

Ralfs Pomilovskis

**MAIKLA KOMPONENTU SINTĒZE NO TALEĻĻAS
TAUKSKĀBĒM UN TO IZMANTOŠANA POLIMĒRMATERIĀLU
IEGUVĒI**

Promocijas darba kopsavilkums

**SYNTHESIS OF THE MICHAEL COMPONENTS FROM TALL
OIL FATTY ACIDS AND THEIR VALORISATION FOR POLYMER
MATERIALS DEVELOPMENT**

Summary of the Doctoral Thesis



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte
Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Natural Sciences and Technology
Institute of Chemistry and Chemical Technology

Ralfs Pomilovskis

Doktora studiju programmas “Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas” doktorants
Doctoral Student of the Study Programme “Chemistry, Materials Science and Engineering”

MAIKLA KOMPONENTU SINTĒZE NO TALEĻĻAS TAUKSKĀBĒM UN TO IZMANTOŠANA POLIMĒRMATERIĀLU IEGUVEI

Promocijas darba kopsavilkums

SYNTHESIS OF THE MICHAEL COMPONENTS FROM TALL OIL FATTY ACIDS AND THEIR VALORISATION FOR POLYMER MATERIALS DEVELOPMENT

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskie vadītāji / Scientific supervisors

Ph. D. Miķelis Kirplūks

Dr. chem. Inese Mieriņa

Pomilovskis, R. Maikla komponentu sintēze no taleļļas taukskābēm un to izmantošana polimērmateriālu ieguvei. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2024. 95 lpp.

Publicēts saskaņā ar RTU promocijas padomes “P-01” 2024. gada 8. aprīļa lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/61.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā un Rīgas Tehniskajā universitātē.



LATVIJAS VALSTS
KOKSNES ĶĪMIJAS
INSTITŪTS



RTU
DABASZINĀTŅU
UN TEHNOLOĢIJU
FAKULTĀTE

Promocijas darbs izstrādāts FLPP “Augsta atjaunojamo vielu satura termoreaktīvo polimēru izstrāde no augu izcelsmes eļļām (*Bio-Mer*)” ietvarā.



FLPP
FUNDAMENTĀLO UN
LIETIŠĶO PĒTĪJUMU
PROJEKTI

Promocijas izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” un ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA

Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Vāka attēla autors Ralfs Pomilovskis

<https://doi.org/10.7250/9789934370724>

ISBN 978-9934-37-072-4 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2024. gada 13. jūnijā plkst. 16.30 Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā. Atklātajā sēdē būs iespējams piedalīties arī tiešsaistē *Zoom* platformā (<https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>).

OFICIĀLIE RECENZENTI

Tenūrprofesors *Dr. sc. ing.* Sergejs Gaidukovs,
Rīgas Tehniskās universitāte

Asistentprofesors *Ph. D. Ondřej Sedláček*,
Kārļa Universitāte, Čehija

Profesore *Dr. Arantxa Eceiza*,
Basku Zemes universitāte, Spānija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis 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.

Ralfs Pomilovskis

(*paraksts*)

Datums:

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Tajā ietverti septiņi zinātniskie oriģinālraksti angļu valodā. Promocijas darba kopējais apjoms, ieskaitot septiņus pielikumus, ir 202 lpp.

SAĪSINĀJUMI

AA	acetoacetāts
BD	1,4-butāndiols
<i>BPAEDA</i>	bisfenola A etoksilātdiakrilāts
cvKMR	cietvielu kodolu magnētiskā rezonanse
DMA	dinamiski mehāniskā analīze
<i>DSC</i>	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
$E_{(spiede)}$	spiedes modulis noteikts no spiedes testiem
$E_{(uzkrājuma)}$	uzkrājuma modulis, kas noteikts ar dinamiski mehāniskās analīzes palīdzību
$E_{(stiepe)}$	stiepes modulis, kas noteikts ar stiepes testu palīdzību
<i>E^{IR}TOFA</i>	epoksidētas taleļļas taukskābes
<i>ESOA</i>	epoksidētas sojas eļļas akrilāts
<i>f</i>	funkcionalitāte
<i>FTIR</i>	Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopija
<i>GPC</i>	gēla caurlaidības hromatogrāfija
KMR	kodolu magnētiskā rezonanse
<i>MALDI-TOF MS</i>	matricas saistītā lāzera desorbcijas/ionizācijas lidojuma laika masspektrometrija
M_c	molekulmasa starp šķērssaitēm
<i>NIPU</i>	bez izocianāta poliuretāns
<i>PETA</i>	pentaeritritoltetraakrilāts
T_g	stiklošanās temperatūra
TGA	termogravimetriskā analīze
TMP	trimetilolpropāns
<i>TMPTA</i>	trimetilolpropāntriakrilāts
ϵ	stiepes pagarinājums
λ	siltumvadītspējas koeficients
v_e	šķērssaistīšanās blīvums
ρ	blīvums
σ	stiepes stiprība

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	6
Ievads.....	6
Pētījuma mērķis un uzdevumi	7
Aizstāvamās tēzes.....	7
Zinātniskā novitāte	8
Promocijas darba struktūra un apjoms	9
Promocijas darba aprobācija un publikācijas	9
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	11
1. Maikla komponentu sintēze no taleļļas taukskābēm.....	11
1.1. Maikla donoru sintēze no taleļļas taukskābēm	12
1.2. Maikla akceptora sintēze no taleļļas taukskābēm.....	18
2. Polimēru sveķi no taleļļas Maikla donoriem un petroķīmiskiem Maikla akceptoriem ..	23
3. Polimēru sveķi no taleļļas Maikla donora un Maikla akceptora.....	29
4. Putu polimērmateriāli no taleļļas Maikla donora un Maikla akceptora.....	34
SECINĀJUMI	42
LITERATŪRAS SARAKSTS	43

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

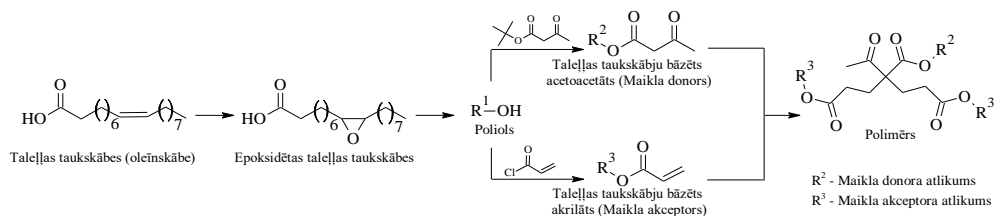
Ievads

Pēdējos gados arvien lielāka zinātniskā interese tiek izrādīta par inovatīvu putu polimērmateriālu izstrādi. Šo pieaugošo interesi veicina putu materiālu plašais lietojums daudzās nozarēs. Mūsdienās šie materiāli ir kļuvuši neaizstājami tādās nozarēs kā būvniecībā (nodrošina izolāciju) [1], iepakojuma ražošanā (piedāvājot vieglus aizsargmateriālus) [2], autobūvē (samazinot masu un paaugstinot drošību) [3–5], un, īpaši šobrīd, aktualizējas putu polimērmateriālu izmantošanas iespējas militārajā aizsardzības nozarē [6]. Plašo putu polimērmateriālu lietojumu nodrošina to unikālās īpašības, kas ietver zemu blīvumu, labu stiprības un masas attiecību, kā arī izcilu siltumizolāciju [7–10]. Tomēr pašreizējie globālie izaicinājumi, kas galvenokārt saistīti ar fosilo resursu izsīkšanu, vides piesārņojumu un klimata pārmaiņām, rada nepieciešamību steidzīgi rast ilgtspējīgus no atjaunojamiem resursiem iegūtus alternatīvus materiālus [11–17].

Tradicionālie putu polimērmateriāli, tostarp visplašāk lietotie poliuretāna materiāli, sen ir kļuvuši par neaizstājamu materiālu daudzās nozarēs [5, 18]. Tomēr šo tradicionālo poliuretāna materiālu plašā izmantošana ir viens no iepriekš minēto globālo problēmu izraisītājiem un neatbilst mūsdienu ilgtspējības prasībām [19–23]. Poliuretāna putu polimērmateriālu ražošanai izmanto toksiskos izociānātus, ko galvenokārt iegūst no fosilajiem resursiem [24, 25], un patlaban nav ekonomiski pamatotu no atjaunojamiem resursiem iegūstamu alternatīvu [26]. Maikla reakcijas izmantošana putu polimērmateriālu ieguvei varētu būt inovatīvs risinājums problēmām, kas saistītas ar tradicionālo putu polimērmateriālu izmantošanu, jo paver iespēju polimērmateriālu ieguvei no bioresursiem [27].

Maikla reakcija ir zināma ķīmiskā reakcija, ko plaši izmanto dažādās ķīmijas nozarēs. Taču polimēru ķīmijā tā ir jauna pieeja materiālu sintēzei [27–30]. Viens no pazīstamākajiem Maikla reakciju veidiem ietver reakciju starp acetoacetātu kā Maikla donoru un akrilātu kā Maikla akceptoru [31–34]. Acetoacetātam ir aktīva metilēngrupa, kas kalpo kā nukleofīlais centrs un katalizatora klātbūtnē viegli reaģē ar elektroniem “nabadzīgo” akrilāta grupu dubultsaiti, veidojot oglekļa-oglekļa (C-C) saiti [31, 35]. Maikla reakcija sniedz iespēju sintezēt polimērmateriālus ar pielāgotām īpašībām, kas to padara par perspektīvu pieeju inovatīvu putu polimērmateriālu izveidē.

Taleļļas izmantošana ir daudzsološs ceļš polimēru ķīmijas nozares attīstībā. Tā ir vērtīga otrās paaudzes izejviela, ko iegūst kā blakusproduktu koksnes pārstrādes, celulozes ražošanas procesā [36, 37]. Destilēta taleļļa galvenokārt sastāv no oleīnskābes un linolskābes ar nelielu daudzumu citu taukskābju, sveķskābju un sterolu piemaisījumu. Epoksidētas taleļļas taukskābju polioli ir veiksmīgi izmantoti poliuretānu materiālu ieguvē daļēji no atjaunojamajiem resursiem [38]. No epoksidētas taleļļas iegūtos poliolus var izmantot kā prekursorus tādu komponentu sintēzei, kas piemēroti polimērmateriālu ieguvē, izmantojot Maikla reakciju (1. att.).



1. att. Piedāvātais dizains polimērmateriālu ieguvei no taleļļas taukskābēm, izmantojot Maikla reakciju.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis bija izstrādāt jaunu konceptu Maikla komponentu (acetoacetātu un akrilātu) sintēzei no atjaunojamajiem resursiem, kā arī iegūt polimērmateriālus (t. sk. putu polimērmateriālus), izmantojot Maikla reakciju. Galvenais uzdevums bija izstrādāt mūsdienīgu ilgtspējības kritērijiem atbilstošus putu polimērmateriālus, kā izejvielu izmantojot otrās paaudzes izejvielu – taleļļu, kas ir celulozes ražošanas blakusprodukts. Pētījums ietvēra taleļļas acetoacetātu (Maikla donora) un atšķirīgas izcelsmes akrilātu (Maikla akceptoru) izmantošanu gan elastīgu, gan cietu putu polimērmateriālu ieguvei ar plašu lietojumu, jo īpaši siltumizolācijai.

Darba mērķa īstenošanai definēti vairāki uzdevumi.

1. Sintezēt Maikla komponentus (Maikla donoru un Maikla akceptoru) no taleļļas, vispirms iegūstot prekursorus (poliolus), veicot taleļļas taukskābju dubultsaišu epoksidēšanu un sekojošu oksirāna gredzenu šķelšanu un karboksilgrupu esterificēšanu ar spirtu. Pēc tam no poliola iegūt Maikla donoru, veicot pāresterificēšanu ar *tert*-butilacetoacetātu, un Maikla akceptoru, akrilējot ar akrilolīhlorīdu.
2. Iegūt polimērmateriālus, izmantojot sintezētos taleļļas Maikla donorus un komerciāli pieejamos Maikla akceptorus, lai pārbaudītu sintezētā donora piemērotību polimerizācijas reakcijai un izpētītu iegūto polimērmateriālu termiskās un mehāniskās īpašības.
3. Iegūt polimērmateriālus, izmantojot sintezētos taleļļas Maikla donorus un taleļļas Maikla akceptorus, un izpētīt iegūto polimērmateriālu termiskās un mehāniskās īpašības.
4. Iegūt putu polimērmateriālus, izmantojot sintezētos taleļļas Maikla donorus un taleļļas Maikla akceptorus, un izpētīt iegūto putu polimērmateriālu mehāniskās un termiskās īpašības.

Aizstāvamās tēzes

1. Maikla donorus un Maikla akceptorus var sintezēt no taleļļas, veicot taleļļas taukskābju epoksidēšanu, pēc tam – oksirāna gredzenu šķelšanu un karboksilgrupu esterificēšanu ar spirtiem, kam seko acetoacetilēšana, lai iegūtu Maikla donorus (acetoacetātus), vai akrilēšana, lai iegūtu Maikla akceptorus (akrilātus).

2. Taleļļas Maikla donori ir piemēroti polimēru iegūšanai reakcijā ar dažādiem komerciāli pieejamiem akrilātiem, turklāt termiskās un mehāniskās īpašības var pielāgot, mainot izmantoto komponentu funkcionalitāti, tādējādi iegūstot tādus polimērus, kas spēj konkurēt ar patlaban plaši lietotiem polimēriem.
3. Polimērus var iegūt no taleļļas acetoacetātiem un akrilātiem, turklāt termiskās un mehāniskās īpašības var pielāgot, mainot izmantoto komponentu funkcionalitāti, tādējādi iegūstot tādus polimērus, kas spēj konkurēt ar patlaban plaši lietotiem polimēriem.
4. Putu polimērmateriālus var iegūt, izmantojot taleļļas acetoacetātu un dažādas izcelsmes akrilātus, turklāt termiskās un mehāniskās īpašības var pielāgot, mainot izmantoto komponentu funkcionalitāti, tādējādi iegūstot putu polimērmateriālu dažādiem lietojumiem, īpaši – kā siltumizolācijas materiāliem.

Zinātniskā novitāte

Veikto pētījumu rezultātā izstrādāta jauna stratēģija vērtīgu ķīmisku vielu un inovatīvu polimērmateriālu ieguvei no taleļļas, sniedzot nozīmīgu pienesumu mežsaimniecībā balstītas ekonomikas attīstībā un zināšanas mūsdienu ilgtspējības prasībām atbilstošu polimērmateriālu, t. sk. putu polimērmateriālu, izstrādē.

Pētījums ir viens no pirmajiem nozarē, kurā iegūti Maikla komponenti no taleļļas brīvajām taukskābēm, tādējādi dažādojot Maikla komponentu iegūšanas iespējas līdztekus tradicionāli izmantotajiem triglicerīdiem. Pirmo reizi Maikla komponenti sintezēti no taleļļas polioliem ar atšķirīgu funkcionālo grupu skaitu. Maikla donori (acetoacetāti) tika sintezēti, poliolos esošās hidroksilgrupas pārvēršot acetoacetāta esterose. Polioli sintezēti no taleļļas, epoksidējot dubultsaites, kā katalizatoru izmantojot jonapmaiņas sveķus, pēc tam šķeļot oksirāna gredzenu un esterificējot skābes grupas ar daudzfunkcionāliem spirtiem. Sintezēto taleļļas poliolu priekšrocība ir to plašās funkcionalizēšanas iespējas, tai skaitā tie paši polioli var kalpot arī kā prekursori daudzfunkcionālu akrilātu sintezēšanai. Veiksmīgi tika iegūti arī Maikla akceptori (akrilāti) no taleļļas taukskābēm. Šī pētījuma novitāte bija abu Maikla komponentu (Maikla donora un Maikla akceptora) sintēze no vienas un tās pašas atjaunojamās izejvielas – taleļļas taukskābēm. Sintezētie Maikla komponenti veiksmīgi izmantoti polimēru ieguvei, izmantojot Maikla reakciju. Turklāt no taleļļas taukskābēm sintezētie akrilāti varētu būt potenciāli izmantojami citu veidu polimēru ražošanā, piemēram, UV ierosinātajā brīvo radikāļu polimerizācijā pārklājumu ražošanā.

Darbā izpētīts sintezēto taleļļas acetoacetātu potenciāls putu polimērmateriālu izstrādē reakcijā ar taleļļas akrilātu. Putu polimērmateriālu ieguvē tika izmantoti arī tādi komerciāli pieejami akrilāti kā bisfenola A etoksilātdiakrilāts, trimetilolpropāntriakrilāts, pentaeritritoltetraakrilāts un epoksidētas sojas eļļas akrilāts. Tika salīdzinātas šo inovatīvo materiālu mehāniskās, termomehāniskās un termiskās īpašības.

