

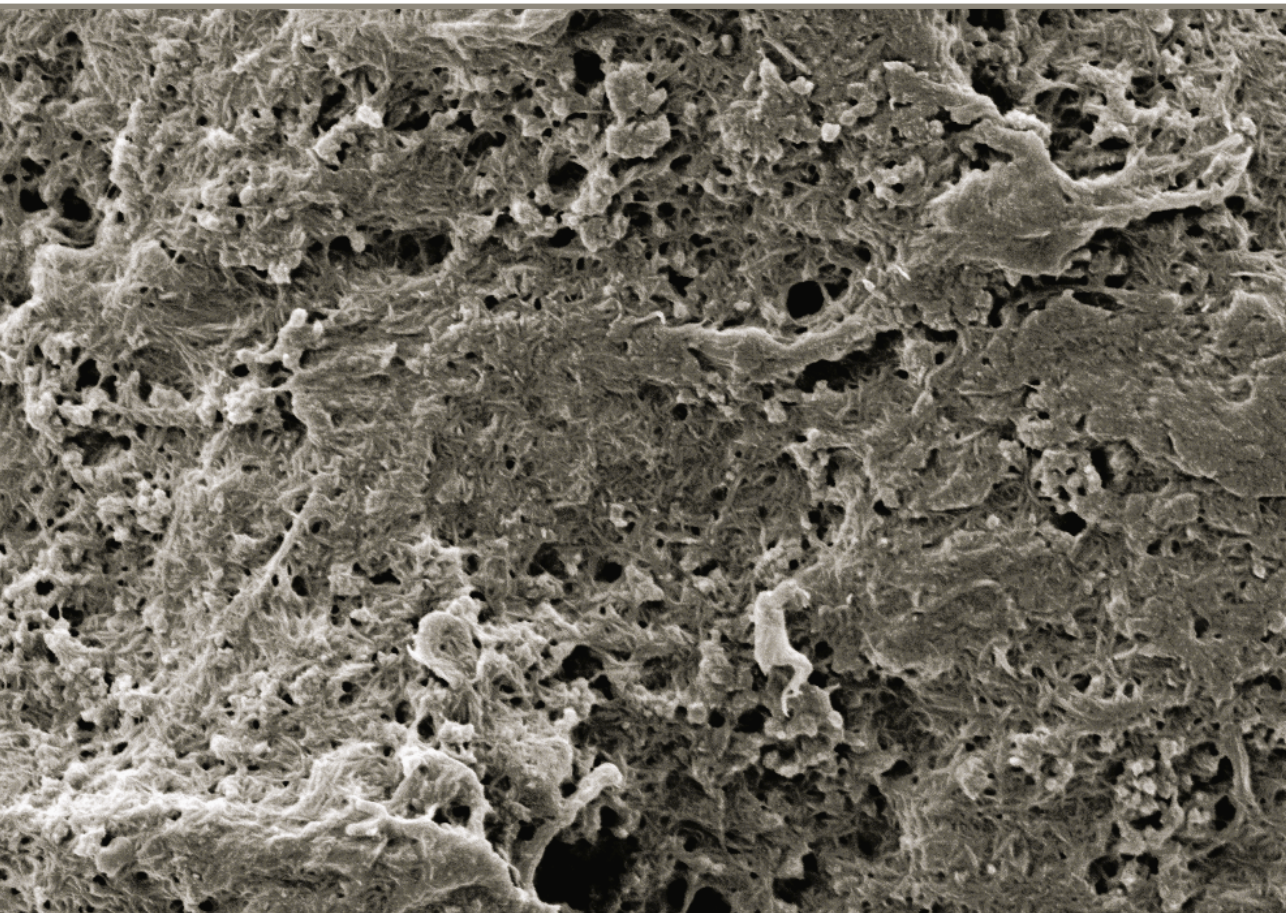


RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

Anda Barkāne

FOTOCIETĒJOŠI AUGU EĻĻĀ BĀZĒTI AKRILĀTU SVEĶI AR LIGNOCELULOZES KOMPONENTIEM

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte
Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūts

Anda Barkāne

Doktora studiju programma "Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas"

FOTOCIETĒJOŠI AUGU EĻĻĀ BĀZĒTI AKRILĀTU SVEĶI AR LIGNOCELULOZES KOMPONENTIEM

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. sc. ing.*
SERGEJS GAIDUKOVS

RTU Izdevniecība
Rīga 2024

Barkāne A. Fotocietējoši augu eļļā bāzēti akrilātu sveķi ar lignocelulozes komponentiem. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2024. 76 lpp.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes “P-02” 2024. gada 13. februāra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.2/1.

Materiālu izpēte, sagatavošana un testēšana tika veikta Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūtā.



Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes projekta RTU Nr. MP2019/8 zinātniskā personāla kapacitātes stiprināšanai 2019./2020. atbalstu.

Pētījums veikts *M-era.net* 2017 projektā “3D Printable Innovative Biobased Materials for Wood Mimics”, *3DPrintInn*; Nr.1.1.1.5/ERANET/18/05 (Latvijas Republikas Valsts izglītības attīstības aģentūra (VIAA)).

Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

Pētījums tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Rīgas Tehniskās universitātes un BA Biznesa un finanšu augstskolas projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskajās specializācijas jomās”. Darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskais mērķis “Stiprināt augstskolu akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās”.

Pētījums tapis ar Latvijas Zinātnes padomes projekta *RealHLC* Nr. Izp-2019/1-0390 atbalstu.



NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Reģionālās
attīstības fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

<https://doi.org/10.7250/9789934370564>
ISBN 978-9934-37-056-4 (pdf)

PATEICĪBAS

Vislielākais paldies manai brīnišķīgajai ģimenei par mīlestību, atbalstu, iedrošinājumu un sapratni!

Esmu bezgala pateicīga savam darba vadītājam profesoram Sergejam Gaidukovam par viņa atbalstu, iedrošinājumu un virzīšanu uz priekšu. Sirsnīgs paldies kolēģiem un studentiem par piedalīšanos un ieguldījumu šajā darbā! Paldies arī recenzentiem par konstruktīvo novērtējumu, ieteikumiem un norādījumiem!

Esmu pateicīga Rīgas Tehniskajai universitātei un Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūtam (Polimērmateriālu institūtam) par visām sniegtajām iespējām doktorantūras studiju laikā.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2024. gada 15. maijā plkst. 13.00 Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, Paula Valdena ielā 7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Asociētais profesors *Dr. chem.* Ingars Reinholds,
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesors *Dr. Alexander Bismarck*,
Vīnes Universitāte, Austrija

Dr. Tobias Robert,
Fraunhofera Koksnes materiālu pētniecības institūts, Vācija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Anda Barkāne (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tā kopējais lappušu skaits ir 174. Promocijas darbs ietver ievadu, literatūras apskatu; materiālus un metodes, rezultātus un diskusiju, secinājumus, 51 attēlu, 12 tabulas un 6 shēmas. Literatūras sarakstā ir 340 nosaukumi.

SATURS

IEVADS	7
Darbs mērķis.....	8
Darba uzdevumi.....	8
Aizstāvamās tēzes.....	8
Darba zinātniskā nozīme	9
Darba praktiskā nozīme.....	9
Darba aprobācija <i>Scopus</i> un <i>Web of Science</i> indeksētos rakstos.....	9
Citi zinātniskie raksti šajā pētījuma virzienā.....	10
Dalība starptautiskās konferencēs	10
1. LITERATŪRAS APSKATS	12
2. MATERIĀLI UN METODES	14
2.1. Materiāli	15
2.1.1. Sveķu sastāvs.....	15
2.1.2. Lignocelulozes pildvielas plēvēm	15
2.1.3. Nanoceluloze 3D drukātiem kompozītiem.....	15
2.2. Paraugu pagatavošana	17
2.2.1. Sveķu pagatavošana	17
2.2.2. Plēves cietēšana.....	18
2.2.3. 3D drukāšana.....	18
2.3. Testēšanas metodes	18
3. Eksperimentālā daļa.....	23
3.1. Foto sacietināmi sveķi uz augu eļļas bāzes plēvju un aditīvai ražošanai	23
3.1.1. Tīru sveķu sastāvs: fotoiniciatora koncentrācijas izvēle	23
3.2. Ar lignocelulozes pildvielām pildīti sveķi plēvēm.....	28
3.2.1. Sveķi ar vienu lignocelulozes pildvielu	28
3.2.2. Hibrīdu lignocelulozes pildvielu sveķi.....	35
3.3. Nanocelulozes stiegroti AESO sveķi stereolitogrāfijai	41
3.3.1. Nanofibrilētas celulozes stiegroti AESO sveķi stereolitogrāfijai.....	41
3.4. Funkcionalizētas nanocelulozes-stiegroti AESO sveķi stereolitogrāfijai.....	49
3.4.1. Nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana starpfāžu virsmas starp stiegrojumu un AESO sveķu uzlabošanai stereolitogrāfijā	49
3.5. Stereolitogrāfijas nanocelulozes stiegrotu augu eļļas bāzes sveķu paātrināta laika apstākļu novēcināšanas ietekmes analīze.....	60
3.5.1. Nanofibrilētas celulozes ietekme uz augu eļļas bāzes kompozītmateriālu izturību <i>QUV</i> paātrinātas laika apstākļu novēcināšanas laikā	60
4. SECINĀJUMI	68
LITERATŪRA UN INFORMĀCIJAS AVOTI	69

SAĪSINĀJUMI

A	adhēzijas faktors
AC	akroilhlorīds
AESO	akrilēta epoksidēta sojas pupiņu eļļa
AM	aditīvā ražošana
C	nanokristāliska celuloze
C*	pildvielas-matricas sprieguma efektivitātes pārnese parametrs
DBC%	dubultsaišu konversijas pakāpe
DMA	dinamiski mehāniskā analīze
DMAc	N,N- dimetilacetamīds
DMF	N,N-dimetilformamīds
E'_c	krājuma modulis kompozītiem (95 °C)
E'_g	krājuma modulis stiklveida stāvoklī (-45 °C)
E'_m	krājuma modulis polimēra matricai (95 °C)
E'_v	krājuma modulis viskoelastīgākā stāvoklī (95 °C)
F	nanofibrilēta celuloze
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
H	hemiceluloze
HMDI	heksametilēndiizocianāts
HDDA	1,6-heksāndiola diakrilāts
L	lignīns
LiCl	litija hlorīds
M_c	molekulas masa starp šķērssaitēm
N	šķērssaišu blīvums
pC	no filtrpapīra iegūta nanokristāliska celuloze
pCI	ar izocianātu funkcionalizēta no filtrpapīra iegūta nanokristāliska celuloze
PI	fotoiniciators
pF	no filtrpapīra iegūta nanofibrilēta celuloze
pFA	akrilēta no filtrpapīra iegūta nanofibrilēta celuloze
r	stieģrojuma parametrs
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
SLA	stereolitogrāfijas aparāts
tan δ	zuduma koeficients
T_g	stiklošanās temperatūra
TGA	termogravimetriskā analīze
TMPTA	trimetilolpropāna triakrilāts
TPO	2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfīna oksīds
UV-Vis	ultravioletā-redzamā gaisma
V_f	nanopildvielas tilpuma frakcijas kompozītā
m%	masas procenti
YI	dzeltēšanas indekss

IEVADS

Saistībā ar biobāzētās augu eļļas akrilātu atjaunojamības iespējām pēdējos gados tie veido nozīmīgu polimēru ķīmijas daļu. Arvien vairāk tiek atzīts šo materiālu potenciāls samazināt atkarību no naftas resursiem. Tomēr šie materiāli joprojām saskaras ar tādu ekspluatācijas īpašību trūkumiem kā mehāniskā izturība, termiskā noturība, laika apstākļu novēcināšanas izturība u. c. Šīs problēmas efektīvi var atrisināt, pievienojot lignocelulozes pildvielas, piemēram, nanocelulozi, hemicelulozi un lignīnu. Būtisks aspekts pildvielas un matricas saderības uzlabošanai ir nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana ar hidrofobām grupām. Promocijas darbs uzsver biobāzētu akrilātu nozīmi, akcentējot to lomu mūsdienu tirgos un spēju uzlabot ekspluatācijas īpašības, izmantojot stratēģisku pieeju lignocelulozes pildvielu izvēlei un nanocelulozes virsmas funkcionalizēšanā. Turklāt šie biobāzētie akrilātu lignocelulozes kompozīti ir daudzsoļi dažādos lietojumos, tostarp plēves un pārklājumu veidošanā un 3D drukāšanā ar UV gaismu, atbilstoši pieaugošajam pieprasījumam rūpniecībā pēc biobāzētiem materiāliem.

Promocijas darbs koncentrējas uz lignocelulozes pildvielu saturošu kompozītu izstrādi, izmantojot augu eļļā bāzētus akrilātu sveķus. Dažādas lignocelulozes pildvielas (nanoceluloze, hemiceluloze, lignīns un reciklēta celuloze) tiek izvērtētas kā potenciāls materiāla stiegrojums. Hidrofobitātes problēma darbā tiek risināta ar celulozes ķīmisku virsmas funkcionalizēšanu. Svarīgi akcentēt, ka celulozes pārveidošana nanomēroga daļiņās uzrāda izcilas ekspluatācijas īpašības ar lielu potenciālu dažādos lietojumos. Celulozes daļiņu nanomērogs ļauj arī saglabāt precizitāti 3D drukāšanā. Nanocelulozes stiegrojums materiālā uzrāda būtiskus mehānisko īpašību uzlabojumus. Jāizceļ arī hemicelulozes kā nereagējoša atšķaidītāja potenciāls ekspluatācijas īpašību uzlabošanā. Šajā pētījumā pagatavotais plašais klāsts ar dažādiem kompozītu sveķu sastāviem piedāvā daudzpusīgu platformu ekspluatācijas īpašību sistemātiskai izvēlei un optimizācijai.

Promocijas darbā izmantotas divas atšķirīgas stratēģijas augu eļļu akrilātu / lignocelulozes kompozītu sagatavošanai: plēves veidošanā augsti pildītiem (līdz pat 30 m%) un 3D drukāšanas tehnoloģija ar UV gaismu zemu pildītiem kompozītiem (līdz pat 0,1 m%). Abās metodēs izmanto UV gaismas sacietēšanu, samazinot enerģijas prasības paraugu pagatavošanai. Darbā plaši tiek pētīta lignocelulozes pildvielu ietekme uz mehāniskajām un termomehāniskajām īpašībām, termisko stabilitāti un paātrināto laika apstākļu novēcināšanas noturību. Darbā analizētas izmaiņas dubultsaišu konversijas (kovalentās saites) un šķērssaistīšanās (kovalentās un fizikālās saites) pakāpēs. Nanocelulozes ķīmiskā virsmas funkcionalizēšanas efektivitāte un spēja uzlabot pildvielas un matricas saderību tiek izpētīta, izmantojot mehānisko īpašību un stiegrojuma efektivitātes analīzi. Paraugu morfoloģija un drukas precizitāte tiek novērtētas, izmantojot skenējošo elektronisko mikroskopiju un optisko mikroskopiju.

Darba mērķis

Izmantot biobāzētus resursus un ilgtspējīgas tehnoloģijas ar UV gaismu, lai izstrādātu akrilētas epoksidētas sojas pupiņu eļļas un lignocelulozes nanopildvielu sveķu kompozītus ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām, salīdzinot ar citiem biobāzētiem akrilāta sveķu materiāliem.

Darba uzdevumi

1. No lignocelulozes nanodaļiņām un biobāzētas akrilētas epoksidētas sojas pupiņu eļļas (AESO) un reaktīvajiem atšķaidītājiem izveidot šķidrus sveķus, kas ir piemēroti plēvju un pārklājumu sacietēšanas un 3D drukāšanas tehnoloģijām ar UV gaismu.
2. Novērtēt AESO nanokompozītu materiālus, kas satur dažādas nanokristāliskas celulozes, nanofibrilētas celulozes, hemicelulozes un lignīna vienas pildvielas un hibrīdu pildvielu kombinācijas.
3. Pārbaudīt iegūto sveķu pārstrādes tehnoloģiskās īpašības, piemēram, 3D drukas precizitāti un izšķirtspēju, cietēšanas UV gaismā efektivitāti, kā arī sacietējušo materiālu ekspluatācijas īpašības, piemēram, šķērssaistīšanās pakāpi, termiskās, termomehāniskās un mehāniskās īpašības.
4. Izstrādāt dažādas nanocelulozes virsmas funkcionalizēšanas metodes, lai uzlabotu savietojamību un mijiedarbību ar polimēra matricu.
5. Novērtēt iegūto nanocelulozes un polimēru kompozītmateriālu izturību un paātrināto laikapstākļu novecināšanas noturību.

Aizstāvamās tēzes

1. Reaktīvo atšķaidītāju (1,6-heksāndiola diakrilāta (HDDA) un trimetilolpropāna triakrilāta TMPTA) pievienošana akrilētai epoksidētai sojas pupiņu eļļai (AESO) uzlabo ekspluatācijas īpašības. UV starojumā cietināmiem sastāviem ir potenciāls izmantošanai plēvju un 3D drukas tehnoloģijās.
2. Lignocelulozes pildvielu pievienošana AESO sveķiem uzlabo kompozītu materiālu apstrādes un ekspluatācijas īpašības. Rezultātā iegūtie materiāli pārspēj citu biobāzētu akrilāta sveķu ekspluatācijas īpašības. Hibrīdu pildvielu kombinācijas sniedz ievērojamas priekšrocības, samazinot kopējo pildvielas daudzumu un uzlabojot mehāniskās, termiskās īpašības, pildvielas un matricas saderību, kā arī novecināšanas izturību.
3. Īpaši zemais nanocelulozes daudzums AESO sveķos 3D drukāšanas tehnoloģijai nodrošina to izcilās mehāniskās īpašības un ilgstošu novecināšanas izturību.
4. Nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana būtiski uzlabo tās saderību ar sveķiem un uzlabo kompozītmateriālu ekspluatācijas īpašības.
5. Nanofibrilētas celulozes pievienošana sveķiem palielina iegūtā kompozītmateriāla izturību un noturību pret paātrinātu novecināšanu.

Darba zinātniskā nozīme

1. Jaunu biobāzētu kompozītmateriālu demonstrēšana kā alternatīva fosilajām plastmasām augstas veiktspējas lietojumiem.
2. Lignocelulozes pildvielu spējas uzlabot AESO sveķu, kas lietoti UV gaismas apstrādes tehnoloģijās, ekspluatācijas īpašības.
3. Ar stereolitogrāfijas 3D drukas procesa izstrāde augu eļļas un nanocelulozes kompozītu materiālu iegūšanai.
4. Dažādu nanocelulozes kristālu un fibrilu funkcionalizēšanas metožu izstrāde, lai regulētu 3D drukāto kompozītmateriālu mehāniskās un citas ekspluatācijas īpašības.
5. Paātrinātās laikapstākļu ietekmes padziļināta analīze UV gaismā cietinātiem AESO un nanocelulozes kompozītu materiāliem.

Darba praktiskā nozīme

1. Biobāzētu AESO sveķu izstrāde ar uzlabotām apstrādes un ekspluatācijas īpašībām, lai aizstātu uz naftas bāzes izgatavotus akrilātus, ko izmanto fotocietināšanas tehnoloģijās.
2. Materiāla mehānisko īpašību uzlabošana, pievienojot lignocelulozes pildvielas sveķu sastāvā.
3. Izstrādāto sveķu validācija 3D drukāšanas un plēves pagatavošanas tehnoloģijām.
4. Parādīt, ka nanocelulozes virsmas funkcionalizēšanas metodes uzlabo nanocelulozes stiegrojuma efektivitāti biobāzētos akrilāta sveķos.
5. Noteikt 3D drukātu kompozītu materiālu mehāniskās un citās ekspluatācijas īpašības pēc paātrinātas novecināšanas.

Darba aprobācija *Scopus* un *Web of Science* indeksētos rakstos

Literatūras apskats

1. S. Briede, **A. Barkane**, M. Jurinovs, V. K. Thakur, S. Gaidukovs, Acrylation of biomass: A review of synthesis process: Know-how and future application directions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 35 (2022) 100626.
3.1.1. nodaļa
2. **A. Barkane**, O. Platnieks, M. Jurinovs, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaite, S. Gaidukovs, Y. Habibi, UV-light curing of 3D printing inks from vegetable oils for stereolithography. *Polymers* 13 (2021) 1195, doi:10.3390/polym13081195.
3.2.1. nodaļa
3. **A. Barkane**, O. Platnieks, L. Grase, S. Gaidukovs, Simultaneous wettability and stiffness control of UV-curing vegetable oil resin composites by lignocellulosic components. *Polymer* 255 (2022) 125154, doi:10.1016/j.polymer.2022.125154.
4. **A. Barkane**, E. Kampe, O. Platnieks, S. Gaidukovs, Cellulose Nanocrystals vs. cellulose nanofibers: A comparative study of reinforcing effect in UV-cured vegetable oil nanocomposites. *Nanomaterials*, 11 (2021) 1791, doi:10.3390/nano11071791.
3.2.2. nodaļa

5. **A. Barkane**, E. Kampe, S. Gaidukovs, New reinforcing approach for biobased UV-curing resins: hybrid lignocellulose fillers with improved synergy and wood structure mimics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11 (17) (2023), 6578, doi:10.1021/acssuschemeng.2c07288.
3.3.1. nodaļa
6. **A. Barkane**, M. Jurinovs, O. Starkova, L. Grase, D. F. Schmidt, S. Gaidukovs, Enhancing stiffness, toughness and creep in a 3D printed bio-based photopolymer using ultra-low contents of nanofibrillated cellulose. *Journal of Composites Science*, 7 (10) (2023) 435, doi:10.3390/jcs7100435.
7. **A. Barkane**, M. Jurinovs, S. Briede, O. Platnieks, P. Onufrijevs, Z. Zelca, S. Gaidukovs, Biobased resin for sustainable stereolithography: 3D printed vegetable oil acrylate reinforced with ultra-low content of nanocellulose for fossil resin substitution. *3D Printing and Additive Manufacturing*, (2022) 1–16, doi:10.1089/3dp.2021.0294.
3.4.1. nodaļa
8. M. Jurinovs, **A. Barkane**, O. Platnieks, S. Beluns, L. Grase, R. Dieden, M. Strapolim D. F. Schmidt, S. Gaidukovs, Vat photopolymerization of nanocellulose-reinforced vegetable oil-based resins: synergy in morphology and functionalization. *ACS Applied Polymer Materials*, 5 (4) (2023), 3104, doi:10.1021/acssapm.3c00245.
3.5.1. nodaļa
9. **A. Barkane**, O. Platnieks, J. Vecstaudza, S. Gaidukovs, Analysis of bio-based acrylate accelerated weathering: A study of nanocellulose impact on the bulk durability of 3D-printed nanocomposites. *Materials Today Chemistry*, 33 (2023) 101737, doi:10.1016/j.mtchem.2023.101737.

Citi zinātniskie raksti par promocijas darba pētījuma tēmu

1. S. Briede, O. Platnieks, **A. Barkane**, I. Sivacovs, A. Leitans, J. Lungevics, S. Gaidukovs, Tailored biobased resins from acrylated vegetable oils for application in wood coatings. *Coatings*, 13 (2023)657, doi:10.3390/coatings13030657.
2. **A. Barkane**, O. Platnieks, M. Jurinovs, S. Gaidukovs, Thermal stability of UV-cured vegetable oil epoxidized acrylate-based polymer system for 3D printing applications. *Polymer Degradation and Stability* 181 (2020) 109347, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109347.

Dalība starptautiskās konferencēs

1. **A. Barkane**, O. Platnieks, S. Gaidukovs, Accelerated weathering of 3D-printed nanocomposites. *RTU 64th International Scientific Conference – Materials Science and Applied Chemistry*, Riga, Latvia, 2023 October 6.
2. **A. Barkane**, S. Gaidukovs, New reinforcing approach for bio-based UV-curing resins: hybrid lignocellulose fillers with improved synergy and wood structure mimics. *38th*

- International conference of the Polymer Processing Society*, St. Gallen, Switzerland, 2023 May 22–26.
3. **A. Barkane**, S. Gaidukovs, Photo crosslinking kinetics for bio-based 3D printing resins: FTIR vs. photorheology. *Nordic Rheology conference*, Aarhus, Denmark, 2023 April 12–14.
 4. **A. Barkane**, O. Paltneiks, S. Gaidukovs, Comparison of Lignin, Hemicellulose and Nanocellulose as Green Additives to Reinforce Vegetable Oil Resins for UV Curing. *POLY-CHAR 2022 conference*, Online, 2022 May 22–25.
 5. **A. Barkane**, M. Jurinovs, S. Gaidukovs, Bio-based, nanocellulose reinforced, UV-curable inks for additive manufacturing. *6th Green and Sustainable Chemistry Conference – Elsevier*, Online, 2021 November 16–18.
 6. **A. Barkane**, S. Gaidukovs, Reinforcement Efficiency of Cellulose Nanofibers And Nanocrystal in UV-curable Vegetable Oil Polymer Matrix. *Riga Technical University 62nd International Scientific Conference – Materials Science and Applied Chemistry*, Riga, Latvia – Online, 2021 October 22.
 7. **A. Barkane**, E. Kampe, M. Bleija, M. Jurinovs, Y. Habibi, S. Gaidukovs, Thermal properties of modified NFC bio-based photocurable polymer composites. *ACS Spring 2021 Macromolecular chemistry: The second century*, USA – online, 2021 April 5–16.
 8. **A. Barkane**, E. Kampe, M. Jurinovs, Y. Habibi, S. Gaidukovs, Bio-based polymer nanocomposite for photopolymerization applications. *1st Greenering international conference*, Online, 2021 February 15–17.
 9. **A. Barkane**, M. Jurinovs, Z. Zelca, Y. Habibi, S. Gaidukovs, Nanocellulose filled acrylated epoxidized soybean oil inks for UV-assisted 3D printing. *Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT-2020* Vilnius, Lithuania – online, 2020 November 23–26.
 10. **A. Barkane**, E. Kampe, Y. Habibi, S. Gaidukovs, Photopolymerization of epoxidized soybean oil acrylate / lignocellulose biocomposites. *Materials Science and Applied Chemistry-2020*, Riga, Latvia – online, 2020, October 23.
 11. E. Kampe, **A. Barkane**, S. Gaidukovs, Y. Habibi, Photopolymerization of epoxidized soybean oil acrylate / lignocellulosic biocomposites. *Riga Technical University 61st International Scientific Conference – Materials Science and Applied Chemistry*, Riga, Latvia, 2020 October 23.
 12. **A. Barkane**, O. Platnieks, Y. Habibi, S. Gaidukovs, UV-assisted additive manufacturing of lignocellulosic nanomaterials. *ACS Fall 2020 Virtual Meeting & Expo – Moving chemistry from bench to market* online, USA, 2020 August 17–20.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Ņemot vērā *SpecialChem* 2020. gada tirgus veiktā pētījuma aprēķinus, akrilāta sveķi dominē sveķu tirgū, pārstāvot 74 % no tā [1]. Augu eļļas ir parādījušās sevi kā perspektīvu, plaši pieejamu, atjaunojamu un ekonomiski izdevīgu resursu, piedāvājot strukturālas īpašības, kas padara tās par pievilcīgu un ilgtspējīgu pamatu dažādiem starpproduktiem un produktiem [2, 3]. Modificētas augu eļļas, kas iegūtas no tādiem avotiem kā sojas pupiņas, vīnogu sēklas, lini un rapsis, kalpo kā ilgtspējīga alternatīva fosilajiem termoreaktīvajiem sveķiem [4, 5]. Šīs modificētās eļļas var piedalīties radikālās polimerizācijas procesā, akrilāti un metakrilāti ir vieni no reaktīvākajiem monomēriem, kas piemēroti UV iniciētai fotopolimerizācijai [6–9]. Parastas metodes ietver akrilēšanu vai līdzīgas funkcionalizēšanas reakcijas, lai ieviestu polimerizējamas grupas augu eļļas molekulās [10, 11]. Izmantojot akrilāta atvasinājumus no augu eļļām un celulozi, kas ir dabīgi iegūti materiāli, rodas izturīgi biobāzēti polimēri ar dažādām ekspluatācijas īpašībām un plašām izmantošanas iespējām.

Augu eļļās balstītos polimērus var lietot līmēs [12], plastifikatoros [13], smērvielās [14], sveķos [15], nanokompozītu matricās [16, 17] un pārklājumos [18]. Augu eļļu akrilēšana uzlabo to reaktivitāti un ievieš papildu skābekļa atomus, padarot tās piemērotas termoreaktīvo polimēru ražošanai [19]. Biobāzes akrilāta sveķi uzrāda konkurētspējīgas īpašības, salīdzinot ar naftas bāzes sveķiem [20–25]. Akrilēta epoksidēta sojas pupiņu eļļa (AESO) ir komercializēta un pieejama ar zīmolu *Ebecryl 860* kā relatīvi konkurētspējīgs risinājums pārklājumiem un aditīvai ražošanai (AM) ar UV gaismas [26–28]. AESO polimēra materiāla, kas sagatavots ar 3D drukas tehnoloģijām ar UV gaismu, piemēram, stereolitogrāfiju (*SLA*) un digitālās gaismas apstrādes metodi (*DLP*), mehāniskajās īpašības, salīdzinot ar komerciālajiem 3D drukas sveķiem, atpaliek [28, 29].

Parasti eļļā bāzētās sastāvdaļas veido polimēru matricu, savukārt celuloze tiek lietota kā stiegrojuma pildviela [16, 17]. Lignoceluloze sastāv no celulozes (40–50 %), hemicelulozes (25–35 %) un lignīna (15–20 %) [30, 31]. Akrilāta sveķos kā pamata stiegrojuma pildvielu parasti izmanto nanokristālisku celulozi (C) un nanofibrilētu celulozi (F) [32–35]. Savukārt hemiceluloze un lignīns (L) ir mazāk pētīti UV sacietējošu sveķu kompozītos. Hemicelulozi, kas veido polimēru maisījumus, nevajadzētu izslēgt no UV sacietējošu polimēru sastāvu veidošanas, tā piedāvā regulējamās barjeras īpašības un saderības starp nanocelulozi un polimēru matricu uzlabošanu [36, 37].

Pateicoties UV gaismas absorbcijas īpašībām, L joprojām tiek relatīvi maz pētīts kā pildviela UV sacietējošos sveķos. Tomēr L ir lieliskas ūdens un UV gaismas barjeras īpašības, kā arī paaugstināta termiskā stabilitāte un labāka adhēzija ar polimēriem (pateicoties hidrofobai dabai) nekā celulozei [38, 39]. Tāpēc ir nepieciešami pētījumi, lai atklātu hemicelulozes un L kā pildvielu potenciālu UV cietējošos sveķos. Viens no perspektīviem virzieniem ietver hibrīdu lignocelulozes pildvielu pievienošanu UV cietējošiem sveķiem. Nanocelulozi pievieno, lai kompensētu L izraisīto UV gaismas absorbciju un stiegrētu polimēru matricu. Hemicelulozi pievieno kā nereaģējošu atšķaidītāju, kas samazina sveķu viskozitāti, nodrošinot uzlabotu UV sacietēšanu [40]. Papildu hibrīdu lignocelulozes pildvielu pievienošana var veidot kokam

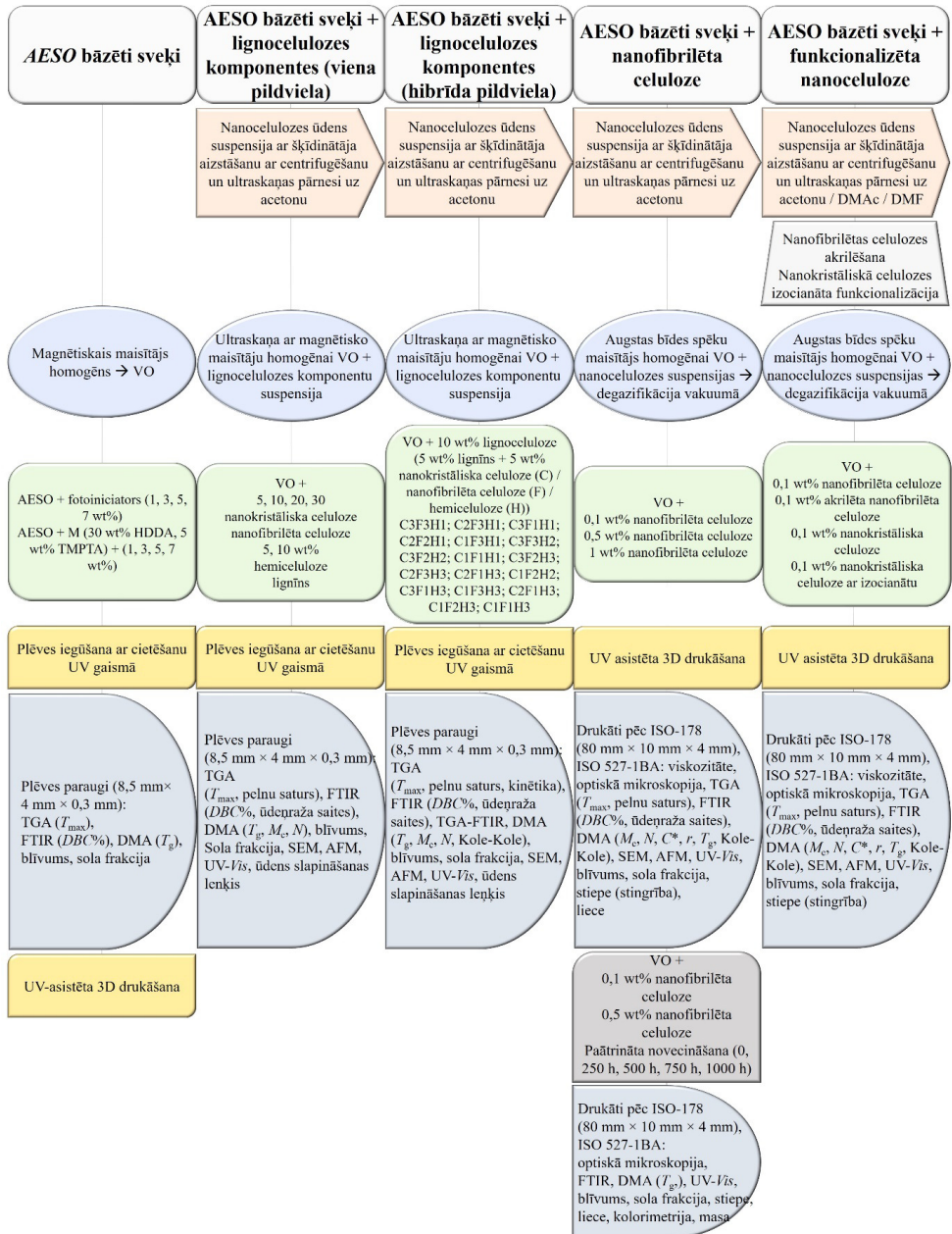
līdzīgas īpašības, rezultātā paplašinot šo materiālu lietošanas iespējas pārklājumu un/vai 3D drukas ar UV gaismu tehnoloģijās [41].

IDTechEx prognozē, ka līdz 2032. gadam globālais 3D drukas materiālu tirgus būs vērts 29,5 miljardus dolāru [42]. Pirmo 3D drukas tehnoloģiju, stereolitogrāfiju (SLA), izveidoja un patentēja *Charles (Chuck) Hull* 1984. gadā [43]. SLA ietver lāzera asistētu procesu, izmantojot trauku ar šķidriem fotopolimerizējamiem sveķiem, platformu, kas nolaižas, un izlīdzinošu ierīci, lai vienmērīgi izkliedētu sveķus [44]. Tas izmanto gaismas avotu selektīvai sacietēšanai, sveķiem sacietējot kārtu pēc kārtas. Atrast biobāzētus sveķus, kurus var izmantot SLA tehnoloģijā, var būt grūti, jo tiem jābūt fotopolimerizējamiem [45], turklāt ierobežojošs aspekts ir šī bioloģiskā avota ilgtspējīgums [46, 47]. Lai gan augu eļļas sveķi uzrāda drukas precizitāti, kas līdzīga dārgiem augstas izšķirtspējas komerciāliem sveķiem, iegūto materiālu mehāniskās īpašības, īpaši ar AESO sveķu, var būt salīdzinoši vājas [48]. Polimēru kompozītos izplatītas pildvielas ir dažādas celulozes šķiedras, tai skaitā fotopolimerizējamu sveķu kompozītos [49–52]. Tomēr nanocelulozes augstās hidrofilās dabas dēļ stieģrojuma efektivitāte daudzos AM sveķos var tikt kompromitēta, it īpaši ņemot vērā polimēra matricas hidrofobitāti [50]. Tomēr, neskatoties uz to, ir sasniegts progress nanocelulozes stieģrotu fotopolimerizējamo AM sveķu attīstībā [53–55].

Saistībā ar celulozes augsti hidrofilo dabu un F augsto malu attiecību tiek veicināta to aglomerācija, kas ir daudz izteiktāka nekā C [56]. Tomēr, ja izdodas pārvarēt aglomerēšanos un sasniegt atbilstošu dispersiju, F augstā malu attiecība spētu nodrošināt lielāku stieģrojuma efektivitāti [56, 57]. Nanocelulozei ir augsta stingrība, F ir augstāka malu attiecība nekā C, kas nodrošina spēju veidot pildvielas perkolācijas tīklu ātrāk (~0,1 m%) [58–60]. Turklāt var argumentēt, ka F ražošana ir ilgtspējīgāka, jo tai nav nepieciešama apstrāde ar stiprām skābēm vai bāzēm [61]. Nanocelulozes pildvielu hidrofilitāte ir būtisks faktors, kas veicina to aglomerāciju [62]. Nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana tiek uzskatīta par daudzsoļu risinājumu pildvielas un matricas saderības jautājuma risināšanā [33, 63]. Līdz šim funkcionalizēšanas centieni galvenokārt ir vērsti uz C [33, 64], savukārt par F funkcionalizēšanas efektiem ir relatīvi maz zināšanu.

Biobāzētu akrilātu polimēru novicināšanas procesu izpratne ir būtiska dažādās nozarēs, lai nodrošinātu šo materiālu ieviešanu tirgū, to ilgtermiņa ekspluatācijas īpašību saglabāšanu. *QUV* paātrinātā laikapstākļu novicināšanas iekārta ļauj īsākā laikā reproducēt saules gaismas, lietus un rāsas radītos bojājumus paraugos [65]. Publicēto pētījumu rezultāti par UV cietinātu akrilātu polimēru mākslīgu novicināšanu ir gandrīz ekskluzīvi veltīti pārklājumiem [66–69]. Pētījumos tiek pārbaudīta pārklājumu plaisāšana, dzeltēšana, spīduma zudums un daži ķīmiskie degradācijas procesi, kas notiek uz pārklājuma virsmas. Tilpuma īpašības nav pētītas saistībā ar pārklājumu slāņa mazo biezumu. Tā rezultātā tilpuma īpašības, kas ietekmē mehāniskās īpašības, nav pētītas, neskatoties uz to ārkārtīgi lielo nozīmi. 3D drukāšana tehnoloģijas izmantošana ievieš papildu raizes par slāņu adhēziju. Turklāt nav veikti augu eļļā bāzētu akrilātu sveķu novicināšanas pētījumi. Tomēr tiek sagaidīts, ka augu eļļā balstītie akrilāti ar savu triglicerīdu struktūru un esteru saitēm tajā uzvedīsies citādāk nekā plaši pētītie poliuretāni, epoksīdi un sistēmas ar stabilizatoriem [68, 70, 71].

2. MATERIĀLI UN METODES



2.1. shēma. Promocijas darba shēma.

2.1. Materiāli

2.1.1. Sveķu sastāvs

Sveķi sastāv no:

- akrilētas epoksidētas sojas pupiņu eļļas (AESO) (specifikācija: satur 4000 ppm monometilētera hidrohinonu kā inhibitoru, viskozitāte 18 000–32 000 cps un blīvums 1,04 g/mL), iegādāts *Merck KGaA* (Darmštate, Vācija);
- 1,6-heksānadiola diakrilāta – tehniskā klase (HDDA) (specifikācija: satur 100 ppm monometilētera hidrohinonu kā inhibitoru, tīrība > 77,5 %, molekulumasa 226,27 g/mol, blīvums 1,01 g/mL), iegādāts *Merck KGaA* (Darmštate, Vācija);
- trimetilolpropāna triakrilāta (TMPTA) (specifikācija: satur 600 ppm monometilētera hidrohinonu kā inhibitoru, tīrība > 70,00 %, molekulumasa 296,32 g/mol, blīvums 1,10 g/mL), iegādāts *Merck KGaA* (Darmštate, Vācija);
- 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfīna oksīda (*TPO*) fotoiniciatora (*PI*) (specifikācija: tīrība 97,00 %, molekulumasa 348,37 g/mol), iegādāts *Arkema Lambson* (Vederbī, Apvienotā Karaliste).

Visas ķīmikālijas tika izmantotas bez papildu attīrīšanas.

2.1.2. Lignocelulozes pildvielas plēvēm

Visas plēvju kompozītmateriālu pagatavošanai izmantotās lignocelulozes pildvielas laipni nodrošināja Luksemburgas Zinātnes un tehnoloģijas institūts (*LIST*), un tās tika izmantotas bez papildu manipulācijām. Lignocelulozes pildvielas:

- lignīna (L) pulveris;
- hemiceluloze (H), H₂O suspensija (13,5 m%);
- nanokristāliska celuloze (C), H₂O suspensija (3,0 m%);
- nanofibrilēta celuloze (F), H₂O suspensija (3,0 m%).

Citas izmantotās ķīmikālijas: akrilohlorīds (*AC*) (stabilizēts ar fenotiazīnu), N,N-dimetilacetamīds (DMAc) (bezūdens, tīrība 99,8 %), litija hlorīds (LiCl) (analītiskā klase), N,N-dimetilformamīds (DMF) (tīrība 99,8 %), heksametilēndiizocianāts (HMDI) (tīrība > 98 %), sālskābe (*ACS* reaģents, 37 %), etanols (96,6 %) tika iegādāta *Sigma Aldrich*. Materiāli tika izmantoti bez papildu apstrādes.

2.1.3. Nanoceluloze 3D drukātiem kompozītiem

Nanoceluloze (C un F), kas tika izmantota kompozītu pagatavošanai ar 3D drukas tehnoloģiju, tika izgatavota laboratorijā no filtrpapīra. Īsumā, C pagatavošana no filtrpapīra notika šādi: filtrpapīra nanokristāliskā celuloze (pC) – mikrokristāliskā celuloze tika iegūta, izmantojot sauso malšanu (bumbu malšanu) un termokatalītisko degradāciju. Pēc tam celulozes daļiņas tika suspendētas 0,05 % sālskābes šķīdumā, lai degradētu amorfās fāzes, pēc tam tās tika izmazgātas un žāvētas. Sausais pulveris tika uzkaršēts līdz 110 °C, lai nedaudz izjauktu

celulozes struktūru. Tad pulveris tika malts 15 h, izmantojot *JAR MILL 755RMVI (US Stoneware, ASV)*.

Lai pagatavotu nanocelulozi (C), 1 m% mikrocelulozes ūdens suspensija tika apstrādāta, izmantojot augstas bīdes šķidruma procesoru *LM 20 Microfluidizer (Microfluidics, ASV)*. Suspensijas mikrofluidizācijai piecus ciklus pie 30 000 PSI tika izmantota Z formas kamera ar diametru 200 μm.

Filtrpapīra nanofibrilētās celulozes (pF) ražošanas process bija atšķirīgs. Lai iegūtu mikrokristālisko celulozi, tika izmantota celulozes smalcināšana ar *Retsch SM300* (sieta izmērs – 2,00 mm pirmajai reizei, 0,25 mm – otrajai reizei). Malšanas rotācijas ātrums bija 1500 apgr./min. Lai sagatavotu nanocelulozi, 1 m% ūdens suspensija no mikrocelulozes tika apstrādāta, izmantojot augstas šķidruma procesoru *LM 20 Microfluidizer (Microfluidics, ASV)*. Z formas kamera ar diametru 200 μm tika izmantota, lai mikrofluidizētu suspensiju pie 30 000 PSI piecos ciklos. Sagatavotais ūdens nanocelulozes suspensijas vēlamais daudzums tika centrifugēts 15 min. pie 5000 apgr./min., pēc tam ūdens tika aizstāts ar acetonu. Apmaiņas process tika atkārtots četras reizes. Iegūtā nanocelulozes/acetona suspensija tika uzglabāta ledusskapī.

Visas izmantotās lignocelulozes pildvielas un to saīsinājumi apkopoti 2.1 tabulā, to raksturošana tika veikta ar ASM un SEM. No *LIST* saņemtās lignocelulozes pildvielas ir apzīmētas ar vienkāršiem saīsinājumiem C, F, H un L attiecīgi nanokristāliskai celulozei, nanofibrilētai celulozei, hemicelulozei un lignīnam. Nanocelulozēm, kas pagatavotas no filtpapīra, pirms saīsinājuma pievienots “p”, atbilstoši funkcionalizēšanas metodei papildus pievienots “I” vai “A”.

2.1. tabula

Lignocelulozes pildvielas, ko izmanto turpmākajiem sveķu sastāviem

Avots	Lignocelulozes pildviela	Saīsinājums	Garums, nm	Platums, nm
Luksemburga	Nanokristāliska celuloze	C	256 ± 44	47 ± 9
	Nanofibrilēta celuloze	F	488 ± 142	70 ± 18
	Hemiceluloze	H	–	–
	Lignīns	L	–	74 ± 16
Filtrpapīrs	Nanokristāliska celuloze	pC	275 ± 70	50 ± 14
	Nanokristāliska celuloze + izocianāts	pCI	349 ± 91	150 ± 32
	Nanofibrilēta celuloze	pF	–	58 ± 12
	Nanofibrilēta celuloze + akrilēšana	pFA	–	–

2.2. Paraugu pagatavošana

2.2.1. Sveķu pagatavošana

2.2.1.1. Sveķu sastāvs

Sveķu augu eļļas (VO) matrica tika sagatavota šādi: fotoiniciators izšķīdināts acetona, pēc tam pievienots HDDA un TMPTA kā reaktīvie atšķaidītāji un mehānisko īpašību uzlabotāji [72–74], un tad pievienots AESO. Sveķi satur attiecīgi 65 m%, 30 m% un 5 m% AESO, HDDA un TMPTA ar 3 m% *TPO*.

2.2.1.2. Lignocelulozes pildvielu sagatavošana

Acetons tika izmantots kā šķīdinātāja aizstājējs H₂O suspensijām (C, F, H). Acetons tika pievienots ūdens suspensijām un apstrādāts ar ultraskaņu (*UIS250V, Hielscher, Vācija*) 5 min. un pēc tam centrifugēts ar ātrumu 5000 RPM 15 min., lai pilnībā atdalītos. Šī šķīdinātāja aizstāšanas procedūra ir atkārtota kopumā četras reizes. L pulveris tika disperģēts acetona, izmantojot sonifikācijas procedūru bez šķīdinātāja aizstāšanas.

2.2.1.3. Nanocelulozes funkcionalizēšana

Nanocelulozes akrilēšana tika veikta ar plaši izmantotu metodi, kas aprakstīta literatūrā [75–77]. Vispirms izžāvētais (saldējot) pF (1 g) tika maisīts ar 20 mL bezūdens dimetilacetamīda (DMAc) 120 °C temperatūrā 1 h. Pēc tam maisījums tika atdzesēts līdz 100 °C, un tika pievienots LiCl (2,4 g). Iegūtais maisījums vēl 30 min. tika maisīts, pēc tam atdzesēts līdz istabas temperatūrai un uzglabāts vienu nakti. Tad acrilohlorīds (AC, 3 g) tika pilienvēidīgi pievienots homogēnajam šķīdumam ledus/ūdens vannā 1 h. Pēc AC pievienošanas šķīdums tika maisīts 3 h, uzkaršēts līdz 50 °C un atkal maisīts 3 h. Pēc tam šķīdums tika atdzesēts līdz istabas temperatūrai, iegūtais produkts tika izgulsnēts etanolā. Iegūtā akrilētā pF (pFA) tika vakuumfiltrēta, rūpīgi mazgāta ar etanolu attīrīšanai un atkārtoti disperģēta acetona. Filtrējot pFA bija iegremdēta šķīdumā, lai izvairītos no žūšanas.

Isocianāta funkcionalizēšanas metode, ko aprakstīja Gafurova u. c., tika izmantota pC funkcionalizēšanai [78]. pC šķīdinātājs tika aizstāts ar DMF tādā pašā veidā, kā aprakstīts iepriekš pF gadījumā. Pēc tam pC (1 g) tika suspendēts maisījumā no DMF (25 g) un HMDI (2,5 g). Suspensija tika uzkaršēta līdz 110 °C un intensīvi maisīta 4 h. Maisījums tika atdzesēts līdz 20 °C, tam pievienoja etanolu (25 g), pēc tam maisīts 30 min. un vakuumfiltrēts. Iegūtais pulveris tālāk tika attīrīts, mazgājot ar etanolu, vakuumfiltrējot, aizstājot šķīdināju ar acetona, un uzglabāts suspensijā. Tā rezultātā tika iegūta ar isocianātu funkcionalizēta pC (pCI).

Pēdējā posmā sveķiem tika pievienota nanocelulozes dispersija acetona un 5 min. sajaukta ar augstas bīdes maisītāju ar ātrumu 6000 RPM. Sveķi tika ievietoti vakuuma kamerā ar 1000 mbar vakuuma uz 2 h, lai atbrīvotos no liekā gaisa un atlikušā acetona. Lai novērstu sacietēšanu, sagatavotie sveķi tika uzglabāti tumšā vidē.

2.2.2. Plēves cietēšana

Sagatavotie sveķi (tīri un kompozīti) tika uzklāti uz stikla substrāta, izmantojot aplikatoru ar biežumu 200–250 μm . Sveķu sacietēšana tika veikta uz substrāta 2,5 cm attālumā no UV gaismas avota (5,5 W UV-LED lampu ar 405 nm viļņa garumu).

2.2.3. 3D drukāšana

Visu 3D drukāto paraugu sagatavošanai tika izmantots oriģinālais *PRUSA SLI* (*PRUSA research*, Čehijas Republika) 3D maskētais stereolitogrāfijas 3D printeris. Paraugu drukāšanai no *CAD* modeļiem tika izmantots *PRUSA SLI* printeris ar 5,5" *LCD* maskēto ekrānu un 25 W *LED* ar viļņa garumu 405 nm. 3D drukas process ietver četras darbības. Vispirms vēlmais *CAD* modelis tiek izveidots, izmantojot *CAD* programmatūru. Nākamajā solī sagatavotie *CAD* modeļi tiek sagriezti slāņos ar noteiktu augstumu (slāņa biezums 50 μm). Pēc tam sagriezti modeļi tiek pārsūtīti uz 3D printeri, un tiek ražoti vēlami 3D objekti. Visbeidzot, pēc drukāšanas atlikušie sveķi tiek nomazgāti no izdrukātās daļas, pēc tam daļa tiek cietināta pēcspīdē. Visi sveķi tika pakļauti optimizācijas procesam, lai sasniegtu optimālu drukāšanas laiku bez defektiem. Viena slāņa UV gaismas apstarošanas laiks tika palielināts ar 1 s intervāliem, sākot no 3,5 s, līdz paraugi tika izdrukāti bez defektiem. Tādējādi tika atrasti optimālie slāņu drukāšanas laiki 8 s tīriem sveķiem un 15 s kompozītu sveķiem. Katra parauga pirmie 10 slāņi tika izdrukāti ar konstantu laiku 35 s, lai nodrošinātu adhēziju ar drukāšanas platformu. Pēc drukāšanas visi paraugi tika mazgāti izopropilspirtā un pēcspīdē cietināti *Prusa* mazgāšanas un pēcspīdē cietināšanas iekārtā (*CWI*). Tā ir aprīkota ar četrām 52,8 W UV-LED joslām ar viļņa garumu 405 nm. Mazgāšanas un žāvēšanas laiks bija attiecīgi 5 min., pēcspīdē cietināšanas laiks – 3 min.

2.3. Testēšanas metodes

Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija pavājinātās pilnīgās atstarošanās režīmā

Fotopolimerizācijas kinētika novērtēta ar *Nicolet 6700* (*Thermo Scientific*, Vācija) Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas (*FTIR*) spektrometru, kā arī analizēta nanocelulozes funkcionalizēšana un pildvielas-matricas mijiedarbības. *FTIR* tika mērīts, izmantojot pavājinātās pilnīgās atstarošanas metodi. Tika veikti 16 paralēli mērījumi ar 4 cm^{-1} izšķirtspēju katram paraugam diapazonā 400–4000 cm^{-1} , un parādīti vidējie spektri.

Dubultsaišu konversijas pakāpe cietinātajiem paraugiem tika aprēķināta pēc 2.1. vienādojuma [79].

$$DBC\% = \left(1 - \frac{A_t / A_{ra}}{A_0 / A_{rb}}\right) \times 100\%, \quad (2.1)$$

kur A_0 un A_t – absorbcijas intensitātes C=C saitei (pie 810 cm^{-1}) pirms un pēc polimerizācijas; A_{rb} un A_{ra} – absorbcijas intensitātes estera C=O saitei (pie 1722 cm^{-1}) pirms un pēc polimerizācijas.

Teorētiskie spektri pildvielas-matricas mijiedarbības analīzei rēķināti pēc 2.2. vienādojuma.

$$A_{Xf} = X \times A_f + (1 - X) A_{pol}, \quad (2.2)$$

kur A_f un A_{pol} – absorbcijas % komponentēm sastāva spektrā; f – lignocelulozes pildviela; pol – polimēra matrica; X – m% lignocelulozes pildviela attiecīgajā sastāvā.

Sola frakcijas mērījumi

Sacietēšanas efektivitāte tika novērtēta ar sola frakcijas mērījumiem, kas veikti 10 paralēliem paraugiem, izmantojot manuālu Soksleta ekstrakcijas iestatījumu ar acetonu kā šķīdinātāju. Ekstrakcija tika veikta 72 h. Paraugi tika nosvērti pirms un pēc iesaiņošanas filtrpapīrā un pēc tam vēlreiz pēc Soksleta ekstrakcijas pirms un pēc atsaiņošanas.

Termogravimetriskā analīze

Termiskā stabilitāte tika novērtēta ar *Mettler TG50* instrumentu (*Greifensee*, Šveice) ar 10 mg paraugiem temperatūras diapazonā 25–750 °C (sildīšanas ātrums 10 °C/min. inertā atmosfērā (N₂), plūsmas ātrums – 80 mL/min.).

Hidrostatiskā blīvuma noteikšana

Sagatavoto sacietējušo paraugu blīvums tika noteikts ar hidrostatisko svēršanu. Paraugi tika nosvērti, izmantojot *Sartorius MC-1* (*Sartorius*, Vācija) analītiskos svarus ar blīvuma mērīšanas komplektu. Katram paraugam tika veikti 10 paralēli mērījumi. Katrs paraugs tika nosvērts divas reizes, vispirms gaisā un pēc tam etanolā. Pēc tam tika izmantots 2.3. vienādojums, lai noteiktu katra kompozīta blīvumu.

$$\rho = \frac{W_a \times (\rho_{\text{etanols}} - 0,0012)}{0,99983 \times (W_a - W_{\text{etanols}})} + 0,0012, \quad (2.3)$$

kur W_a un W_{etanols} – paraugu svars attiecīgi gaisā un etanolā; ρ_{etanols} – eksperimentāli noteiktais etanola blīvums.

Teorētiskais blīvums ρ_t , un šķīstamais polimēra blīvums ρ_{poly}^a tika aprēķināti, izmantojot 2.4. un 2.5. vienādojumu [80].

$$\rho_t = \rho_{\text{cel}} \times \varphi_{\text{cel}} + \rho_{\text{pol}} \times (1 - \varphi_{\text{cel}}), \quad (2.4)$$

$$\rho_{\text{pol}}^a = \frac{\rho - \rho_{\text{cel}} \times \varphi_{\text{cel}}}{1 - \varphi_{\text{cel}}}, \quad (2.5)$$

kur ρ – eksperimentālais blīvums drukātajiem paraugiem; ρ_{cel} – nanocelulozes absolūtais blīvums (1,6 g/cm³) [81]; ρ_{pol} – 0% parauga eksperimentālais blīvums (1,1167 g/cm³); φ_{cel} – celulozes tilpuma procenti.

Dinamiski mehāniskā analīze

Termomehāniskā analīze tika veikta ar dinamisko mehānisko analizatoru *Mettler DMA/SDTA861e* (*Mettler Toledo*, ASV), un tika reģistrēts krājuma modulis, zudumu modulis un zudumu koeficients kā temperatūras funkcija.

Plēves paraugi (izmērs 8,5 mm × 4 mm × 0,3 mm) tika pārbaudīti uzmanības režīmā ar 1 Hz frekvenci, 10 N spēku un 10 μm pagarinājumu temperatūras diapazonā –70–100 °C, karsējot ar ātrumu 3 °C/min.

3D drukātie paraugi tika pārbaudīti divu konsoles deformāciju režīmā ar sildīšanas ātrumu 3 °C/min., pielikto spēku 10 N, pārvietojumu 20 μm un frekvenci 1 Hz –70–100 °C. DMA paraugi tika izdrukāti taisnstūrveida formā saskaņā ar *ISO-178* standartu (80 mm × 10 mm × 4 mm). Visi paraugi pirms testa tika glabāti noslēgtos plastmasas maisiņos tumšā vietā, un testi tika veikti divas dienas pēc paraugu drukāšanas.

Molekulmasa starp šķērssaistēm (M_c) un šķērssaistīšanās blīvums (N) tika aprēķināti pēc entropiskās gumijas elastības teorijas, izmantojot 2.6. un 2.7. vienādojumus [82, 83].

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'}, \quad (2.6)$$

$$N = \frac{\rho}{M_c}, \quad (2.7)$$

kur ρ – kompozītu blīvums; R – gāzu konstante; E' – krājuma modulis pie 95 °C; T – temperatūra, kurā iegūts E' .

Adhēzijas parametrs A tika aprēķināts no tanδ pie 20 °C ar 2.8. vienādojumu [84].

$$A = \frac{1}{1 - V_f} \frac{\tan \delta_{\text{komp.}}}{\tan \delta_{\text{matrica}}} - 1. \quad (2.8)$$

Pildvielas-matricas sprieguma efektivitātes pārnese parametra (C^*) aprēķināšanai tika izmantots 2.9. vienādojums [50].

$$C^* = \frac{\left(E'_g / E'_v\right)_{\text{komp.}}}{\left(E'_g / E'_v\right)_{\text{matrica}}}, \quad (2.9)$$

kur E'_g un E'_v – stikla un viskoelastīgā stāvokļa krājuma moduļa vērtības attiecīgi pie –45 °C un 95 °C.

Stiegrojuma parametra r aprēķināšanai tika izmantots 2.10. vienādojums.

$$r = \frac{E'_c}{E'_m V_f} - \frac{1}{V_f}, \quad (2.10)$$

kur E'_c un E'_m – krājuma moduļi pie 95 °C attiecīgi kompozītam un polimēra matricai; V_f – nanopildvielas tilpuma frakcija kompozītā.

Skenējošā elektronu mikroskopija

Plēves virsmas morfoloģija tika novērtēta, izmantojot *Tescan Vega II* instrumentu (*Brno*, Čehija) ar palielinājumu 1000× un spriegumu 5 kV. Pirms analīzēm paraugi tika pārklāti ar zeltu.

3D drukāto paraugu lūzuma virsma tika pētīta ar lauka emisijas skenēšanas elektronu mikroskopiju, izmantojot *Nova NanoSEM 650 (FEI, ASV)*, kas darbojās ar spriegumu 3 kV. Paraugu lūzuma virsmas tika iegūtas pēc sasaldēšanas šķidrā slāpekļī.

Kontakta leņķa mērījumi

Kontaktleņķa mērījumi ar destilēta ūdens pilienu (*Crystal 10, Adrona, Latvija*) tika veikti, izmantojot *Theta Lite* optisko tenziometru (*Attention, Ķīna*), lai novērtētu funkcionalizēšanas ietekmi uz nanocelulozes pildvielu un plēves kompozītmateriālu virsmas hidrofobitāti.

Funkcionalizētu pildvielu paraugu sagatavošanai pildvielas tika suspendētas analīzes pakāpes acetonā. Tam sekoja 10 min. apstrāde ultraskaņas vannā un uzklāšana pa pilienam uz stikla substrāta. Tad paraugi tika žāvēti. Process tika atkārtots trīs slāņu iegūšanai.

Plēvju paraugu sagatavošanai plēves virsma tika ķīmiski kodināta ar analītiskas kvalitātes acetonu, lai noņemtu lipīgo virsmu ar nereaģējušiem sveķiem, un pēc tam atstāta žūšanai.

Visi mērījumi tika veikti istabas temperatūrā. Dati tika reģistrēti 10 s pēc kontakta.

Optiskā mikroskopija

3D drukas precizitāte tika novērtēta, izmantojot *Leica 301-371.011 DMRBE (Leica Microsystems, Vācija)* optisko mikroskopiju. Mikroskops aprīkots ar 5× un 20× objektīva lēcām un *Leica* programmatūru. Mikroskops tika izmantots 3D drukāto kompozītu paraugu ārējās un lūzuma virsmas attēlu iegūšanai. Paraugu lūzuma virsmas tika iegūtas pēc sasaldēšanas šķidrā slāpekļī.

UV-Vīs spektroskopijas analīze

Optisko īpašību izmaiņas tika novērtētas ar *A SolidSpec3700 UV-VIS-NIR Shimadzu* (Kioto, Japāna) spektrofotometru ar 60 mm diametra integrācijas sfēru un viļņa garuma precizitāti 0,5 nm viļņu garuma diapazonā 240–700 nm. Testi tika veikti ar 200–250 μm plānām plēvēm caurlaidības režīmā un 3D drukātiem paraugiem ar platumu 3 mm caurlaidības un atstarošanas režīmos.

Spektrofotometrijas analīze

Sagatavoto sastāva paraugu izmaiņas attiecībā uz izmantoto stiegrājumu un dzeltenuma indeksu (*YI*) tika novērtētas, izmantojot *Ci7600 Sphere Benchtop* spektrofotometru (*x-rite Pantone, Mičigana, ASV*). Tika veikti trīs paralēli mērījumi ar kopējo caurlaidības atvērumu 6 mm, viļņa garuma diapazonu 360–750 nm, fotometrisko izšķirtspēju 0,01 % un baltu papīru kā fonu saistībā ar 3D drukāto paraugu caurspīdīgumu.

Stiepes tests

3D drukāto paraugu mehāniskās īpašības tika novērtētas ar stiepes testu, izmantojot *25ST* universālo testēšanas iekārtu (*Tinius Olsen, Apvienotā Karaliste*), saskaņā ar *EN ISO 527-1BA*

standartu. Testēšanas ātrums bija 5 mm/min. sprieguma un deformācijas vērtībām un 1 mm/min. moduļa vērtībām. Sagraušanas stiprības, elastības moduļa un trūkšanas pagarinājuma vidējās vērtības tika iegūtas no pieciem paralēliem paraugiem. Laukums zem sprieguma-deformācijas līknēm tika integrēts, lai varētu aprēķināt kompozītmateriālu stingrību. Pirms testēšanas visi paraugi tika uzglabāti noslēgtos plastmasas maisiņos tumšā vietā. Testi tika veikti divas dienas pēc paraugu drukāšanas.

Lieces tests

Trīspunktu lieces testi tika veikti 3D drukātiem taisnstūra paraugiem ar izmēriem $(80 \times 10 \times 4)$ mm³ atbilstoši *EN ISO-178* standartam. Tika izmantota *Tinius Olsen 25ST* universālā testēšanas iekārta (ASV) ar testēšanas ātrumu 1 mm/min. lieces modulim un 5 mm/min. lieces stiprībai ar 25 kN S veida slodzes elementu. Sagatavotie paraugi tika uzglabāti slēgtā maisiņā istabas temperatūrā tumšā vietā. Vidējās lieces deformācija lūzuma brīdī, lieces moduļa un lieces stiprības vērtības tika iegūtas, pārbaudot piecus paralēlus paraugus. Visi lieces testi tika veikti divas dienas pēc paraugu drukāšanas.