Promocijas darbs sniedz pirmās nozīmīgās atziņas par polimēru sveķu formulāciju izstrādi un putu polimērmateriālu ieguvei, izmantojot Maikla reakciju, no komponentiem, kas sintezēti no taleļļas taukskābēm. Putu polimērmateriāli, kas iegūti no taleļļas acetoacetāta un taleļļas akrilāta, varētu būt daudzsoļoša alternatīva pašreiz plaši lietotiem poliuretāna putu polimērmateriāliem, iezīmējot īstenojamu ceļu, lai samazinātu atkarību no fosilajiem resursiem un polimēru ražošanas industrijas ietekmi uz vidi.

Promocijas darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa, kas veltīta polimērmateriālu izstrādei no taleļļas taukskābēm, izmantojot Maikla reakciju. Promocijas darbs apkopo septiņas oriģinālpublikācijas *Scopus* indeksētos žurnālos.

Promocijas darba aprobācija un publikācijas

Zinātniskās publikācijas

1. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, A. Abolins, I. Mierina, I. Heinmaa, V. Rjabovs, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Fast-curing bio-based thermoset foams produced *via* the Michael 1,4-addition using fatty acid-based acetoacetate and acrylate, *Eur. Polym. J.* 210 (2024) 112968. 10.1016/j.eurpolymj.2024.112968. (*IF* 6,0, *CiteScore* 9,6).
2. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, I. Mierina, A. Abolins, O. Kockova, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Wood pulp industry by-product valorization for acrylate synthesis and bio-based polymer development *via* Michael addition reaction, *J. Bioresour. Bioprod.* 8 (2023) 265–279. 10.1016/j.jobab.2023.06.001. (*CiteScore* 30,6).
3. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Bio-based polymer developments from tall oil fatty acids by exploiting Michael addition, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 4068. 10.3390/polym14194068. (*IF* 5,0, *CiteScore* 6,6).
4. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, H. Beneš, O. Trhlíková, A. Abolins, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, The synthesis of bio-based Michael donors from tall oil fatty acids for polymer development, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). 10.3390/polym14194107. (*IF* 5,0, *CiteScore* 6,6).
5. A. Abolins, D. Eihe, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Rapeseed oil as feedstock for the polymeric materials *via* Michael addition reaction, *Ind. Crops Prod.* 204 (2023) 117367. 10.1016/j.indcrop.2023.117367. (*IF* 5,9, *CiteScore* 9,7).
6. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, E. Vanags, A. Abolins, I. Mierina, A. Fridrihsone, Influence of different synthesis conditions on the chemo-enzymatic epoxidation of tall oil fatty acids, *Process Biochem.* 122 (2022) 38–49. 10.1016/j.procbio.2022.08.024. (*IF* 4,4, *CiteScore* 7,9).
7. K. Polaczek, E. Kaulina, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Epoxidation of tall oil fatty acids and tall oil fatty acids methyl esters using the Spinchem® rotating bed reactor, *J. Polym. Environ.* (2022). 10.1007/s10924-022-02556-5. (*IF* 5,3, *CiteScore* 8,0).

Starptautiskais patenta pieteikums

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. Miķelis Kirpluks, **Ralfs Pomilovskis**, Arnis Āboliņš, Anda Fridrihsone. Plant oil-based polymer foam and method of manufacture thereof. Pieteikuma datums: 22.03.2023. Pieteikuma numurs: PCT/IB2022/052590. Publikācijas numurs: WO 2023/180786 A1.

Konferences, kurās prezentēti pētījumu rezultāti

1. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, I. Mierina, A. Abolins, O. Kockova, A. Fridrihsone, M. Kirpluks “Tall oil fatty acids valorization for acrylate synthesis and bio-based polymer development *via* Michael addition reaction”, 2nd Conference on Green Chemistry and Sustainable Coatings. June 28–30, 2023, Pisa, Italy.
2. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, E. Kaulina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “By-product of the wood pulp industry – tall oil – utilisation for acrylate synthesis”, International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2023 (RRB2023). May 31–June 2, 2023, Riga, Latvia.
3. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, M. Kirpluks, “Polymer Developments from Tall Oil Fatty Acids using Michael Addition”. Materials Science and Applied Chemistry. October 21, 2022, Riga, Latvia.
4. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Tall oil fatty acids-based Michael donor monomer synthesis for thermoset polymers”. EPF European Polymer Congress. June 26–July 1, 2022, Prague, Czech Republic.
5. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, E. Kaulina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Bio-based polymer development from tall oil fatty acids by exploiting Michael reaction. Polymer development and characterization”. International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2022 (RRB2022). June 1–3, 2022, Bruges, Belgium.
6. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Bio-Based Polymer Development from tall oil fatty acids by exploiting Michael addition”. International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products 2022 (BTechPro 2022!). April 27–29, 2022, Riga, Latvia.
7. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, A. Abolins, M. Kirpluks, “Michael donor monomer synthesis from tall oil fatty acids”. International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2021 (RRB2021). September 6–8, 2021, Aveiro, Portugal.
8. A. Fridrihsone, A. Abolins, **R. Pomilovskis**, M. Kirpluks, “Bio-based Michael monomers from tall oil: life cycle assessment”. The 11th International Conference on Life Cycle Management. September 6–8, 2023, Lille, France.
9. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, “Tall oil fatty acids based thermoset foams obtained using Michael addition reaction”. EPF European Polymer Congress. June 26–July 1, 2022, Prague, Czech Republic.
10. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, “Bio-Based Thermoset Polymer as Viable Alternative for Rigid Polyurethane Foams”. Polymers 2022: Turin New Trends in Polymer Science Health of the Planet, Health of the People. May 25–27, 2022, Turin, Italy.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Promocijas darba galvenie rezultāti apkopoti četrās daļās.

- Darba pirmajā daļā galvenā uzmanība pievērsta Maikla komponentu sintēzei no taleļļas taukskābēm, aprakstot sintēzes procesus, raksturojot iegūtos produktus un uzsverot atjaunojamo resursu izmantošanas nozīmību polimēru ķīmijā.
- Darba otrajā daļā aprakstīta polimērmateriālu ieguve no taleļļas Maikla donora un komerciāli pieejamajiem Maikla akceptoriem. Raksturoti iegūtie polimērmateriāli, uzsverot polimerizācijā izmantoto komponentu dažādās funkcionalitātes ietekmi uz materiāla īpašībām.
- Darba trešajā daļā pētīti polimērmateriāli ar dažādu šķērssaistīšanās blīvumu, kas sintezēti no taleļļas Maikla donora un akceptora, izceļot to augsto termisko stabilitāti un mehāniskās īpašības, pozicionējot tos kā potenciālu alternatīvu plaši lietotajiem termoreaktīvajiem sveķiem.
- Darba pēdējā daļā izzināta putu polimērmateriālu izstrāde no Maikla donoriem un akceptoriem, kas iegūti no atjaunojamajām izejvielām, analizējot šo materiālu daudzpusību un piemērotību dažādiem lietojumiem, īpaši – siltumizolācijā.

Promocijas darbā izstrādāto metožu mērķis bija izstrādāt jaunu pieeju Maikla komponentu (acetoacetātu un akrilātu) sintezēšanai no taleļļas brīvajām taukskābēm un izveidot polimēru matricu, kas piemērota dažādu materiālu ieguvei, īpaši uzsverot to potenciālās izmantošanas iespējas siltumizolējoša putu polimērmateriālu ražošanā.

1. Maikla komponentu sintēze no taleļļas taukskābēm

Galvenā Maikla reakcijas izmantošanas priekšrocība polimēru ķīmijā ir iespēja izmantot Maikla donoru un Maikla akceptoru, kas sintezēti no tādiem atjaunojamiem resursiem kā taukskābēm, piemēram, taleļļas taukskābēm. Taleļļas taukskābju izmantošanai ir vairāki pozitīvi vērtējami ieguvumi, piemēram, atkarības samazināšana no fosilajiem resursiem, turklāt taleļļas ieguve nekonkurē ar pārtikas un dzīvnieku barības ražošanu [37].

Taleļļa sastāv no nepiesātinātajām taukskābēm, kas satur dubultsaites, kas dod iespēju ķīmisko modifikāciju ceļā iegūt acetoacetātus. Process ir vairākpakāpju sintēze, kas ietver dubultsaites epoksidēšanu un pēcāk oksirāna gredzenu atvēršanu ar daudzfunkcionālu spirtu [39]. Pēc tam hidroksilgrupu acetoacetilēšanu īsteno, veicot transesterifikācijas ar tādiem savienojumiem kā *terc*-butilacetoacetāts un etilacetoacetāts [40–42]. Izvēloties atbilstošu spirtu, daudzpusīgā pieeja nodrošina iespēju iegūt vielas ar tādām pielāgotām īpašībām kā funkcionalitāte, molekulmasa, molekulas sazarotības pakāpe un ķīmiskais sastāvs. Šie pielāgojamie parametri sniedz iespēju ražot polimērmateriālus ar atšķirīgām īpašībām, padarot tos piemērotus daudziem dažādiem lietojumiem.

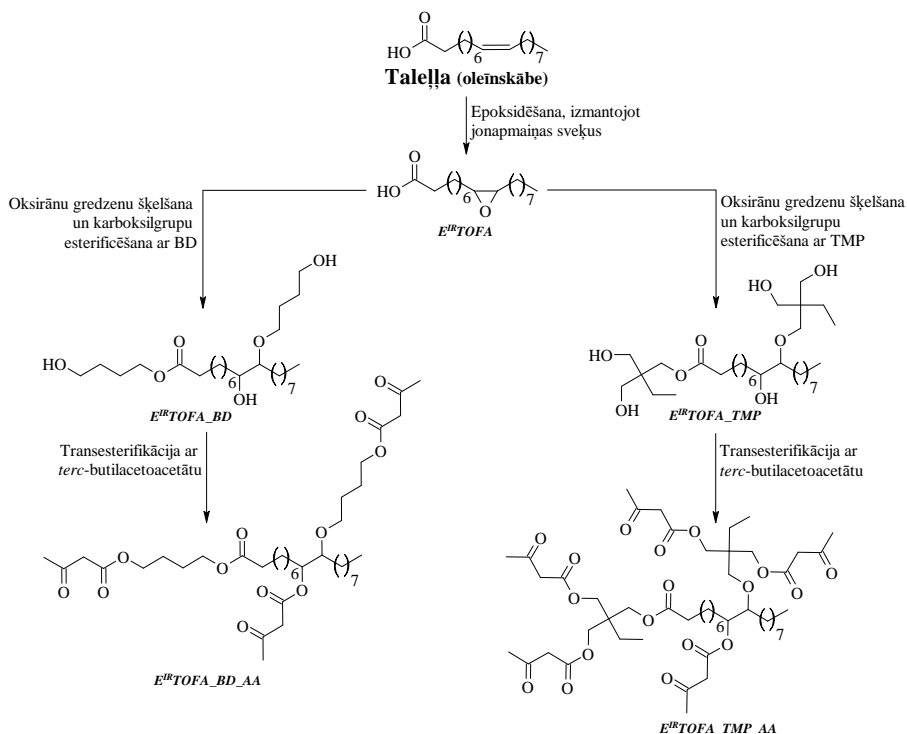
Taleļļas polioli var būt arī prekursori daudzfunkcionālu akrilātu sintēzei. Šajā procesā poliola hidroksilgrupas var akrilēt ar akrilohlorīdu [43–45]. Iegūtos daudzfunkcionālos akrilātu tālāk var izmantot kā Maikla akceptorus. Ņemot vērā iepriekš minēto, abu Maikla komponentu sintēzei ir iespējams izmantot vienu un to pašu otrās paaudzes atjaunojamo izejvielu.

1.1. Maikla donoru sintēze no taleļļas taukskābēm

Taukskābju un to polioliu acetoacetilēšana vēl nav plaši pētīta. Ir publicēti tikai daži pētījumi par bioloģiskas izcelsmes polioliu acetoacetilēšanu. Zinātniskajā literatūrā atrodama informācija par veiksmīgu sojas pupiņu eļļas polioliu [46], rīcineļļas un rīcineļļas polioliu [41, 47–51] acetoacetilēšanu. Taukskābju polioliu hidroksilgrupas ir salīdzinoši viegli acetoacetilējamas transesterifikācijas reakcijā ar *tert*-butilacetoacetātu, iegūstot β -ketoesterus. Reakcija galvenokārt tiek īstenota 110–130 °C temperatūrā [46–49, 52, 53].

Patlaban tiek uzskatīts, ka *tert*-butilacetoacetāts ir vispiemērotākais reaģents acetoacetilēšanas reakcijai, jo tas ir efektīvs salīdzinoši maigos apstākļos, salīdzinot ar citiem analogiem, piemēram, metilacetoacetātu, etilacetoacetātu vai izopropilacetoacetātu. Turklāt *tert*-butilacetoacetāta izmantošanai ir vairākas priekšrocības, piemēram, stabilitāte uzglabāšanā, salīdzinoši zemas izmaksas un plaša komerciālā pieejamība, kas padara to par pievilcīgu izejvielu rūpnieciskajā ražošanā [53].

Pirmo reizi no taleļļas taukskābēm iegūtie polioli izmantoti, lai sintezētu Maikla donorus, pārvēršot poliolos esošās hidroksilgrupas acetoacetāta esterus. Idealizēta sintēzes shēma redzama 1.1. attēlā. Polioli sintezēti no taleļļas taukskābēm, izmantojot jonapmaiņas sveķu katalizētu epoksidēšanu un pēc tam sekojošu oksirāna gredzenu šķelšanu un skābes grupu esterificēšanu ar daudzfunkcionālu spirtu. Šajā darbā acetoacetāti tika sintezēti no diviem taleļļas polioliem un diviem komerciāli pieejamiem polioliem – *Lupranol 3300 (L3300)*, kas ir oksipropilēts glicerīns, un *Neopolyol 380 (NEO380)*, kas iegūts no rūpnieciskiem PET atkritumiem.



1.1. att. Idealizēta Maikla donora sintēzes shēma no taleļļas taukskābēm (oleīnskābes).

Sintezētie acetoacetāti, kā arī visi iegūtie starpprodukti raksturoti, izmantojot dažādas titrimetrijas metodes, lai noteiktu skābes, hidroksilgrupu, epoksīda un joda vērtības. Ķīmiskā struktūra tika analizēta, izmantojot *GPC* hromatogrammas, *FTIR*, *KMR* un *MALDI-TOF MS* spektrus. Iegūtajām vielām noteikta arī viskozitāte un tās atkarība no lietotās bīdes ātruma. 1.1. tabulā apkopots pārskats par raksturlielumiem, kas noteikti ar titrimetriskajām metodēm.

1.1. tabula

Sintezēto un komerciāli pieejamo poliolu un atbilstošā acetoacetāta raksturojums

	Vielā	Skābes skaitlis, mg KOH/g	Hidroksil- skaitlis, Mg KOH/g	Joda skaitlis, g I ₂ /100 g	Mitrums, %	AA grupas, mol/100 g	Hidroksilgrupu konversija, mol%
Taleļas atvasinājumi	<i>TOFA</i>	195	–	157	0,50	–	–
	<i>E^{IR}TOFA</i>	159	–	52,4	0,32	–	–
	<i>E^{IR}TOFA_{BD}</i>	5,8	258	–	0,20	–	–
	<i>E^{IR}TOFA_{BD}AA</i>	< 5	36,2	–	0,025	0,3307	80,5
	<i>E^{IR}TOFA_{TMP}</i>	6,9	415	–	0,049	–	–
	<i>E^{IR}TOFA_{TMP}AA</i>	< 5	41,6	–	0,037	0,4562	83,7
Komerciāli pieejamo poliolu	<i>NEO380</i>	<5	371	–	0,068	–	–
	<i>NEO380_{AA}</i>	< 5	40,7	–	0,048	0,4242	82,9
	<i>L3300</i>	< 5	400	–	0,060	–	–
	<i>L3300_{AA}</i>	< 5	26,2	–	0,021	0,4456	89,5

Oksirāna gredzenu šķelšanai izmantoto dažādo spirtu dēļ, iegūto *E^{IR}TOFA* poliolu hidroksilgrupu daudzums atšķirās gandrīz divas reizes. Augstākais hidroksilgrupu saturs bija poliolam, kas iegūts, oksirāna gredzenus šķeļot un karboksilgrupas esterificējot ar *TMP* ($f = 3$). Oksirāna gredzenu šķelšanai un karboksilgrupu esterificēšanai izmantotot *BD* ($f = 2$), tika iegūts poliols ar mazāku hidroksilgrupu saturu.

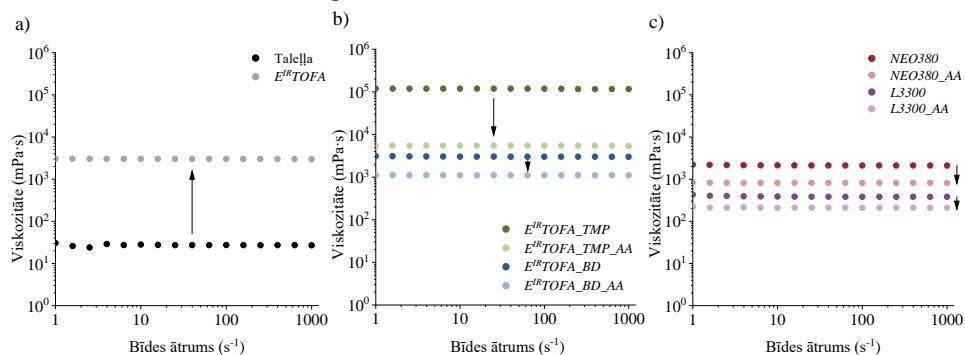
Lai iegūtu poliolu ar vēl augstāku hidroksilgrupu saturu, taleļas taukskābes pirms epoksidēšanas var metilēt. Epoksidējot taleļas taukskābju metilesterus, var novērst nevēlamas blakusreakcijas (oksirāna gredzenu šķelšanas ar taukskābju karboksilgrupām), un tas ļauj iegūt produktu ar augstāku epoksīda vērtību. Vēl viena pārbaudīta metode, lai iegūtu poliolu ar lielāku hidroksilgrupu saturu, ir epoksidēšanai kā katalizatorus izmantot enzīmus. Arī tas ievērojami palielina oksirāna iznākumu. Abām metodēm ir savi trūkumi – metilesteru izmantošana epoksidēšanai prasa papildu sintēzes posmu, savukārt enzīmi ir dārgi un būtiski palielina produkta pašizmaksu.

Pēc acetoacetilēšanas hidroksilgrupu saturs ievērojami samazinājās, jo *E^{IR}TOFA* poliolu hidroksilgrupas tika aizstātas ar acetoacetāta grupām. Tāda pati sakarība tika novērota arī komerciālo poliolu acetoacetilēšanas procesā. Komerciālie polioli izvēlēti, lai varētu salīdzināt sintēzes procesu norisi, produktu īpašības un piemērotību polimērmateriālu ieguvē ar sintezētajiem taleļas polioliem. Acetoacetāta grupu saturs tika aprēķināts, ņemot vērā izmantoto acetoacetāta daudzumu un iegūtā produkta iznākumu.

Noteikts, ka komponentu viskozitāte nebija atkarīga no lietotā bīdes ātruma, kas liecina, ka iegūtās vielas bija Ņūtona šķidrums (1.2. att.). Sintezētajiem Maikla donoriem piemītošās Ņūtona šķidrums īpašības ievērojami atvieglo šo acetoacetātu izmantošanu rūpniecībā, jo nav jāņem vērā lietotās bīdes ātruma ietekme uz vielu viskozitāti.

Polioliem, kas sintezēti no atjaunojamajām izejvielām, ir salīdzinoši augsta viskozitāte [54]. Vislielākā viskozitāte bija *E^{IR}TOFA_{TMP}* poliolam, kas sintezēts, atverot oksirāna gredzenus

un esterificējot ar TMP. $E^{IR}TOFA_TMP$ viskozitāte bija lielāka par 118 000 mPa·s, kas ir salīdzinoši augsta viskozitāte un var apgrūtināt produkta izmantošanu rūpniecībā. $E^{IR}TOFA_TMP$ poliola augstā viskozitāte galvenokārt skaidrojama ar lielo starpmolekulāro ūdeņraža saišu daudzumu. Tomēr pēc $E^{IR}TOFA_TMP$ poliola acetoacetilēšanas viskozitāte būtiski samazinājās, un $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ viskozitāte bija 5500 mPa·s. Līdz ar to $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ lietošana rūpniecībā varētu būt vienkāršāka.



1.2. att. Reoloģiskie mērījumi (konusa-plātne sistēma, attālums 48 μm , 25 °C): a) talejla un $E^{IR}TOFA$; b) $E^{IR}TOFA$ polioli un to acetoacetāti; c) komerciālie polioli un to acetoacetāti.

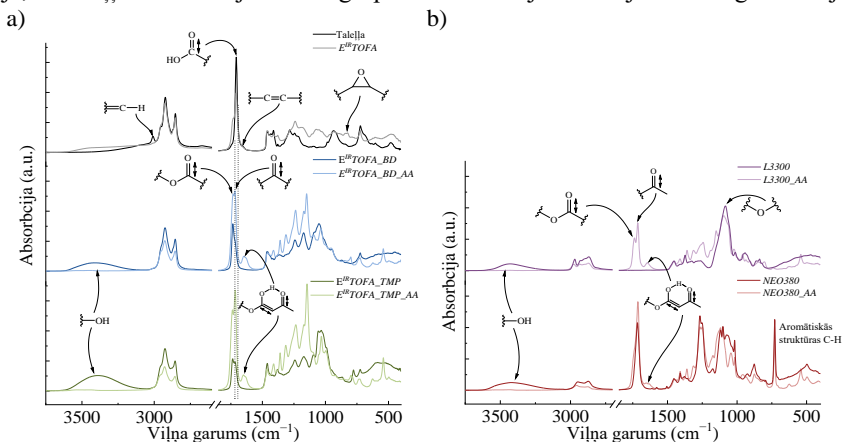
Kopumā acetoacetātiem, salīdzinot ar komerciālajiem un talejlas polioliem, bija ievērojami mazāka viskozitāte. Viskozitātes pazemināšanos pēc acetoacetilēšanas varētu skaidrot ar hidroksilgrupu daudzuma samazināšanos un līdz ar to starpmolekulāro ūdeņraža saišu izzušanu [46, 47, 51, 55, 56]. Tas ievērojami uzlabo no atjaunojamiem resursiem iegūtu acetoacetātu potenciālo izmantošanu rūpniecībā. Zemāka viskozitāte ļauj vieglāk pielāgot jau esošās iekārtas un sūkņu jaudas. Acetoacetātus varētu transportēt pa cauruļvadiem, patērējot mazāk enerģijas transportēšanai nekā polioliem, kam ir sliktāka plūstamība.

Sintēzes gaita un ar molekulu funkcionālajām grupām saistītās izmaiņas noteiktas, izmantojot FTIR spektroskopiju (1.3. att.). Pēc talejlas taukskābju epoksidēšanas FTIR spektrā parādījās jauns absorbcijas joslas maksimums pie 831 cm^{-1} , kas raksturīgs oksirāna gredzenu absorbcijas joslai (1.3. a att.). Tas norādīja, ka epoksidēšana, izmantojot jonapmaiņas sveķu Amberlite IR-120 H kā katalizatoru, bija veiksmīga. Par dubultsaišu izzušanu norādīja izmaiņas spektrā pie $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ un $\sim 3009 \text{ cm}^{-1}$, kas atbilst attiecīgi C=C valentajām svārstībām un =CH valentajām svārstībām. Šo absorbcijas joslu intensitāte $E^{IR}TOFA$ spektrā bija ievērojami mazāka. $E^{IR}TOFA$ spektrā jauna, salīdzinoši vāja, bet pamanāma absorbcijas josla tika novērota intervālā no 3600 cm^{-1} līdz 3150 cm^{-1} , kas parasti raksturo hidroksilgrupu svārstības.

Šis novērojums liecināja, ka epoksidēšanas laikā notikušas nevēlamas blakusreakcijas, kas galvenokārt saistītas ar oksirāna gredzenu šķelšanos. Kā redzams spektrā, karboksilgrupu absorbcijas joslas intensitāte pie $\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ samazinājās galvenokārt esteru veidošanās dēļ, kas apliecina nevēlamu blakusreakciju norisi. Hidroksilgrupas un esteri veidojās oksirāna gredzenu šķelšanās reakcijā ar talejlas taukskābju vai etiķskābes karboksilgrupām.

Hidroksilgrupu absorbcijas joslas intensitāte ievērojami palielinājās sintezētajiem polioliem. Turklāt šī josla bija intensīvāka polioliem, kas iegūti $E^{IR}TOFA$ reakcijā ar TMP spirtu, jo TMP satur vairāk hidroksilgrupu ($f=3$) nekā BD ($f=2$). Poliola spektros netika novērotas oksirāna gredzenu raksturīgās absorbcijas joslas pie 831 cm^{-1} . Šajos spektros mazāka intensitāte novērota karboksilgrupām raksturīgajai absorbcijas joslai, bet lielāka

intensitāte konstatēta esteru saitēm raksturīgajām absorbcijas joslām pie $\sim 1738\text{ cm}^{-1}$, kas norādīja, ka taleļļas taukskābju skābes grupas esterifikācijas reakcija veiksmīgi realizējusies.

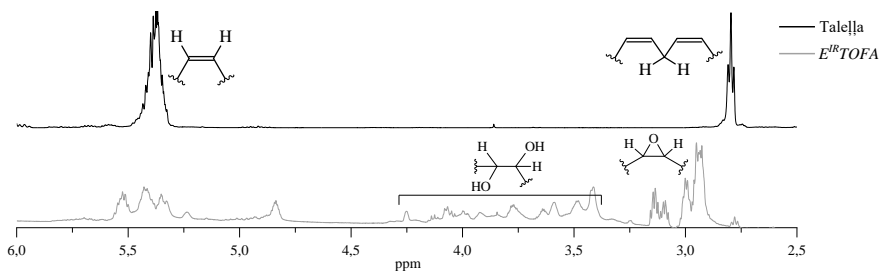


1.3. att. *FTIR* spektri (ATR režīms, 32 skenējumi, izšķirtspēja 4 cm^{-1}): a) taleļļai, *E^{IR}TOFA*, sintezētājiem polioliem un attiecīgajiem acetoacetātiem; b) komerciālajiem polioliem un attiecīgajiem acetoacetātiem.

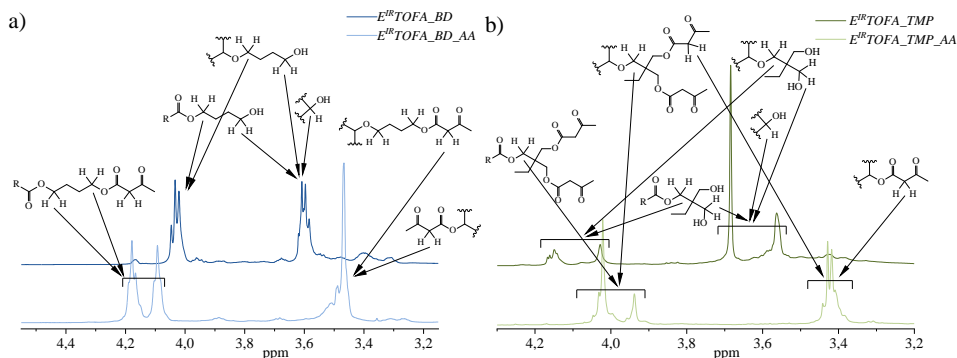
FTIR spektros hidroksilgrupu valentajām svārstībām raksturīgajai absorbcijas joslai intensitāte bija ievērojami mazāka acetoacetilētiem polioliem. Joslas intensitāte bija gandrīz nenosakāma. Šis novērojums ir viens no galvenajiem veiksmīgas acetoacetilēšanas reakcijas radītājiem. Acetoacetilētu poliolu *FTIR* spektros novērota vēl lielāka esteru grupām raksturīgās absorbcijas joslas intensitāte pie $\sim 1738\text{ cm}^{-1}$ un ketona grupām raksturīgās absorbcijas joslas intensitāte pie $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$. Tika novērota salīdzinoši spēcīgas, jaunas absorbcijas joslas parādīšanās spektrā intervālā no 1670 cm^{-1} līdz 1580 cm^{-1} . Acetoacetātiem raksturīga keto-enola tautomērija, kas rada karbonilgrupām raksturīgās absorbcijas joslas parādīšanos zemākā frekvencē iekšmolekulārās ūdeņraža saites enola formā dēļ. Tādas pašas izmaiņas *FTIR* spektros tika novērotas arī acetoacetilētājiem komerciālajiem polioliem (1.3. b att.).

^1H KMR spektri skaidri parādīja (1.4. att.) oksirāna gredzenu veidošanos (signāli pie 2,8–3,2 ppm), kā arī atklāja, ka daļa oksirāna gredzenu sašķēlās sintēzes procesā (signāli pie 3,4–4,1 ppm). Šis novērojums ir saskaņā ar iepriekš apskatītajiem rezultātiem (1.3. att.), kuros arī tika novērota nevēlama oksirāna šķelšanās un esterifikācijas reakciju norise. KMR spektri pierādīja poliolu veiksmīgu sintēzi oksirāna gredzenu šķelšanās un karboksilgrupu esterifikācijas reakcijā ar BD un TMP, par ko liecināja oksirāna grupām raksturīgo signālu izzušana (3,14–2,84 ppm). Jauni signāli KMR spektrā konstatēti pie 4,0–4,5 ppm, kas raksturīgi $-\text{O}-\text{CH}_2-$ grupām. Esteru saišu veidošanos ar BD un TMP apstiprināja arī ^{13}C spektri; karbonilgrupu signāls nobīdījās no 180 ppm (karbonskābei) uz 174 ppm, kas raksturīgs esterim.

Acetoacetilēta *E^{IR}TOFA_TMP* poliola spektrā mazos daudzumos novērots arī aizvietots TMP. Par to liecināja vairāki signāli, piemēram, signāls pie 65,5–63,5 ppm, kas raksturīgs TMP molekulas $-\text{CH}_2-$ grupām, kā arī signāls pie 43–42 ppm, kas raksturīgs ceturtnajam ogleklim TMP molekulā. Vairākas izmaiņas ^{13}C KMR spektros apstiprināja arī taleļļas poliolu un komerciālo poliolu *NEO380* un *L3300* veiksmīgu acetoacetilēšanu. Acetoacetilgrupu CH_2 grupām raksturīgais signāls novērots pie 3,4 ppm.



1.4. att. Taleļļas un $E^{IR}TOFA$ 1H -NMR spektri (500 MHz, $CDCl_3$).

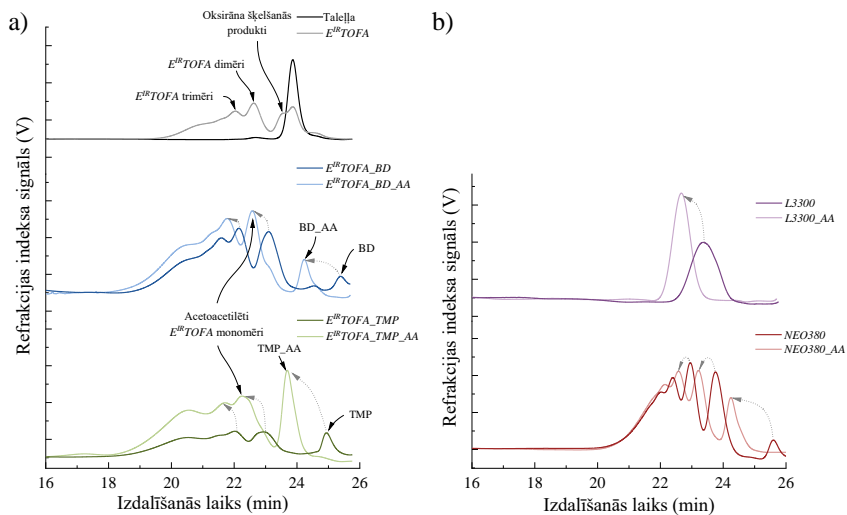


1.5. att. 1H -NMR spektri (500 MHz, $CDCl_3$): a) $E^{IR}TOFA_{BD}$ un $E^{IR}TOFA_{BD_AA}$; b) $E^{IR}TOFA_{TMP}$ un $E^{IR}TOFA_{TMP_AA}$.