QUV paātrinātā laikapstākļu ietekme

Āra apstākļu simulēšanai saskaņā ar *ISO 4892-3:2016* standartu tika veikts laikapstākļu tests ar *QUV* paātrinātu laikapstākļu testerī (*Q-Panel Co.*, ASV), kas aprīkots ar luminiscences *UVA-340* lampām (*Q-Lab Co.*, ASV), pēc standarta “Plastmasa-laboratorijas gaismas avota iedarbības metodes, 3. daļa: Luminiscences UV lampa”. Testā ir apvienoti trīs cikli (12 h): ultravioletā saules gaisma (8 h) pie melnā paneļa temperatūras 50 ± 3 °C un starojuma $0,75$ W/m²; izsmidzināšana (15 min.); kondensācija (3 h un 45 min. pie 50 °C). Katrs cikls notiek atsevišķi, lai modelētu dabiskos laikapstākļus. Luminiscences *UVA-340* lampām ir 295–365 nm (maksimums pie 340 nm) viļņa garuma spektrs. UV gaisma ir atbildīga par lielāko daļu saules gaismas izraisīto bojājumu polimēru materiāliem, kas pakļauti ārpus telpu ietekmei [65, 69]. Kondensācijas ciklā ūdens rezervuārs (kameras apakšā) tiek uzkaršēts, lai radītu tvaikus, sasniedzot 100 % relatīvo mitrumu un veidojot rasu uz virsmas, kas rada lielāko daļu mitruma ārpus telpām. Ūdens tvaiki nepārtraukti kondensējas uz testa paneļiem (kurus uztur zemākā temperatūrā ar telpas gaisu, kas plūst pāri paraugu aizmugurējām virsmām). Pēcapstrādātie 3D drukātie paraugi tika ievietoti *QUV* laikapstākļu kamerā, izņemti un pārbaudīti pēc 0 h, 250 h, 500 h, 750 h un 1000 h laikapstākļu iedarbības.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

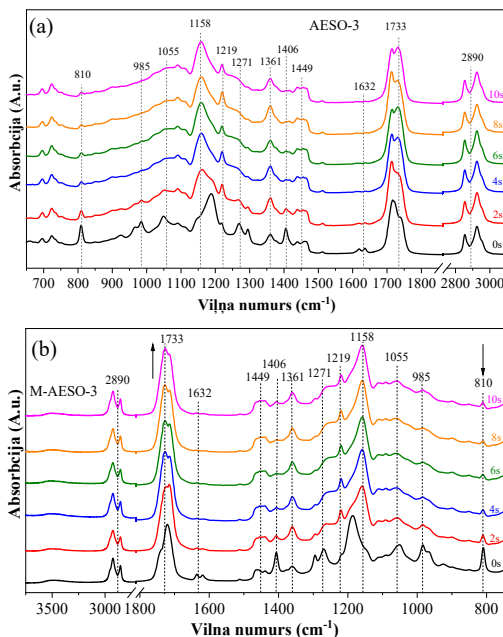
3.1. Fotosacietināmi sveķi uz augu eļļas bāzes plēvju un aditīvai ražošanai

3.1.1. Tīru sveķu sastāvs. Fotoiniciatora koncentrācijas izvēle

* Paraugu saīsinājumi: AESO-1, AESO-3, AESO-5, AESO-7 – AESO sveķi ar attiecīgi 1 m%, 3 m%, 5 m% un 7 m% fotoiniciatora; M-AESO-1, M-AESO-3, M-AESO-5, M-AESO-7 – AESO sveķi ar komonomēriem (30 m% HDDA un 5 m% TMPTA) un attiecīgi 1 m%, 3 m%, 5 m% un 7 m% fotoiniciatora.

3.1.1.1. UV šķērssaistīšanās procesa izpēte

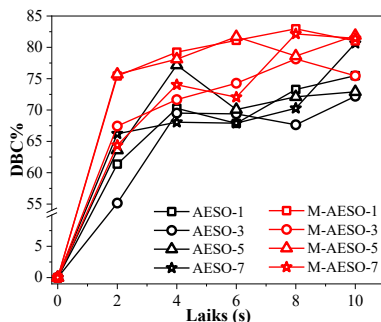
Šķērssaistīšanās process tika pētīts ar Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopiju (*FTIR*) visiem sastāviem (AESO un M-AESO). 3.1. attēlā redzami AESO-3 un M-AESO-3 spektru piemēri.



3.1. att. AESO-3 (a) un M-AESO-3 (b) sveķu *FTIR* spektri pirms un pēc UV cietināšanas dažādos ekspozīcijas laikos.

3.2. attēlā redzamas *DBC%* izmaiņas (aprēķināts, izmantojot 2.1. vienādojumu) ar cietēšanas laiku pie dažāda *TPO* daudzuma. Iegūtās līknes apstiprina, ka polifunkcionālu komonomēru pievienošana palielina konversijas pakāpi par aptuveni 1 %, jo M-AESO iegūtās *DBC%* vērtības ir augstākas nekā tās, kas iegūtas tīram AESO. *DBC%* tīram AESO sasniedz aptuveni 77 % četrās sekundēs ar 5 % *TPO* daudzumu, bet tas bija nedaudz zemāks citiem *TPO* daudzumiem. Pēc 4 s apstarošanas laika *DBC%* paliek nemainīgs vai samazinās. M-AESO

gadījumā $DBC\%$ strauji palielinās tikai pēc 2 s UV starojuma un pēc tam turpina lēnām palielināties pēc 4 s UV starojuma, sasniedzot 83 % konversijas pakāpi pēc 8 s.



3.2. att. Dubultsaišu konversijas pakāpe ($DBC\%$) kā funkcija no UV cietēšanas laika AESO un M-AESO sastāviem ar dažādu fotoiniciatora daudzumu.

3.1. tabulā apkopotas aprēķinātās šķērssaistīšanas blīvuma (N) vērtības un saistītā molekulas masa starp šķērssaitēm (M_c) visiem pilnībā UV cietinātiem sveķiem. Rezultāti rāda, ka pētīto sastāvu gadījumā UV cietinātiem sveķiem, kas satur funkcionālos monomērus, ir gandrīz piecas reizes palielināti šķērssaistīšanas blīvuma raksturlielumi, salīdzinot ar šķērssaistītajiem tīrajiem AESO sveķiem. Piemēram, M-AESO-3 sveķu sastāvs uzrāda $M_c = 45$ g/mol un $N = 73,9 \times 10^3$ mol/cc, salīdzinot ar cietinātiem AESO-3 sveķiem, kuriem tikai M_c ir 193 g/mol un N ir $16,4 \times 10^3$ mol/cc.

3.1. tabula

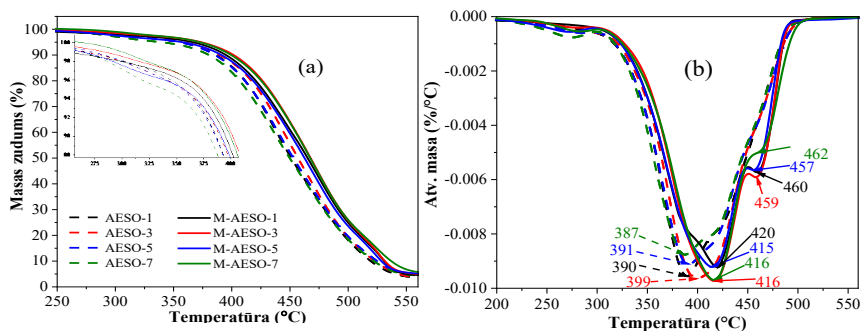
Šķērssaistīšanās blīvums (N , mol/cc) un molekulas masa (M_c , g/mol), kas iegūta, dažādiem sastāviem sacietējot 4 s

Paraugs	M_c , g/mol	N , $\times 10^3$, mol/cc
AESO-1	130	24,6
AESO-3	193	16,4
AESO-5	223	14,4
AESO-7	149	21,5
M-AESO-1	45	73,9
M-AESO-3	45	73,9
M-AESO-5	73	46,2
M-AESO-7	269	12,3

3.1.1.2. UV starojumā cietinātu materiālu termomehāniskā izpēte

3.3. a un b attēlā redzami attiecīgi paraugu masas zudumi karsēšanas laikā un pirmā atvasinātā līkne (DTG) T_{max} (maksimālā degradācijas ātruma temperatūra). Abiem sveķiem – AESO un M-AESO – ir ļoti līdzīga noārdīšanās uzvedība. Tomēr rezultāti liecina, ka funkcionālo monomēru pievienošana M-AESO gadījumā ir palielinājusi termisko stabilitāti par aptuveni 17–30 °C katram sastāvam ar tādu pašu PI koncentrāciju. Apstiprinās, ka galvenā

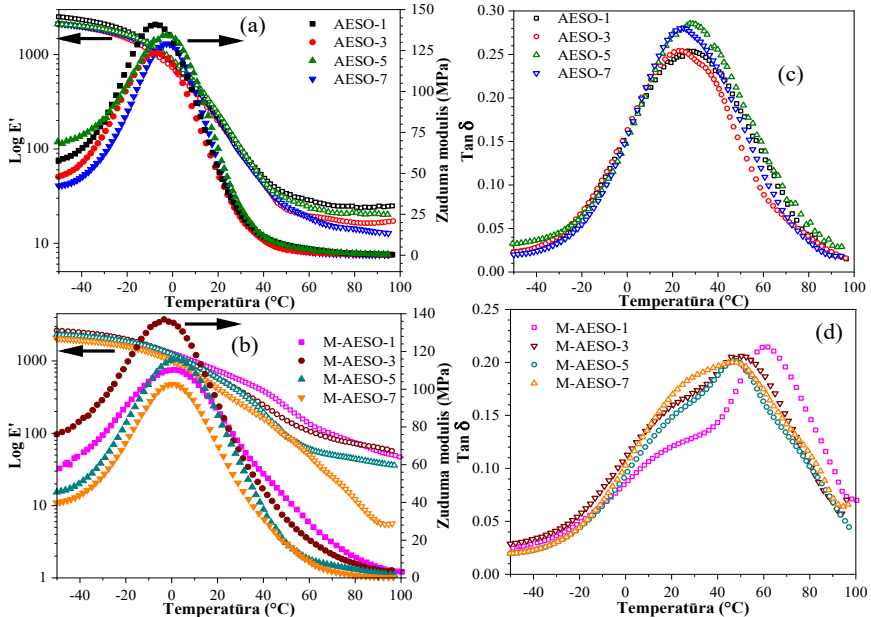
noārdīšanās temperatūra svārstās no 387 °C līdz 400 °C tīram AESO, savukārt M-AESO tā ir aptuveni 420 °C. Turklāt monomēra klātbūtne izraisīja otro paraugu degradāciju aptuveni 460 °C temperatūrā. Kopumā līdz 250 °C temperatūrai nav ievērojama masas zuduma (pirmais 1 % masas zudums konstatēts 249 °C paraugam M-AESO-1), un pat šajā temperatūrā zudums ir ļoti ierobežots, jo tas ir tikai 1–2 %. Galvenā noārdīšanās notiek 300–500 °C diapazonā. Pelnu saturs ir 3–5 %.



3.3. att. TGA termogrammas (a) un attiecīgie pirmie atvasinājumi (b) AESO un M-AESO sveķu sastāviem, kas cietināti 4 s.

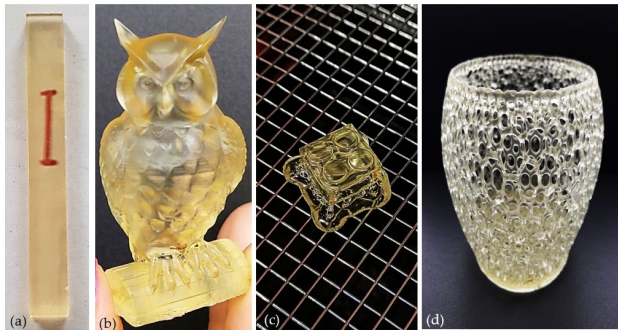
3.4. attēlā redzamas iegūtās dinamiskās mehāniskās analīzes (DMA) līknes tīriem AESO un M-AESO sveķu sastāviem ar dažādu *PI* koncentrāciju, kas UV cietināti 4 s. Tīro AESO sveķu gadījumā krājuma moduļa un zudumu moduļa vērtības ir līdzīgas stiklveida stāvoklī neatkarīgi no *PI* koncentrācijas un tādējādi arī no šķērssaistīšanas blīvuma. Stiklošanās šajā gadījumā notiek ļoti šaurā temperatūras logā, kas svārstās no 24 °C līdz 29 °C, un profilos ir redzama tikai viena skaidri noteikta virsotne katram sastāvam. Paraugs ar 5 m% iniciatoru izceļas ar labākajām krājuma moduļa vērtībām viskoelastīgā stāvoklī un augstāko T_g , un salīdzinoši neliela starpība iegūta paraugam ar 1 m% pievienoto *PI*. Paraugs ar 1 m% *PI* uzrāda vislielākās zudumu moduļa maksimālās vērtības, tādējādi liecinot par mazāk stingru reakciju. M-AESO-3 ir visaugstākā zudumu moduļa vērtība, savukārt sastāvam M-AESO-7 ir viszemākais zudumu modulis. Krājuma moduļa vērtības tiek ievērojami uzlabotas, pievienojot funkcionālos monomērus, attiecīgi četras un piecas reizes palielinot vērtības istabas un augstākā temperatūrā (80 °C).

Stiklošanās notiek augstākā temperatūrā, salīdzinot ar sastāviem bez piedevām, kas liecina par stingrāku struktūru, līdz ar to palielinātu šķērssaistīšanās blīvumu. T_g vērtības bija par 19–34 °C augstākas, salīdzinot ar tām, kas iegūtas tīriem AESO paraugiem. Visu paraugu zuduma koeficientu ($\tan\delta$) maksimumi bija plašāki nekā tie, kas iegūti tīriem AESO sveķiem, un to līknēm novērojams plecs, kura intensitāte palielinās, samazinoties *PI* koncentrācijai.



3.4. att. DMA līknes sastāviem, kas cietināti 4 s: (a) AESO sveķu krājuma un zuduma modulis; (b) AESO sveķu tan δ ; (c) M-AESO sveķu krājuma un zuduma modulis; (d) M-AESO sveķu tan δ .

3.1.1.3. Materiālu drukājamība



3.5. att. Drukāti M-AESO-3 sveķi: (a) caurspīdīgs stienis; (b) pūce; (c) lego kubs; (d) grozam līdzīga bļoda.

Pēc sastāvu optimizācijas un to cietēšanas UV starojumā formulētie sveķi tika apstiprināti kā UV jutīgi. Pēc tam no visiem M-AESO sastāviem, izmantojot SLA printerus, tika izdrukāti objekti ar vairāk vai mazāk sarežģītām struktūrām (3.5. att.). Šie drukātie objekti demonstrē pilnīgu slāņu saplūšanu un precīzu drukas kvalitāti. Tie bija bez defektiem, tiem bija augstas izšķirtspējas īpašības un labas mehāniskās īpašības.

3.1.1.4. Kopsavilkums

Akrilēta epoksidēta sojas pupiņu eļļa kā galvenā sastāvdaļa tika izmantota viena pati vai kombinācijā ar reaktīviem atšķaidītājiem, lai veidotu UV cietināmus sveķus. Tika pētīta fotoiniciatora koncentrācijas un UV gaismas ekspozīcijas laika ietekme uz pagatavoto augu eļļas sastāvu cietēšanu. Reaktīvo atšķaidītāju pievienošana izraisīja dubultās saites konversijas pakāpes (*DBC%*) pieaugumu par 10 %. Termiskās degradācijas analīze uzrādīja labu abu veidu sastāvu termisko stabilitāti, ko uzlaboja reaktīvie atšķaidītāji, sasniedzot aptuveni 420 °C. Cietināto sveķu mehāniskās īpašības uzlabojās līdz ar šķērssaistīšanas blīvumu. Tāpat šīs īpašības tika uzlabotas, pievienojot reaktīvos atšķaidītājus. Krājuma modulis istabas temperatūrā uzlabojās gandrīz četras reizes, 80 °C temperatūrā – piecas reizes, sasniedzot attiecīgi 726 MPa un 72 MPa sastāviem, kas satur reaktīvos atšķaidītājus. Attiecīgi formulētie sveķi, kas satur reaktīvos atšķaidītājus, tika uzskatīti par piemērotiem 3D drukāšanai ar UV gaismu, tādējādi tie tika veiksmīgi validēti, drukājot dažādus objektus ar sarežģītām struktūrām, izmantojot SLA printeri. Biobāzēti formulētie sveķi nodrošināja lielisku drukājamību, kas liecina par mērogojamību komerciālos lietojumos, tomēr joprojām ir nepieciešama turpmāka izstrāde un optimizācija.

Turpmākiem pētījumiem par UV cietināmiem sveķiem plēvēm un 3D drukāšanai tika izvēlēts M-AESO-3 sastāvs. Lēmums tika pieņemts, pamatojoties uz optimālajām viskozitātes, šķērssaistīšanās blīvuma un termomehāniskajām īpašībām, kas netika uzlabotas, palielinoties *PI* koncentrācijai.

3.2. Ar Lignocelulozes pildvielām pildīti sveķi plēvēm

3.2.1. Sveķi ar vienu lignocelulozes pildvielu

* Paraugu saīsinājums: VO – kompozīcija uz augu eļļas bāzes bez pildvielām; 3.2. tabulā apkopoti augu eļļas sastāvi ar lignocelulozes pildvielām 5–30 m%.

3.2. tabula

Saīsinājumu paraugi

Pildviela	Parauga saīsinājums attiecībā uz pildvielas iekraušanu, m%				
	0	5	10	20	30
Nav	VO	–	–	–	–
Nanokristāliska celuloze	–	VOC5	VOC10	VOC20	VOC30
Nanofibrilēta celuloze	–	VOF5	VOF10	VOF20	VOF30
Hemiceluloze	–	VOH5	VOH10	–	–
Lignīns	–	VOL5	VOL10	–	–

3.2.1.1. Makromolekulāro ķēžu tīkls

Blīvums, $DBC\%$, molekulmasa starp šķērssaistēm (M_c) un šķērssaistītīnās blīvums (N) 10 m% sastāviem ir apkopots 3.2. tabulā. Lignocelulozes pildvielas pievienošana izraisa nelielu blīvuma pieaugumu, kā redzams 3.2. tabulā. Palielinājums ir saistīts ar absolūtajiem blīvumiem C un F ($1,6 \text{ g/cm}^3$) [56], H ($1,5 \text{ g/cm}^3$) [85] un L ($1,4 \text{ g/cm}^3$) [85], kas ir augstāks par eksperimentāli noteikto VO blīvumu ($1,1 \text{ g/cm}^3$). Teorētiski aprēķinātie blīvumi VOC10, VOF10 un VOH10 sastāviem ir $1,2 \text{ g/cm}^3$ un $1,1 \text{ g/cm}^3$ VOL10. Teorētiskais un eksperimentālais blīvums kļūdu diapazonā pārklājas, tāpēc var secināt, ka nav būtisku tukšumu. 5 m% sastāviem ir līdzīgi novērojumi.

3.2. tabulas dati parāda, ka 10 m% sastāva sola frakcijas samazinās par $-0,51\%$ VOC10 un palielinās par $+3,1\%$ un $+1,08\%$ attiecīgi VOF10 un VOH10. VOC10 sola frakcijas samazināšanās liecina par lielāku šķērssaistīšanos nekā VO sastāvam. Sola frakcijas pieaug VOF10 un VOH10 kompozīcijām. VOL10 ir daudz izteiktāks sola frakcijas pieaugums ($+15,9\%$). Līdzīgas tendences datiem (ar sola frakcijas izmaiņām $-0,31\%$ VOC5, $-1,5\%$ VOF5 un VOH5 un $+3,28\%$ VOL5 sastāviem) var redzēt 3.3. tabulā.

M_c ir ievērojami samazinājies C, F un H kompozīcijām ar 5 m% un 10 m% daudzumiem, savukārt tas ir palielinājies L kompozīcijām (3.3 tab.). Samazinājums skaidrojams ar pildvielas-matricas mijiedarbību. Pieaugums ir saistīts ar ievērojami augstāku sola frakciju. Attiecīgi N palielinājās VOC10, VOF10 un VOH10 un samazinājās ($-1,2$ reizes) VOL10 sastāvam. Vislielākais N pieaugums tika reģistrēts VOC10 sastāvam ($3,2$ reizes), kas liecina par nozīmīgāku pildvielas un matricas mijiedarbību. Tam seko attiecīgi pieaugums $2,3$ reizes un 2 reizes VOH10 un VOF10 kompozīcijām. Tāda pati tendence vērojama 5 m% sastāviem

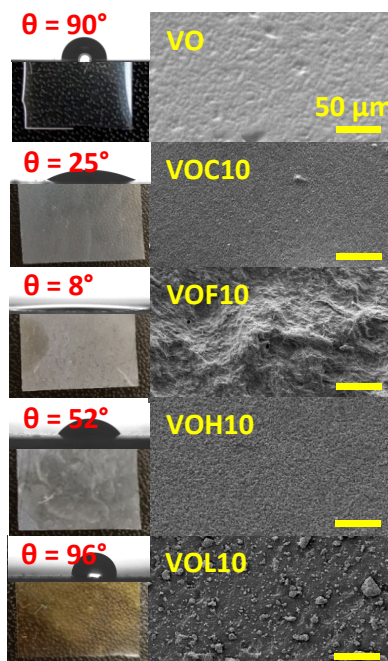
(3.3 tab.; attiecīgi 1,6 reizes, 1,3 reizes, 2,3 reizes un –1,4 reizes palielinājums/samazinājums VOC5, VOF5, VOH5 un VOL5).

3.3. tabula

VO, 5 m% un 10 m% sastāvu strukturālās īpašības

Paraugs	Blīvums, g/cm ³	Sola frakcija, %	DBC% _{max}	M _c , g/mol	N, ×10 ³ , mol/cm ³	Caurlaidība pie 500 nm, %
VO	1,1197 ± 0,005	2,5	78	161	6,9	96
VOC5	1,1394 ± 0,003	2,2	80	100	11,4	90
VOC10	1,1583 ± 0,015	2,0	80	50	23,3	80
VOF5	1,1299 ± 0,003	1,0	68	127	8,9	83
VOF10	1,1339 ± 0,005	5,6	70	80	14,2	71
VOH5	1,1097 ± 0,010	1,0	75	69	16,2	91
VOH10	1,1457 ± 0,004	3,6	75	71	16,2	82
VOI5	1,1139 ± 0,000	5,7	55	225	5,0	86
VOL10	1,1347 ± 0,014	18,4	24	189	6,0	78

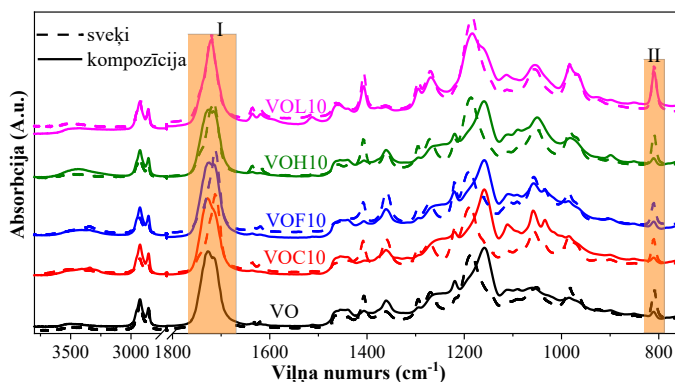
3.2.1.2. Morfoloģija



3.6. att. Sagatavotie VO un 10 m% sastāvi, kompozītmateriālu virsmas struktūras SEM mikrografiki ar 1000× palielinājumu un ūdens slapināšanas leņķis (θ).

Iegūtās cietinātās kompozīcijas redzamas 3.6. att. VO sastāvs optiski ir ļoti caurspīdīgs, savukārt VOC10, VOF10 un VOH10 kompozīcijas ir caurspīdīgas ar baltu krāsojumu. Turpretim VOL10 sastāvs ir brūns. Caurspīdību apstiprina UV-*Vis* mērījumi (3.3. tab.), kur VO uzrāda augstāko caurlaidību 96 % pie 500 nm, kam seko VOH10, VOC10, VOL10 un VOF10 sastāvi ar attiecīgi 82 %, 80 %, 78 % un 71 % caurlaidību. Kompozīcijas virsmu slāpinašanu var redzēt 3.6. attēlā, kur attēloti H₂O pilienu saskares leņķi (θ). 3.6. attēlā redzamais SEM palielinājums 1000× parāda, ka VO sastāvam ir samērā gluda virsmas struktūra. VOC10 sastāvs parāda ļoti viendabīgu dispersiju ar tādu pašu palielinājumu, veidojot nanostrukturētu virsmu ar $\theta = 25^\circ$. Redzami tikai daži aglomerāti, kas parāda, ka modificētajai augu eļļas bāzes polimēru matricai ir lieliska mijiedarbība un adhēzija ar C. VOF10 kompozīcijas virsma ir daudz raupjāka nekā VOC10 sastāvam, attiecīgi tā uzrāda arī zemāko $\theta = 8^\circ$. VOH10 kompozīcijas saskares leņķis ar ūdens pilienu ir 52° , kas ir samazinājies, salīdzinot ar VO. Tajā pašā laikā VOL10 sastāvs parāda daļiņu sadalījumu visā virsmā (2017 ± 736 nm), bet nanostrukturētais modelis nav izveidojies. Kontakta leņķis ir gandrīz identisks VO sastāvam (attiecīgi 96° un 90°).

3.2.1.3. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija

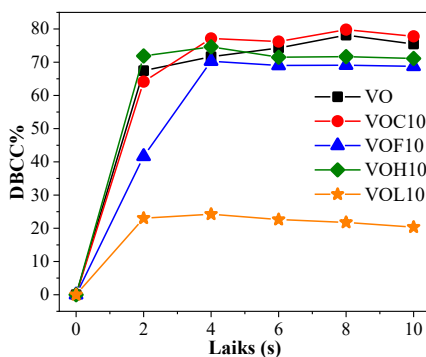


3.7. att. Sveķu un cietināto VO un 10 m% kompozīciju FTIR spektri. Cietēšanas laiks 10 s.

Sveķi, sacietējuši sastāvi un lignocelulozes pildvielas tika raksturoti ar FTIR spektroskopiju (VO, 10 m% sastāvi 3.7 att.). Spektri (3.7. att.) neuzrāda jaunus absorbcijas maksimumus, kas nav VO un lignocelulozes pildvielu spektros. Līdz ar to secināts, ka jaunas kovalentās saites starp polimēra matricu un lignocelulozes pildvielām neveidojas.

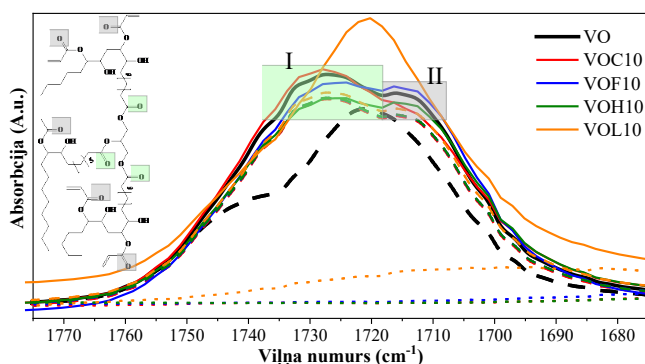
Aprēķinātais DBC%, kas atspoguļo kovalentās saites šķērssaistīšanās pakāpi, VO un 10 m% paraugiem redzams 3.8. attēlā. Cietēšanas tendences visiem sagatavotajiem sveķiem ir līdzīgas. Primārā cietēšana notiek pirmajās 4 s, savukārt maksimālais DBC% tiek sasniegts pie 4 s atzīmes. Florija–Rēna (*Flory-Rehner*) aprēķini un DBC%_{max} redzami 3.3. tabulā. Šķērssaistīšana, kas novērtēta pēc DBC%, atbilst sola frakcijas datiem. Nanocelulozes pievienošana ir izraisījusi apgrieztas izmaiņas sola frakcijā un DBC% datus C un F sastāviem. Tādējādi, salīdzinot ar VO, DBC% pieaugumam C kompozīcijām (+2 % gan VOC5, gan

VOC10) un samazinājumam F kompozīcijām (–10 % un –8 % attiecīgi VOF5 un VOF10) L kompozīcijām ir daudz ievērojamāks *DBC%* vērtību kritums (–23 % un –54 % attiecīgi VOL5 un VOL10). Izņēmums ir H kompozīcijas ar otro polimēra fāzi, radot nelielu *DBC%* vērtību samazināšanos (–3 % gan 5 m%, gan 10 m% sastāviem). Līdzīgas tendences novērojamas 5 m% sastāviem ar zemāko *DBC%* VOL5 (55 %).



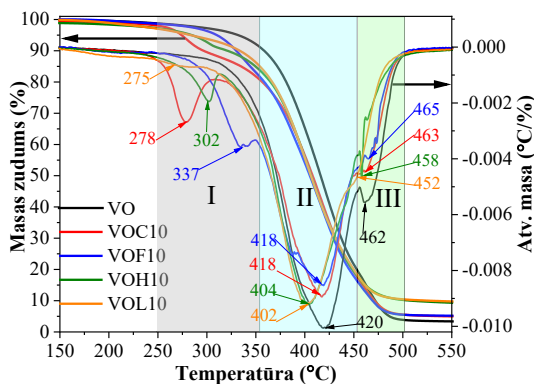
3.8. att. Dubulto saišu konversijas pakāpe % (*DBC%*) VO un 10 m% kompozīcijām.

Teorētiskie spektri saskaņā ar 2.2. vienādojumu (punktētās līnijas) ar palielinātu un samazinātu maksimālo intensitāti C=O grupām 10 m% paraugiem redzami 3.9. attēlā. Eksperimentālie spektri nepārklājas ar teorētiskajiem spektriem un uzrāda būtiskas atšķirības. Šķiet, ka VOC10 ir visbūtiskākā mijiedarbība ar triglicerīdu karbonilgrupu, bet ierobežota ar akrilāta karbonilgrupu. VOF10 ir mainījusi abu karbonilgrupu maksimālo intensitāti, salīdzinot ar VOC10, attiecīgi triglicerīdu un akrilāta karbonilgrupu mijiedarbības dēļ. VOH10 mijiedarbojas tikai ar akrilāta karbonilgrupu (triglicerīdu karbonilgrupai teorētiskie un eksperimentālie spektri pārklājas). Samazinātā *DBC%* dēļ VOL10 sveķu mijiedarbība ar L dominē pār sacietējušo kompozīciju mijiedarbību. Tie parādīja augstu mijiedarbību ar akrila karbonilgrupu, kas ir mobilāka nekā reaģējušās karbonilgrupas (pēc šķērssaistīšanas).



3.9. att. C=O grupas *FTIR* spektri VO sveķiem (melnā punktētā līnija) un cietinātajam sastāvam (nepārtrauktā melnā līnija), 10 m% cietinātiem sastāviem (punktētās līnijas – teorētiskie spektri, kas iegūti ar Lamberta–Bēra vienādojumu un nepārtrauktās līnijas – eksperimentālie spektri) un lignocelulozes pildvielas (punktētās līnijas).

3.2.1.4. Termiskā stabilitāte



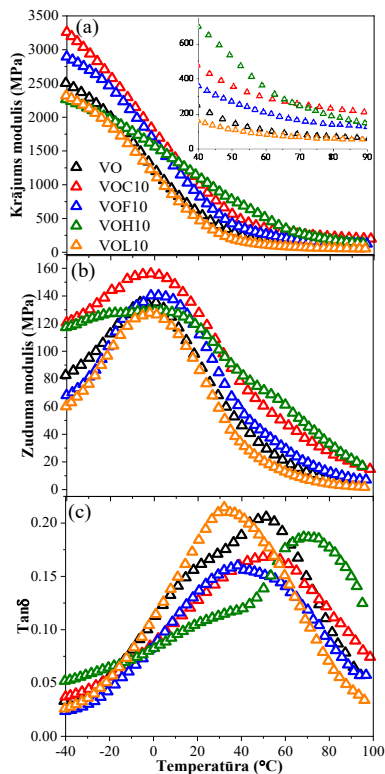
3.10. att. VO un 10 m% kompozīciju termiskā stabilitāte (masas zudums un atvasinājuma masa).