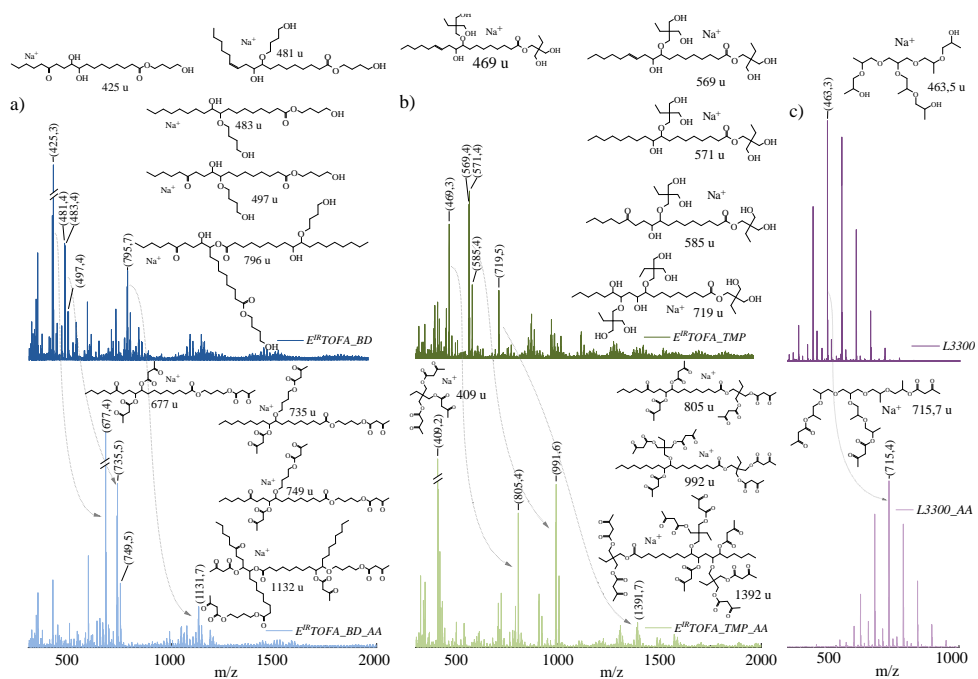
Saskaņā ar *GPC* rezultātiem (1.6. att.), taleļļas taukskābju epoksidēšanas procesā, kā katalizatoru izmantojot joapmaiņas sveķus, veidojās ļoti liels daudzums dažādu nevēlamu blakusproduktu. Hromatogrammā redzamas joslas, kas varētu atbilst dimēriem, trimēriem un citiem oligomēriem, kas veidojušies kā oksirāna gredzenu šķelšanās produkti. Āboliņš ar līdzautoriem arī identificēja līdzīgu blakusproduktu veidošanos taleļļas taukskābju epoksidācijā [38]. Oksirāna gredzenu šķelšanās produktu ar mazmolekulārām vielām aiztures laiks bija ~ 23,5 min., savukārt dimēri un trimēri tika identificēti ar aiztures laiku ~ 22,6 min. un ~ 22,0 min. Poliolu hromatogramma parādīja, ka joslu aiztures laiks samazinājās, salīdzinot ar *ETOFA*. Tas liecināja par molekulas palielināšanos.

$E^{IR}TOFA_{BD}$ poliola spektrā novērojama jauna josla ar aiztures laiku ~ 25,4 min., kas liecināja par neizreaģējušu BD. $E^{IR}TOFA_{TMP}$ poliola gadījumā neizreaģējušā TMP joslas maksimums bija pie aiztures laika ~ 23 min. Pēc acetoacetilēšanas molekulas palielinājās, tādējādi samazinot molekulu aiztures laiku. Tas bija arī skaidri redzams *GPC* hromatogrammā un apstiprināja veiksmīgu acetoacetilēšanas norisi.

Komerčiāli pieejamais poliols *NEO380* ir vairāku komponentu maisījums. Pēc acetoacetilēšanas visas *NEO380* joslas *GPC* hromatogrammā nobīdījās uz mazāku aiztures laiku (1.6. b att.), kas liecināja, ka lielākā daļa savienojumu šajā maisījumā pēc acetoacetilēšanas saturēja acetoacetāta grupas. *L3300* poliola spektrā ir tikai viena josla ar izteiktu maksimumu (1.6. b att.). Tāpat kā visos iepriekšējos gadījumos, arī acetoacetilēta *L3300* *GPC* hromatogrammā josla parādījās pie mazāka aiztures laika, kas liecināja par molekulas palielināšanos un veiksmīgu acetoacetilēšanu.



1.6. att. Sintezēto vielu GPC hromatogrammas (trīs PLgel kolonnas, daļiņu izmērs 10 μm , poru izmēri 104 \AA , 103 \AA un 50 \AA , 300 mm \times 7,5 mm, THF, 25 $^{\circ}\text{C}$): a) no taleļlas; b) no komerciāli pieejamajiem polioliem.



1.7. att. MALDI-TOF MS spektri (2000 Hz, 355 nm, jonizējošais aģents: CF_3COONa): a) $E^{IR}TOFA_BD$ un $E^{IR}TOFA_BD_AA$; b) $E^{IR}TOFA_TMP$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA$; c) L3300 un L3300_AA.

Spektri parādīja, ka epoksidēšanas procesā, poliolu sintēzē un to acetoacetilēšanā veidojās dažādu savienojumu maisījums (1.7. att.). Spektrs tika uzņemts arī $E^{IR}TOFA$, taču to bija grūti interpretēt, jo epoksidētas oleīnskābes un linolskābes joniem atbilstošās joslas pārklājās ar

matricas joslām. Spektros joslas visbiežāk bija pa pāriem ar starpību 2 u. Tas atbilst oleīnskābes un linolskābes molekulas atšķirībai. *MALDI-TOF MS* spektros skaidri redzamas dominējošo sintezēto polioliu monomēru un to acetoacetātu jonu atbilstošās joslas. *E^{IR}TOFA_BD MALDI-TOF MS* spektrā identificētas joslas, kas atbilst polioliu dimēru, kā arī tiem atbilstošo acetoacetātu jona molekulasām.

MALDI-TOF MS spektri norādīja arī uz polioliu veiksmīgu acetoacetilēšanas norisi. Pēc acetoacetilēšanas visintensīvākās joslas nobīdījās par tik *m/z* vienībām, kas atbilst masas pieaugumam, ja visas molekulā esošās hidroksilgrupas aizstātu ar acetoacetāta grupu. Piemēram, epoksidētas oleīnskābes TMP polioliem raksturīgā jona atbilstošās joslas maksimums bija pie 571 *m/z* [$C_{30}H_{60}O_8+Na$]⁺. Pēc acetoacetilēšanas šī poliola acetoacetātam atbilstošā jona joslas maksimums bija pie 991 *m/z*. Atšķirība bija 420 *m/z*, kas precīzi atbilst piecu acetoacetāta grupu masai un pilnībā atbilst attiecīgā sintezētā poliola hidroksilgrupu skaitam (funkcionalitātei). Tas nozīmē, ka šis savienojums satur piecas funkcionālās grupas (*E^{IR}TOFA_TMP_AA f = ~ 5*). Pilnībā acetoacetilēti savienojumi, kas satur trīs funkcionālās grupas, tika atrasti arī acetoacetilētas epoksidētas oleīnskābes BD poliola spektros (*E^{IR}TOFA_BD_AA f = ~ 3*)

Pēc acetoacetilēšanas arī dimēru trimēru un citu blakusproduktu jonu atbilstošo joslu parādīšanās pie lielākām vērtībām norādīja, ka acetoacetilēšanas process noritēja veiksmīgi un molekulas satur acetoacetāta grupas. No tā var secināt, ka šie blakusprodukti arī pilnībā piemēroti polimērmateriālu ieguvei, izmantojot Maikla reakciju. Būtiski, ka šos dimēru, trimēru un citu blakusproduktu lielās un sazarotās struktūras dēļ var tikt paaugstināta acetoacetāta viskozitāte, kas var apgrūtināt tā izmantošanas iespējas.

Maz joslas novērotas *L3300* poliola un tā acetoacetāta *MALDI-TOF MS* spektrā, salīdzinot ar taleļļas acetoacetātu spektriem. *L3300* ir trifunkcionāls poliētera poliols, kura pamatā ir glicerīns. Rūpnieciski tas iegūts, glicerīna molekulai pievienojot 2-hidroksipropoksigrupas oksipropilēšanas reakcijā. *L3300* ir salīdzinoši tīra viela, kas atvieglo spektra interpretāciju. Intervāls starp intensīvāko joslu maksimumiem bija 58 *m/z*, kas atbilst 2-hidroksipropoksigrupas masai. *L3300* poliola spektrs atspoguļoja, cik vienmērīgi ir notikusi oksipropilēšana. Pēc acetoacetilēšanas visi atbilstošo joslu maksimumi nobīdījās precīzi par 252 *m/z*, kas atbilst trīs acetoacetāta grupu molmasai un liecināja par gandrīz pilnīgu *L3300* hidroksilgrupu aizvietošanu.

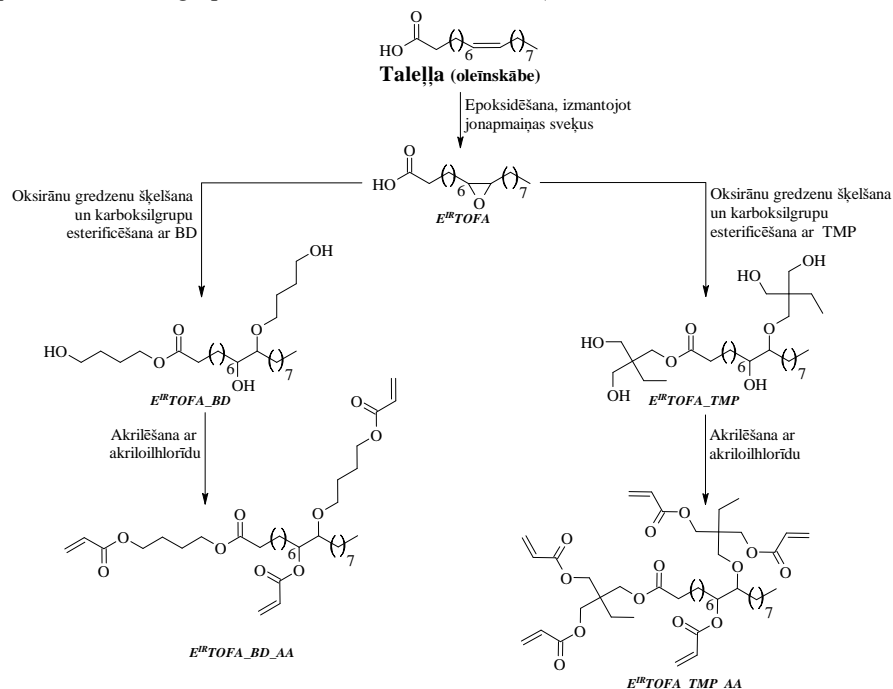
1.2. Maikla akceptora sintēze no taleļļas taukskābēm

Salīdzinoši plaši izmantoti ir tikai daži sintēzes ceļi, lai iegūtu akrilātus no atjaunojamajām izejvielām. Viens no visvairāk pētītiem un izmantotajiem sintēzes ceļiem ir dubultsaišu epoksidēšana un sekojoša oksirāna gredzenu šķelšana ar akrilskābi [57–62]. Vēl viena iespēja iegūt akrilātu ir vienas stadijas reakcija starp eļļu, kas satur dubultsaites, un akrilskābi bora trifluorīda dietileterāta šķīduma klātbūtnē [63–65]. Ja eļļas molekula dabiski jau satur hidroksilgrupas (piemēram, rīcineļļa), ir iespējama hidroksilgrupu akrilēšana ar akrilolhlorīdu [44, 62, 66].

Šīs metodes ir piemērotas izejvielām, kas satur vismaz divas dubultsaites katrā molekulā, jo veiksmīgai polimerizācijas reakcijai ir nepieciešams, lai katra molekula saturētu vismaz divas funkcionālās grupas. Diglicerīdi un triglicerīdi satur vairākas dubultsaites, kas padara šīs vielas piemērotas polimēru izejvielu sintēzei. Publicētie pētījumi liecina, ka triglicerīdus saturošas eļļas ir visplašāk izmantotās eļļas akrilātu sintēzei.

Dažas brīvās taukskābes, piemēram, linolskābe, satur divas dubultsaites, bet pēc epoksidēšanas katra molekula parasti satur tikai vienu oksirāna grupu blakusreakciju ar etiķskābi vai nepilnīgas epoksidācijas dēļ. Tāpēc epoksidēšana un oksirāna gredzenu atvēršana ar akrilskābi vai tieša dubultsaites akrilēšana ir neefektīva brīvās taukskābes saturošām eļļām, piemēram, taleļļai. Eļļām, kas satur brīvās taukskābes, ir jāizmanto cita pieeja.

Šajā darbā izstrādāta daudzsološa metode akrilātu sintēzei no taleļļas, izmantojot dubultaistes epoksidēšanu, kam seko oksirāna gredzenu atvēršana ar daudzfunkcionālu spirtu un pēc tam hidroksilgrupu akrilēšana ar akriloilhlorīdu (1.8. att.).



1.8. att. Idealizēta Maikla akceptora sintēzes shēma no taleļļas taukskābēm (oleīnskābes).

Pēc poliola akrilēšanas novēroja būtisku hidroksilgrupu vērtības samazināšanos, kas bija pirmais rādītājs, ka akrilāta sintēze bijusi veiksmīga (1.2. tabula). Lai gan titrimetrijas dati uzrādīja nelielu hidroksilgrupu klātbūtni, akrilātos hidroksilgrupu saturs bija tik mazs, salīdzinot ar poliolu, ka tas būtiski neietekmēja turpmāko polimērmateriālu iegūšanu.

1.2. tabula

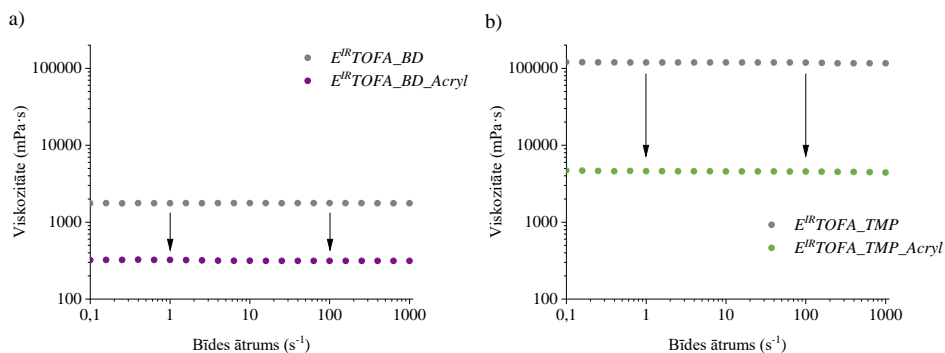
Sintezēto taleļļas akrilātu raksturojums

Sintezētais akrilāts	Skābes skaitlis, mg KOH/g	Hidroksilskaitlis, mg KOH/g	Mitrums, %	Akrilgrupu saturs,* mmol/g
<i>E^{IR}TOFA_BD_Acryl</i>	< 5	28,8	0,022	3,9
<i>E^{IR}TOFA_TMP_Acryl</i>	< 5	46,2	0,027	3,5

*kvantitatīvais KMR (500 MHz, CDCl₃) izmantojot 1,2,3-trimetoksibenzolu kā iekšējo standartu.

Reoloģiskie mērījumi (1.9. att.) uzrādīja ievērojami mazāku viskozitāti akrilātiem nekā polioliem, no kuriem šie akrilāti sintezēti. Pēc *E^{IR}TOFA_TMP* poliola akrilēšanas viskozitāte samazinājās vairāk nekā 25 reizes līdz 4560 mPa·s. Tāda pati tendence bija novērojama

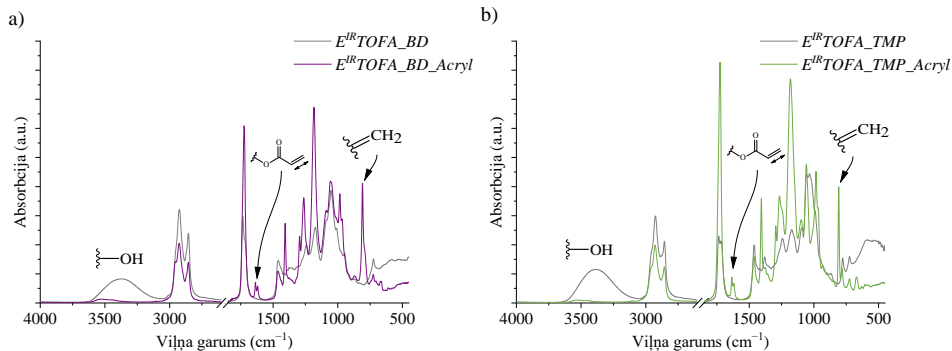
$E^{IR}TOFA_BD$ akrilēšanas gadījumā. $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$ viskozitāte bija 315 mPa·s. Viskozitātes samazināšanās galvenokārt saistīta ar ūdeņraža saišu izzušanu starp molekulām hidroksilgrupu esterificēšanas dēļ. Viskozitāte nebija atkarīga no lietotā bīdes ātruma, tāpēc sintezētās vielas varēja klasificēt kā Ņūtona šķidrumus.