3.10. attēlā redzamais efektīvais atvasinātais masas zudums ir novērtēts attiecīgi II (zilajā) un III (zaļajā) sektorā. Lai gan T_{max1} (I – pelēkais sektors) maksimumi ir novērojami tikai pildītām kompozīcijām, tie veidojas no lignocelulozes pildvielām, kas atrodas tuvu kompozīcijas virsmai. Izmantoto lignocelulozes pildvielu termiskā destrukcija uzrādīja T_{max1} 174 °C, 312 °C, 273 °C un 328 °C attiecīgi C, F, H un L pildvielām. T_{max1} vērtības (palielinātas par 104 °C, 25 °C un 29 °C, salīdzinot ar pildvielu T_{max1}) 10 m% sastāviem parāda, ka matrica aizsargā lignocelulozes pildvielas attiecīgi VOC10, VOF10 un VOH10 kompozīcijās. Ekstrēma aizsardzība (pieaugums par 104 °C) C sastāvā VOC10 apstiprina labāku pildvielas un matricas mijiedarbību, kas ieteikta FTIR analīzē. Lai gan T_{max1} VOL10 ir samazināts par 52 °C, salīdzinot ar L, 3.10. attēlā nevar novērot būtisku masas zudumu. T_{max2} veido galveno AESO matricas degradāciju. Lignocelulozes pildvielu pievienošana nav būtiski ietekmējusi materiāla termisko stabilitāti. Lielākais VO samazinājums T_{max2} ir 18 °C VOL10 sastāvam. Vismazākais T_{max2} samazinājums (2 °C) tiek uzrādīts VOC10 un VOF10 kompozīcijām. VOH10 ir sašaurināts T_{max3} H polimēra rakstura dēļ, ko apstiprina SEM, kas atšķaida akrilāta polimēra matricu [36]. Visi paraugi uzrādīja līdzīgu pelnu saturs iznākumu 3–9 m% ar visaugstāko VOH10 un VOL10.

3.2.1.5. Termomehāniskās īpašības

VOC10 uzrāda izcilu termomehānisko īpašību uzlabošanu, salīdzinot ar VOF10 sastāvu, sasniedzot līdz pat 3,5 reizu palielinājumu krājuma moduļa vērtībās, salīdzinot ar tikai divkārtu uzlabojumu, kas sasniegts ar F pildvielu, salīdzinot ar VO (3.11. (a) att.). VOH10 gadījumā ir ļoti augsts krājuma moduļa pieaugums, kas liecina par 3,5 reizu uzlabojumu, salīdzinot ar VO. L sastāvam VOL10 ir vērojams īpašību kritums, salīdzinot ar VO. Zuduma modulis (3.11. (b) att.) parāda, ka pat pie -40 °C kompozīcijām ir salīdzinoši augsta viskozitāte. VOC10 un VOH10 ir redzams ievērojams zudumu moduļa vērtību uzlabojums. Tas ir redzams arī virs 30 °C, turklāt VOC10 un VOH10 saglabā ievērojami augstākas vērtības, norādot, ka šīm

kompozīcijām ir spēcīga mijiedarbība ar VO matricu. Gan VOC10, gan VOH10 sasniedza 3,5 reizes uzlabojumus pēc stiklveida stāvokļa pārejas uz viskoelastīgo stāvokli.



3.11. att. Krājuma modulis (a), zuduma modulis (b) un zuduma faktors $\tan\delta$ (c) līknes VO un 10 m% kompozīcijām.

Dažu kompozīciju $\tan\delta$ līknēs (3.11. (c) att.) var redzēt pīķu sadalījumu. Interessants ir novērojums, ka kompozīcijas ar pildvielām veidoja vienmērīgākas $\tan\delta$ virsotnes, savukārt maisījumi ar H pleca daļu padarīja izteiktāku. Ar pīķa dekonvolūciju dažām kompozīcijām tika iegūti divi stikla pārejas maksimumi, un iegūtās vērtības redzamas 3.4. tabulā. VOL10 ir viena stiklošanās virsotne, kas ir par 19 °C zemāka par VO galveno maksimumu. VOH10 uzrādīja pretēju efektu VOL10 un novirzīja maksimumus uz augstāku temperatūru. Pirmajam maksimumam (plecu daļai) ir ievērojami zemāka $\tan\delta$ vērtība, taču visievērojamākais bija tas, ka galvenais maksimums tika nobīdīts par 22 °C uz augstāku temperatūru, salīdzinot ar VO. Tiek pieņemts, ka tas tiek panākts ar ūdeņraža saiti. $\tan\delta$ vērtību samazināšanās ļabi sakrīt ar krājuma moduļa vērtību pieaugumu un liecina par stingrāku VOH10 reakciju, salīdzinot ar VO. Turpretī VOC10 un VOF10 palika līdzīgi sākotnējai VO līknei, taču to maksimumi bija šaurāki un nobīdījās par aptuveni 10 °C uz augstāku temperatūru.

T_g no tanδ VO un 10 m% kompozīcijām

	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$
VO	9	52
VOC10	9	51
VOF10	41	–
VOH10	23	74
VOL10	33	–

3.2.1.7. Kopsavilkums

Šajā pētījumā tiek pēģināta lignocelulozes pildvielu (nanokristāliskā celuloze (C), nanofibrilētā celuloze (F), hemiceluloze (H) un lignīna (L)) ietekme uz augu eļļā bāzētu UV cietināmo sveķu darbību. 5 m% un 10 m% lignocelulozes pildvielas daudzums tika ievadīts augu eļļā bāzētos sveķos (VO), uzsvērot 10 m% sastāvus (attiecīgi VOC10, VOF10, VOH10 un VOL10 C, F, H un L). Caurlaidības mērījumi uzrādīja caurspīdīguma samazināšanos attiecīgi par 14,6 %, 16,7 %, 18,8 % un 26,0 % H, C, L un F 10 m% kompozīcijām. Strukturālā analīze uzrādīja nelielu blīvuma palielināšanos visām kompozīcijām, sacietēšanas efektivitātes (*DBC%*) palielināšanos par 2 % C 10 m% sastāvam un samazinājumu par 3 %, 8 % un 54 % attiecīgi H, F un L 10 m% kompozīcijām. Termomehāniskā analīze neuzrāda stikla pārejas temperatūras izmaiņas 10 m% C sastāvam, taču uzrāda F (11 °C) un L (19 °C) samazināšanos un pieaugumu H (14 °C un 22 °C) sastāviem, liecinot par lignocelulozes pildvielu mijiedarbību ar matricu. Termiskās stabilitātes pētījumi atklāja 0,5 % stabilitātes kritumu 10 m% C un F kompozīcijām un 3,8 % un 4,3 % kritumu H un L kompozīcijām. Pelnu saturs palielinājās par 2 % C un F kompozīcijām un 6 % H un L kompozīcijām. Lamberta–Bēra likuma piemērošana atklāja spēcīgu mijiedarbību starp polimēra matricu un C, F un H pildvielām. C parāda spēcīgāko mijiedarbību ar matricas triglicerīdu karbonilgrupu, F parāda līdzīgu mijiedarbību ar abām karbonilgrupām (triglicerīdiem un akrilātiem), savukārt H dod priekšroku mijiedarbībai ar akrilāta karbonilgrupām. Tīkmēr šķiet, ka L sastāvs vairāk mijiedarbojas sveķu formā nekā cietinātajā sastāvā, jo ir zemāks *DBC%*.

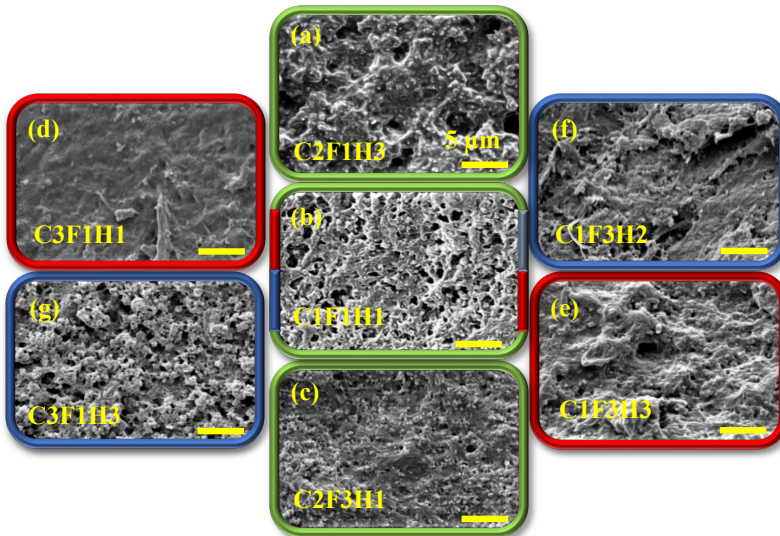
Lai gan līdz šim UV cietināmās kompozīcijās H un L to nepārveidotā veidā nav izmantotas, šis darbs parāda nozīmīgus rezultātus – abas pildvielas var sniegt izcilus īpašību uzlabojumus, kas nepieciešami konkrētam lietojumam, kas saistīts ar hidrofobitāti vai divu fāžu nanostrukturētu polimēru maisījumu. Tādējādi ir secināts, ka H ir lielisks potenciāls būt par bioloģisku, nereaģējošu atšķaidītāju UV cietināmos sveķos. Turklāt, ņemot vērā to, ka L ir arī vērtīgs, lignocelulozes pildvielu hibrīda kombinācijas UV cietējošos sveķos varētu būt perspektīvas turpmākiem pētījumiem. Izstrādātos fotocietēšanas sveķus var izmantot kā dažādus pārklājumus uz koka vai citām virsmām, tomēr ir nepieciešami turpmāki pētījumi. Turpmākajos pētījumos būtu jākoncentrējas arī uz hibrīdu pildvielu sistēmu izveidi UV starojumā cietināmos sveķos, tādējādi imitējot dabas bāzes sistēmas.

3.2.2. Hibrīdu lignocelulozes pildvielu sveķi

* Paraugu saīsinājumi: 10 m% lignocelulozes pildvielas saturs, kur 5 m% bija nemainīgs L saturs un 5 m% bija C / F / H pildvielas. Piemēram, C1F1H1 satur 33,33 % C, F un H lignocelulozes pildvielas.

3.2.2.1. Morfoloģija

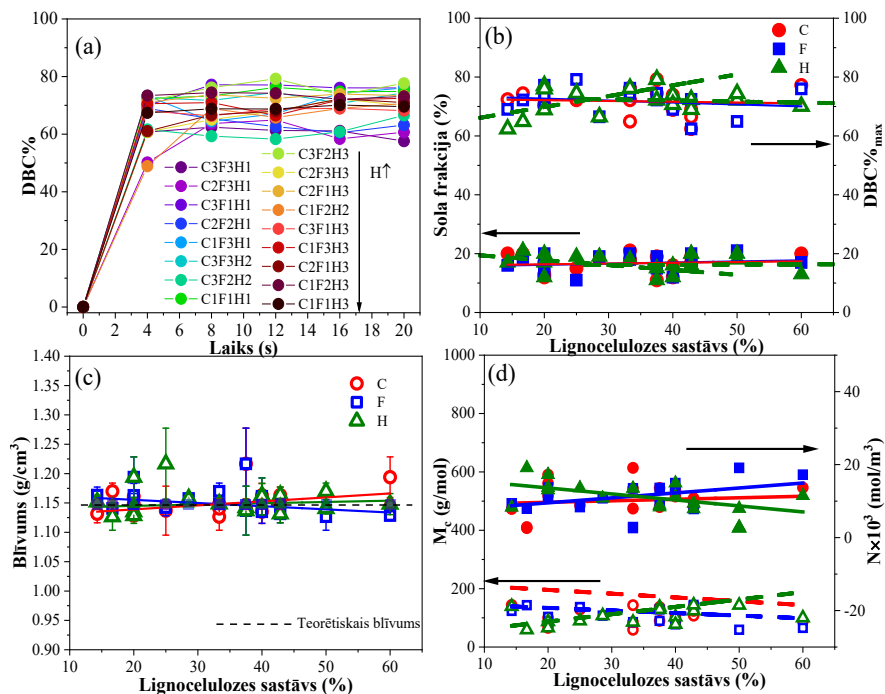
Hibrīda kompozīcijas morfoloģija tika raksturota ar SEM attēlveidošanu 10 000× palielinājumā (3.12. att.). Zaļais rāmis nosaka hemicelulozes (H) satura samazināšanos no augšas uz leju SEM attēlam (3.12. (a)–(b) att.), sarkanais un zilais rāmis – nanokristāliskas celulozes (C) (3.12. (d)–(b)–(e) att.) un nanofibrilētas celulozes (F) (3.12. (f)–(b)–(g) att.) satura attiecīgo samazināšanos. Attēlos redzamās mikroizmēra daļiņas ir lignīna (L) daļiņas, kas acīmredzami izkļiedētas viendabīgi. 3.12. attēlos ar sarkanu rāmi redzams, ka C satura samazināšanās rada raupjāku struktūru. Augstākais C saturs parāda gludāku virsmu ar dažiem acīmredzamiem F un L daļiņu aglomerātiem. F samazināšanās redzama attēlos ar zilo rāmi attēlos, kas, gluži pretēji, parāda viendabīgāku struktūru ar mazāku F aglomerātu skaitu. C3F1H3 virsmas porainība palielinās (3.12. att. (g)), kas ir saistīts ar H satura pieaugumu (42,9%), savukārt F samazinājumam nav nekādas ietekmes. Attēlos ar zaļajiem rāmjiem redzams, ka virsmas porainība samazinās, samazinoties H. Virsmas morfoloģiju un homogenitāti var regulēt, pielāgojot lignocelulozes pildvielu izvēli, un porainību var regulēt, mainot daudzumus C un H.



3.12. att. Virsmas morfoloģijas SEM attēli ar 10 000× palielinājumu hibrīdām kompozīcijām, kur lignocelulozes pildvielu saturs 5 m% samazinās no attēla augšas uz leju H↓ (C2F1H3 (a)→C1F1H1 (b)→C2F3H1 (c)), C↓ (C3F1H1 (d)→C1F1H1 (b)→C1F3H3 (e)), un F↓ (C1F3H2 (f)→C1F1H1 (b)→C3F1H3 (g)).

3.2.2.2. Makromolekulāro ķēžu tīkls

3.13. attēlā redzami: (a) $DBC\%$ dati laika gaitā; (b) $DBC\%_{\max}$ vērtības. $DBC\%$ svārstās no 62 % līdz 80 % attiecīgi C3F3H1 un C3F2H3. Visi sagatavotie hibrīdie sveķi tiek pilnībā šķērssaistīti aptuveni 8 s UV gaismā. L pildvielas 5 m% un 10 m% pildītie sveķi (3.4. tab.) samazināja $DBC\%$ vērtības no 78 % tīrajiem sveķiem attiecīgi līdz 55 % un 24 %.



3.13. att. Dubulto saišu konversijas pakāpe ($DBC\%$) pret laiku (a); sola frakcija un maksimālā $DBC\%$ vērtība ($DBC\%_{\max}$) pret pildvielu (b); eksperimentālais un teorētiskais blīvums (c); šķērssaistīšanās blīvums un molekulmasa starp šķērssaitēm (d) hibrīdiem lignocelulozes kompozītiem.

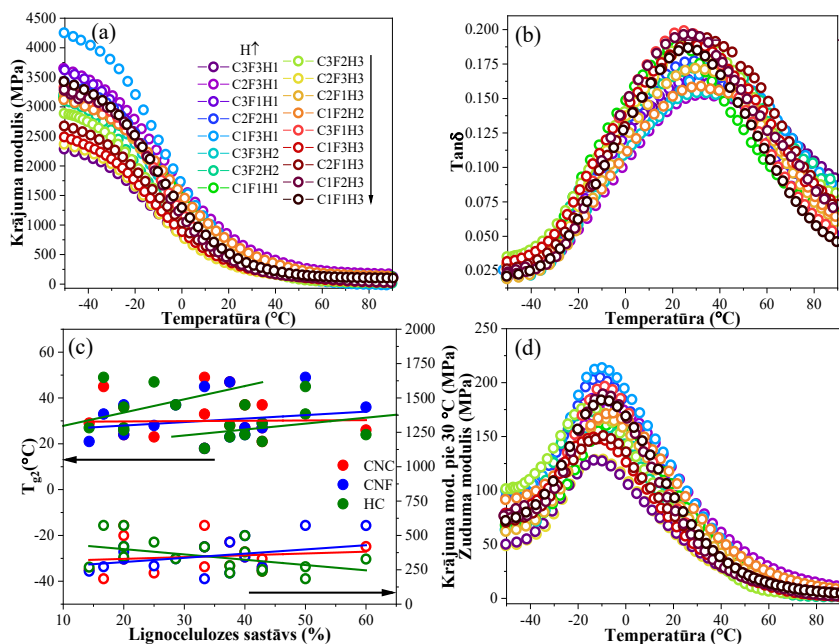
Detalizētāka H saturs ietekme uz $DBC\%_{\max}$ redzama 3.13. (b) attēlā, kas atklāj, ka optimālais H saturs ir 38 % hibrīdās pildvielās, lai sasniegtu augstāko $DBC\%$ vērtību 80 %. Līdz ar to ir skaidrs, ka hibrīda kompozīcijas palīdz pārvarēt L pildvielas negatīvo ietekmi uz fotopolimerizācijas procesu, palielinot kopējās $DBC\%_{\max}$ vērtības no 55 % līdz 80 %. Sola frakcijas dati, kas redzami 3.13. (b) attēlā, apstiprina $DBC\%_{\max}$ novērojumus, atklājot nenozīmīgi pieaugošu sola frakciju, savukārt C un F saturs palielinās un samazinās, līdz H saturs tiek palielināts līdz 38 %, pēc tam H saturs pieaugums sola frakciju neietekmē. Sola frakcijas dati svārstās robežās no 11 % līdz 21 % attiecīgi C3F2H3 un C2F3H1.

3.13. (c) attēlā redzams, ka eksperimentālais blīvums svārstās 1,1–1,3 g/cm³ robežās. Tomēr eksperimentālajiem un teorētiskajiem blīvumiem ir minimālas novirzes. Tiek novērots, ka C un H palielina blīvumu, savukārt F izraisa blīvuma samazināšanos. Tikmēr blīvums samazinās F gadījumā. Kamēr sola frakcija atbilst $DBC\%_{\max}$, šķērssaistīšanās blīvums N un molekulmasa

starp šķērssaitēm M_c (3.13. (d) att.) atbilst eksperimentālā blīvuma datiem. N palielināšana un M_c samazināšanās paraugiem C un H redzama 3.13. (d) attēlā, bet F saturs palielina M_c . Salīdzinot ar VO matricas īpašības (3.4. tab.), N hibrīdajām kompozīcijām ir palielinājies par 12 mol/cm^3 un M_c samazinājies par 102 mol/cm^3 . Augstākais $N = 23,3 \text{ mol/cm}^3$ tika sasniegts C 10 m% sastāvam; savukārt augstākais $N = 9,1 \text{ mol/cm}^3$ tika sasniegts hibrīda sastāvam C2F3H1, kas joprojām ir 4,1 reizes lielāks nekā 5 m% L paraugam.

3.2.2.3. Termomehāniskās īpašības

3.14. (a) attēlā redzams, ka visām hibrīdajām kompozīcijām zemā temperatūrā ir paaugstinātas krājuma moduļa vērtības, salīdzinot ar 5 m% L. Piemēram, C1F3H1 paraugs uzrādīja $E'_{-45^\circ\text{C}} = 4250 \text{ MPa}$, kas ir divas reizes lielāks nekā 5 m% L paraugam ($E'_{-45^\circ\text{C}} = 1989 \text{ MPa}$). Pusei hibrīdu kompozīciju ir augstākas krājuma moduļa vērtības, salīdzinot ar paraugu 5 m% H ($E'_{-45^\circ\text{C}} = 2813 \text{ MPa}$). C1F3H1, C3F1H1 un C2F3H1 kompozīciju krājuma moduļa vērtības ir lielākas par 10 m% no C sastāva ($E'_{-45^\circ\text{C}} = 3377 \text{ MPa}$). C1F3H1 sastāvam ir 60 %, C2F3H1 – 50 % F. Hibrīdās kompozīcijas ar zemāku H saturu un augstāku C/F saturu ievērojami pārspēj vienas pildvielas materiālus.



3.14. att. Krājuma modulis (a); zuduma modulis (b); zuduma koeficients tan δ (c); stiklošanās pārejas temperatūru un krājuma moduļa pie 30 °C tendences atkarībā no lignocelulozes pildvielu satura (d).

3.14. (b) attēlā redzams, ka, palielinot H un samazinot C / F saturu, samazinās tan δ absolūtās vērtības. Šīs tendences saskan ar vienas pildvielas kompozīcijām. Stiklošanās temperatūras iegūšanai var izmantot arī tan δ līkņu maksimumu. Dekonvolūcija tika veikta tan δ līknēs, kas

redzamas 3.14. (b) attēlā, lai novērtētu vienas pildvielas ietekmi, iegūtie T_g apkopoti 3.4. tabulā. Hibrīdā sastāva vērtības atklāja trīs T_g , salīdzinot ar vienas pildvielas sastāviem, kas uzrādīja divus. T_{g2} VO matricai ir 52 °C un 5 m%, L sastāvam – 37 °C. Savukārt hibrīdajām kompozīcijām T_{g2} svārstās 18–49 °C robežās. 3.14. (c) attēlā redzams, ka T_{g2} palielinās, palielinoties H un F saturam, savukārt C saturs palielināšanai nav manāmas ietekmes uz T_{g2} . T_{g3} tiek attiecināts uz H ietekmi, jo 10 m% H T_g ievērojami palielinājās līdz 74 °C.

3.4. tabula

Stiklošanās temperatūras no tanš un hibrīdu kompozīciju zuduma moduļa

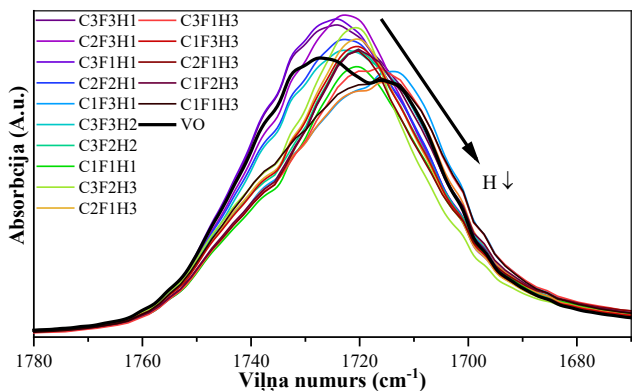
Paraugs	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C	T_{g3} , °C	T_g zuduma, °C
C3F3H1	-7	27	70	-12
C2F3H1	8	49	> 100	-6
C3F1H1	-	26	-	-11
C2F2H1	-8	27	87	-11
C1F3H1	-7	36	> 100	-11
C3F3H2	4	47	100	-10
C3F2H2	-7	37	> 100	-17
C1F1H1	-15	18	76	-4
C3F2H3	-11	28	> 100	-15
C2F3H3	-10	23	71	-13
C2F1H3	0	37	> 100	-8
C1F2H2	-	24	60	-5
C3F1H3	-5	21	66	-8
C1F3H3	-9	29	> 100	-14
C2F1H3	-8	33	> 100	-10
C1F2H3	12	45	> 100	-10
C1F1H3	-9	24	59	-9

Tanš ir labāk piemērota sarežģītām sveķu sistēmām un stieģotiem kompozītmateriāliem ar spēcīgu iedarbību [86, 87]. 3.14. (d) attēlā redzamais T_g zudums, kas attiecināts uz matricu AESO -9 °C [79], ir vistuvākais T_{g1} , kas aprēķināts no tanš dekonvolētajām virsotnēm. Zudumu modulis sniedz informāciju par pildvielas matricas saskarsmes virsmas mijiedarbību [40, 88]. Atsevišķu pildvielu kompozīcijas parādīja, ka pildvielas mijiedarbojas ar VO matricu. Hibrīda kompozīcijas uzrāda vēl lielāku viskozitāti zemās temperatūrās nekā kompozīcijas ar vienu pildvielu.

3.2.2.4. Lignocelulozes pildvielu mijiedarbība

3.15. attēlā redzami divi C=O grupu saplūduši *FTIR* absorbcijas maksimumi, kas attiecināti uz akrilāta un triglicerīdu karbonilgrupas stiepšanās vibrācijām attiecīgi pie 1716 cm^{-1} un 1727 cm^{-1} [89]. Hibrīdā sastāva spektri (3.15. att.) parāda tendenci, pieaugot H saturam

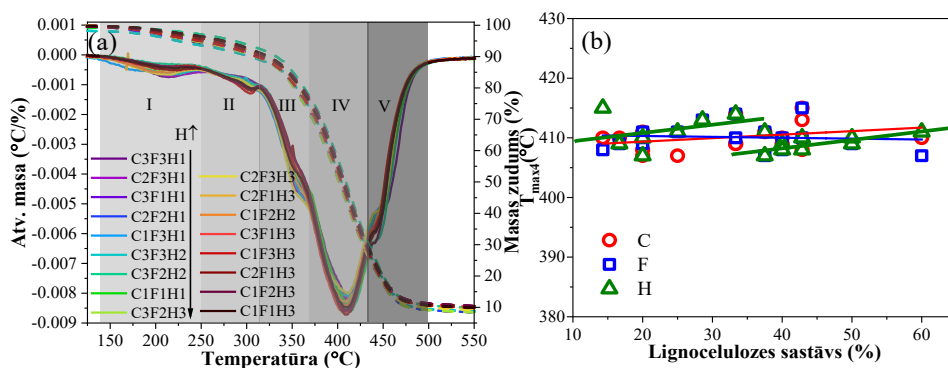
(samazinoties C un F saturam), kur uzrāda attiecīgi triglicerīda karbonilgrupas un akrilāta grupas maksimumu nobīdes. Tādējādi varētu pielāgot mijiedarbību starp pildvielām un matricu, mainot C, F, H un L attiecības hibrīdajā kompozītmateriālā.



3.15. att. FTIR spektri C=O grupām hibrīdajām kompozīcijām un VO matricai.

3.2.2.5. Termiskās stabilitāte

3.16. (a) attēlā redzama piecu pakāpju termiskā destrukcija. T_{max} , kas attiecināts uz AESO galvenās matricas un pievienoto komonomēru HDDA un TMPTA degradāciju IV un V sektorā (attiecīgi 3.16. att. (a) T_{max4} un T_{max5}). T_{max4} samazinājums par 11 °C attiecas uz 5 m% L un H saturu hibrīda kompozīcijās. I, II un III destrukcijas sektori (attiecīgi T_{max1} , T_{max2} un T_{max3}) tiek attiecināti uz C, H un F pildvielām. Termiskajai destrukcijai VI sektorā nav būtisku masas zuduma izmaiņu. 3.16. (b) attēlā redzamas T_{max4} IV sektora tendences atkarībā no lignocelulozes pildvielu satura pieauguma. H satura pieaugumam ir divas termiskās stabilitātes tendences: palielināties, samazināties un atkal palielināties. F uzrāda nelielu samazināšanās tendenci, savukārt C parāda T_{max4} pieaugumu. C pieaugums ir saistīts ar nestabilāku C ātrāku izdegšanu, tāpēc, temperatūrai sasniedzot IV sektoru, termiskā destrukcija atbilst matricai.



3.16. att. TGA līknes hibrīdajām kompozīcijām (a), T_{max4} tendences atkarībā no lignocelulozes pildvielu satura (b).

3.2.2.6. Kopsavilkums

Šis pētījums pēta nanokristāliskas celulozes (C), nanofibrilētas celulozes (F), hemicelulozes (H) un lignīna (L) hibrīdu lignocelulozes pildvielu pozitīvo ietekmi uz augu eļļā bāzētu (VO) UV cietināmu sveķu ekspluatācijas īpašībām. VO bāzētā matricā tika ievadīti 10 m% hibrīdas lignocelulozes pildvielas, kas sastāv no 5 m% L un 5 m% C / F / H. Skenējošās elektronu mikroskopijas mērījumi atklāja, ka, ievietojot vairāk H un C, var panākt zemu porainību un gludu virsmu. Izmeklējumi atklāja optimālo H saturu 38 % augstākai dubulto saišu konversijas pakāpei 80 %. Termomehāniskā testēšana parādīja trīs dažādas stiklošanās temperatūras (T_g) un līdz pat 4,5 reizes lielāku krājuma moduļa pieaugumu, salīdzinot ar 5 m% L vienas pildvielas sastāvu. T_{g1} galvenajai AESO matricai ir $-9\text{ }^\circ\text{C}$, lignocelulozes pildvielām T_{g2} ir aptuveni $20\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$, starpfāzēm T_{g3} ir $70\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$. Tanđ līknēs H un F veicina augstāku stiklošanās pāreju, bet C neietekmē T_{g2} . Hibrīda lignocelulozes pildvielas mazina L pildvielas UV gaismas absorbcijas īpašības un nodrošina labvēlīgu sinerģiju.

Līdz šim lignocelulozes pildvielas UV cietējošos sveķos ir pētītas tikai vienas pildvielas sastāvos. Šis darbs izgaismo hibrīda lignocelulozes stiegrojuma jauno lomu. Piedāvātos hibrīdos lignocelulozes kompozītmateriālus ar UV cietējošiem sveķiem varētu izmantot kā dažādus pārklājumus ar koksnes struktūru imitējošām īpašībām, tomēr turpmākai izmantošanai vēl ir nepieciešami tālāki pētījumi.

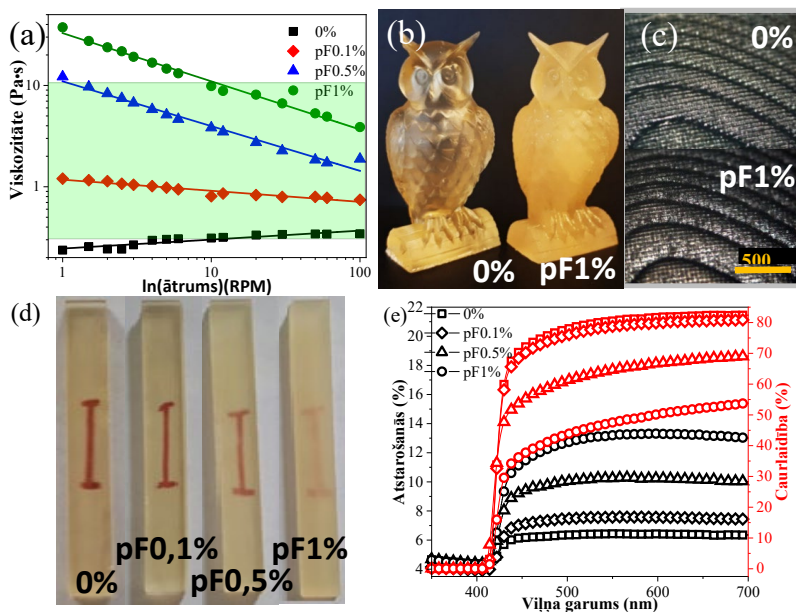
3.3. Nanocelulozes stiegroti AESO sveķi stereolitogrāfijai

3.3.1. Nanofibrilētas celulozes stiegroti AESO sveķi stereolitogrāfijai

* Paraugu saīsinājumi: visi sveķu sastāvi tika nosaukti saskaņā ar filtrpapīra nanofibrilētas celulozes (pF) pildījumu (m%) šādi: 0 %, pF0,1 %, pF0,5 % un pF1 %.