1.9. att. Reoloģiskie mērījumi (konusa-plātne sistēma, attālums 48 μm , 25 $^{\circ}\text{C}$):

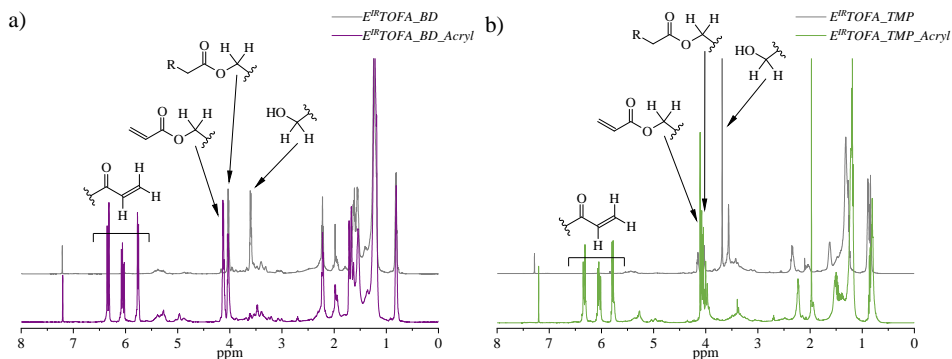
a) $E^{IR}TOFA_BD$ un $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$; b) $E^{IR}TOFA_TMP$ un $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$.

Salīdzinot poliola $E^{IR}TOFA_BD$ FTIR spektru ar akrilāta $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$ spektru, skaidri redzama joslas pie 3600–3150 cm^{-1} , kas atbilst hidroksilgrupām raksturīgajām deformācijas svārstībām, izzušana (1.10. att.). Savukārt jaunas joslas novērotas pie 1640–1620 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} un 810 cm^{-1} , kas atbilst attiecīgi akrilgrupām raksturīgajām deformācijas svārstībām un liecināja par veiksmīgu akrilēšanas norisi. Tādu pašu tendenci varēja novērot, salīdzinot poliola $E^{IR}TOFA_TMP$ un akrilāta $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ spektrus.



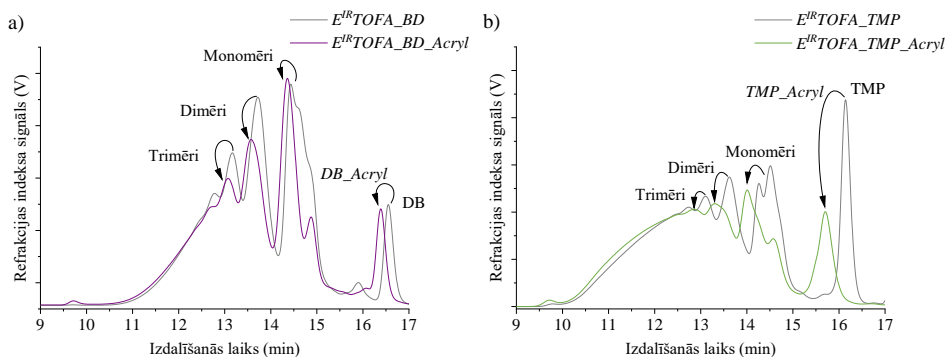
1.10. att. FTIR spektri (ATR režīms, 32 skenējumi, izšķirtspēja 4 cm^{-1}): a) $E^{IR}TOFA_BD$ un $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$; b) $E^{IR}TOFA_TMP$ un $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$.

FTIR spektrus, kas apstiprināja ķīmiskās struktūras maiņu sintēzes procesā, pilnībā apstiprināja un papildināja KMR spektri (1.11. att.). Akrilētā taleļļas poliola ^1H KMR spektros bija redzami vinilgrupām tipiski signāli (6,4 ppm, 6,1 ppm un 5,8 ppm). Esteru veidošanās tika pierādīta ar signāliem pie 4,22–4,13 ppm, kas raksturoja $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ daļu (kur R ir vinilgrupa). Savukārt signāla, kas raksturīga HOCH_2- grupām pie 3,7–3,6 ppm, intensitāte bija būtiski mazāka, tādējādi liecinot par brīvo hidroksilgrupu esterificēšanu. Turklāt jauni signāli, kas raksturīgi akrilāta karbonilgrupām pie 166 ppm ^{13}C KMR spektrā, pierādīja veiksmīgu akrilātu veidošanos.



1.11. att. ^1H KMR spektri (500 MHz, CDCl_3) a) $E^{IR}TOFA_{BD}$ un $E^{IR}TOFA_{BD_Acryl}$; b) $E^{IR}TOFA_{TMP}$ un $E^{IR}TOFA_{TMP_Acryl}$.

GPC rezultāti (1.12. att.) apstiprināja, ka taleļļas taukskābju polioli sastāv no monomēru, dimēru, trimēru un oligomēru maisījuma [38]. Salīdzinot akrilētu taleļļas poliolu un taleļļas poliolu *GPC* hromatogrammas, joslu maksimumi bija pie nedaudz īsāka aiztures laika, kas liecināja par molekulmasas palielināšanos. Molekulmasas palielināšanās saistīta ar hidroksilgrupu aizstāšanu ar akrilgrupām, kas liecināja par veiksmīgu akrilēšanas reakcijas norisi.



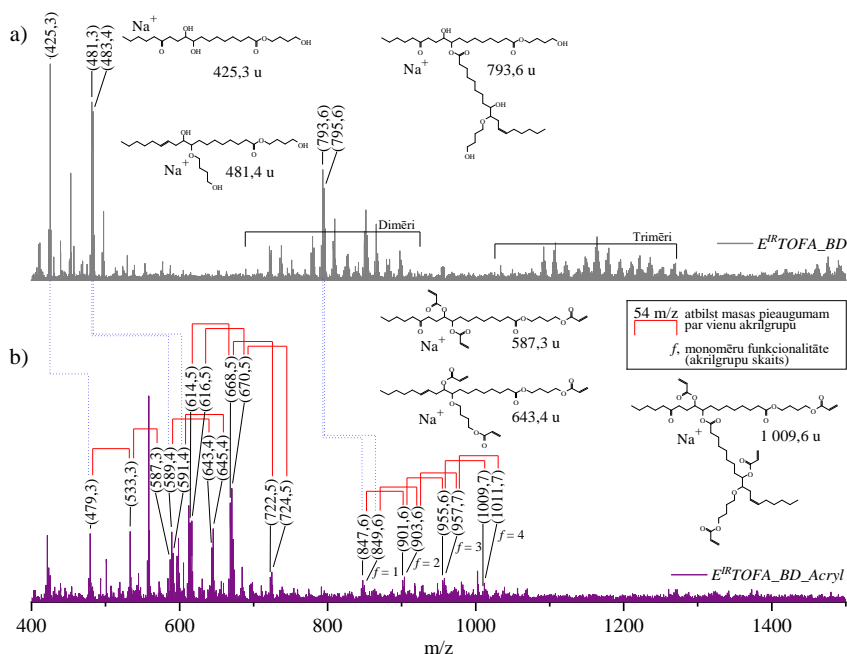
1.12. att. Sintezēto vielu *GPC* hromatogrammas (divas *PLgel Mixed-E* kolonnas, daļiņu izmērs $3\ \mu\text{m}$, $300\ \text{mm} \times 7,5\ \text{mm}$, THF, $35\ ^\circ\text{C}$): a) $E^{IR}TOFA_{BD}$ and $E^{IR}TOFA_{BD_Acryl}$; b) $E^{IR}TOFA_{TMP}$ and $E^{IR}TOFA_{TMP_Acryl}$.

Līdztekus *GPC* analīzei izmaiņas vielu ķīmiskajā struktūrā noteiktas arī ar *MALDI-TOF MS* spektrometrijas palīdzību (1.13. un 1.14. att.). *MALDI-TOF MS* dati apstiprināja *GPC* novēroto, ka taleļļas polioli sastāv no sarežģīta maisījuma, kas spektrā redzams kā liels daudzums zemas intensitātes joslas.

Galvenais izaicinājums *MALDI-TOF MS* spektru analīzē bija noteikt akrilētu taleļļas taukskābju poliolu joniem atbilstošās joslas. *MALDI-TOF MS* spektros visintensīvākās joslas akrilātiem novērotas pie lielākām m/z vērtībām nekā to attiecīgajiem polioliem. Salīdzinot poliola un atbilstošā akrilāta *MALDI-TOF MS* spektros, tika identificētas vairākas joslas ar starpību, kas dalās ar 54. Šis vienību skaits ($54\ m/z$) atspoguļo masas pieaugumu par vienu akrilgrupu. Lielākā daļa joslu pēc akrilēšanas spektrā nobīdījās par $108\ m/z$, $162\ m/z$, $216\ m/z$,

270 m/z un 324 m/z vienībām, kas liecināja, ka katra molekula satur attiecīgi vismaz divas, trīs, četras un piecas akrilgrupas. Spekrā tika identificētas joslas, kas atbilst pilnībā akrilētu $E^{IR}TOFA_BD$ un $E^{IR}TOFA_TMP$ polioliu jonu masām.

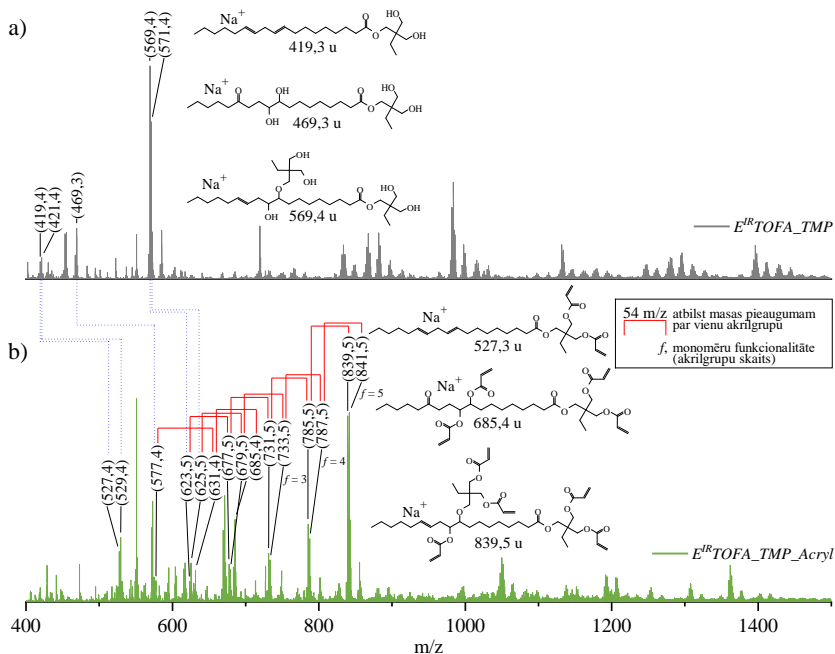
Pilnībā akrilēts $E^{IR}TOFA_BD$ poliols satur trīs akrilgrupas katrā molekulā. Spekrā varēja novērot relatīvi intensīvus atbilstošās joslas maksimumus pie 643,4 m/z un 645,4 m/z, kas atbilst pilnībā akrilētam $E^{IR}TOFA_BD$, kas satur trīs akrilgrupas ($E^{IR}TOFA_BD_Acryl$ $f = \sim 3$). $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$ gadījumā dimēru akrilēšanās rezultātā izveidojās savienojumi arī ar četrām akrilgrupām molekulā, par ko liecināja atbilstošās jona joslas pie 1009,7 m/z un 1011,7 m/z. Šo joslu intensitāte gan bija salīdzinoši neliela. Turklāt no iegūtajiem spektriem tika secināts, ka maisījums satur arī daļēji akrilētus savienojumus.



1.13. att. MALDI-TOF MS spektri (2000 Hz, 355 nm, jonizējošais aģents: CF_3COONa):
a) $E^{IR}TOFA_BD$; b) $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$.

$E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ akrilāta spektrā intensīvas joslas bija pie 839,5 m/z un 841,5 m/z, kas atbilst savienojumiem, kas satur piecas akrilgrupas vienā molekulā ($E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ $f = \sim 5$) (1.14. att.). Tāpat kā $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$ gadījumā, daļēji akrilētie savienojumi tika novēroti arī $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ spektrā. Joslu intensitāte palielinājās līdz ar akrilgrupu skaita pieaugumu molekulā, un visintensīvākās joslas atbilda pilnībā akrilētam polioliem. Pateicoties augstajai funkcionalitātei, sintezētos taleļļas Maikla donorus var izmantot, lai iegūtu ļoti šķērssaistītu polimēru matricu, kas var palielināt polimēra matricas mehāniskās īpašības. Sintezētie akrilāti no taleļļas taukskābju polioliem satur vairākas akrilgrupas molekulā, kas ir galvenais priekšnoteikums, lai tos izmantotu polimerizācijas reakcijā.

Ņemot vērā reoloģijas mērījumus, FTIR, KMR, GPC un MALDI-TOF MS datus, iegūtie taleļļas poliola akrilāti ir piemēroti polimēru sintēzei ar Maikla reakciju. Turklāt sintezētie taleļļas poliola akrilāti varētu būt potenciāli piemēroti citu polimēru ražošanā, piemēram, UV ierosinātajā brīvo radikāļu polimerizācijā pārklājumu ražošanā.



1.14. att. MALDI-TOF MS spektri (2000 Hz, 355 nm, jonizējošais aģents: CF_3COONa):
 a) $E^{IR}\text{TOFA_TMP}$; b) $E^{IR}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

2. Polimēru sveķi no taleļlas Maikla donoriem un petroķīmiskiem Maikla akceptoriem

Maikla reakcijas mehānisms ir daudz pētīts un zināms. Vispirms bāzisks katalizators deprotonē acetoacetātu, kā rezultātā veidojas enolāta anjons. Pēc tam enolāta anjons reaģē ar akrilātu 1,4-pievienšanās reakcijā. Pirmās Maikla reakcijas produkts satur vēl vienu aktīvo protonu acetoacetāta metilēngrupā, ko var pievienot citam akrilātam [23, 31], kas nozīmē, ka Maikla donors divreiz reaģē ar diviem Maikla akceptoriem [67], protams, ja reaģentu molārā attiecība to atļauj. Polimērs var veidoties tikai tad, ja Maikla akceptora katra molekula satur vismaz divas funkcionālās grupas.

Reakcija starp akrilātiem un aktīvo acetoacetātu metilēngrupu ir ātra, un sistēma pēc samaisīšanas ar katalizatoru sacietē istabas temperatūrā. Šī reakcija ir bāzes katalizēta pievienšanās [31, 35, 68]. Maikla reakcijai vispiemērotākie ir amīnu, amidīna un guanidīna bāzes katalizatori [31, 35, 46, 49, 68–72].

Iepriekš sintezētie divi taleļlas un divi komerciālo polioliu acetoacetāti tika izmantoti, lai iegūtu polimērus Maikla reakcijā (2.1. tab.), izmantojot 1,1,3,3-tetrametilguanidīnu (TMG) kā katalizatoru. Iepriekš sintezētajiem acetoacetātiem bija atšķirīga ķīmiskā struktūra un funkcionālitate, kas polimerizācijas reakcijās dažādiem akrilātiem ļāva izstrādāt polimērus ar atšķirīgu šķērssaistīšanās blīvumu. Tika izmantoti trīs komerciāli pieejami akrilāti ar dažādu akrilgrupu skaitu molekulā jeb funkcionālitate – *BPAEDA* ($f=2$), *TMPTA* ($f=3$) un *PETA* ($f=4$).