3.3.1.1. Sveķu viskozitāte un drukāšanas parametri

Sveķu viskozitāte istabas temperatūrā tika pārbaudīta ar viskozimetru (griešanās ātrums – no 1 RPM līdz 100 RPM), kā parādīts 3.17. (a) attēlā. Tas atklāj, ka efektīvās viskozitātes absolūtās vērtības stipri palielinās visos mērītajos diapazonos, kas korelē ar lielāku filtrpapīra nanofibrilētas celulozes (pF) pildījumu. 0% un pF1% sveķu viskozitāte pie 1 RPM un 100 RPM nedaudz palielinās attiecīgi no 0,24 Pa×s līdz 1,8 Pa×s un samazinās no 38,0 Pa×s līdz 3,8 Pa×s. Plūsmas uzvedības indekss n ir 1,09, 0,89, 0,56 un 0,52 attiecīgi 0%, pF0,1%, pF0,5% un pF1% sastāviem. Sveķu kompozīcijas ar pF pildījumu uzrāda $n < 1$, kas liecina par pseidoplastiskā šķidrums bīdes retināšanas uzvedību. Turpretim $n > 1$ un bīdes sabiezējums (0% sveķiem).



3.17. att. Sveķu viskozitātes līknes (a); 3D drukātas pūces no 0% un pF1% sveķiem (b); pūču optiskās mikroskopijas attēli ar 5× palielinājumu (c); drukāto stieņu attēli (d); UV-*Vis* atstarošanās un caurlaidības spektri drukātajiem sveķiem (e).

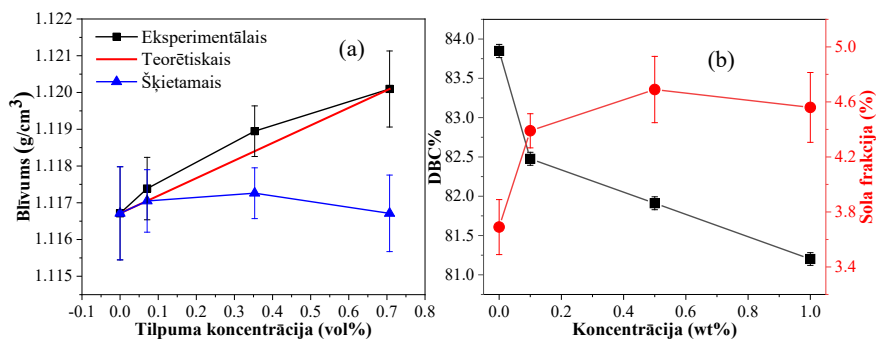
0%–pF1% sveķiem tika iegūta augsta drukas precizitāte pūces modelim, kā redzams 3.17. (b) attēlā. Detalizētāka drukāto objektu pārbaude ar 5× palielinājumu (3.17. (c) att.) optiskajā mikroskopā atklāja izcilu sveķu drukas izšķirtspēju. Kā redzams 3.17. (d) attēlā, drukāto objektu krāsas un caurspīdīgums ir ietekmējies no pF pildījuma. Paraugi tika novietoti

uz papīra lapas (3.17. (d) att.) virs sarkanās līnijas caurspīdīguma novērojumiem, un tie uzrāda labu korelāciju ar UV-*I*is caurlaidības spektroskopijas mērījumiem (3.18. (e) att. – sarkanās līknes).

3.17. (e) attēlā redzami atstarošanas spektri (melnās līnijas) parāda minimālu atstarošanu zem redzamās gaismas, tikko sasniedzot 5%. Absolūtās vērtības pie 500 nm caurlaidības/atstarošanās 0%, pF0,1%, pF0,5% un pF1% paraugiem ir attiecīgi 78% / 6%, 76% / 8%, 61% / 10% un 44% / 13%. Izklidētās redzamās gaismas vērtības ir 16%, 16%, 29% un 43% attiecīgi 0%, pF0,1%, pF0,5% un pF1%.

3.3.1.2. Struktūras analīze

3.18. (a) attēlā redzams drukāto paraugu eksperimentālais blīvums ρ , aprēķinātais teorētiskais blīvums ρ_t un šķietamais polimēra blīvums ρ_{poly}^a , kas aprēķināts, izmantojot 2.4. un 2.5. vienādojumu [80].



3.18. att. Eksperimentālais, šķietamais un teorētiskais polimēru blīvums (a) un dubulto saišu konversijas pakāpe un sola frakcija (b) sagatavotiem, drukātiem sveķiem.

3.18. (a) attēlā redzams, ka kompozītu eksperimentālais blīvums ρ ir kļūdas robežās, salīdzinot ar ρ_t . Nedaudz samazinās DBC% vērtības ar lielāku pF pildījumu sveķos, savukārt sola frakcija palielinās (3.18. (b) att.). Sveķu režģa šķērssaistīšanās blīvums (N) pF0,1%, pF0,5% un pF1% ir ievērojami palielinājies – gandrīz 2,4 reizes, piecas reizes un sešas reizes, savukārt molekulmasa starp šķērssaitēm (M_c) ir samazinājusies (3.6. tab.).

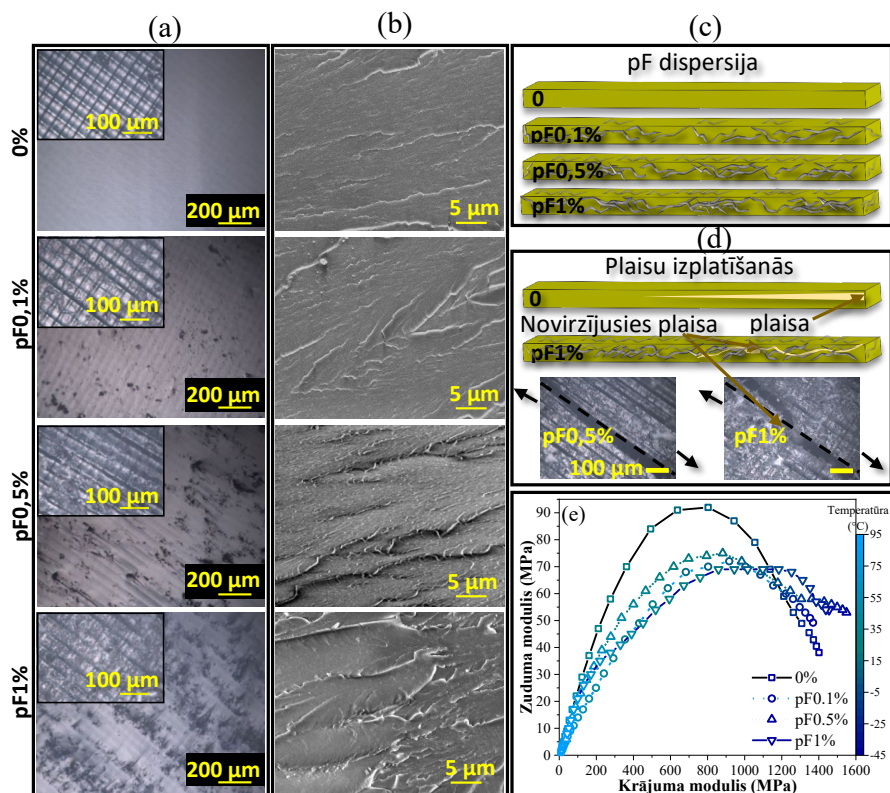
3.6. tabula

Molekulārā masa starp šķērssaitēm un šķērssaistīšanās blīvums

saturs, m%	saturs, vol%	M_c , g/mol	N, 10^3 mol/m ³
0	0,000	1024	1,1
0,1	0,070	472	2,4
0,5	0,035	219	5,2
1	0,071	196	5,8

3.3.1.3. Morfoloģija

3.19. (a) attēlā ar 100 μm mēroga joslu redzams, ka virsmas kvalitāte pasliktinājās, palielinoties pF saturam, savukārt drukas precizitāte tika noturēta, izmantojot nemainīgu 50 μm slāņa biezumu. 0% paraugam tiek novērotas gludas virsmas, savukārt, palielinoties pF saturam, lūzumu virsmas kļūst raupjākas. 10× optiskās mikroskopijas attēlos ir redzamas melnas plaisas. Atbilstoši plaisu sadalījumam šķiedras aglomerācijas, ja pF saturs pārsniedz 0,1 m%, un rezultātā samazinās kopējā homogenitāte. 3.19. (b) attēlā redzami SEM mikroskopijas attēli. Neskatoties uz to, ka visos gadījumos tiek novēroti līdzīgi lūzumu modeļi, tiek novērotas virsmas raupjuma izmaiņas. Lai gan pF0,1% saliktā parauga lūzuma virsma ir līdzīga 0% paraugam, tajā ir asākas lūzuma malas. Tālāka pF satura palielināšana ievieš gludu reģionu un asu lūzumu ceļu kombināciju.

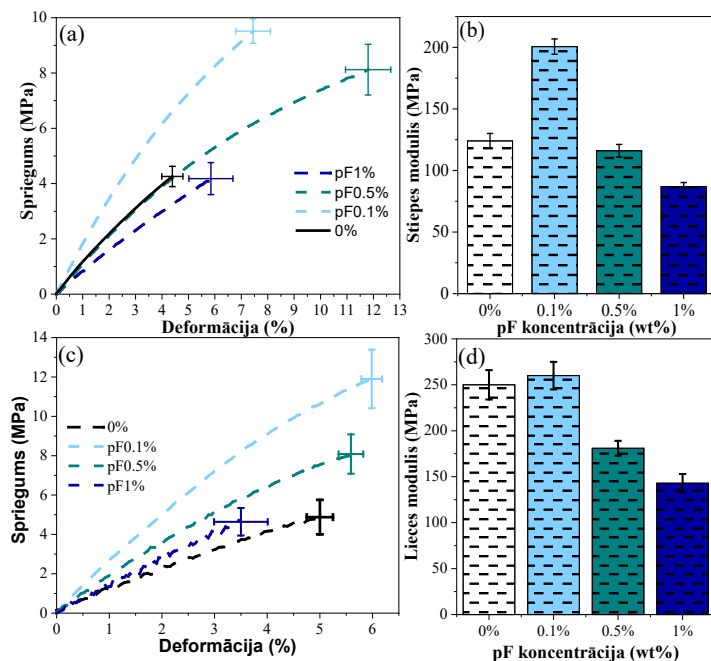


3.19. att. Morfoloģija. Optiskā mikroskopa attēli šķērs griezumam (ielaidumi, 20× palielinājums) un sasaldēta lūzuma virsma (10× palielinājums) (a); sasaldētu lūzuma virsmu SEM mikroattēli (2 500× palielinājums) (b); iespējamā shēma pF sadalījumam (c); ilustrācijas un optiskā mikroskopa attēli plaisu izplatīšanās ceļi pēc stiepes pārbaudes (20× palielinājums, stiepes testa virziens norādīts ar bultām) (d); DMA Kole-Kole diagrammas (e) 3D drukātajiem 0 % un pF stiegotajiem kompozītmateriāliem.

3.19. (c) attēlā redzams modificēts lūzuma mehānisms ar plaisu izplatīšanos tīrā polimēru matricā un stiegtos kompozītmateriālos lieces paraugiem. Plaisu novirzi apstiprina redzamās plaisas taisnstūrveida paraugu sānos pēc lieces pārbaudes, kā parādīts pF1% saliktā parauga optiskās mikroskopijas attēlā (3.19. (d) att.). Tiek novērota plaisu novirze, kā arī – dažos gadījumos – sazarošanās. Šādas plaisas netika novērotas 0% un pF0,1% paraugos. Melnās pārtrauktās līnijas (pārklātas ar drukas slāņiem) parāda, ka šīs plaisas veidojas perpendikulāri slāņiem, nevis paralēli tiem, apstiprinot augstu starpslāņu adhēziju. Attēlā redzams, ka visviendabīgākais paraugs ir tīrajiem sveķiem, kam seko pF0,1%. Turpretim pF0,5% un pF1% paraugos var redzēt neviendabīgumu, kur plaisas ir atdalījušas gludus un raupjus melnus reģionus. Neviendabīgumu, palielinoties pF saturam, var redzēt 3.19 (c) attēlā, kur parādīts nanocelulozes sadalījums polimēra matricā.

DMA Kole-Kole diagramma (3.19. (e) att.) arī apstiprina pieaugošu neviendabīgumu ar palielinātu pF saturu. Kole-Kole diagrammām 0% un pF0,1% paraugiem (3.19. (e) att.) ir aptuvenas arkas formas, savukārt zemākās temperatūrās tās pašas diagrammas pF0,5% un pF1% paraugiem parāda novirzes no aptuvenas arkas forma. Tas apstiprina optiskās mikroskopijas un SEM rezultātus, kas norāda, ka, ja pF saturs pārsniedzot perkolācijas sliekšni $\sim 0,1$ m%, pF mēdz aglomerēties sveķos, tādējādi radot neviendabīgu sistēmu.

3.3.1.4. Mehāniskās īpašības



3.20. att. Stiepes testa rezultāti tīriem un pF stiegtiem sastāviem: (a) spriegums pret deformāciju; (b) stiepes modulis; lieces testu rezultāti: (c) spriegums pret deformāciju; (d) lieces modulis.

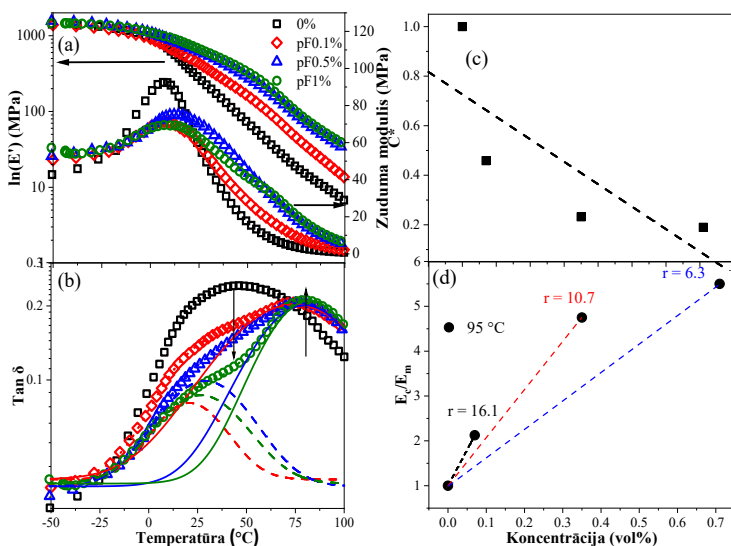
Mehānisko īpašību dati liecina par lielāko stiepes un lieces spriegumu, moduļa un lieces deformācijas pieaugumu pie 0,1 m% pF; augstākas pF koncentrācijas izraisa samazināšanos (3.20. att.). Pievienojot 0,1 m% pF, stiepes un lieces stiprība palielinājās 2,3 reizes un 2,4 reizes (attiecīgi 3.20. (a) un (c) att.). Stiepes un lieces deformācijas arī uzrāda pieaugumu 1,7 reizes un 1,2 reizes, kā arī 1,6 reizes un 5 % pieaugumu stiepes un lieces moduļos (attiecīgi 3.20. (b) un (d) att.).

pF0,5% kompozītmateriāls arī uzrāda ievērojamus stiepes un lieces stiprības un deformācijas uzlabojumus, salīdzinot ar tīro materiālu. Faktiski stiepes testā lielākais deformācijas pieaugums pārrāvuma brīdī (2,7 reizes) tiek sasniegts pie 0,5 m% pF satura (pie 0,1 m% pF lieces pārbaudes gadījumā). Stiepes deformācija pārrāvuma brīdī pF0,5% ir 1,5 reizes lielāka nekā pF0,1% (3.20. (a) att.). Tomēr pF0,5% kompozītmateriāla lieces deformācija pārrāvuma brīdī uzrāda ierobežotāku (1,12 reizes) pieaugumu, salīdzinot ar tīrajiem sveķiem, kas ir nedaudz zemāks nekā pF0,1% kompozītmateriālam. pF satura palielināšana līdz 1 m% izraisa kompozītmateriālu mehānisko īpašību samazināšanos. Stiepes un lieces stiprības ir līdzīgas, savukārt modulis ir samazināts attiecīgi par 30 % un 42 %, salīdzinot ar tīrajiem sveķiem. Tomēr stiepes deformācija pārrāvuma brīdī joprojām uzrāda 1,3 reizes pieaugumu (3.20. (a) att.).

3.3.1.5. Termomehāniskās īpašības

Stiklošanās 0% paraugam sākas un beidzas ap 0 °C un 75 °C. Stiklošanās maksimums 0% paraugam ir relatīvi tuvu istabas temperatūrai 46 °C. Krājuma moduļa vērtības (3.21. (a) att.) parāda samazinājumu 2,6 reizes un 13,5 reizes 0% paraugam pie 30 °C un 50 °C temperatūrām, salīdzinot ar 0 °C. pF pildvielas ievadīšana spēcīgi ietekmē stiklošanās temperatūru (T_g), kas paaugstinās līdz 82 °C (no 28 °C līdz 36 °C augstāka par 0%) (3.21. (b) att.). Visas trīs kompozīcijas – pF0,1%, pF0,5% un pF1% – sasniedza lielisku stiegrojumu superelastiskajā stāvoklī. Optimālais pildvielas tilpuma saturs no krājuma moduļa vērtībām ir no 0,07 vol% līdz 0,71 vol%. Šķērssaistīšanās blīvuma (3.5. tab.) pieaugums tiek novērots pie lielāka pF pildījuma.

C^* faktors atkarībā no tilpuma satura redzams 3.21. (c) attēlā. Zemākās iegūtās vērtības ir aptuveni 0,2, un tās tiek sasniegtas ar tilpuma saturu 0,35 vol% un 0,71 vol% paraugiem (attiecīgi pF0,5% un pF1%), uzrādot aptuveni divas reizes lielāku uzlabojumu, salīdzinot ar 0,07 vol% (paraugs pF0,1%). Teorētiskais perkolācijas sliekšnis (v_{rc}) izmantotajam pF ir 0,07 vol% (aprēķināts, izmantojot 2.9. vienādojumu), kas sakrīt ar pF0,1% paraugu. Stiegrojuma efektivitātes koeficients (r) tika aprēķināts pēc 2.10. vienādojuma. 3.21. (d) attēlā redzama pF0,1% parauga sasniegtā r vērtība 16,1, kas ir 1,5 reizes un 2,5 reizes lielāka nekā attiecīgi pF0,5% un pF1% paraugiem. Maksimālā sprieguma pārnese uz stiegrojumu tiek panākta pF1% paraugā, savukārt spēcīgākā mijiedarbība starp pildvielu un polimēru tiek novērota pF0,1% paraugam (r vērtība).



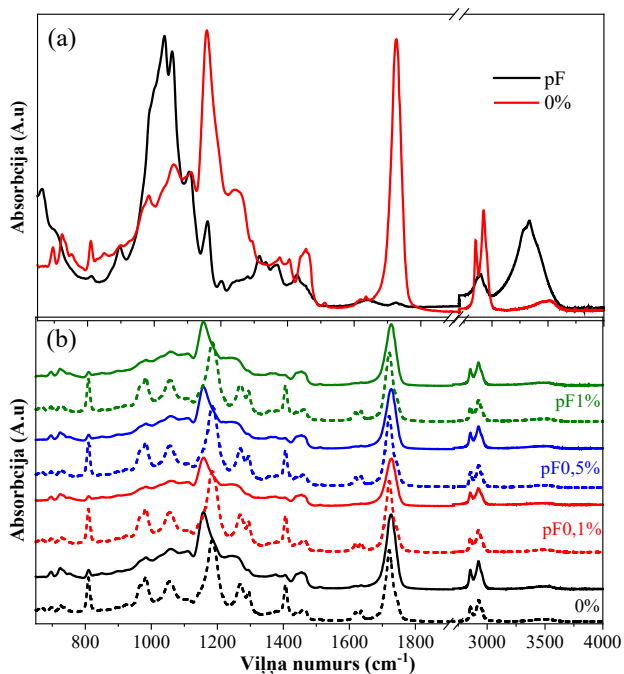
3.21. att. Krājuma un zuduma moduļi (a) un $\tan\delta$ (b) SLA drukātiem sveķiem. C^* faktors (c) un r faktors kā funkcija no tilpuma satura (d) SLA drukātajiem paraugiem.

Zudumu moduļa līknes parāda būtiskas izmaiņas, ievadot pF pildvielu. Zudumu maksimums pāriet uz augstākām temperatūrām, vienlaikus palielinot zudumu moduļa vērtības, kur drukātiem nanokompozītiem reģistrēts superelastiskais stāvoklis. Palielinātās vērtības zudumu moduļa superelastiskajā stāvoklī atspoguļo spēcīgāku saskarsmes virsmas mijiedarbību starp pF un polimēru ķēdēm. Šī nobīde ir redzama T_g pīķa sadalīšanā, kas virzās uz augstāku temperatūru. Tāpēc stiklošanās pārejas pīķiem tika piemērota dekonvolūcija (3.21. (b) att.). Pirmais mazākais pīķis vairāk sakrīt ar 0% parauga T_g , un visiem pildītajiem sastāviem tika novērotas samazinātas $\tan\delta$ pīķa vērtības. Jauns otrais maksimums tiek novērots tikai paraugiem ar pF stiebrojumu. Pirmais maksimums parāda polimēra fāzi kompozītmateriālā, kas darbojas līdzīgi kā 0% paraugā. Savukārt otrajam maksimumam augstākā temperatūrā ir ievērojami augstāka intensitāte, kas liecina par uzlabotas starpfāzes veidošanos ar pF pievienošanu [90]. Šī struktūra (starpfāžu) veidošanās dominē nanokompozītā, un tai ir līdzīgas $\tan\delta$ maksimālās vērtības kā 0% sveķiem. Tas ir izteiktāks, palielinoties pF pildījumam.

pF uzrāda ievērojami zemāku termisko stabilitāti nekā drukātie paraugi ar destrukcijas maksimumu 340 °C temperatūrā. Tomēr pF pildījums līdz 1 m% neizraisa būtisku termiskās stabilitātes samazināšanos.

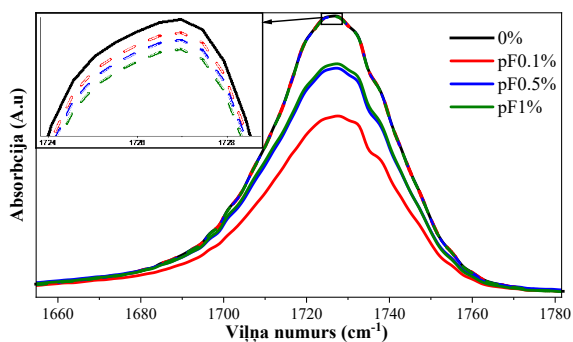
3.3.1.6. pF un polimēra mijiedarbība

Sveķi, pF pildviela un drukātie paraugi tika raksturoti ar FTIR spektroskopiju (3.22. att.). 3.22. (a) attēlā redzams, ka daži absorbcijas maksimumi pārklājas starp matricu un pF pildvielu. Ņemot vērā zemo pildvielas saturu, nav novērojami jauni pīķi (3.22. (b) att.), ko varētu attiecināt uz pF drukātajos paraugos.



3.22. att. FTIR spektri 0% drukātiem paraugiem un pF pildvielai (a), spektri sveķiem un drukātiem 0%, pF0,1%, pF0,5% un pF1% paraugiem (b). Raustītās līnijas – sveķi; nepārtrauktās līnijas – drukātie paraugi.

Vinila grupas (pie 810 cm^{-1} , 981 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} un 1629 cm^{-1}) absorbcijas samazināšanās pie 810 cm^{-1} pēc drukāšanas liecina, ka visas kompozīcijas ir sasniegušas izcilu polimerizāciju. pF polimēra matricā rada savu starpmolekulāro saitī (ūdeņraža saite), kavējot vinilgrupu pārveidi un pazeminot gaismas caurlaidību [91]. To apstiprina DBC% aprēķins, izmantojot attiecību no maksimālās intensitātes (C=C/COO-) [79] un Florija–Rēna (*Flory–Rehner*) vienādojumu (3.18. (b) att. un 3.5. tab.).



3.23. att. FTIR spektri (C=O) pie 1727 cm^{-1} drukātiem paraugiem. Raustītās līnijas – teorētiskie spektri pēc Lamberta–Bēra vienādojuma, nepārtrauktās līnijas – eksperimentālie spektri.

Citās rezultātu analīzes sadaļās ir apspriestas starpmolekulārās saites starp pildvielu un matricu. Šīs mijiedarbības *FTIR* spektros parasti tiek novērotas kā pīķu maksimumu nobīdes vai intensitātes izmaiņas. Teorētiskie spektri (3.23. att.) būtu balstīti uz akrilāta matricu, jo nav pF absorbcijas pie 1727 cm^{-1} . Tomēr C=O pīķa intensitāte ievērojami samazinās, ievadot pF pildvielu. Tādējādi ievērojamais pīķa intensitātes samazinājums var identificēt spēcīgas ūdeņraža saites veidošanos starp pF un matricu. pF0,1% drukātais paraugs parāda spēcīgāko pF mijiedarbību ar matricu.

3.3.1.7. Kopsavilkums

Šis pētījums parāda, ka filtrpapīra nanofibrilēta celuloze (pF) ir piemērota stiegrojoša pildviela UV starojumā cietējošu biobāzētu kompozītu sveķos aditīvai ražošanai (AM). Turklāt tiek plaši apspriests, cik svarīgi ir panākt līdzsvaru starp aglomerāciju un pildvielu režģa veidošanos, izmantojot pildvielu daudzumu, kas ir tuvu perkolācijas sliekšnim. 0% sveķos tika ievadīta pF tilpuma koncentrācija 0,07 vol%, 0,35 vol% un 0,71 vol% (attiecīgi 0,1 m%, 0,5 m% un 1 m%). Tika pētīta sagatavoto kompozītmateriālu drukājamība un strukturālo, termisko un termomehānisko īpašību izmaiņas, reaģējot uz pF un polimēra matricas mijiedarbību. Sagatavoto sveķu viskozitātes mērījumi uzrādīja augstu viskozitāti pF0,5% un pF1% sveķiem. Drukāto objektu fotogrāfijas, kas papildinātas ar optiskās mikroskopijas attēliem, uzrādīja augstu drukas kvalitāti. Vēl jo vairāk, pF saturs vispār neietekmēja drukāšanas precizitāti. UV-*Vis* mērījumi uzrādīja samazinātu caurlaidību (par 34 %) un palielinātu gaismas izkliedi (par 27 %), palielinoties pF saturam. pF0,1% kompozīts uzrādīja visnozīmīgākos uzlabojumus kopējās mehāniskajās īpašībās, tostarp uzlabots stiepes modulis (1,6 reizes), stiprība (2,3 reizes un 2,4 reizes), palielināta stingrība (trīs reizes) un deformācija pārrāvuma brīdī (1,7 reizes un 1,2 reizes) gan stiepei, gan liecei. Termomehāniskā analīze parāda stiklošanās temperatūras paaugstināšanos par $34\text{ }^{\circ}\text{C}$, liecinot, ka pF mijiedarbojas ar polimēra matricu. Tanā pīķa sadalīšana pierādīja, ka ievadītais pF darbojas kā stiegrojums un nodrošina izcilu stiegrojumu superelastiskajā stāvoklī visiem stiegotajiem paraugiem. C^* faktors uzrādīja divas reizes lielāku stiegrojumu pF0,5% un pF1% paraugiem, savukārt r uzrādīja 1,5 reizes un 2,5 reizes pieaugumu pF0,1%, salīdzinot ar pF0,5% un pF1%. Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija, izmantojot Lamberta–Bēra vienādojumu, ļāva noteikt spēcīgāku pildvielas un matricas mijiedarbību pF0,1% paraugam. Spēcīgāka pildvielas-pildvielas mijiedarbība pF0,5% un pF1% paraugiem samazina pildvielas un matricas mijiedarbību.

Kopumā šis pētījums parāda, ka, saglabājot īpaši zemu pF saturu, pF aglomerāciju var samazināt līdz minimumam, rezultātā panākot ievērojamus uzlabojumus biobāzētu UV cietējošu kompozītmateriālu AM sveķu mehāniskajā darbībā. Šis darbs liecina, ka rūpīgi izstrādāti pF kompozītmateriālu sveķi AM tehnoloģijām ar UV gaismu ir daudzsolos ceļš, lai sasniegtu ilgtspējīgas alternatīvas komerciāliem naftas sveķiem. Turpmākajos pētījumos galvenā uzmanība jāpievērš starpfāzes uzlabošanai starp hidrofilo pildvielu un hidrofobo polimēra matricu, lai palielinātu stiegrojuma uzlabojumu.

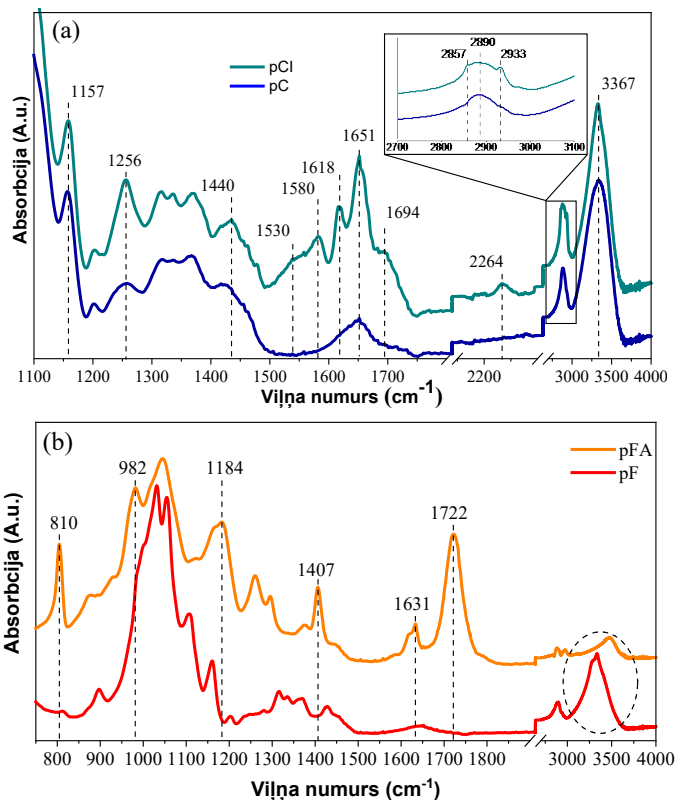
3.4. Funkcionalizētas nanocelulozes stiegoti AESO sveķi stereolitogrāfijai

3.4.1. Nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana starpfāžu virsmas starp stiegrojumu un AESO sveķu uzlabošanai stereolitogrāfijā

* Paraugu saīsinājumi: filtrpapīra nanofibrilētā celuloze – pF; augu eļļas (VO) sastāvs – VO/pF; akrilēts pF – pFA; VO sastāvs – VO/pFA; filtrpapīrs nanokristāliskā celuloze – pC; VO sastāvs – VO/pC; izocianātu funkcionalizēts pC – pCI; VO sastāvs – VO/pCI.

3.4.1.1. Nanocelulozes pildvielu raksturojums

Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopija (*FTIR*) tika izmantota, lai izpētītu nanocelulozes ķīmisko funkcionalizāciju. *FTIR* spektri (3.24. (a) att.) parāda pC un funkcionalizētu pCI. Parādās absorbcijas maksimumi, kas saistīti ar NH un CN lieces vibrācijām pie 1157 cm^{-1} , NH stiepšanās un CN lieces vibrācijām pie 1530 cm^{-1} un ar ūdeņradi saistītām CO grupām uretānā pie 1694 cm^{-1} [92]. Kad tiek pievienots papildus HMDI, uretāna grupas reaģē ar brīvajām izocianātu grupām. Šī reakcija veido šķērssaistītu polimēra slāni uz pC virsmas, par ko liecina intensīva absorbcijas maksimums pie 1651 cm^{-1} , kas piešķirts karbonilgrupai urīnvielas grupā [93]. NCO maksimums apstiprina arī diizocianāta ievadīšanu pie 2264 cm^{-1} , kā arī raksturīgos maksimumus pie 1440 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} un 2933 cm^{-1} , kas attiecīgi piešķirti CH lieces vibrācijām un simetriskajām un antisimetriskajām CH_2 vibrācijām [92, 94, 95]. Pīķis pie 2890 cm^{-1} , kas pārklājas ar virsotnēm pie 2857 cm^{-1} un 2933 cm^{-1} , ir saistīts ar CH stiepšanos celulozes molekulā [95]. Papildu maksimumi pie 1256 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} un 1580 cm^{-1} tiek ievadīti attiecīgi no amīda, amīda I un amīda II vibrācijām. Turklāt pie 3367 cm^{-1} var redzēt raksturīgo NH stiepšanās vibrācijas maksimumu, kas var pārklāties ar celulozes OH stiepšanās vibrāciju, bet parādās kā asāks maksimums [96]. 3.24. (b) attēlā redzami pF un pFA pildvielu *FTIR* spektri. Pirms funkcionalizēšanas plaša absorbcijas josla pie 3340 cm^{-1} atbilst OH grupu stiepšanās vibrācijām pF molekulās. OH grupas celulozē tiek aizstātas ar akrilāta grupām, kas pievienojas caur estera grupu. Līdz ar to tiek samazināta OH saites pīķa intensitāte, un ir parādījušies papildu asi absorbcijas maksimumi pie 810 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} un 1722 cm^{-1} . Pīķi pie 810 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} un 1631 cm^{-1} ir saistīti ar vinila saišu stiepšanās vibrācijām akrila grupās, savukārt maksimumi pie 1184 cm^{-1} un 1722 cm^{-1} pieder pie estera karbonilgrupu stiepšanās vibrācijām [75, 97].

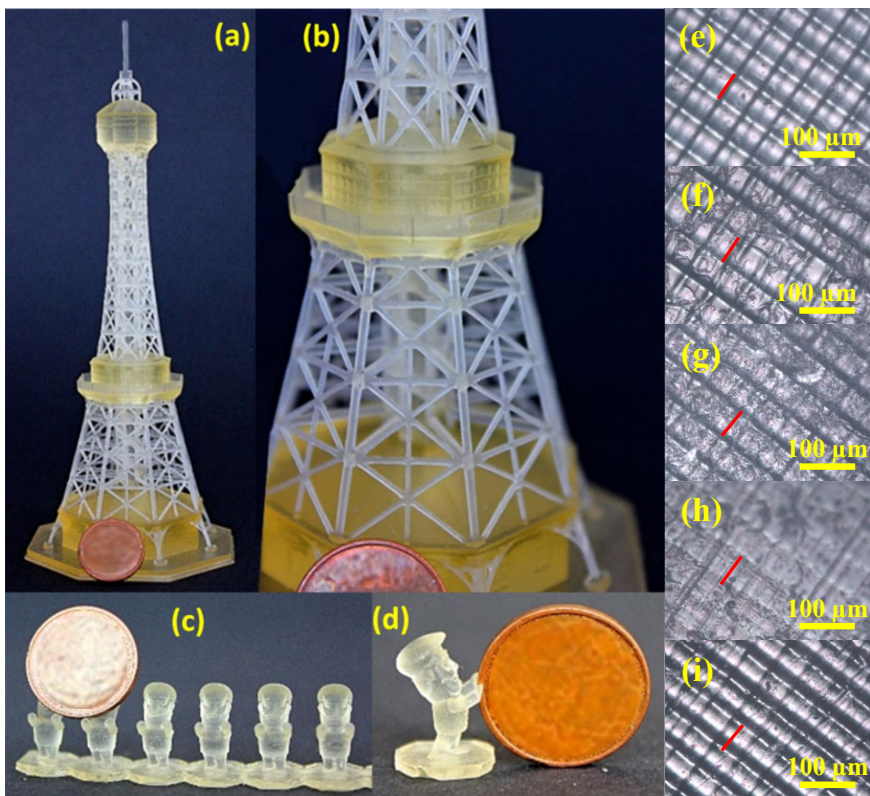


3.24. att. FTIR spektri pC un izocianāta funkcionalizētam pC (pCI) (a) un pF un akrilētam pF (pFA) (b).

Paralēli FTIR pētījumiem tika izmērīti nanocelulozes ūdens saskarsmes leņķi (θ), lai novērtētu funkcionalizēšanas ietekmi uz pildvielu hidrofobitāti. Tīrā nanoceluloze bija hidrofila ar līdzsvaru $\theta = 0^\circ$. Funkcionalizētās nanocelulozes uzrādīja $\theta 69^\circ$ un 63° attiecīgi pCI un pFA.

3.4.1.2. Biobāzētu sveķu vannas fotopolimerizācijas drukājamība

Pagatavoto sveķu validācijai parasti ir nepieciešama spēja sasniegt augstu drukas izšķirtspēju un reproducēt smalkas detaļas. SL1 standarta kalibrēšanas pārbaudes modelis – Petrīna skatu tornis un Prūsa māla armija (3.25. att.) – tika izdrukāts, izmantojot izstrādātos nanocelulozes/VO sveķu sastāvus. 3.25. (e–i) attēlā redzams, ka biobāzēti vannas fotopolimerizācijas sveķi nodrošina ļoti augstu drukas izšķirtspēju drukātajās struktūrās. Izmērītais slāņa augstums bija nemainīgs 50 μm , kā uzstādīts griešanas procesā. Tajā pašā laikā Petrīna torņa kalibrēšanas struktūra (3.25. (a) un (b) att.) demonstrē iespēju drukāt augstas kvalitātes detalizētus objektus ar pārkarēm, bez balstiem un bez trūkstošām daļām. Savukārt tandēmā Prūsa māla armijas modeļi (3.25. (c) un (d) att.) parāda lielisku izšķirtspēju maziem objektiem ar īpaši smalkām detaļām.



3.25. att. 3D drukāti SLI standarta kalibrācijas modeļi Petrīna tornis (a) un (b) un Prūsa māla armija (c) un (d) un optiskās mikroskopijas attēli 3D drukātajiem paraugiem VO (e), VO/pF (f), VO/pFA (g), VO/pC (h), un VO/pCI (i).

Fotogrāfiju izmantošana kopā ar drukāto paraugu optisko mikroskopiju attēliem nodrošina papildu drukājamības novērtējumu. Tika uzņemti polarizētās gaismas optiskā mikroskopa attēli ar $20\times$ palielinājumu, lai novērtētu drukāto mehāniskās pārbaudes paraugu slāņa precizitāti Z ass virzienā, kas ir perpendikulārs drukas plaknei (3.25. (e–i) att.). Visām sagatavotajām kompozīcijām tiek iegūta izcila drukas precizitāte. Vislabākā drukāšanas precizitāte tika novērota VO un VO/pCI sveķiem. Drukāšanas slāņa biezums ($50\ \mu\text{m}$, sarkanās līnijas 3.25. (e–i) att.) paliek nemainīgs, un tāpēc drukas precizitāte tiek uzskatīta par nemainīgu.

3.4.1.3. Makromolekulārā režģa struktūra

3.7. tabulā apkopoti 3D drukāto polimēru fizikālo īpašību pamatdati (blīvums, sola frakcija), kā arī molekulas masa starp šķērssaitēm (M_c) un šķērssaitīšanās blīvumu (N). Visas kompozītu N vērtības uzrāda ievērojamu pieaugumu, salīdzinot ar VO (N_0). Ņemot vērā iepriekšēju apstiprinājumu, izmantojot FTIR, ka visos gadījumos ir līdzīgi DBC% līmeņi, šis rezultāts sniedz skaidrus pierādījumus par būtisku “fizisku šķērsvienojumu” (nanopildvielas stiegrojumu) pat pie īpaši zemas nanopildvielas koncentrācijas $0,07\ \text{vol}\%$ un vēl vairāk

apstiprina nanopildvielas malu attiecības nozīmi, ņemot vērā to, ka augstāka malu attiecība pF konsekventi rāda lielākus palielinājumus, salīdzinot ar zemāku proporciju pC neatkarīgi no virsmas ķīmiskās sastāva. Turklāt ir pierādīts, ka virsmas modificētās nanopildvielas nodrošina konsekventi lielāku šķērssaistīšanās blīvumu nekā to nemodificētie references.

3.7. tabula

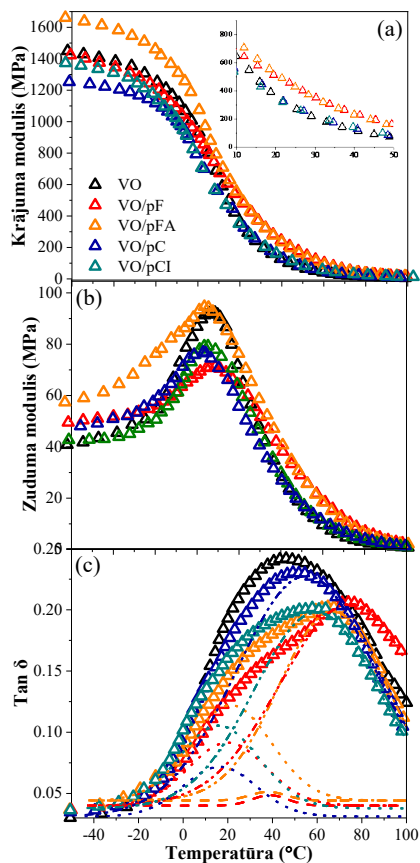
3D drukāto paraugu parametri

Paraugs	Blīvums, g/cm ³	Sola frakcija, %	DBC%	M _c , g/mol	N, mmol/cm ³	ΔN/N ₀ , %
VO	1,116 ± 0,0012	3,69 ± 0,20	84	1021	1,1	–
VO/pF	1,117 ± 0,0008	4,39 ± 0,12	82	464	2,4	+118
VO/pFA	1,118 ± 0,0017	5,12 ± 0,27	81	426	2,7	+145
VO/pC	1,119 ± 0,0013	4,10 ± 0,41	76	731	1,5	+36
VO/pCI	1,118 ± 0,0016	3,99 ± 0,40	79	568	2,0	+81

Atbilstoši darbā pēfītājām ļoti zemajām nanopildvielu koncentrācijām iegūtās termogrammas liecina, ka celulozes pievienošana būtiski neietekmē 3D drukāto paraugu destrukcijas mehānismu.

3.26. (a) attēlā ir salīdzināts VO krājuma modulis ar kompozītmateriāliem, kas pildīti ar dažādiem nanocelulozes veidiem. 20 °C temperatūrā kompozītmateriālu stingrība uzlabojas par 1,34 līdz 1,80 reizēm, salīdzinot ar VO. Tas labi korelē ar stiepes testa elastības moduli (3.27. att.). Stiklveida stāvoklī matricas īpašības spēcīgāk nosaka sasniegto krājuma moduli, savukārt pāreja uz viskoelastīgo stāvokli rada būtisku vērtību pieaugumu, salīdzinot VO matricu, jo stiegrojums sāk uzņemt slodzi [50].

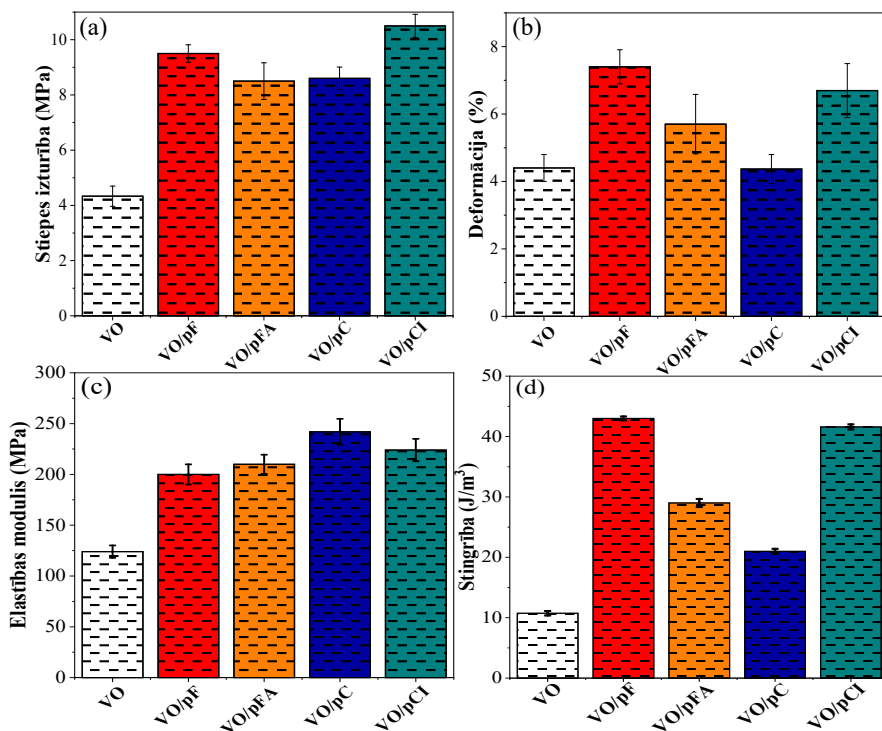
3.26. (b) attēlā redzamas zudumu moduļa vērtību izmaiņas pēc nanocelulozes pildvielu pievienošanas. Visiem kompozītmateriāliem, izņemot VO/pFA, zudumu moduļa maksimums kļūva šaurāks un zemāks, salīdzinot ar VO. Virs stiklošanās pārejas zuduma moduļa vērtības ir augstākas visiem kompozītmateriāliem, salīdzinot ar VO.



3.26. att. Krājuma (a), zuduma modulis (b), un tanδ (c) līknes 3D drukātiem paraugiem.

Atbilstoši novērotajam šķērssaistīšanās blīvuma pieaugumam (3.6. tab.) visiem kompozītmateriāliem, salīdzinot ar VO, tika novērots skaidrs tanδ samazinājums ap stiklošanās pāreju. Tanδ maksimumu parasti attiecina uz stiklošanās temperatūru (T_{g3}) [98]. Sarežģītais fotocietējošais sveķu sastāvs nodrošina salīdzinoši plašu VO tanδ maksimumu, kas sašaurinās kompozītmateriāliem un parāda plecu dažām kompozīcijām. Lai labāk izprastu kompozīta struktūras maiņu, tanδ līknēm tika piemērota dekonvolūcija (3.26. (c) att.), un iegūtās vērtības ir parādītas kā T_{g1} un T_{g2} . Salīdzinot ar VO, visiem kompozītmateriāliem bija redzama skaidra stiklošanās pārejas maiņa uz augstāku temperatūru.

Nanocelulozes pildvielu iekļaušana krasi uzlaboja visu paraugu mehāniskās īpašības (3.27. att.). Visu kompozītu elastības moduļa vērtības palielinājās gandrīz divas reizes. VO/pC un VO/pCI kompozītmateriālu stingrība bija visaugstākā, palielinoties pat par 95 %, salīdzinot ar VO. VO/pC un VO/pCI moduļa rezultāti ir salīdzināmi kļūdas robežās. VO/pF un VO/pFA uzrāda moduļa vērtības, kas ir attiecīgi ~ 60 % un ~ 70 % augstākas, salīdzinot ar VO.

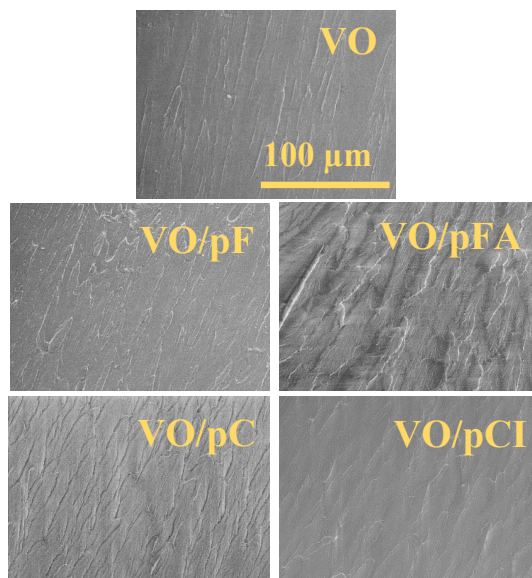


3.27. att. Stiepes izturības (a), trūkšanas pagarinājuma (b), moduļa (c) un stingrības (d) grafiki 3D drukātajiem paraugiem.

3.27. (a) un (b) attēlā redzams, ka nanocelulozes pievienošana būtiski ietekmēja kompozītmateriālu stiepes izturību un trūkšanas pagarinājumu. Salīdzinot ar VO, pF pievienošana izraisīja trūkšanas pagarinājuma ~ 70 % pieaugumu. pF funkcionalizēšana, iegūstot pFA, samazināja trūkšanās pagarinājumu, bet ne statistiski nozīmīgas stiprības izmaiņas. Salīdzinot ar VO, VO/pCI uzrādīja attiecīgi 144 % un 52 % stiepes izturības un trūkšanas pagarinājuma pieaugumu. Izvēlētā funkcionalizēšanas metode uzlabo slapināšanu un adhēziju starp VO un pCI. Uzlabota savietojamība nodrošina arī vienmērīgāku daļiņu sadalījumu un mazāku tendenci veidot aglomerātus. 3.27. (d) attēlā redzama visu paraugu stingrība. VO/pF un VO/pCI sasniedza iespaidīgu stingrības pieaugumu par ~ 30 J/m³ (+ 300 %), kas atbilst augstai izturībai pret deformāciju bez materiāla bojājumiem. Stingrība ir vēlama polimēra materiāla īpašība, un ir skaidrs, ka nanocelulozes ievadīšana izraisīja kompozītmateriālu stingrības pieaugumu vismaz divas reizes, salīdzinot ar VO.

3.28. attēlā redzami drukāto paraugu, kas saplīsuši pēc šķidrā slāpekļa iedarbības, lūzumu virsmu SEM attēli. Attēlos redzams, ka drukāto VO sveķu lūzuma virsma ir gluda. Tomēr stiegrotiem sveķiem ir ievērojami atšķirīgs lūzuma modelis, izņemot VO/pCI. Lūzuma virsmas raupjums dramatiski palielinās pēc nanocelulozes pildvielu iekļaušanas VO matricā. Atšķirība starp VO un VO/pCI ir mazāk izteikta, bet modelis atšķiras no gludajiem VO lūzumiem. VO/pF

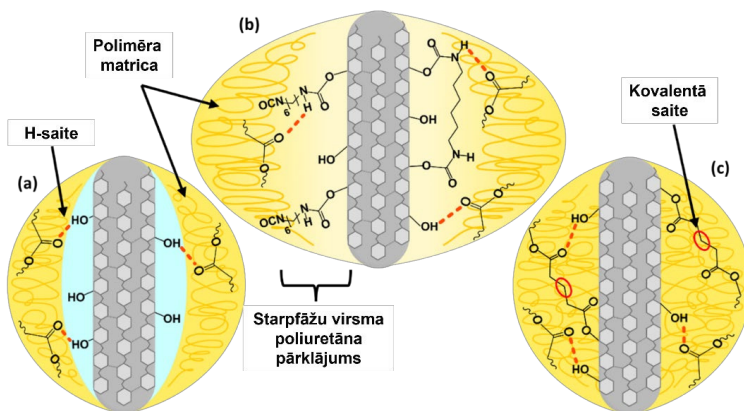
un VO/pC kompozītmateriālu raupjums ir ļoti līdzīgs, savukārt VO/pFA uzrāda intensīvāku lūzuma virsmas raupjumu.



3.28. att. SEM mikroattēli 3D drukāto paraugu lūzuma virsmām.

3.4.1.4. Stiegrojuma efektivitātes analīze

Izstrādātā starpfāžu struktūra redzama 3.1. shēmā. Shēma parāda gan kovalento saiti, gan fizisko mijiedarbību, kas veidojas celulozes-polimēra saskarsmes virsmā. Kopumā ir vismaz trīs pievilksnās spēki, kas varētu veicināt pildvielas un matricas mijiedarbību: ūdeņraža saite (OH ||| O=C visiem izmantotajām pildvielām, NH ||| O=C pCI), kovalentās saites (pFA) un Van der Vālsa spēki (pCI) (3.1. shēma). 3.1. shēmā (b) un (c) parāda, ka pat pēc funkcionalizēšanas attiecīgi VO/pCI un VO/pFA nepilnīgas virsmas modifikācijas iespējamības dēļ saglabājas ūdeņraža saites potenciāls ar atlikušajām celulozes OH grupām. Šī iemesla dēļ un neatkarīgi no modifikācijām paredzams, ka visām darbā pētītajām pildvielām būs spēja veidot OH ||| O=C ūdeņraža saites ar polimēra matricu. Turklāt pCI gadījumā ir iespējama arī ūdeņraža saite starp NH daļām, kas ieviestas, pateicoties HMDI funkcionalizēcijai, un karbonilgrupām polimēra matricā.



3.1. shēma. Piedāvātais pildvielas un matricas mijiedarbības shematisks attēlojums VO/pC un VO/pF (a), VO/pCI (b) un VO/pFA (c).

Lai tālāk novērtētu sasniegto stieģrojumumu ar dažādu nanocelulozi, pildvielas-matricas sprieguma pārnese parametrs C^* , adhēzijas koeficients A un stieģrojuma efektivitātes parametrs r , kas apkopoti 3.8. tabulā, tika aprēķināti saskaņā ar 2.8., 2.9. un 2.10. vienādojumu. Nanocelulozes pildvielu ievadīšana rada sprieguma pārnese no polimēra matricas uz nanocelulozi ar C^* vērtībām no 0,37 līdz 0,50. Šie ievērojamie C^* samazinājumi nozīmē lielisku sprieguma pārnese no polimēra matricas uz nanocelulozes pildvielām. Jāatzīmē, ka VO/pFA un VO/pCI kompozītmateriāliem ir par 25 % un 28 % zemākas C^* parametru vērtības nekā kompozītmateriāliem, kuru pamatā ir analogas tīras (nemodificētas) pildvielas, kas nozīmē labāku pildvielas efektivitāti kompozītmateriālu stieģrojumam.

Pildījuma funkcionalizēšana abos gadījumos palielina saskarsmes virsmas adhēziju ar VO matricu. Tas atbilst pFA spējai veidot kovalentās saites ar VO matricu (3.1. shēma), jo VO/pFA kompozītmateriālu A vērtība ir zemāka, salīdzinot ar pF. Jāatzīmē, ka pCI pievienošana VO matricai izraisīja arī A parametra acīmredzamu samazināšanos, atkal liecinot par ievērojamu adhēzijas uzlabošanu. Kā redzams 3.1. shēmā, šis efekts tiek panākts, izmantojot funkcionalizāciju, kā rezultātā palielinās pCI daļiņu slapināšana un veidojas saskarsmes virsma ar VO matricu.

3.8. tabula

r , C^* un A parametri 3D drukātiem paraugiem

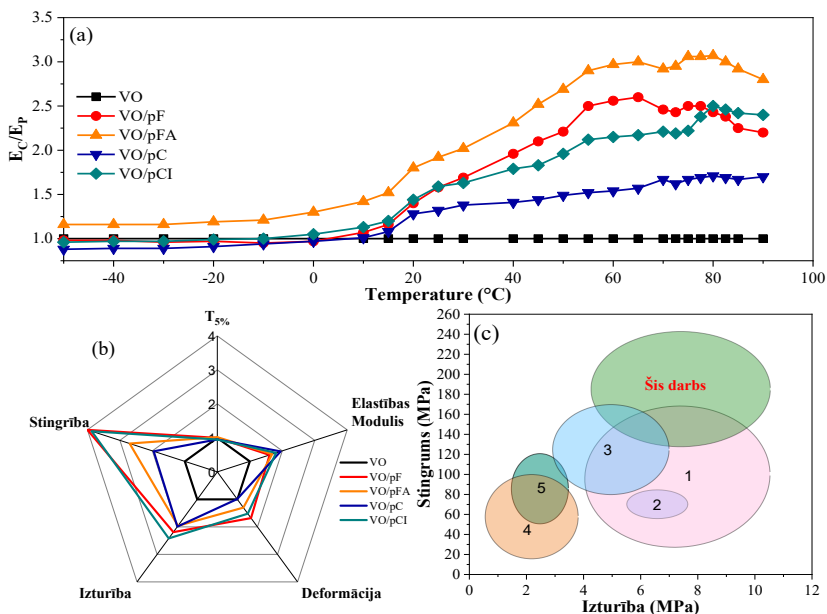
Paraugs	r	C^*	A
VO/pF	16,1	0,46	-0,313
VO/pFA	28,6	0,37	-0,339
VO/pC	10,7	0,50	-0,199
VO/pCI	21,4	0,39	-0,287

r parametra palielināšanās liecina par uzlabotu pildvielas-matricas stieģrojuma efektivitāti. Spriežot pēc r vērtībām, novērojams, ka pF ir efektīvāks par pC, stieģrojot VO matricu, ar tādu pašu tendenci, kas novērota, salīdzinot VO/pFA un VO/pCI. Virsmas funkcionalizēšana aptuveni divkārtšo stieģrojuma efektivitāti, lai gan efekts ir nedaudz izteiktāks VO/pCI gadījumā. Zemākas C^* un daudz augstākas r vērtības pC gadījumā, salīdzinot ar pF, parāda, ka pie tik zemām koncentrācijām pF ir piemērotāka pildviela VO matricai. Augstākas malu attiecības atvieglo pildvielu režģa izveidi, savukārt VO/pFA kompozītmateriālā kovalentā saite starp pildvielu un polimēra matricu vēl vairāk veicina pildvielas spēju stieģrot VO matricu.

3.4.1.5. Eksploatācijas īpašību salīdzinājums

Krājuma moduļa attiecības diagramma (3.29. (a) att.) parāda temperatūras pieaugumu, kas ir līdzīga temperatūrai, kas noteikta pēc tanδ maksimumu dekonvolācijas. Redzams, ka līdz aptuveni 20 °C nevienam no iegūtajiem kompozītmateriāliem nav būtisku stieģrojuma efektu. Izņēmums ir VO/pFA pildvielas-matricas kovalentās saites dēļ. Būtiskas ietekmes neesamība saistīta ar paraugu T_g . Zem T_g visa segmentālā mobilitāte ir stingri ierobežota, un pildvielas uzņem tikai minimālas slodzes no polimēra matricas, kā redzams 3.29. (a) attēlā. Visiem kompozītmateriāliem uzrāda stieģrojumu pie T_{g1} temperatūras no 20 °C līdz 26 °C, un efekts palielinās, līdz tiek sasniegts T_{g3} . Polimēru ķēžu segmentālā mobilitāte turpina pieaugt, kad tiek pārsniegts T_{g3} , tāpēc stieģrojuma efekti samazinās, turpinot paaugstināt temperatūru.

VO/pFA uzrāda augstāko krājuma moduļa attiecību visos temperatūras diapazonos, kas atbilst rezultātiem, kas iegūti attiecībā uz C^* un r parametriem. Tomēr pastāv zināma konkurence starp VO/pCI un VO/pF kompozītmateriāliem, kad runa ir par nākamo labāko sistēmu. VO/pCI uzrāda augstāku relatīvo moduli temperatūrā no -10 °C līdz 25 °C, ko tas saglabā, kad sākas stiklošanās, pateicoties spēcīgai adhēzijai starp pCI un VO matricu, pildvielas virsmas funkcionalizēšanas rezultātā. Tomēr, temperatūrai turpinot paaugstināties, pF nodrošina lielāku relatīvo moduli, iespējams, pateicoties lielākai malu attiecībai un lielākam šķērssaistīšanās blīvumam.



3.29. att. Attiecība starp kopozītu (E_c) un VO (E_p) krājuma moduļa vērtībām (a); relatīvās eksploataācijas īpašību izmaiņas 3D drukātiem paraugiem. Vērtība 1 apzīmē VO (pie 20 °C) (b); AESO/celulozes kompozītu stiepes īpašību salīdzinājumi no šī darba un literatūras (c).

- (1) AESO/metilakrilāta funkcionalizēta celuloze 5–30 m% (3D drukāta) [99],
- (2) AESO/akrilāta vai HDTMA funkcionalizēta C 1–2 m% (plēves) [33], (3) AESO/mikrokristāliskā vai nanokristāliskā celuloze 0,15–2,4 m% (3D drukāts) [54],
- (4) AESO/makadāmijas apvalka mikrokristāliska celuloze 1–10 m% (3D drukāts) [100],
- (5) AESO/celuloze (1 mm daļiņas) 5–10 m% (cietināti kompozītmateriāli) [101].

Radiālajā diagrammā (3.29. (b) att.) redzams 3D drukāto paraugu mehānisko īpašību novērojumu kopsavilkums – trūkšanas pagarinājums, stiepes izturība, stiepes modulis, stiepes stingrība un temperatūra pie 5% masas zuduma. Sagatavoto kompozītmateriālu vēlamu parametru relatīvās izmaiņas ir norādītas pret VO. VO/pF un VO/pCI stiepes īpašības bija visaugstākās visiem drukātajiem kompozītmateriāliem. pF un pCI ievietošana VO matricā izraisīja gandrīz četras reizes lielāku stingrību, vienlaikus būtiski uzlabojot citus parametrus. VO/pC uzrādīja visu 3D drukāto paraugu augstāko stiepes moduļa pieaugumu divas reizes. Visu kompozītmateriālu termiskā stabilitāte saglabājās līdzīga VO stabilitātei. Visu kompozītmateriālu eksploataācijas īpašības tika uzlabotas, salīdzinot ar VO, kas demonstrē nanocelulozes un tās dažādo funkcionalizēšanas metožu efektivitāti 3D drukāto biobāzēto polimēru sveķu stiegrošanā. Turklāt variācijas, kas novērotas kā pildvielas veids un virsmas funkcionalizēšanas metode, nodrošina iespēju pielāgot kompozītmateriālu eksploataācijas īpašības konkrētiem lietojumiem.

Lai labāk izprastu celulozes pildvielu ietekmi uz sagatavoto AESO bāzes kompozītmateriālu mehāniskajām īpašībām, stiepes testa rezultāti tika salīdzināti ar literatūrā atrodamajiem un apkopoti 3.29. (c) attēlā. Liu u. c. demonstrēja šļircēs 3D drukātu AESO kompozītmateriālu,

kas pildīts ar metilakrilāta funkcionalizētu celulozi, diapazonā no 5 m% līdz 30 m% [99]. Augsti pildītie kompozītmateriāli uzrādīja palielinātu stiepes izturību līdz 11,5 MPa un moduļa vērtības līdz 167 MPa, salīdzinot ar attiecīgi 4,3 MPa un 27,4 MPa tīram AESO. *Palucci Rosa* u. c. izmantoja divus dažādus celulozes izmērus – mikrokristālisko celulozi un C, lai sagatavotu uz AESO bāzētus kompozītmateriālus vannas fotopolimerizācijas 3D drukāšanai [54]. Pie zema pildījuma mikrokristāliskā celuloze un C deva līdzīgas stiepes izturības vērtības (~ 3 MPa), tālāk palielinoties attiecīgi līdz 4,5 MPa un 7 MPa augstākās koncentrācijās. *Noe* u. c. sagatavoja biobāzētus sveķu, kas piemēroti vannas fotopolimerizācijas 3D drukāšanai, izmantojot makadāmijas čaumalas lignocelulozes atkritumus (1–10 m%) [100]. Lielākas pildvielas koncentrācijas palielināja izturību no aptuveni 0,5 MPa līdz 2,5 MPa un moduli no 3,8 MPa līdz 100 MPa. *Seabra* u. c. sagatavoja termoreaktīvus biodegradējamus kompozītmateriālus, kombinējot uz AESO bāzes veidotus sveķus ar sizala virves fragmentiem [101]. Stiepes izturības rezultāti svārstījās no aptuveni 3,25 MPa nepildītiem paraugiem līdz 1,75 MPa paraugiem, kas satur 10 m% pildvielu, kā arī lielāku cietinātāja saturu. Kopumā šķiet, ka tīru sveķu sastāvs apvienojumā ar īpaši zemu nanopildvielu daudzumu, kā parādīts šajā darbā, nodrošina labākas mehāniskās īpašības nekā visi iepriekšējie mēģinājumi, kas atrasti šī darba rakstīšanas laikā.