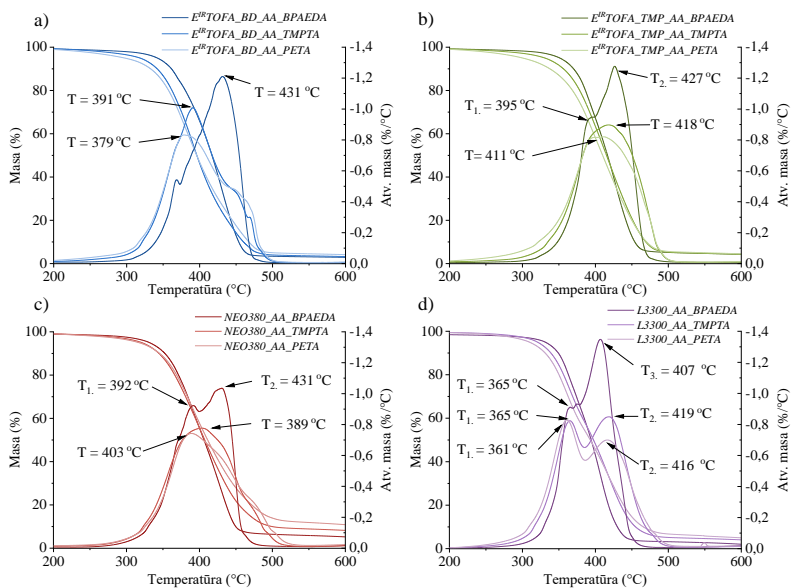
Iegūtie polimēri

Maikla donori				
Maikla akceptori	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA</i> (<i>f</i> = ~ 3)	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA</i> (<i>f</i> = ~ 5)	<i>L3300_AA</i> (<i>f</i> = 3)	<i>NEO380_AA</i>
	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_BPAEDA</i>	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA</i>	<i>L3300_AA_BPAEDA</i>	<i>NEO380_AA_BPAEDA</i>
BPAEDA (<i>f</i> = 2)				
	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_TMPTA</i>	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA</i>	<i>L3300_AA_TMPTA</i>	<i>NEO380_AA_TMPTA</i>
TMPTA (<i>f</i> = 3)				
	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_PETA</i>	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA</i>	<i>L3300_AA_PETA</i>	<i>NEO380_AA_PETA</i>
PETA (<i>f</i> = 4)				

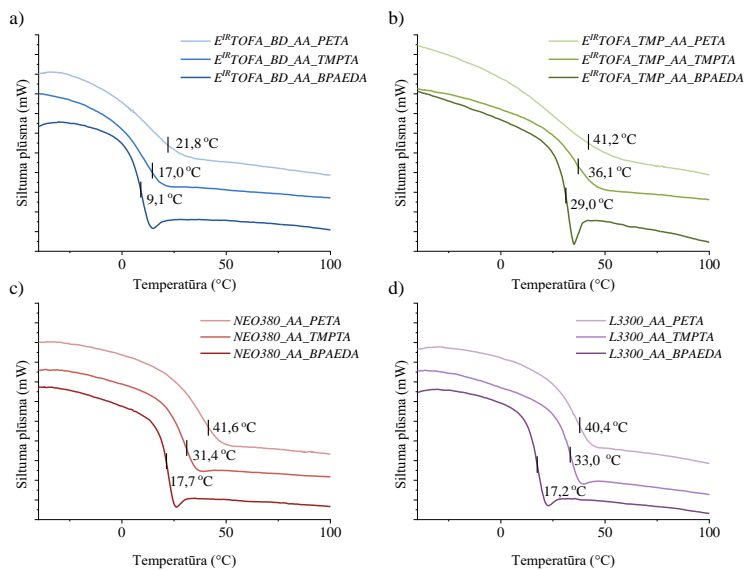
Iegūtajiem polimēriem tika veikta TGA (2.1. att.). No taleļlas polioliu acetoacetātiem iegūtajiem polimēriem būtisks masas zudums netika novērots līdz pat 300 °C temperatūrai; tie bija termiski stabili. Tā ir priekšrocība, jo, piemēram, plaši lietotie poliuretāna materiāli bez pievienotiem termostabilizatoriem sadalās temperatūras diapazonā no 200 °C līdz 300 °C [73, 74]. Turklāt arī organiskā stikla polimetilmetakrilāta sadalīšanās sākas temperatūrā zem 300 °C [75, 76].

Salīdzinot Maikla donora ietekmi, polimēriem, kas iegūti no TMP polioliem, bija augstāka termiskā stabilitāte. Savukārt, salīdzinot Maikla akceptoru ietekmi, termiski stabilākie polimēri tika iegūti no bisfenola A atvasinājuma *BPAEDA* akrilāta. To var izskaidrot ar bisfenola A aromātisko struktūru. Polimēriem, kas iegūti, kā akrilātu izmantojot *BPAEDA*, tika novēroti divi masas zuduma ātruma maksimumi. Pārējiem polimēriem atvasinājuma līkņu profilu līdzību noteica izmantotais poliols un mazāk – akrilāts.

Polimēriem no komerciāli pieejamo polioliu acetoacetātiem bija līdzīgi TGA masas zuduma līkņu un to atvasinājumu līkņu profili. Polimēriem, kas iegūti no taleļlas polioliu acetoacetātiem ar *BPAEDA* akrilātu, bija augstāka termiskā stabilitāte (salīdzinot temperatūru, kur masas zudums sasniedza 5 %) nekā polimēriem no komerciāli pieejamo polioliu acetoacetātiem ar tādu pašu akrilātu. 5 % masas zuduma temperatūru lielā mērā noteica izmantotais akrilāts, taču šī ietekme mazāk izteikta bija augstākā temperatūrā.



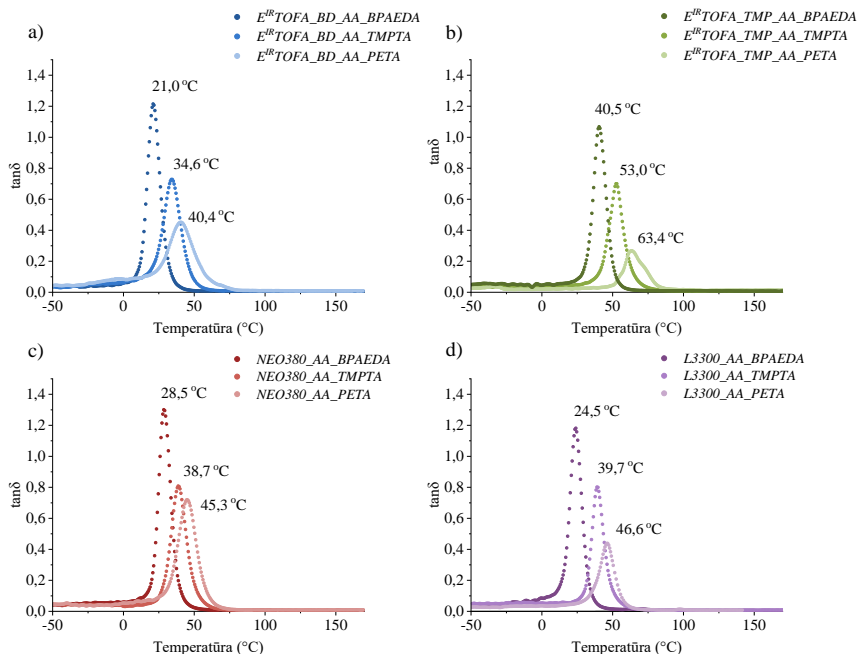
2.1. att. TGA ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) masas zuduma līknes un TGA līkņu atvasinājums polimēriem no sintezētiem acetoacetātiem un *BPAEDA*, *TMPTA*, *PETA* akrilātiem: a) $E^{IR}TOFA_BD_AA$ polimēri; b) $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ polimēri; c) *NEO380_AA* polimēri; d) *L3300_AA* polimēri.



2.2. att. *DSC* ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) līknes polimēriem no sintezētiem acetoacetātiem un *BPAEDA*, *TMPTA*, *PETA* akrilātiem: a) $E^{IR}TOFA_BD_AA$ polimēri; b) $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ polimēri; c) *NEO380_AA* polimēri; d) *L3300_AA* polimēri.

Iegūtajiem polimēriem tika veikta *DSC* analīze, lai noteiktu stiklošanās temperatūru (T_g) (2.2. att.). $T_{g(DSC)}$ tika noteikta kā viduspunkts starp stiklošanās procesa sākuma temperatūru un stiklošanās procesa beigu temperatūru.

Polimēriem, kas iegūti no komerciāli pieejamo polioliu acetoacetātiem (*L3300_AA* un *NEO380_AA*), $T_{g(DSC)}$ galvenokārt ietekmēja izmantotais akrilāts. Salīdzinot no tiem pašiem akrilātiem iegūtos polimērus, $T_{g(DSC)}$ atšķīrās par mazāk nekā 2 °C (2.1. c, d att.). Izmantotie komerciāli pieejamie polioliu acetoacetāti būtiski neietekmēja polimēra $T_{g(DSC)}$. Atkarībā no izmantotā akrilāta $T_{g(DSC)}$ palielinājās šādā secībā: *BPAEDA* < *TMPTA* < *PETA*. Secināts, ka izmantotā akrilāta funkcionalitāte ietekmēja $T_{g(DSC)}$. Jo lielāka funkcionalitāte izmantotajam akrilātam, jo augstāka bija polimēra $T_{g(DSC)}$. Tas skaidrojams ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu [77]. Tāda pati tendence tika novērota arī polimēriem, kas iegūti no sintezētajiem taleļlas polioliu acetoacetātiem (2.1. a, b att.), bet šiem polimēriem redzama arī būtiska taleļlas poliola acetoacetāta ietekme uz polimēra $T_{g(DSC)}$.



2.3. att. DMA ($3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 Hz, 5 N) $\tan \delta$ līknes polimēriem no sintezētiem acetoacetātiem un *BPAEDA*, *TMPTA*, *PETA* akrilātiem: a) $E^{IR}TOFA_BD_AA$ polimēri; b) $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ polimēri; c) $NEO380_AA_TMPTA$ polimēri; d) $L3300_AA$ polimēri.

Lai noteiktu polimēru dinamiski mehāniskās īpašības, tika veikta DMA. Visu iegūto polimēru $\tan \delta$ (2.3. att.) līknēs bija novērojams tikai viens skaidri izteikts maksimums, turklāt simetriskais līkņu profils (joslas profils) attiecībā pret to maksimumu liecināja par polimēru viendabīgo struktūru. Šī sakarība starp joslas platumu, simetriju un polimēra struktūru viendabīgumu ir aprakstīta arī vairākos citos publicētajos pētījumos [68, 78–80].

Lai gan attiecīgajiem polimēriem $T_{g(DMA)}$ atšķīrās no $T_{g(DSC)}$, tendences tika novērotas tādas pašas. $T_{g(DMA)}$ bija augstāka par $T_{g(DSC)}$. Tas skaidrojams ar to, ka DMA gadījumā tiek lietots spēks un mērīta parauga pretošanās spēja piemērotajam spēkam, savukārt *DSC* metode pamatojas uz siltumietilpības izmaiņām paraugā [81, 82]. DMA metode ir daudz piemērotāka T_g noteikšanai polimēriem ar grūti nosakāmu T_g un ļoti šķērssaistītiem polimēriem [83]. Polimēriem ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu bija augstāka stiklošanās temperatūra (2.2. tab.).

Par šo sakarību starp lielāku šķērssaistīšanās blīvumu un augstāku polimēra $T_{g(DSC)}$ ir ziņojusi arī Vanga zinātniskā grupa (*Wang et al.*) [51].

2.2. tabula

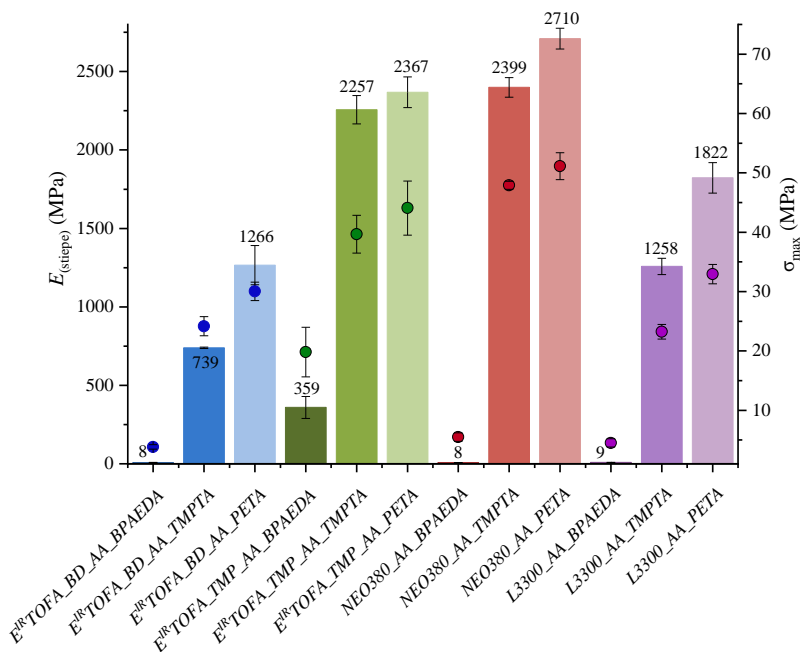
No taleļļas polioliu vai komerciāli pieejamo polioliu acetoacetātiem un *BPAEDA*, *TMPTA*, *PETA* akrilātiem iegūto polimēru raksturojums

	Paraugs	Max. tanδ	$T_{g(DMA)}$, °C	$E_{(uzkrājuma)}$ ($T_{g(DMA)} + 50$), MPa	V_e , moles·cm ⁻³	ρ , g·cm ⁻³	M_c , g·mol ⁻¹
No taleļļas acetoacetātiem	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_BPAEDA</i>	1,21	21,0	5,1	$0,59 \cdot 10^{-3}$	1,167	1695
	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_TMPTA</i>	0,73	34,6	17,7	$1,98 \cdot 10^{-3}$	1,211	505
	<i>E^{IR}TOFA_BD_AA_PETA</i>	0,45	40,4	24,2	$2,67 \cdot 10^{-3}$	1,219	375
	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA</i>	1,07	40,5	17,1	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,116	529
	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA</i>	0,70	53,0	19,1	$2,04 \cdot 10^{-3}$	1,177	490
	<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA</i>	0,27	63,4	30,6	$3,17 \cdot 10^{-3}$	1,235	315
No komerciāli pieejamo polioliu acetoacetātiem	<i>NEO380_AA_BPAEDA</i>	1,30	28,5	8,2	$0,93 \cdot 10^{-3}$	1,257	1075
	<i>NEO380_AA_TMPTA</i>	0,81	38,7	18,4	$2,04 \cdot 10^{-3}$	1,328	490
	<i>NEO380_AA_PETA</i>	0,72	45,3	23,4	$2,55 \cdot 10^{-3}$	1,330	392
	<i>L3300_AA_BPAEDA</i>	1,18	24,5	9,8	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,171	885
	<i>L3300_AA_TMPTA</i>	0,80	39,7	19,9	$2,20 \cdot 10^{-3}$	1,202	455
	<i>L3300_AA_PETA</i>	0,44	46,6	24,9	$2,70 \cdot 10^{-3}$	1,247	369

No DMA datiem tika noteikta $T_{g(DMA)}$ un uzkrājuma modulis elastīgajā diapazonā ($E_{(uzkrājuma)}$ temperatūrā $T_{g(DMA)} + 50$). Šie dati izmantoti, lai aprēķinātu šķērssaistīšanās blīvumu un molekulmasu starp šķērssaitēm (2.2. tab.). Aprēķinātie rezultāti liecināja, ka šķērssaiti blīvums un molekulmasa starp šķērssaitēm bija ļoti atkarīga no izmantotā akrilāta un acetoacetāta funkcionalitātes. Izmantojot komponentus ar lielāku funkcionalitāti, tika iegūti polimēri ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu, kā arī ar mazāku molekulmasu starp šķērssaitēm, kas būtiski ietekmē polimēra mehāniskās īpašības. Tas atbilst Raula (*Rahul*) un Kitija (*Kitey*) zinātniskās grupas novērojumiem, ka polimēra šķērssaistīšanās blīvums ietekmē $T_{g(DMA)}$ [84]. Arī stiepes testi apstiprināja mehānisko īpašību atkarību no šķērssaistīšanās blīvuma.

Lielākais šķērssaistīšanās blīvums ($3,17 \cdot 10^{-3}$ mol·cm⁻³) un mazākā molekulmasa starp šķērssaitēm (315 g·mol⁻¹) bija polimēram, kas iegūts no *E^{IR}TOFA_TMP_AA* un *PETA*. Tas skaidrojams ar abu – Maikla donora un Maikla akceptora – lielāko funkcionalitāti. Vismazākais šķērssaistīšanās blīvums un lielākā molekulmasa starp šķērssaitēm bija polimēriem, kas iegūti no mazākas funkcionalitātes acetoacetāta un difunkcionālā akrilāta – *BPAEDA*.

Polimēru paraugi, kas iegūti no polioliu acetoacetātiem un *PETA* ($f = 4$), uzrādīja visaugstākās stiepes moduļa un stiepes stiprības vērtības (2.4. att.). To var izskaidrot ar izmantotā akrilāta lielo funkcionalitāti, kā rezultātā tiek iegūts polimērs ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu (2.2. tab.), kā arī šiem polimēriem bija visaugstākā stiepes moduļa vērtība. Tika novērota sakarība starp izmantotā akrilāta funkcionalitāti un iegūstamā polimēra stiepes moduļa vērtībām – izmantojot lielākas funkcionalitātes komponentus, varēja iegūt polimērus ar lielākām stiepes moduļa un stiepes stiprības vērtībām.



2.4. att. $E_{(stiepe)}$ un σ_{max} ($2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $22 \text{ }^\circ\text{C}$) polimēriem no taleļlas poliolu vai komerciālo poliolu acetoacetātiem un *BPAEDA*, *TMPTA* vai *PETA* akrilātiem.

NEO380_AA_PETA polimēra stiepes stiprība bija 51 MPa, stiepes moduļa vērtība sasniedza 2710 MPa, kas bija vislielākā starp visiem paraugiem. Salīdzinoši augstas moduļa un stiepes stiprības vērtības bija arī taleļlas polimēriem *E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA* ($E_{(stiepe)} = 2250 \text{ MPa}$, $\sigma_{max} = 40 \text{ MPa}$) un *E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA* ($E_{(stiepe)} = 2370 \text{ MPa}$, $\sigma_{max} = 44 \text{ MPa}$). Iegūto polimērmateriālu mehāniskās īpašības var tikt salīdzinātas ar citiem inovatīviem materiāliem, piemēram, Fleišera zinātniskās grupas (*Fleischer et al.*) izstrādātajiem bezizocianāta poliuretāna materiāliem (*NIPU*) no heksametilēndiamīna, glicerīna cikliskajiem karbonātiem un TMP. Šo *NIPU* stiepes stiprība bija 68 MPa, un stiepes moduļa vērtība sasniedza 2100 MPa [85]. Iegūto polimēru mehāniskās īpašības bija līdzīgas poliuretānu materiālu [86, 87] un polimetilmetakrilāta materiālu īpašībām. Šiem materiāliem stiepes stiprība ir aptuveni 55 MPa, stiepes moduļa vērtība – aptuveni 2700 MPa [88, 89]. Tas apliecina, ka polimēri, kas iegūti Maikla reakcijā, izmantojot no taleļlas iegūtus komponentus, var būt daudzsolša un konkurētspējīga alternatīva jau zināmajiem polimērmateriāliem.

Stiepes testos tika noteikta arī polimēru paraugu pagarinājums līdz pārpļīšanai, un secināts, ka tas korelē ar konkrēto paraugu stiepes moduļa un stiepes stiprības vērtībām. Jo augstākas moduļa un stiepes izturības vērtības, jo mazāks bija pagarinājums. Vismazākie pagarinājumi novērti *E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA* ($\epsilon = 1,9 \%$), *NEO380_AA_PETA* ($\epsilon = 2,7 \%$) un *L3300_AA_PETA* ($\epsilon = 2,9 \%$) polimēriem, savukārt vislielākās pagarinājuma vērtības bija *E^{IR}TOFA_BD_AA_BPAEDA* ($\epsilon = 55 \%$), *NEO380_AA_BPAEDA* ($\epsilon = 53 \%$) un *L3300_AA_BPAEDA* ($\epsilon = 47 \%$) polimēriem.

Tika novērota tā pati sakarība starp mehāniskajām īpašībām un molekulas masu starp šķērssaistēm un šķērssaistīšanās blīvumu. Jo lielāks ir šķērssaistīšanās blīvums (2.2. tab.), jo attiecīgi lielāks stiepes modulis un stiepes stiprība.

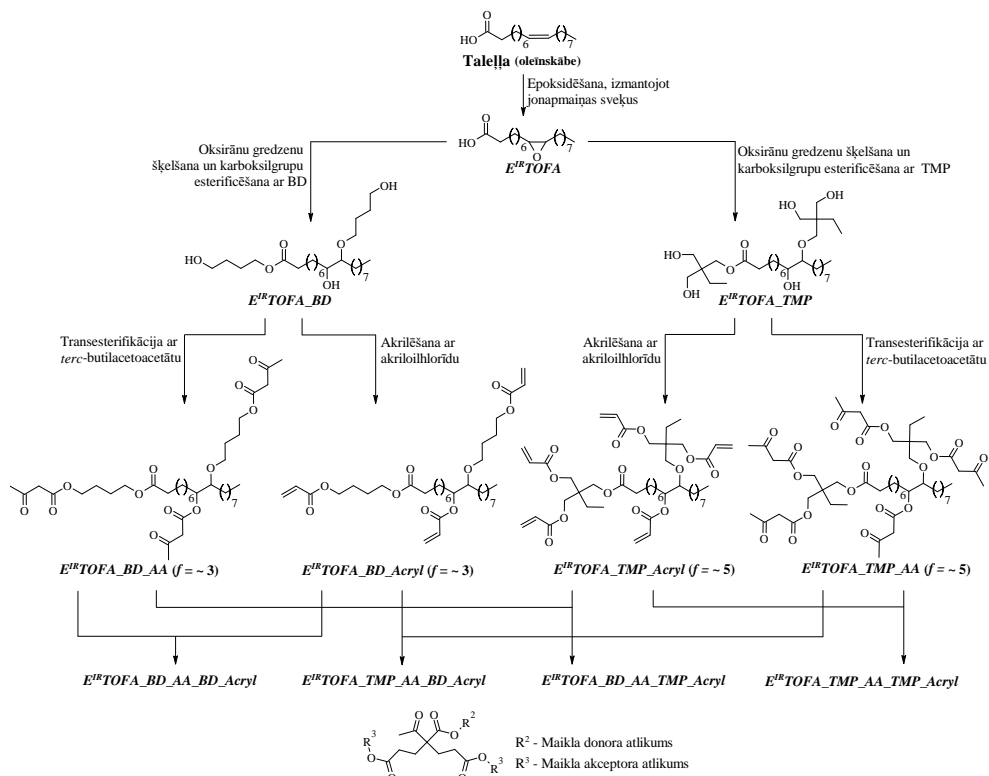
Rezultāti apliecināja, ka, izmantojot akrilātus ar atšķirīgām funkcionalitātēm, ir iespējams iegūt ļoti dažādus polimērus. Izmantojot zemākas funkcionalitātes komponentus, varēja iegūt polimērus, kas pēc īpašībām bija līdzīgi gumijām. Bija iespējams iegūt arī tādus polimērus, kas pēc īpašībām līdzīgi organiskajam stiklam [88–90]. Apkopojot literatūru par līdzīgiem materiāliem un to īpašībām, var apgalvot, ka šajā pētījumā iegūtie polimēri ir konkurētspējīgi ar vairākiem citiem alternatīviem materiāliem. Polimēru ražošana no brīvajām taukskābēm, izmantojot Maikla reakciju, bija vienkārša un tika veikta daudz maigākos apstākļos, salīdzinot ar citām inovatīvu polimēru iegūšanas metodēm, piemēram, *NIPU* sintēzi.

Maikla 1,4-pievienošanas polimerizāciju var īstenot īsā laika periodā istabas temperatūrā un atmosfēras spiedienā. Izejvielas, ko izmanto polimēru sintezēšanai, izmantojot Maikla reakciju, ir mazāk toksiskas nekā izocianāti, kas ir viena no galvenajām izejvielām poliuretāna ražošanā. Maikla reakcijā sintezēto polimēru mehāniskās un termiskās īpašības bija līdzvērtīgas vai pat labākas, salīdzinot ar citiem literatūrā aprakstītiem inovatīviem materiāliem. Turklāt polimēru īpašības var pielāgot, mainot polimerizācijai izmantotos komponentus.

3. Polimēru sveķi no taleļļas Maikla donora un Maikla akceptora

Literatūrā ir atrodamas tikai dažas publikācijas, kurās pētīta acetoacetātu sintēze no atjaunojamajām izejvielām un to izmantošana dažādu polimērmateriālu ieguvei. Sjuja zinātniskā grupa (*Xu et al.*) izstrādāja pārklājuma plēves no acetoacetilētas rīcineļļas un aldehīdgrupu un akrilgrupu saturošām vielām polimerizācijā pēc Maikla reakcijas mehānisma [49]. Vana zinātniskā grupa (*Wang et al.*) izveidoja sacietējošus pārklājumus no acetoacetilētas rīcineļļas un daudzfunkcionāliem akrilātiem (heksametilēndiakrilāts, *TMPTA*, *PETA*), izmantojot Maikla reakciju [51]. Noordovera zinātniskā grupa (*Noordover et al.*) izstrādāja malonāta grupas saturošus poliestera pārklājumus no atjaunojamajiem resursiem, iegūtiem Maikla donoriem reakcijā ar ditrimetilolpropāntetraakrilātu [91]. Nagas zinātniskā grupa (*Naga et al.*) pētīja reakciju starp daudzfunkcionāliem acetoacetātiem (*mezo*-eritritoltetraacetāta, trimetilolpropāntriacetāta) un diakrilātiem (1,4-butāndioldiakrilātu, 1,6-heksāndioldiakrilātu, 1,9-nonāndioldiakrilātu), iegūstot gelus [92]. Nedaudz vēlāk Nagas zinātniskā grupa izstrādāja porainus polimērmateriālus no *mezo*-eritritoltetraacetāta vai D-sorbītheksaacetāta reakcijā ar polietilēnglikoldiakrilātu šķīdinātāju vidē [93]. Visos šajos pētījumos ir izmantots no atjaunojamajiem resursiem iegūts Maikla donors un petroķīmisks Maikla akceptors.

Šajā darbā iepriekš sintezētie taleļļas akrilāti un acetoacetāti tika izmantoti, lai iegūtu šķērssaistītu polimēru (3.1. att.). Iegūtajiem polimēriem bija augsta termiskā stabilitāte un labas mehāniskās īpašības, lai tos varētu izmantot kā alternatīvu plaši lietotajiem termoreaktīvajiem sveķiem, piemēram, epoksīda, poliesteru vai vinilesteru sveķiem.



3.1. att. Konceptuāla shēma polimēru ieguvei no taleļļas taukskābju Maikla donora un Maikla akceptora.

No $E^{IR}TOFA_{BD_Acryl}$ iegūtie polimēri bija elastīgi, līdzīgi gumijai. Polimēri, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_{TMP_Acryl}$, bija cieti, līdzīgi organiskajam stiklam. Visi sintezētie polimēri bija caurspīdīgi un dzidri ar brūnganīgu vai dzeltenīgu nokrāsu.

Izstrādāto polimēru ķīmiskā struktūra tika analizēta, izmantojot FTIR spektroskopiju (3.2. a att.). Akrilātam raksturīgās absorbcijas joslas pie $1640\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ un 1407 cm^{-1} nevarēja izmantot interpretācijai, jo tās pārklājas ar donora funkcionālajām grupām raksturīgajām absorbcijas joslām. Akrilgrupām $=CH_2$ raksturīga vēl viena absorbcijas josla FTIR spektrā pie 810 cm^{-1} .

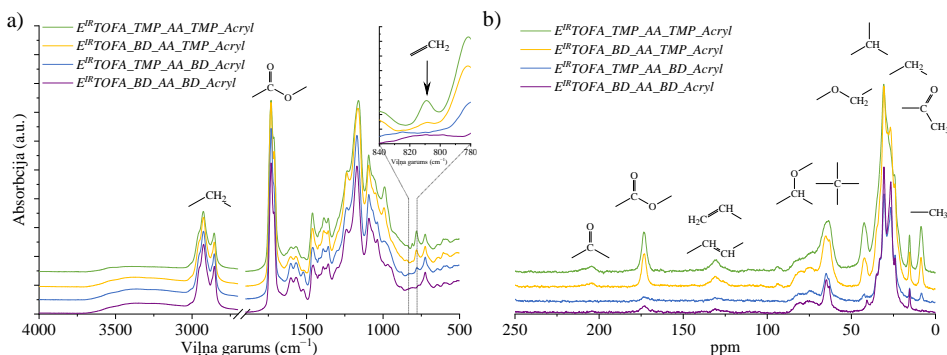
Polimēriem, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_{BD_Acryl}$ akrilāta, FTIR spektrā absorbcijas joslas pie 810 cm^{-1} netika novērotas. Tas liecināja par augstu konversijas pakāpi un pilnīgu reakcijas norisi. Bet šī absorbcijas josla bija novērojama abiem polimēriem, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_{TMP_Acryl}$ akrilāta. Salīdzinot $E^{IR}TOFA_{BD_AA_TMP_Acryl}$ un $E^{IR}TOFA_{TMP_AA_TMP_Acryl}$ polimēru FTIR spektrus, akrilgrupu absorbcijas josla pie 810 cm^{-1} bija intensīvāka $E^{IR}TOFA_{TMP_AA_TMP_Acryl}$ polimēra spektrā. Tas varētu nozīmēt nepilnīgu konversiju augstās viskozitātes, augstas funkcionalitātes un molekulas sazarotības, kā arī stērisku efektu dēļ.

Polimēru paraugu ķīmiskā struktūra tika analizēta, izmantojot arī cvKMR ^{13}C spektroskopiju (3.2. b att.). Spektros bija redzams gaidītās ^{13}C ķīmiskās nobīdes. Visiem iegūtajiem polimēriem bija redzamas $>CH-O-$ grupām raksturīgi signāli diapazonā no 63,0 ppm līdz 83,5 ppm. $>CH-O-$ grupas radās, oksirāna gredzeniem šķeloties ar spirtiem. Arī ^{13}C spektrā

atbilstošo ceturtdējo oglekļu raksturīgais signāls bija tajā pašā diapazonā no 63,0 ppm līdz 83,5 ppm, kas apliecināja, ka ir notikusi divu akrilgrupu reakcija ar acetoacetāta metilēngrupu pēc Maikla reakcijas mehānisma.

Var novērot arī vairāku signālu pārklāšanos 26,5–42,9 ppm diapazonā. Šajā diapazonā spektrā varēja identificēt ^{13}C signālu, kas raksturīgs trešējiem oglekļiem. Arī trešējo oglekļu esamība bija būtisks rādītājs polimerizācijas konstatēšanai, jo tas parādīja to, ka viena acetoacetāta grupa ir reaģējusi tikai ar vienu akrilgrupu. Maikla donora acetoacetāta daļas – $\text{C}(=\text{O})\text{--CH}_3$ grupām raksturīgais ^{13}C signāls bija tajā pašā diapazonā no 24,0 ppm līdz 24,4 ppm.

Akrilgrupām raksturīgo signālu esamība dažu paraugu cvKMR spektros pie 130,2–131,2 ppm norādīja uz nepilnīgu reakcijas norisi. Līdzīgi kā FTIR spektros, arī cvKMR spektros akrilgrupu signāla intensitāte polimēros, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$, bija zema. Toties tā bija salīdzinoši intensīva polimēru spektros, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$. Daudz sazarotāka struktūra un lielāks akrilgrupu skaits molekulā samazināja $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA$ reaģētspēju stērisko efektu dēļ. Polimēru sintēzē izmantotais akceptors un donors ir iegūti no taukskābēm, tāpēc tie saturēja dubultsaites nepilnīgas epoksidācijas reakcijas dēļ. Divkārsās saites signāls pārklājās ar signālu, kas raksturīgs akrilāta grupām. Tas jāņem vērā, interpretējot iegūtos spektros. cvKMR un FTIR spektri apstiprināja, ka polimēri no taleļļas donoriem un akceptoriem ir iegūti Maikla reakcijā.



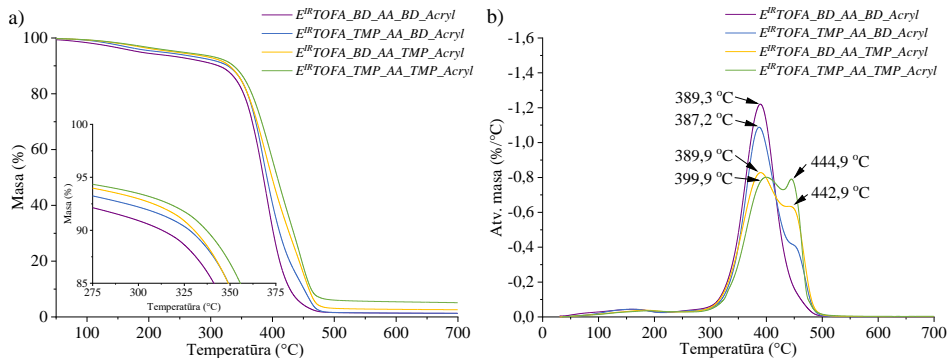
3.2. att. Struktūras analīze polimēriem no taleļļas Maikla donora un akceptora: a) FTIR spektri; b) cvKMR ^{13}C spektri.

Iegūto polimēru termiskā stabilitāte analizēta ar TGA (3.3. att.). Sākotnējais nelielais masas zudums temperatūrā līdz 300 °C saistīts ar katalizatora un citu iespējamu mazmolekulāru vielu izdalīšanos. Temperatūrā virs 300 °C iegūtajiem polimēriem sadalīšanās gaita noritēja atšķirīgi, ko labi varēja novērot masas zuduma atvasinājumu līknēs. $E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl$ polimēram TGA masas zuduma atvasinājuma līkne bija simetriska ar tikai vienu skaidru maksimumu pie 389,3 °C.

$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ masas zuduma atvasinājuma līkne nebija simetriska, maksimumam bija “plecs” pie aptuveni 450 °C. Otrais sadalīšanās maksimums kļuva izteiktāks, ja polimērs saturēja vairāk TMP saturošus komponentus. $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$ polimēram masas zuduma atvasinājuma līknē bija divi izteikti maksimumi (400 °C un 445 °C temperatūrā) ar gandrīz vienādu svārstību ātrumu. Pirmo atvasinājuma līknes maksimumu varēja saistīt ar esteri un ēteri saišu šķelšanos, veidojoties CO_2 un citiem zemas molekulasmasas

savienojumiem [47, 51]. Otro atvasinājuma maksimumu varēja attiecināt uz polimēra ķīmiskās struktūras TMP daļas sadalīšanos [94].