3.4.1.6. Kopsavilkums

Šis darbs veiksmīgi demonstrē aditīvo ražošanu (*AM*), izmantojot biobāzētu augu eļļas (*VO*) sveķu fotopolimerizāciju, kas satur īpaši zemu tīras un funkcionalizētas nanocelulozes koncentrāciju ar augstu drukas izšķirtspēju un labvēlīgu pildvielas un matricas mijiedarbību. Šis ziņojums ir pirmais, kas parāda ar akrilātu funkcionalizētas pF izmantošanu kā efektīvu stiegrojumu 3D drukas sveķos. Nanopildvielu pievienošana neietekmēja drukas kvalitāti. Nanocelulozes ievadīšana *VO* sveķos nodrošināja 3D drukāto paraugu izturības palielināšanos līdz 2,5 reizēm un stiprību četras reizes ar vēl izteiktāku efektu funkcionalizētām pildvielām. Pildvielu funkcionalizēšana uzlaboja pildvielas un matricas adhēziju *VO/pCI* gadījumā un *VO/pFA* ķīmisko saistīšanos, kas ir priekšnoteikums kompozītmateriālu īpašību uzlabošanai. Šie rezultāti tika atspoguļoti arī šķērssaistīšanās blīvuma aprēķinos. Stiegrojuma efektivitāte *VO/pFA* uzrādīja 1,24 reizes zemākus C^* un 1,77 reizes augstākus r parametrus nekā *VO/pF*. *VO/pCI* sasniedza 1,28 reizes zemāku C^* un divas reizes lielāku r nekā *VO/pC*.

Kopumā šis darbs parāda, ka ļoti zemas nanocelulozes koncentrācijas (0,07 vol%) pievienošana *VO* sveķiem ir daudzsološs līdzeklis ilgtspējīgu vannas fotopolimerizācijas sveķu stiegrošanai. Vēl jo vairāk, ievērojamāku uzlabojumu var panākt, izmantojot pF, nevis pC īpaši zemā koncentrācijā. Tajā pašā laikā pildvielu funkcionalizēšana var palīdzēt pārvarēt pildvielas un matricas saderības problēmas saskarsmes virsmā. Tā rezultātā labi izstrādāti *VO* bāzes kompozītmateriāli varētu būt ilgtspējīgas alternatīvas parastajiem naftas sveķiem. Turklāt kombinācija ar nanocelulozes pildvielām sola jaunus stiegru materiālu veidus, veicinot vēl plašāku *AM* tehnoloģiju ar UV gaismu izmantošanu.

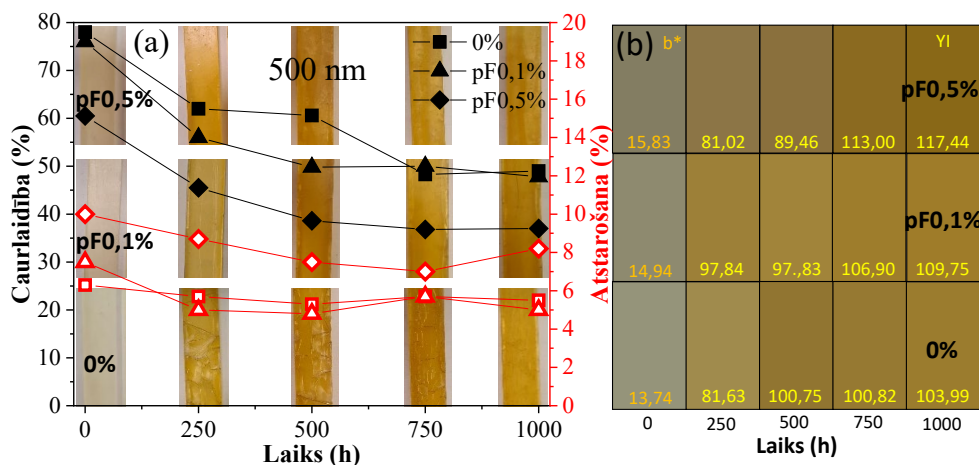
3.5. Stereolitogrāfijas nanocelulozes stiegotu augu eļļā bāzētu sveķu paātrināta laika apstākļu novecināšanas ietekmes analīze

3.5.1. Nanofibrilētas celulozes ietekme uz augu eļļā bāzētu kompozītmateriālu izturību *QUV* paātrinātās laika apstākļu novecināšanas laikā

* Paraugu saīsinājumi: visi sveķu sastāvi tika nosaukti saskaņā ar filtrpapīra nanofibrilētas celulozes (pF) daudzumu šādi: 0%, pF0,1% un pF0,5%.

3.5.1.1. Morfoloģija

Vizuālā pārbaude (3.30. (a) att.) skaidri parāda visu paraugu dzeltēšanu jau pēc 250 h UV laika apstākļu kamerā visiem sastāviem, savukārt precīzas kvantitatīvās kolorimetriskās vērtības redzamas 3.30. (b) attēlā. Filtrpapīra nanofibrilētas celulozes (pF) pievienošana (abas koncentrācijas 0,1 m% un 0,5 m%) ir novērsušas virsmas plaisāšanu, kas novērota 0% sastāvam. UV-*Vis* spektroskopijas mērījumu (3.30. (a) att.) dati liecina, ka 0% sastāvam ir vislielākais caurspīdīgums (78,0 %) pie 500 nm, kam seko pF0,1% un pF0,5% sastāvi (attiecīgi 76,0 % un 60,5 %). Visām kompozīcijām pēc 1000 h UV kameras laika apstākļu iedarbības caurspīdīgums samazinās līdz 49,0 %, 47,8 % un 37,0 % attiecīgi 0%, pF0,1% un pF0,5% kompozīcijām. 0% un pF0,1% sastāvs darbojas līdzīgi (caurspīdīgums samazinās attiecīgi par 29,0 % un 28,2 %), savukārt pF0,5% parauga caurspīdīguma samazinājums ir mazāk izteikts (23,5 %). Izkliede liecina, ka pF0,5% sastāvam ir augstākās vērtības 29,5 % un 54,8 % attiecīgi 0 h un 1000 h.

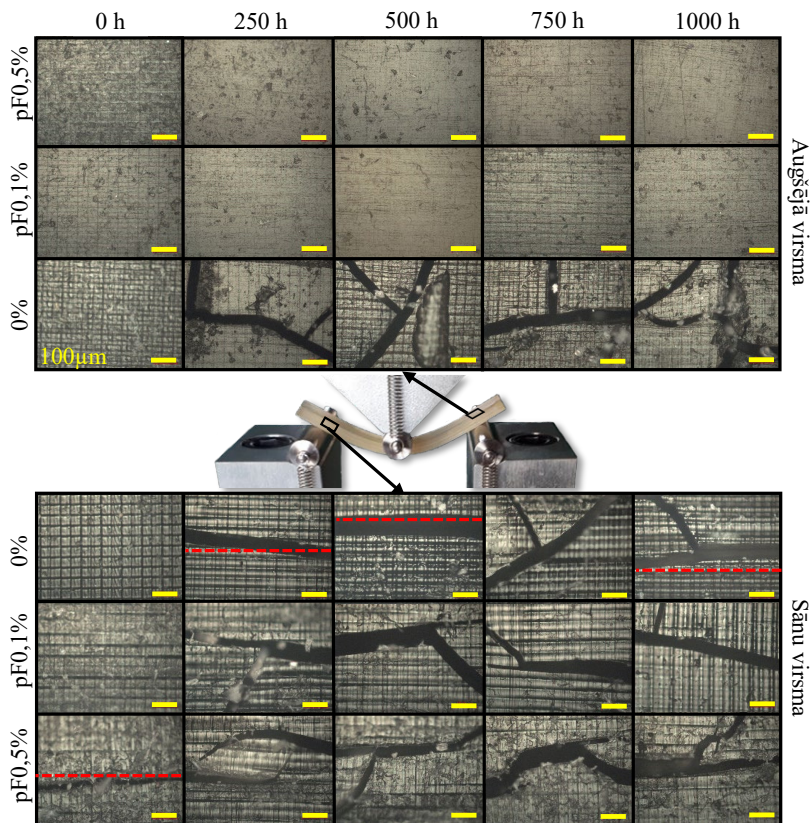


3.30. att. Paraugu virsmu attēli UV novecināšanas ietekmē, pārklāts ar UV-*Vis* 500 nm datiem, kas izseko caurlaidības un atstarošanas izmaiņas laikā (a), un kolorimetrijas dati (b).

Kolorimetrijas attēlus un dzeltenuma indeksu (YI) ar b^* (dzeltenā krāsā) var redzēt 3.30. (b) attēlā. pF ievadišana padara paraugus nedaudz dzeltenākus, savukārt parametrs L^*

(gaišums/spilgtums) parāda, ka pF padara paraugus tumšākus – 60,63, 56,90 un 51,68 attiecīgi 0%, pF0,1% un pF0,5% 0 h paraugiem (vizuāli paraugi ar pF ir vairāk matēti). 0%, pF0,1% un pF0,5% paraugi laika posmā no 250 h līdz 1000 h kļūst dzeltenāki attiecīgi par 27,39 %, 12,17 % un 44,95 %. Novērots arī, ka pF aizkavē dzeltēšanu. 0% uzrādīja ievērojamāko lēcieni starp 250 h un 500 h, savukārt pF0,1% starp 250 h un 500 h atšķirības gandrīz nav, un lēcieni var novērot pie 750 h. Savukārt pF0,5% paraugs uzrāda vienmērīgu dzeltēšanas pieaugumu visā novecināšanas laikā.

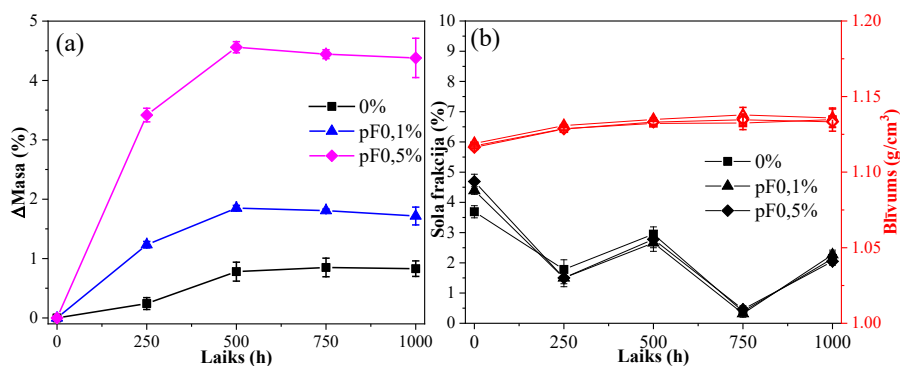
Pēc lieces pārbaudes tika veikti papildu vizuālie pētījumi ar optiskās mikroskopijas attēlveidošanu paraugu augšējai un sānu virsmai ar palielinājumu 200×. Iegūto novecināto paraugu augšējās un sānu virsmas var redzēt 3.31. attēlā. Optiskā mikroskopija apstiprina vizuālās pārbaudes analīzes secinājumus. 0% parauga augšējā virsma plaisāja novecināšanas ietekmē UV kamerā, savukārt pF0,1% un pF0,5% plaisu nebija (plaisāšana novērota pirms lieces pārbaudes). 0% paraugu virsmām ar 0 h UV novecināšanas iedarbību nav plaisu, bet paraugiem pēc UV novecināšanas ir redzamas plaisas. Ir redzams, ka lieces pārbaude parauga tilpumā ir radījusi lielas plaisas.



3.31. att. Sagatavoto sastāvu parauga augšējās un sānu virsmas optiskās mikroskopijas attēli 200× palielinājumā UV novecināšanas laikā pēc lieces pārbaudes, kas redzama attēla vidū.

3.31. attēlā redzams, ka 0% un pF0,1% paraugiem 0 h pakļaušanas laikā nav plaisu, savukārt pF0,5% paraugā ir plaisa. Plaisu izplatīšanās 0 h pF0,5% paraugam un pārējiem paraugiem UV novecināšanas laikā notiek, šķērsojot apdrukātos slāņus. Labākai novērošanai 3.31. attēlā iezīmētas sarkanas raustītas līnijas, atzīmējot vietas, kur varētu būt jautājumi par plaisu ceļu, kas šķērso slāņus. Novērotie plaisu izplatīšanās ceļi liecina par izcilu slāņa adhēziju drukāšanas laikā [102], ko UV novecināšana nemaz neietekmē. Ar palielinātu pF saturu var novērot arī plaisu ceļa asās malas un virziena izmaiņas, kas liecina par ievadītā pF stieģrojuma efektu, izraisot plaisu novirzi [55, 103, 104].

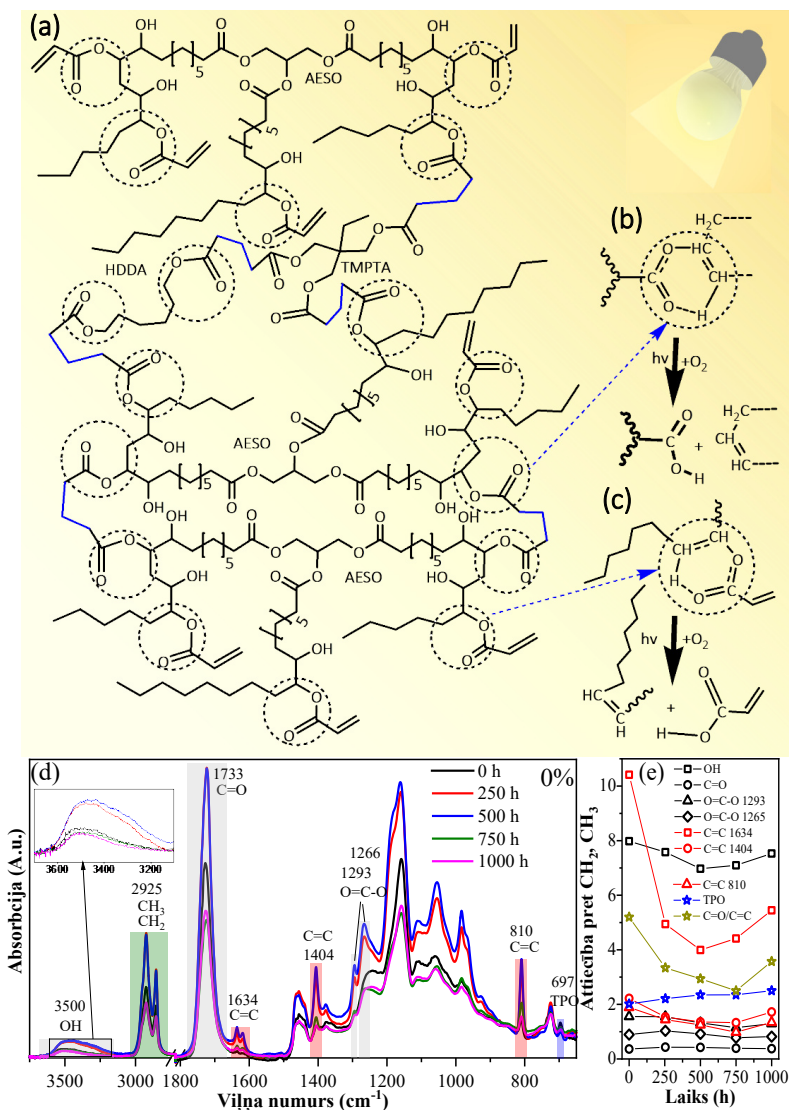
Visi paraugi uzrāda masas pieaugumu (3.32. (a) att.), ko var attiecināt uz absorbēto ūdeni, kas aizpilda telpu starp polimēra molekulām [105]. Turklāt hidrofilā pF saturā palielināšanās izraisa lielāku masas pieaugumu. Sola frakcija novecināšanas laikā samazinājās (3.32. (b) att.) papildu UV gaismas iedarbības dēļ, kas darbojas kā papildu pēccietēšana, lai samazinātu sola frakciju. Zemais pF saturs korelēja ar parauga masas un blīvuma palielināšanos.



3.32. att. Sagatavoto sastāvu paraugu masas izmaiņas (a), sola frakcija un blīvums (b) UV novecināšanas laikā.

3.5.1.2. Ķīmiskās degradācijas process

Tika veikti *FTIR* mērījumi, lai raksturotu UV novecināšanas radītās ķīmiskās modifikācijas (3.33. att.). Šķērssaistītā polimēru režģa shematisks attēlojums redzams 3.33 (a) attēlā, kur ir atzīmētas iespējamās fotodegradācijas vietas (apvilkta estera saites), un saites, kas attēlā iezīmētas zilā krāsā, parāda monomēru šķērssaites. 3.33. (b) attēlā redzama estera saites šķelšanās ķēdes tīkla vidū, savukārt 3.33. (c) attēlā – estera saite terminālā grupā, kas atrodas tuvu ķēdes tīkla galam (terminālajai grupai).

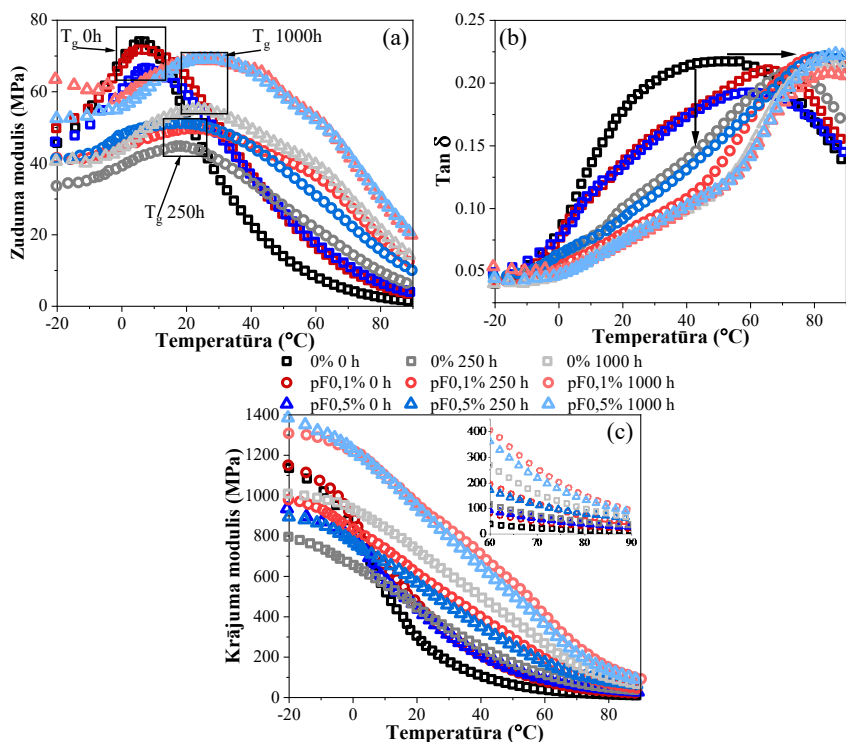


3.33. att. Šķērssaistīta polimēru matrica, ar raustītu līniju iezīmētie apli norāda iespējamās noārdīšanās vietas, saites, kas iezīmētas zilā krāsā, norāda vietas, kur monomēri ir savstarpēji šķērssaistīti (a), fotošķelšanās mehānismi un produkti šķērssaistītājā režģī (b) un tuvu gala grupai (c), 0% parauga *FTIR* spektri (d) un pīķu intensitāšu attiecības (e) UV novēdināšanas laikā.

FTIR spektri atklāj C=C saišu pieauguma tendenci, kas atzīmēta sarkanā krāsā (3.33. (d) att.). Vienlaikus ģenerētās C=C saites var izmantot jaunās šķērssaitēs, lai veidotu oligomērus vai pievienotu ķēdes garumu esošajam režģim. Lai labāk vizualizētu raksturīgās pīķa izmaiņas, tika izveidots pīķu intensitātes attiecības grafiks (3.33. (e) att.). Kā atsauces maksimums tika izvēlēts 2925 cm^{-1} maksimums, kas attiecināts uz CH₂ un CH₃, un citas

piemērotas intensitātes (attiecīgi attiecinātas uz C=C, OH, O=C-O vai TPO, kā redzams 3.33. (d) att.) tika izmantotas, lai sadalītu tā intensitāti. Maksimums pie 697 cm^{-1} tika attiecināts uz TPO. 3.33. (e) attēlā ar maksimālās intensitātes koeficientiem parādīts, ka TPO saturs UV novecināšanas laikā samazinās, bet C=C palielinās, apstiprinot ziņoto fotošķelšanos [106]. Līdzīgus novērojumus var redzēt OH maksimumam pie 3500 cm^{-1} . PF0,1% un pF0,5% fotodegradācijas spektri, salīdzinot ar 0%, uzrāda tādas pašas tendences, bet tās ir mazāk izteiktas. Tas liecina par mazāku novecināšanas ietekmi uz paraugiem, apstiprinot pF ievadīšanas labvēlīgo aspektu.

3.5.1.3. Termomehāniskās īpašības



3.34. att. DMA mērījumu rezultāti: zudumu moduļi (a), tanδ (b) un krājuma moduļi (c) UV novecināšanas laikā pie 0 h, 250 h un 1000 h.

Mehānisko un termomehānisko īpašību izmaiņas tika mērītas atkarībā no novecināšanas, lai parādītu tilpuma īpašību izmaiņas. Paraugu DMA līknes pirms un pēc 250 h un 1000 h novecināšanas redzamas 3.34. attēlā. Par būtiskām strukturālām izmaiņām liecina zudumu moduļa līknes, kas attēlo stiklošanās pārejas temperatūras pieaugumu par aptuveni 20 °C. 0 h paraugiem stiklošanās pārejas temperatūra svārstās no 6 °C līdz 7 °C, 250 h – no 18 °C līdz 22 °C, 1000 h – no 23 °C līdz 26 °C. Tas liecina, ka sākotnējā UV iedarbība darbojas kā akrilāta matricas papildu pēccietēšana, savukārt turpmākai UV iedarbībai ir salīdzinoši ierobežota ietekme.

Plašāks tanδ maksimums ar lielu plecu zemākās temperatūrās skaidri norāda, ka degradācijas rezultātā struktūras kļūst nevienveidīgas. Tanδ galvenais maksimums attēlo primārās fāzes relaksāciju. Garais aizmugurējais plecs liecina par zemākas molekulmasas molekulu klātbūtni un absorbētā ūdens plastificējošu iedarbību [107,108]. Gan zuduma modulis, gan tanδ maksimumi norāda, ka 1000 h paraugi ir vairāk savstarpēji saistīti nekā 0 h un 250 h.

Krājuma moduļa līknes liecina, ka pF pildvielu nav ietekmējusi ūdens klātbūtne vai fotodegradācija. Visos trīs gadījumos – 0 h, 250 h un 1000 h – virs stiklošanās pārejām pF pildīti paraugi uzrāda ievērojami augstākas krājuma moduļa vērtības izmērītajā temperatūras diapazonā. Krājuma moduļa pieaugums istabas temperatūrā ir līdz četrām reizēm. Tajā pašā laikā ir redzams, ka pF0,1% un pF0,5% krājuma moduļa vērtības ir tuvas un biežāk pF0,1% uzrāda augstākas vērtības.

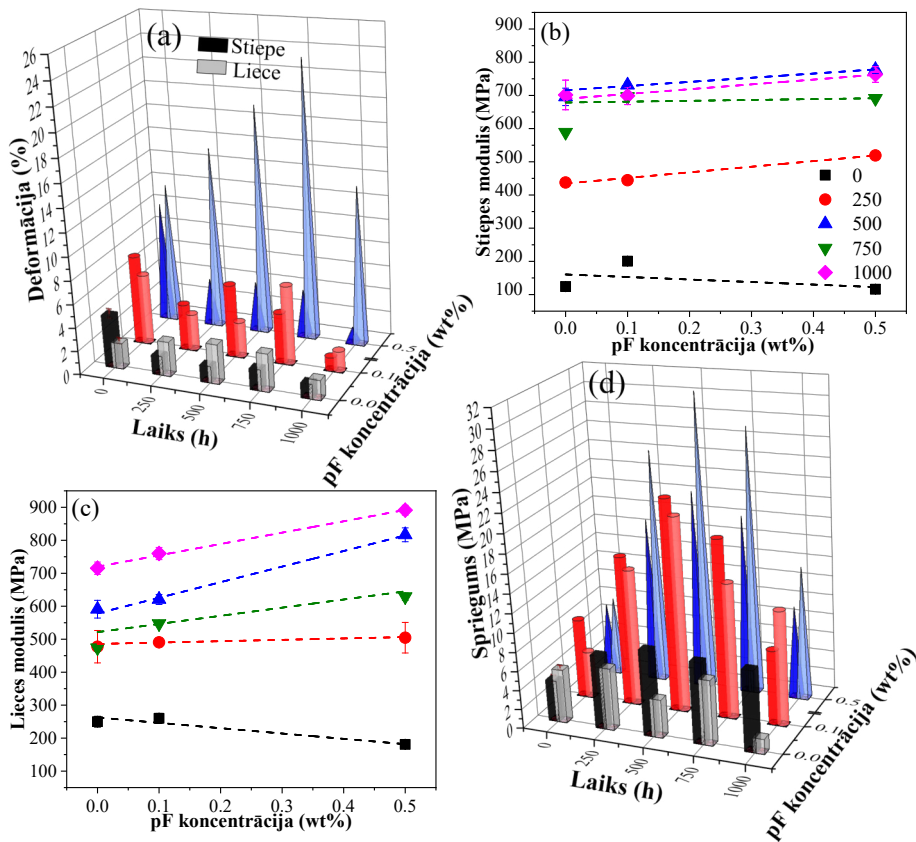
3.5.1.4. Mehāniskās īpašības

3.35. attēlā redzami stiepes un lieces pārbaudes rezultāti pēc novecināšanas. Kompozītmateriālu sākotnējās īpašības pie 0 h ir augstākas pF0,1% paraugam stiepes īpašībās, savukārt abas pF koncentrācijas labi mērogojas ar lieces īpašībām. Novērotā vispārējā stiepes deformācijas tendence samazinās, palielinoties ekspozīcijas laikam. Stiepes trūkšanas pagarinājuma vērtības, kas redzamas 3.35. (a) attēlā, parāda, ka 0% parauga elastība samazinās jau pēc 250 h, savukārt pF0,1% un pF0,5% paraugi saglabā daļu elastības, kā arī redzama pakāpeniskāka samazināšanās pirms 1000 h novecināšanas, kur tie sasniedz līdzīgas vērtības kā 0%. Mehāniskā pārbaude tika veikta 20 °C temperatūrā, savukārt DMA parāda, ka novecināšanas laikā stiklošanās pāreja ievērojami palielinās no 6 °C līdz 26 °C. Tas norāda, ka 0 h paraugiem ir lielāka segmentālā mobilitāte, tāpēc tiem vajadzētu būt augstākām deformācijas vērtībām. Pārsteidzoši, ka lieces deformācija (3.35. (a) att.) parāda nedaudz atšķirīgas tendences no tām, kas novērotas stiepes deformācijai pirms 1000 h sasniegšanas, kur notiek ievērojams kritums. Šķiet, ka lieces deformācijas pieaugums korelē ar absorbētā ūdens saturu, kas attiecas uz pF saturu, tādējādi izskaidrojot relatīvi lielās vērtības, kas novērotas pF0,5% paraugam.

Gan stiepes (3.35. (b) att.), gan lieces (3.35. (c) att.) moduļi palielinās pēc novecināšanas. 3.9. tabulā redzamas visas moduļu pieaugumu kārtas, salīdzinot ar tīru 0 h paraugu. Stiepes moduļiem pieaugums ir lielāks nekā lieces moduļiem, un galīgās vērtības pēc novecināšanas ir kļūdas robežās visām kompozīcijām. Lieces moduļu gadījumā vērtības sāka mērot ar pF slodzi no 250 h.

3.35. (d) attēlā redzamās stiepes un lieces sprieguma vērtības parāda, ka 0% paraugam stiepes spriegums palielinās pēc 250 h novecināšanas un paliek nemainīgs kļūdu robežās visā novecināšanas laikā. Sprieguma stieņi pF0,1% un pF0,5% paraugiem palielinājās līdz 750 h, bet straujš īpašību kritums tika novērots pie 1000 h. Stiklošanās temperatūras paaugstinājums liecina, ka pie 1000 h īpašībām vajadzētu būt vairāk atkarīgām no matricas, nevis stiegrojuma. Tomēr var novērot, ka lieces sprieguma vērtības tika mērotas ar pF saturu pat pēc 1000 h

iedarbības un tikai stiepes sprieguma vērtības bija nedaudz izlīdzinātas. Novecināšana rāda, ka piemērotais pF saturs stiepes īpašībām ir 0,1 m%, lieces īpašībām – 0,5 m%.



3.35. att. Sagatavoto sastāvu paraugu stiepes testa rezultāti UV novecināšanas laikā: stiepes (kreisā kolonna) un lieces (labā kolonna) deformācija trūkšanas brīdī (a), stiepes modulis (b), stiepes (kreisā kolonna), lieces (labā kolonna) spriegums (c), lieces modulis (d).

3.9. tabula

Sagatavoto sastāvu paraugu mehānisko moduļu palielināšanās pēc UV novecināšanas

Novecināšanas laiks	0%		pF0,1%		pF0,5%	
	stiepes (reizes)	lieces (reizes)	stiepes (reizes)	lieces (reizes)	stiepes (reizes)	lieces (reizes)
250 h	2,5	0,91	1,22	0,88	3,47	1,78
500 h	4,6	1,36	2,65	1,38	5,70	3,51
750 h	3,75	0,90	2,48	1,10	4,96	2,47
1000 h	4,65	1,86	2,81	1,92	5,58	3,92

3.5.1.5. Kopsavilkums

Biobāzēti akrila sveķi vannas fotopolimerizācijai tika sagatavoti, izmantojot akrilētu epoksidētu sojas pupiņu eļļu un filtrpapīra nanofibrilētu celulozi (pF). Tika pārbaudīta *QUV* paātrināta laika apstākļu novecināšanas ietekme uz 3D drukātiem taisnstūra formas paraugiem, lai izprastu sarežģītās attiecības starp virsmas un tilpuma degradācijas procesiem. Morfoloģijas pētījumi parādīja, ka pF ievadīšana aizkavē paraugu dzeltēšanu un novērš paraugu virsmas plaisāšanu. Ķīmiskā analīze ar *FTIR* mērījumiem pierādīja vienlaicīgu ķēdes šķelšanos un citus šķērssavienošanās procesus *QUV* novecināšanas ietekmē. Paraugi ar pF stieģojumu uzrādīja mazāk izteiktu ķīmisko noārdīšanos nekā references paraugs. DMA mērījumi liecināja par stiklošanās temperatūras paaugstināšanos pēc novecināšanas līdz pat 20 °C. Krājuma modulis atklāja pF stieģojuma saglabāšanos pat pēc 1000 h novecināšanas. Ievadītais pF nodrošināja elastību un lieces un stiepes īpašību saglabāšanos. Lai novērtētu ietekmi uz materiālu ekspluatācijas īpašībām novecināšanas laikā, tika izvēlētas divas pF koncentrācijas (pF0,1% un pF0,5%). 0,1 m% koncentrācija uzrādīja optimālu stiepes īpašībās, savukārt lielāka koncentrācija (0,5 m%) uzlaboja lieces īpašības. pF pievienošanai bija arī trūkumi. Palielināta ūdens absorbcija korelēja ar ieviesto pF koncentrāciju, parādot piecas reizes lielāku pieaugumu pF0,5% paraugam (ūdens veidoja mazāk nekā 5 m% no kopējā parauga masas), salīdzinot ar 0% paraugu.

4. SECINĀJUMI

Promocijas darba pētījumā tika sagatavoti 43 dažādi UV cietināmu sveķu sastāvi ar pildvielu koncentrāciju 0,1–30 m%. Seši dažādi lignocelulozes pildvielu veidi (divu veidu nanokristāliskās celulozes, divu veidu nanofibrilētās celulozes, hemiceluloze un lignīns, kas atšķiras ar biomasas avotu, daļiņu izmēriem, ģeometriju un virsmas funkcionalitāti) tika veiksmīgi pievienoti augu eļļas bāzes sveķu sastāvam. Sveķu sastāvi tika pārbaudīti, izmantojot pārklājuma/plēves fotocietēšanas apstrādes un 3D drukāšanas tehnoloģijas ar UV gaismu. Pagatavotajos kompozītmateriālos pildvielas tika vērtētas atsevišķi un hibrīdos sastāvos. Tika novērtēta akrilēšana un funkcionalizēšana ar izocianātu (nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana), lai uzlabotu matricas un pildvielas saderību un mijiedarbību.

1. Reaktīvo atšķaidītāju 1,6-heksāndiols diakrilāta un trimetilolpropāna triakrilāta pievienošana sojas pupiņu eļļas akrilāta sveķiem (AESO) palielināja dubultās saites konversijas pakāpi (*DBC%*) par 10 %, termisko stabilitāti par 30 °C un krājuma moduli istabas temperatūrā četras reizes. Reaktīvie atšķaidītāji samazināja viskozitāti, ļaujot biobāzēto sveķu sastāvu validēt 3D drukāšanas tehnoloģijai ar UV gaismu, uzrādot izcilu drukāšanas precizitāti.

2. Eksploataācijas īpašības vēl vairāk uzlabojās, pievienojot 5–30 m% nanokristālisku celulozi, nanofibrilētu celulozi, hemicelulozi un lignīnu kā atsevišķas un hibrīda sastāva pildvielas. Hemiceluloze stiklošanās temperatūru paaugstināja par 22 °C, nanokristāliskā celuloze visvairāk palielināja krājuma moduli. Lignīns samazināja *DBC%* līdz 20 % un samazināja virsmas hidrofilitāti. Savukārt hibrīda satura lignocelulozes pildvielas palielināja *DBC%*, sasniedzot 80 % (sveķi bez pildvielām – 82 %). Parauga virsmas morfoloģiju var precīzi kontrolēt, pielāgojot hibrīdo lignocelulozes pildvielu sastāvu. Daži hibrīdie sastāvi (C1F3H1, C3F1H1 un C2F3H1) uzrādīja augstāku krājuma moduli nekā jebkurš cits 10 m% atsevišķas pildvielas sastāvs. Dažādi pagatavotie lignocelulozes kompozītmateriālu sastāvi ļauj kontrolēt eksploataācijas īpašības, virsmas morfoloģiju utt., tikai regulējot pildvielas daudzumu un sastāvu (5–30 m%).

3. Drukāto kompozītu paraugu kopējās mehāniskā īpašības ievērojami uzlabojās, pievienojot īpaši zemu koncentrāciju (līdz 0,1 m%) nanofibrilētās celulozes. 0,1 m% kompozītmateriāls uzrādīja stiepes moduļa, izturības un trūkšanas deformācijas pieaugumu attiecīgi 1,6 reizes, 2,4 reizes un 1,7 reizes. Tika novērots stiklošanās pārejas pieaugums par 34 °C, kas liecina par nanocelulozes mijiedarbību ar polimēra matricu. *FTIR* analīze papildus parādīja, ka sacietējušajos kompozītu paraugos ir ūdeņraža saites.

4. Nanocelulozes virsmas funkcionalizēšana uzlaboja pildvielas un matricas savietojamību – palielināja šķērssaistīšanās blīvumu un savstarpējo adhēziju. Funkcionalizācija rezultējās stieģrojuma efektivitātes koeficienta *r* pieaugumā attiecīgi 1,77 un divas reizes, salīdzinot ar nefunkcionalizētu nanofibrilētu celulozi un nanokristālisko celulozi.

5. Nanofibrilētās celulozes pievienošana pasargāja paraugu virsmu no paātrinātas novecināšanas izraisītas plaisāšanas. Pievienotais nanocelulozes stieģrojums nodrošināja elastību, lieces un stiepes īpašību saglabāšanu pēc novecināšanas.

LITERATŪRA UN INFORMĀCIJAS AVOTI

1. Market Trends on Bio-based and Plant-based Resins. Available online: <https://coatings.specialchem.com/tech-library/article/market-trends-on-biobased-and-plant-based-resins> (accessed on 2023 19 October).
2. Zhang, C.; Garrison, T. F.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science* **2017**, *71*, 91–143, doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009.
3. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1788–1802, doi:10.1039/B703294C.
4. Su, Y.; Lin, H.; Zhang, S.; Yang, Z.; Yuan, T. One-Step Synthesis of Novel Renewable Vegetable Oil-Based Acrylate Prepolymers and Their Application in UV-Curable Coatings. *Polymers* **2020**, *12*, doi:10.3390/polym12051165.
5. Zhang, P.; Zhang, J. One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 641–645, doi:10.1039/c3gc36961g.
6. Ma, Y.; Ye, Y.; Wan, H.; Chen, L.; Zhou, H.; Chen, J. Chemical modification of graphene oxide to reinforce the corrosion protection performance of UV-curable polyurethane acrylate coating. *Progress in Organic Coatings* **2020**, *141*, doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105547.
7. Fu, J.; Yu, H.; Wang, L.; Lin, L.; Khan, R. U. Preparation and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate hard coatings. *Progress in Organic Coatings* **2020**, *144*, doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105635.
8. Huang, M.; Liu, Y.; Klier, J.; Schiffman, J. D. High-Performance, UV-Curable Cross-Linked Films via Grafting of Hydroxyethyl Methacrylate Methylene Malonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 4542–4548, doi:10.1021/acs.iecr.9b06618.
9. Zhang, T.; Jiang, B.; Huang, Y. Combined use of methacrylate/epoxy functionalized silanes for tuning of hyperbranched polysiloxane structure. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *254*, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123525.
10. Stouten, J.; Vanpoucke, D. E. P.; Van Assche, G.; Bernaerts, K. V. UV-Curable Biobased Polyacrylates Based on a Multifunctional Monomer Derived from Furfural. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1388–1404, doi:10.1021/acs.macromol.9b02659.
11. Tajau, R., Rohani, R., Alias, M. S., Mudri, N. H., Abdul Halim, K. A., Harun, M. H., Mat Isa, N., Che Ismail, R., Muhammad Faisal, S., Talib, M., Rawi Mohamed Zin, M., Izni Yusoff, I., Khairul Zaman, N., Asyila Ilias, I. Emergence of Polymeric Material Utilising Sustainable Radiation Curable Palm Oil-Based Products for Advanced Technology Applications. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13111865.
12. Addis, C. C.; Koh, R. S.; Gordon, M. B. Preparation and characterization of a bio-based polymeric wood adhesive derived from linseed oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2020**, *102*, doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.102655.
13. Tan, J.; Liu, B.; Fu, Q.; Wang, L.; Xin, J.; Zhu, X. Role of the Oxethyl Unit in the Structure of Vegetable Oil-Based Plasticizer for PVC: An Efficient Strategy to Enhance Compatibility and Plasticization. *Polymers* **2019**, *11*, doi:10.3390/polym11050779.
14. Singh, Y.; Sharma, A.; Singla, A. Non-edible vegetable oil-based feedstocks capable of bio-lubricant production for automotive sector applications-a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 14867–14882, doi:10.1007/s11356-019-05000-9.

15. Volison-Klimentiev, A.; Cullari, L.; Shachar-Michaely, G.; Dor, S.; Peretz-Damari, S.; Afik, N.; Regev, O. Vegetable-Oil-Based Intelligent Ink for Oxygen Sensing. *ACS Sensors* **2020**, *5*, 3274–3280, doi:10.1021/acssensors.0c01777.
16. Rincón-Iglesias, M.; Lizundia, E.; Lanceros-Méndez, S. Water-Soluble Cellulose Derivatives as Suitable Matrices for Multifunctional Materials. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 2786–2795, doi:10.1021/acs.biomac.9b00574.
17. Hegde, M. B.; Mohana, K. N. A Sustainable and Eco-Friendly Polymer Based Graphene Oxide Nanocomposite Anti-Corrosion Coating on Mild Steel. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1506–1515, doi:10.1002/slct.201904534.
18. Rosu, L.; Varganici, C. D.; Mustata, F.; Rosu, D.; Rosca, I.; Rusu, T. Epoxy Coatings Based on Modified Vegetable Oils for Wood Surface Protection against Fungal Degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 14443–14458, doi:10.1021/acsam.0c00682.
19. Galià, M.; de Espinosa, L. M.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V. Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, *112*, 87–96, doi:10.1002/ejlt.200900096.
20. Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, *7*, 469–479, doi:10.1016/j.arabjc.2013.12.023.
21. Hermens, J. G. H.; Freese, T.; van den Berg, K. J.; van Gemert, R.; Feringa, B. L. A coating from nature. *Sci Adv* **2020**, *6*, doi:10.1126/sciadv.abe0026.
22. Dai, J.; Ma, S.; Wu, Y.; Zhu, J.; Liu, X. High bio-based content waterborne UV-curable coatings with excellent adhesion and flexibility. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *87*, 197–203, doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.030.
23. Zhu, G.; Zhang, J.; Huang, J.; Yu, X.; Cheng, J.; Shang, Q.; Hu, Y.; Liu, C.; Hu, L.; Zhou, Y. High-performance 3D printing UV-curable resins derived from soybean oil and gallic acid. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 5911–5923, doi:10.1039/D1GC01934A.
24. Standard SLA, DLP & LCD photopolymer resins for General Purpose applications. Available online: <https://www.3dresyns.com/pages/standard-sla-dlp-lcd-photopolymer-resins-for-general-purpose-applications> (accessed on 2023 15 March).
25. The toughest 3D-printing resins available. Available online: <https://www.liqcreate.com/supportarticles/the-tough-3d-printing-resin-sla-dlp-lcd-msla/> (accessed on 2023 15 March).
26. Kousaalya, A. B. Sustainable Photo-curable Polymers in Additive Manufacturing Arena: A Review. In *Sustainability & Green Polymer Chemistry Volume 1: Green Products and Processes*, H. N. Cheng, Gross, R. A., Eds. American Chemical Society: 2020; Vol. 1, pp. 89–98.
27. Ma, S.; Jiang, Y.; Liu, X.; Fan, L.; Zhu, J. Bio-based tetrafunctional crosslink agent from gallic acid and its enhanced soybean oil-based UV-cured coatings with high performance. *RSC Advances* **2014**, *4*, 7, doi:10.1039/c4ra01311e.
28. Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 703–723, doi:10.1002/app.1897.
29. G. Rosace, R. P. R., R. Arrigo, G. Malucelli. Photosensitive acrylates containing bio-based epoxy-acrylate soybean oil for 3D printing application. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138*, 51292–51303, doi:10.1002/app.51292.

30. Chandra, M. R. G. S.; Madakka, M. Comparative Biochemistry and Kinetics of Microbial Lignocellulolytic Enzymes. In *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry*, **2019** 147–159; doi:10.1016/b978-0-12-816328-3.00011-8pp.
31. Khan, M. U.; Usman, M.; Ashraf, M. A.; Dutta, N.; Luo, G.; Zhang, S. A review of recent advancements in pretreatment techniques of lignocellulosic materials for biogas production: Opportunities and Limitations. *Chemical Engineering Journal Advances* **2022**, *10*, 100263–100278, doi:10.1016/j.cej.2022.100263.
32. Auclair, N.; Kaboorani, A.; Riedl, B.; Landry, V. Effects of surface modification of cellulose nanocrystals (CNCs) on curing behavior, optical, and thermal properties of soybean oil bio-nanocomposite. *Journal of Coatings Technology and Research* **2019**, *17*, 57–67, doi:10.1007/s11998-019-00237-y.
33. Auclair, N.; Kaboorani, A.; Riedl, B.; Landry, V.; Hosseinaei, O.; Wang, S. Influence of modified cellulose nanocrystals (CNC) on performance of bionanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *123*, 27–34, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.05.027.
34. Liu, Z.; Tisserat, B. H. Coating applications to natural fiber composites to improve their physical, surface and water absorption characters. *Industrial Crops and Products* **2018**, *112*, 196–199, doi:10.1016/j.indcrop.2017.12.002.
35. Poothanari, M. A.; Schreier, A.; Missoum, K.; Bras, J.; Leterrier, Y. Photocured Nanocellulose Composites: Recent Advances. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2022**, *10*, 3131–3149, doi:10.1021/acssuschemeng.1c07631.
36. Li, X.; Zhang, X.; Yao, S.; Chang, H.; Wang, Y.; Zhang, Z. UV-blocking, transparent and hazy cellulose nanopaper with superior strength based on varied components of poplar mechanical pulp. *Cellulose* **2020**, *27*, 6563–6576, doi:10.1007/s10570-020-03236-0.
37. Emmert, K.; Amberg-Schwab, S.; Braca, F.; Bazzichi, A.; Cecchi, A.; Somorowsky, F. bioORMOCER((R))-Compostable Functional Barrier Coatings for Food Packaging. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, 1257–1279, doi:10.3390/polym13081257.
38. Espinosa, E.; Bascon-Villegas, I.; Rosal, A.; Perez-Rodriguez, F.; Chinga-Carrasco, G.; Rodriguez, A. PVA(ligno)nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. *Int J Biol Macromol* **2019**, *141*, 197–206, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.262.
39. Mohamad Aini, N. A.; Othman, N.; Hussin, M. H.; Sahakaro, K.; Hayeemasae, N. Lignin as Alternative Reinforcing Filler in the Rubber Industry: A Review. *Frontiers in Materials* **2020**, *6*, doi:10.3389/fmats.2019.00329.
40. Barkane, A.; Platnieks, O.; Grase, L.; Gaidukovs, S. Simultaneous wettability and stiffness control of UV-curing vegetable oil resin composites by lignocellulosic components. *Polymer* **2022**, *255*, 125154–125164, doi:10.1016/j.polymer.2022.125154.
41. Gaidukovs, S.; Barkane, A. Chapter 16 Smart Wood-like Materials Based on Lignocellulose Nanoparticles. In *Cellulose Nanoparticles: Volume 1: Chemistry and Fundamentals*, The Royal Society of Chemistry: 2021; Vol. 1, pp. 402–423.
42. Dadhania, S. *3D Printing Materials Market 2022–2032*; IDTechEx: 2022.
43. Hull, C. W.; Arcadia, C. United States Patent (19) Hull (54) (75) (73) 21) 22 (51) 52) (58) (56) APPARATUS FOR PRODUCTION OF THREE-DMENSONAL OBJECTS BY STEREO THOGRAPHY. **1984**, US005485919A, doi:US005485919A.
44. van Wijk, A.; van Wijk, I. 3D printing with biomaterials: Towards a sustainable and circular economy. *3D Printing with Biomaterials: Towards a Sustainable and Circular Economy* **2015**, 1-85, doi:10.3233/978-1-61499-486-2-i.

45. Chaunier, L.; Guessasma, S.; Belhabib, S.; Della Valle, G.; Lourdin, D.; Leroy, E. Material extrusion of plant biopolymers: Opportunities & challenges for 3D printing. *Additive Manufacturing* **2018**, *21*, 220–233, doi:10.1016/j.addma.2018.03.016.
46. Lawrence, W. H.; Bass, G. E.; Purcell, W. P.; Autian, J. Use of Mathematical Models in the Study of Structure-Toxicity Relationships of Dental Compounds: I. Esters of Acrylic and Methacrylic Acids. *Journal of Dental Research* **1972**, *51*, 526–535, doi:10.1177/00220345720510024701.
47. Voet, V. S. D.; Guit, J.; Loos, K. Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives. *Macromol Rapid Commun* **2021**, *42*, e2000475, doi:10.1002/marc.202000475.
48. Maines, E. M.; Porwal, M. K.; Ellison, C. J.; Reineke, T. M. Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 6863–6897, doi:10.1039/D1GC01489G.
49. Glaskova-Kuzmina, T.; Starkova, O.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Gaidukova, G. Durability of Biodegradable Polymer Nanocomposites. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13193375.
50. Barkane, A.; Kampe, E.; Platnieks, O.; Gaidukovs, S. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibers: A Comparative Study of Reinforcing Effects in UV-Cured Vegetable Oil Nanocomposites. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1791–1809, doi:10.3390/nano11071791.
51. Starkova, O.; Platnieks, O.; Sabalina, A.; Gaidukovs, S. Hydrothermal Ageing Effect on Reinforcement Efficiency of Nanofibrillated Cellulose/Biobased Poly(butylene succinate) Composites. *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14020221.
52. Piras, C. C.; Fernandez-Prieto, S.; De Borggraeve, W.M. Nanocellulosic materials as bioinks for 3D bioprinting. *Biomater Sci* **2017**, *5*, 1988–1992, doi:10.1039/c7bm00510e.
53. Palaganas, N. B.; Mangadlao, J. D.; de Leon, A. C. C.; Palaganas, J. O.; Pangilinan, K. D.; Lee, Y. J.; Advincula, R. C. 3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 34314–34324, doi:10.1021/acsami.7b09223.
54. Palucci Rosa, R.; Rosace, G.; Arrigo, R.; Malucelli, G. Preparation and Characterization of 3D-Printed Biobased Composites Containing Micro- or Nanocrystalline Cellulose. *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14091886.
55. Vidakis, N.; Petousis, M.; Michailidis, N.; Kechagias, J. D.; Mountakis, N.; Argyros, A.; Boura, O.; Grammatikos, S. High-performance medical-grade resin radically reinforced with cellulose nanofibers for 3D printing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2022**, *134*, doi:10.1016/j.jmbbm.2022.105408.
56. Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L.; Zhu, J. Y.; Haagenson, D.; Wiesenborn, D. P. Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 2999–3009, doi:10.1021/am302624t.
57. Hakimi, N. M. F.; Lee, S. H.; Lum, W. C.; Mohamad, S. F.; Osman Al Edrus, S. S.; Park, B. D.; Azmi, A. Surface Modified Nanocellulose and Its Reinforcement in Natural Rubber Matrix Nanocomposites: A Review. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13193241.
58. Lasenko, I.; Grauda, D.; Butkauskas, D.; Sanchaniya, J. V.; Viluma-Gudmona, A.; Lusic, V. Testing the Physical and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Nanofibers Reinforced with Succinite and Silicon Dioxide Nanoparticles. *Textiles* **2022**, *2*, 162–173, doi:10.3390/textiles2010009.

59. Zwawi, M. A Review on Natural Fiber Bio-Composites, Surface Modifications and Applications. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2021**, *26*, 404, doi:10.3390/molecules26020404.
60. Redondo, A.; Mortensen, N.; Djeghdi, K.; Jang, D.; Ortuso, R. D.; Weder, C.; Korley, L. T. J.; Steiner, U.; Gunkel, I. Comparing Percolation and Alignment of Cellulose Nanocrystals for the Reinforcement of Polyurethane Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, *14*, 7270–7282, doi:10.1021/acsami.1c21656.
61. Giri, J.; Adhikari, R. A Brief review on extraction of nanocellulose and its application. *BIBECHANA* **2012**, *9*, 81–87, doi:10.3126/bibechana.v9i0.7179.
62. Wang, B.; Ding, G.; Chen, K.; Jia, S.; Wei, J.; Wang, Y.; He, R.; Shao, Z. A physical and chemical double enhancement strategy for 3D printing of cellulose reinforced nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, doi:10.1002/app.49164.
63. Mekonnen, T. H.; Haile, T.; Ly, M. Hydrophobic functionalization of cellulose nanocrystals for enhanced corrosion resistance of polyurethane nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *540*, 148299, doi:10.1016/j.apsusc.2020.148299.
64. Maturi, M.; Spanu, C.; Fernández-Delgado, N.; Molina, S. I.; Comes Franchini, M.; Locatelli, E.; Sanz de León, A. Fatty acid – functionalized cellulose nanocomposites for vat photopolymerization. *Addit. Manuf.* **2023**, *61*, 103342, doi:10.1016/j.addma.2022.103342.
65. Q-Lab. QUV. Corporation, Q.-L., Ed. 2022.
66. Chiantore, O.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer* **2000**, *41*, 1657–1668, doi:10.1016/S0032-3861(99)00349-3.
67. Decker, C.; Zahouily, K.; Valet, A. Weathering Performance of Thermoset And Photoset Acrylate Coatings. *Journal of Coatings Technology* **2002**, *74*, 87–92, doi:10.1007/BF02720154.
68. Nowrouzi, Z.; Mohebbi, B.; Ebrahimi, M.; Petrič, M. Weathering performance of thermally modified wood coated with polyacrylate containing olive leaf extract as a bio-based additive. *European Journal of Wood and Wood Products* **2021**, *79*, 1551–1562, doi:10.1007/s00107-021-01712-3.
69. Decker, C.; Zahouily, K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *64*, 293–304, doi:10.1016/S0141-3910(98)00205-5.
70. Sung, L.-P.; Jasmin, J.; Gu, X.; Nguyen, T.; Martin, J. W. Use of laser scanning confocal microscopy for characterizing changes in film thickness and local surface morphology of UV-exposed polymer coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2004**, *1*, 267–276, doi:10.1007/s11998-004-0029-8.
71. Decker, C.; Masson, F.; Schwalm, R. Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 309–320, doi:10.1016/s0141-3910(03)00276-3.
72. Firdous, H.; Madhu, B.; Habib, F.; Bajpai, M.; Firdous, H.; Madhu, B. Synthesis and Characterization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil for UV Cured Coatings. *Chemistry & Chemical Technology* **2011**, *5*, 1–10.
73. Tehfe, M.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Applied Sciences* **2013**, *3*, 490–514, doi:10.3390/app3020490.
74. Kunwong, D.; Sumanochitraporn, N.; Kaewpirom, S. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: The influence of reactive monomers. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* **2011**, *33*, 201–207.

75. Qian, Y. Q.; Han, N.; Bo, Y. W.; Tan, L. L.; Zhang, L. F.; Zhang, X. X. Homogeneous synthesis of cellulose acrylate-g-poly (n-alkyl acrylate) solid-solid phase change materials via free radical polymerization. *Carbohydr Polym* **2018**, *193*, 129–136, doi:10.1016/j.carbpol.2018.03.057.
76. Bojanić, V.; Jovanović, S.; Tabaković, R.; Tabaković, I. Synthesis and electrochemistry of grafted copolymers of cellulose with 4-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-pyrrolidinone, and 9-vinylcarbazole. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1719–1725, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960606)60:10<1719::aid-app24>3.0.co;2-y.
77. Chen, Z.; Xiao, P.; Zhang, J.; Tian, W.; Jia, R.; Nawaz, H.; Jin, K.; Zhang, J. A facile strategy to fabricate cellulose-based, flame-retardant, transparent and anti-dripping protective coatings. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *379*, doi:10.1016/j.cej.2019.122270.
78. Gafurov, T. G.; Pilosov, M. Y.; Adylov, A.; Mannanova, D.; Suvorova, Y. V.; Tashpulatov, Y. T.; Nikonovich, G. V.; Usmanov, K. U. The reaction of cellulose with hexamethylene diisocyanate. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1970**, *12*, 2848–2853, doi:10.1016/0032-3950(70)90430-2.
79. Barkane, A.; Platnieks, O.; Jurinovs, M.; Kasetaitė, S.; Ostrauskaite, J.; Gaidukovs, S.; Habibi, Y. Uv-light curing of 3d printing inks from vegetable oils for stereolithography. *Polymers* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13081195.
80. Gaidukovs, S.; Zukulis, E.; Bochkov, I.; Vaivodiss, R.; Gaidukova, G. Enhanced mechanical, conductivity, and dielectric characteristics of ethylene vinyl acetate copolymer composite filled with carbon nanotubes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2017**, *31*, 1161–1180, doi:10.1177/0892705717734603.
81. Sharma, A.; Thakur, M.; Bhattacharya, M.; Mandal, T.; Goswami, S. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnol Rep (Amst)* **2019**, *21*, e00316, doi:10.1016/j.btre.2019.e00316.
82. Kong, D.; Meng, Y.; McKenna, G. B. Determination of the molecular weight between cross-links for different ambers: Viscoelastic measurements of the rubbery plateau*. *Polymer Engineering & Science* **2022**, *62*, 1023–1040, doi:10.1002/pen.25903.
83. Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A. Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 3218–3221, doi:10.1002/app.22322.
84. Mysiukiewicz, O.; Kosmela, P.; Barczewski, M.; Hejna, A. Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polyethylene-Based Composites Filled with Micrometric Aluminum Powder. *Materials* **2020**, *13*, 1242.
85. Essien, C.; Via, B. K.; Cheng, Q.; Gallagher, T.; McDonald, T.; Wang, X.; Eckhardt, L. G. Multivariate modeling of acoustomechanical response of 14-year-old suppressed loblolly pine (*Pinus taeda*) to variation in wood chemistry, microfibril angle and density. *Wood Science and Technology* **2017**, *51*, 475–492, doi:10.1007/s00226-017-0894-9.
86. Maalihan, R. D.; Chen, Q.; Tamura, H.; Sta. Agueda, J. R. H.; Pajarito, B. B.; Caldon, E. B.; Advincula, R. C. Mechanically and Thermally Enhanced 3D-Printed Photocurable Polymer Nanocomposites Containing Functionalized Chitin Nanowhiskers by Stereolithography. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, *4*, 2513–2526, doi:10.1021/acsapm.1c01816.
87. Jesuarockiam, N.; Jawaid, M.; Zainudin, E. S.; Thariq Hameed Sultan, M.; Yahaya, R. Enhanced Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Synthetic/Natural Hybrid Composites with Graphene Nanoplatelets. *Polymers (Basel)* **2019**, *11*, 1085–1103, doi:10.3390/polym11071085.
88. Naveen, J.; Jawaid, M.; Zainudin, E. S.; Sultan, M. T. H.; Yahaya, R.; Abdul Majid, M. S. Thermal degradation and viscoelastic properties of Kevlar/Cocos nucifera sheath reinforced

- epoxy hybrid composites. *Composite Structures* **2019**, *219*, 194–202, doi:10.1016/j.compstruct.2019.03.079.
89. Sung, J.; Sun, X. S. Cardanol modified fatty acids from camelina oils for flexible bio-based acrylates coatings. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *123*, 242–253, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.02.008.
 90. Huang, J.; Zhou, J.; Liu, M. Interphase in Polymer Nanocomposites. *JACS Au* **2022**, doi:10.1021/jacsau.1c00430.
 91. Mohan, D.; Sajab, M. S.; Kaco, H.; Bakarudin, S. B.; Noor, A. M. 3D Printing of UV-Curable Polyurethane Incorporated with Surface-Grafted Nanocellulose. *Nanomaterials (Basel)* **2019**, *9*, 1726–1741, doi:10.3390/nano9121726.
 92. Verdolotti, L.; Stanzione, M.; Khlebnikov, O.; Silant'ev, V.; Postnova, I.; Lavorgna, M.; Shchipunov, Y. Dimensionally Stable Cellulose Aerogel Strengthened by Polyurethane Synthesized In Situ. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, *220*, 1800372, doi:10.1002/macp.201800372.
 93. Shen, Z.; Zheng, L.; Song, D.; Liu, Y.; Li, C.; Liu, J.; Xiao, Y.; Wu, S.; Zhou, T.; Zhang, B., et al. A Non-Isocyanate Route to Poly(Ether Urethane): Synthesis and Effect of Chemical Structures of Hard Segment. *Polymers* **2022**, *14*, 2039.
 94. Stenstad, P.; Andresen, M.; Tanem, B. S.; Stenius, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose* **2008**, *15*, 35–45, doi:10.1007/s10570-007-9143-y.
 95. Stern, T. Side-reactions in diisocyanate-derived bulk polyurea synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 49034, doi:10.1002/app.49034.
 96. Tenorio-Alfonso, A.; Sánchez, M. C.; Franco, J. M. Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Bio-Based Polyurethane Adhesives from Isocyanate-Functionalized Cellulose Acetate and Castor Oil for Bonding Wood. *Polymers* **2017**, *9*, 132.
 97. Fareghi, A. R.; Moghadam, P. N.; Khalafy, J.; Bahram, M.; Moghtader, M. Preparation of a new molecularly imprinted polymer based on self-crosslinkable cellulose acrylate in aqueous solution: A drug delivery system for furosemide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45581, doi:10.1002/app.45581.
 98. Kletetschka, K.; Rimstidt, J. D.; Long, T. E.; Michel, F. M. Suitability of 3D-Printed devices for low-temperature geochemical experiments. *Appl. Geochem.* **2018**, *98*, 121–126, doi:10.1016/j.apgeochem.2018.08.012.
 99. Liu, Z.; Knetzer, D. A.; Wang, J.; Chu, F.; Lu, C.; Calvert, P. D. 3D printing acrylated epoxidized soybean oil reinforced with functionalized cellulose by UV curing. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *139*, 51561–51571, doi:10.1002/app.51561.
 100. Noè, C.; Cosola, A.; Tonda-Turo, C.; Sesana, R.; Delprete, C.; Chiappone, A.; Hakkariainen, M.; Sangermano, M. DLP-printable fully biobased soybean oil composites. *Polymer* **2022**, *247*, 124779, doi:10.1016/j.polymer.2022.124779.
 101. Seabra, C. P.; Sousa, A. C.; Bragança, I. M. F.; Silva, C. M. A.; Robalo, M. P.; Loja, M. A. R.; Martins, P. A. F. On the Performance and Recyclability of a Green Composite Based on AESO Resin. *J. Manuf. Mater. Process.* **2020**, *4*, 65, doi:10.3390/jmmp4030065.
 102. Gojzewski, H.; Guo, Z.; Grzelachowska, W.; Ridwan, M. G.; Hempenius, M. A.; Grijpma, D. W.; Vancso, G. J. Layer-by-Layer Printing of Photopolymers in 3D: How Weak is the Interface? *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 8908–8914, doi:10.1021/acsami.9b22272.
 103. Meng, L.; Li, S.; Yang, W.; Simons, R.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L. Improvement of Interfacial Interaction between Hydrophilic Starch Film and Hydrophobic Biodegradable Coating. *ACS*

- Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 9506–9514, doi:10.1021/acssuschemeng.9b00909.
104. Lamm, M. E.; Wang, L.; Kishore, V.; Tekinalp, H.; Kunc, V.; Wang, J.; Gardner, D. J.; Ozcan, S. Material Extrusion Additive Manufacturing of Wood and Lignocellulosic Filled Composites. *Polymers* **2020**, *12*, doi:10.3390/polym12092115.
 105. Briede, S.; Barkane, A.; Jurinovs, M.; Thakur, V. K.; Gaidukovs, S. Acrylation of biomass: a review of synthesis process – know how and future application directions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, doi:10.1016/j.cogsc.2022.100626.
 106. Shanti, R.; Hadi, A. N.; Salim, Y. S.; Chee, S. Y.; Ramesh, S.; Ramesh, K. Degradation of ultra-high molecular weight poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) under ultra violet irradiation. *RSC Advances* **2017**, *7*, 112–120, doi:10.1039/c6ra25313j.
 107. Oliveira, M. S.; da Luz, F. S.; da Costa Garcia Filho, F.; Pereira, A. C.; de Oliveira Aguiar, V.; Lopera, H. A. C.; Monteiro, S. N. Dynamic Mechanical Analysis of Thermally Aged Figue Fabric-Reinforced Epoxy Composites. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13224037.
 108. Rocha, I. B. C. M.; Raijmaekers, S.; Nijssen, R. P. L.; van der Meer, F. P.; Sluys, L. J. Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Composite Structures* **2017**, *174*, 110–122, doi:10.1016/j.compstruct.2017.04.028.



Anda Barkāne dzimusi 1994. gadā Rīgā. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi inženierzinātņu bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2018) un inženierzinātņu maģistra grādu nanotehnoloģijās (2020). Kopš 2018. gada strādā RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Polimērmateriālu institūtā, ieņemot zinātniskās asistentes amatu, kopš 2020. gada ir pētniece. Patlaban ir RTU Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūta pētniece un RTU Doktorantūras skolas vadītāja.

Paralēli studijām aktīvi darbojusies RTU Studentu parlamentā (SP), bijusi SP Zinātnes nodaļas vadītāja un Latvijas Studentu apvienības Zinātnes fonda koordinatore. Bakalaura studiju laikā strādājusi praksī SIA "Sakret Plus". Piedalījusies vairākos pētniecības projektos, kā arī saņēmusi gan RTU doktorantu grantus, gan arī RTU un Banku Augstskolas grantu saistībā ar doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšanu stratēģiskās specializācijas jomās. Ir L`ORÉAL-UNESCO "For Women in Science" Young Talents Program – Baltic with the support of the Latvian National Commission for UNESCO and the Latvian Academy of Sciences stipendijas laureāte. A. Barkānes vadībā aizstāvēti četri bakalaura darbi, viņa aktīvi piedalās arī akadēmiskajā darbā, docējot vairākus studiju kursus.

Zinātniskās intereses saistās ar fotopolimēru sintēzi, fotopolimerizācijas pētījumiem, kompozītu izstrādi un 3D drukas tehnoloģijām. Savos pētījumos koncentrējas uz augu eļļās balstītu sveķu izstrādi un lignocelulozes pildvielām.