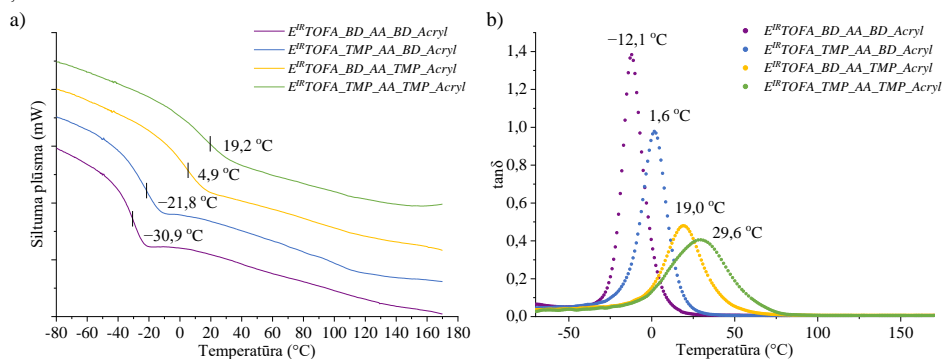
Rezultāti apliecināja, ka izstrādātie termoreaktīvie polimēri no taleļļas bija termiski stabili. Visiem paraugiem bija ļoti līdzīgas svara zuduma līknes sākuma temperatūrā līdz 300 °C. Paraugi uzrādīja svara zudumu mazāk nekā 10 % līdz 300 °C. Visstraujākā polimēru termiskā sadalīšanās noritēja temperatūras intervālā no 300 °C līdz 475 °C. Polimēra paraugs *E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl* uzrādīja nedaudz labāku termisko stabilitāti nekā citi paraugi.



3.3. att. TGA ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) polimēriem no taleļļas Maikla donora un akceptora: a) TGA līknes; b) TGA atvasinājuma līknes.

Lielāks šķērssaistīšanās blīvums veicināja karbonizāciju, kā rezultātā radās lielāks cieto atlikumu daudzums [63, 95]. No visiem iegūtajiem termoreaktīvo polimēru paraugiem vislielākais cietā atlikuma iznākums bija *E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl* polimēram – 5,10 % 675 °C temperatūrā.

Iegūto polimēru termiskās īpašības tika pētītas arī, izmantojot *DSC* (3.4. a att.). $T_{g(DSC)}$ tika noteikta visiem polimēriem. Novērots, ka $T_{g(DSC)}$ palielinājās, palielinoties TMP saturošu komponentu saturam polimēra sastāvā. Tas, visticamāk, bija saistīts ar šo polimēru lielāku šķērssaistīšanās blīvumu.



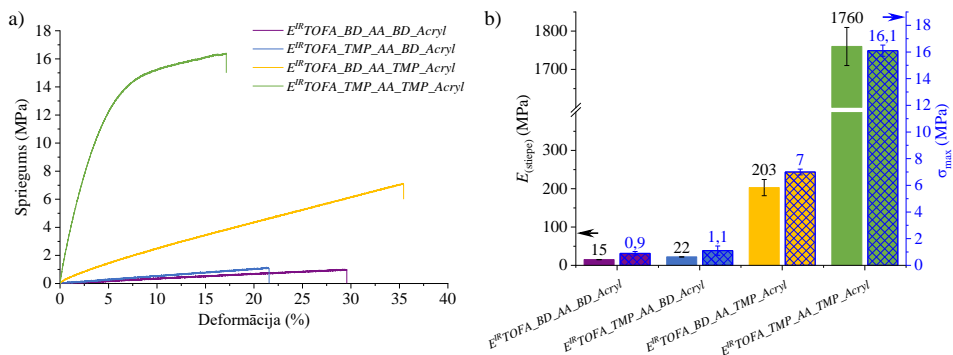
3.4. att. *DSC* un *DMA* līknes iegūtajiem polimēriem no taleļļas Maikla donora un akceptora: a) *DSC* līknes; b) *DMA* $\tan\delta$ līknes.

DSC un DMA rezultāti polimēriem no taleļļas Maikla komponentiem

Sample	$T_g, ^\circ\text{C}$		$\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$E_{(uzkrājuma)}$ $(T_g(\text{DMA}) + 50),$ MPa	$v_e,$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$M_c, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$T_{g(\text{DSC})}$	$T_{g(\text{DMA})}$				
$E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl$	-30,9	-12,1	1,071	5,3	$0,69\cdot 10^{-3}$	1562
$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$	-21,8	1,6	1,085	5,8	$0,71\cdot 10^{-3}$	1518
$E^{IR}TOFA_BD_AA_TMP_Acryl$	4,9	19,0	1,104	11,4	$1,33\cdot 10^{-3}$	829
$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$	19,2	29,6	1,125	13,7	$1,55\cdot 10^{-3}$	724

Iegūto polimēru tanā liknes redzamas 3.4. b attēlā, nozīmīgākie dati apkopoti 3.1. tabulā. 3.4. b attēlā redzams, ka *BD_Acryl* saturošu polimēru tanā joslas bija šaurākas un tanā vērtības bija lielākas nekā *TMP_Acryl* saturošiem polimēriem. Sakarība starp $T_{g(\text{DMA})}$ un $T_{g(\text{DSC})}$ saglabājās tāda pati kā polimēriem no petroķīmiskiem komerciāli pieejamajiem akrilātiem (3.1. tab.). Zemākā stiklošanās temperatūra tika noteikta $E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl$ polimēram, kas bija $-12,1^\circ\text{C}$. Savukārt augstākā stiklošanās temperatūra $-29,6^\circ\text{C}$ – tika noteikta $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$ paraugam.

Sprieguma-deformācijas līknes un pagarinājums līdz pārrāvumam (3.5. att.) raksturo iegūto polimēru stiepes moduli un stiepes stiprību. Polimēriem, kas iegūti no $E^{IR}TOFA_BD_Acryl$, līknes bija līdzīgas viskoelastīgu materiālu raksturīgām līknēm. Savukārt polimēra $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$ sprieguma-deformācijas līkne līdz aptuveni 5 % deformācijai līdzinājās līknēm, kas raksturīgas cietai, stiklveidam polimērmateriālam.



3.5. att. Stiepes testi ($2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 18°C) iegūtajiem polimēriem no taleļļas Maikla donora un akceptora: a) sprieguma-deformācijas līknes; b) $E_{(stiepe)}$ and σ_{max} .

No iegūtajiem datiem (3.1. tab. un 3.5. a att.) varēja secināt, ka polimēriem no $E^{IR}TOFA_TMP_Acryl$ bija lielāks stiepes modulis, kas skaidrojams ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu. $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$ polimēram bija visaugstākā stiepes moduļa vērtība (1760 MPa) un stiepes stiprība (16,1 MPa), kā arī mazākais pagarinājums līdz pārrāvumam (17 %). $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl$ polimērs bija ļoti līdzīgas polimēram, kas iegūts no *L3300_AA* un *PETA* ($E_{(stiepe)} = 1822 \text{ MPa}$; $\sigma_{max} = 30 \text{ MPa}$). Mehāniskie testi apstiprināja, ka izstrādātie polimēri bija konkurētspējīgi ar polimēriem, kas iegūti no petroķīmiskiem komerciāli pieejamajiem akrilātiem. Starp polimēru paraugiem $E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl$ bija viszemākās stiepes moduļa (15 MPa) un stiepes stiprības (0,9 MPa) vērtības, kā arī vislielākais stiepes pagarinājums (27 %); polimēram bija gumijai līdzīgas īpašības.

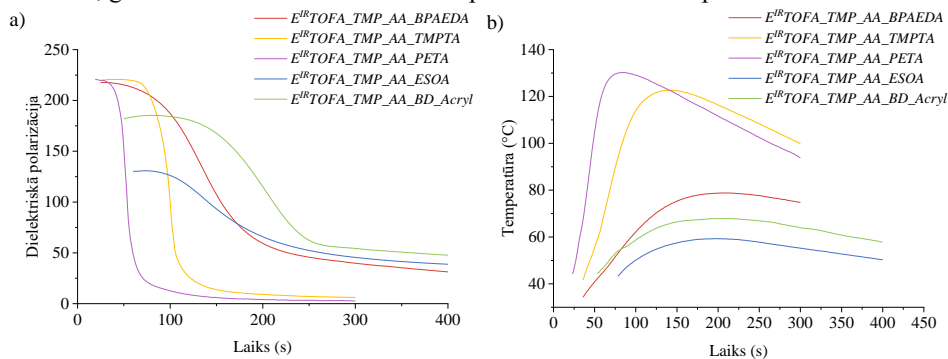
4. Putu polimērmateriāli no taleļļas Maikla donora un Maikla akceptora

Ir publicēti vairāki pētījumi, kuros izmantoti dažādi Maikla reakcijas veidi putu polimērmateriālu izstrādei. Koste zinātniskā grupa (*Koste et al.*) ieguva mīkstās putas aza-Maikla reakcijā no akrilētas sojas pupiņu eļļas un no atjaunojamām izejvielām sintezētiem amīniem [27]. Savukārt Lī zinātniskā grupa (*Li et al.*) pētīja viena soļa tiolīna “klikšķa” ķīmiju (angļu val. – *click chemistry*) un Maikla reakciju, lai izveidotu cietu superhidrofobu/superoleofilu melamīna putu polimērmateriālu [96]. Dažās publikācijās ir aprakstīta putu polimērmateriālu izstrāde, izmantojot oglekļa-oglekļa Maikla reakciju. Zonnenšaina zinātniskā grupa (*Sonnenschein et al.*) iedziļinājās Maikla ķīmijas izmantošanā dažādu putu polimērmateriālu, tai skaitā cieto un viskoelastīgo, kā arī elastomēru ražošanā. Viņa pētījumos kā izejviela izmantots acetoacetilēts glicerīns un petroķīmiski akrilāti [68]. Nagas darba grupa (*Naga et al.*) izstrādāja porainus polimērmateriālus, izmantojot Maikla reakciju starp daudzfunkcionālu acetoacetātu un polietilēnglikoldiakrilātu [93]. Reakciju rezultātā iegūti poraini polimērmateriāli ar savienotām sfērām, un pētījums izceļ iespēju pielāgot šo polimērmateriālu morfoloģiju un īpašības, mainot polimerizācijas apstākļus. Tomēr arī polietilēnglikoldiakrilāta, petroķīmiska atvasinājuma, lietošana rada bažas par ilgtspējību, ņemot vērā polimēru nozares mērķi pāriet uz atjaunojamo izejvielu plašāku izmantošanu. Par putu polimērmateriālu izstrādi, izmantojot Maikla reakciju, ir atrodami daži patenti [97] un patenti pieteikumi [98, 99]. Katrs piedāvā dažādas pieejas putu polimērmateriāla ražošanai gan no petroķīmikālījām, gan pirmās paaudzes atjaunojamajām izejvielām. To kopējais trūkums ir otrās paaudzes atjaunojamo izejvielu, īpaši otrās paaudzes brīvo taukskābju, neizmantošana. Šie patenti kopumā liecina par nozares tendenci meklēt ilgtspējīgākus materiālus, bet arī izceļ otrās paaudzes atjaunojamo izejvielu neizmantošanu, piemēram, izejvielas, kas atvasinātas no brīvajām taukskābēm.

Šajā promocijas darba daļā tika izpētīts taleļļas acetoacetāta potenciāls putu polimērmateriālu izstrādē, kombinējot to ar taleļļas akrilātu. Papildus tika izmantoti tādi komerciāli pieejami akrilāti no petroķīmikālījām kā *BPAEDA*, *TMPTA*, *PETA* un no sojas pupiņu eļļas kā *ESOA*. 1,1,3,3-tetrametilguanidīns tika izmantots kā katalizators. Lai izveidotu putu materiālam nepieciešamo poru struktūru, bija nepieciešams pievienot tādas piedevas kā virsmaktīvo vielu (silikona virsmaktīvā viela *Niax Silicone L-6915*) un uzputošanās aģentu (*Opteon™ 1100*, kura pamatsastāvā ir hidrofluorolefīni ar zemu globālās sasilšanas potenciālu).

Pirms putu polimērmateriālu izstrādes tika noteiktas dielektriskās polarizācijas izmaiņas cietēšanas laikā izvēlētajām formulācijām bez virsmaktīvās vielas un uzputošanās aģenta. Polimēri uzrādīja dažādas dielektriskās polarizācijas pakāpes, un cietēšanas procesā tie sasniedza atšķirīgas maksimālās temperatūras (4.1. att.). Analizējot cietēšanas parametrus polimēriem, kas iegūti no *E^{IR}TOFA_TMP_AA* reakcijā ar dažādiem akrilātiem, noteikta saistība starp akrilāta funkcionalitāti un cietēšanas parametriem. Pieaugot akrilāta funkcionalitātei, cietēšana noritēja ātrāk un tika sasniegta augstāka maksimālā temperatūra. Piemēram, polimērs no četrvērtīgā *PETA* sacietēja visātrāk (70 s) un sasniedza augstāko temperatūru (133 °C). Polimēram no trīsvērtīgā *TMPTA* bija nedaudz ilgāks cietēšanas laiks (116 s) un zemāka maksimālā temperatūra (122 °C). Vērts atzīmēt, ka komerciāli pieejamajiem petroķīmiskiem akrilātiem ir tendence sacietēt ātrāk un augstākās temperatūrās nekā akrilātiem no

atjaunojamām izejvielām. Konkrētāk, sojas pupiņu eļļas *ESOA* un taleļļas *E^{IR}TOFA_BD_Acryl* polimēri cietēja ilgāk un sasniedza zemāku maksimālo temperatūru. Tas uzsvēr gan akrilāta izcelsmes, gan funkcionalitātes ietekmi uz šo polimēru sacietēšanas parametriem.

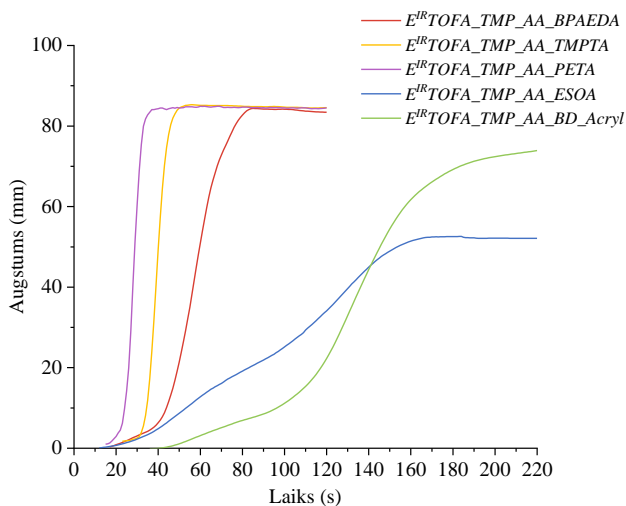


4.1. att. Iegūto polimēru cietēšanas parametri: a) dielektriskās polarizācijas līknes; b) polimēra temperatūras līknes.

Petroķīmisku akrilātu saturošu polimēru cietēšanas parametrus ietekmēja to molekulārā struktūra. Petroķīmisko akrilātu molekulas parasti ir mazākas, līdz ar to akrilgrupu koncentrācija ir lielāka. Lielāka pieejamo akrilgrupu koncentrācija paātrināja reakciju, veicinot cietēšanas procesu. Turpretim akrilātiem no atjaunojamām izejvielām, taleļļas un sojas pupiņu eļļas molekulārā struktūra ir sazarotāka un sarežģītāka.

Novērtējot putu polimērmateriālu uzpūtošanās līknes un raksturlielumus (4.2. att. un 4.1. tab.), bija redzams, ka putu polimērmateriāli, kas tika iegūti, kombinējot donoru no atjaunojamām izejvielām ar petroķīmisku akceptoru, uzpūtošanās sākuma un beigu laiki bija īsāki. No tiem *E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA* putu polimērmateriālam bija visātrākie uzpūtošanās sākuma un beigu laiki, kas liecina par ātrāku putu polimērmateriāla uzpūtošanās procesu. Putu polimērmateriāli no taleļļas donora un no atjaunojamām izejvielām iegūta akceptora (*ESOA* un *E^{IR}TOFA_BD_Acryl*) uzrādīja lielākus uzpūtošanās sākuma un beigu laikus, liecinot par lēnāku putu polimērmateriāla izplešanos. No visiem paraugiem vislielāko uzpūtošanās sākuma un beigu laiku uzrādīja *E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl* putu polimērmateriāls, kas iegūts, izmantojot taleļļas akrilātu un acetoacetātu. Novērota būtiska izmantotā komponenta izcelsmes ietekme uz izstrādāto putu polimērmateriālu uzpūtošanās parametriem.

Lēnāku augšanas ātrumu var skaidrot ar garāku alkilķēžu klātbūtni abos akseptoros no atjaunojamām izejvielām. Šī strukturālā īpašība ietekmē cietēšanas procesu, radot lēnāku putu polimērmateriāla uzpūtošanos. Turklāt struktūras sarežģītība rada stēriskus efektus, kas varēja traucēt reakcijas procesu. Šo molekulu sazarotais raksturs padara akrilgrupas grūtāk pieejamas, palēninot uzpūtošanos un cietēšanu.



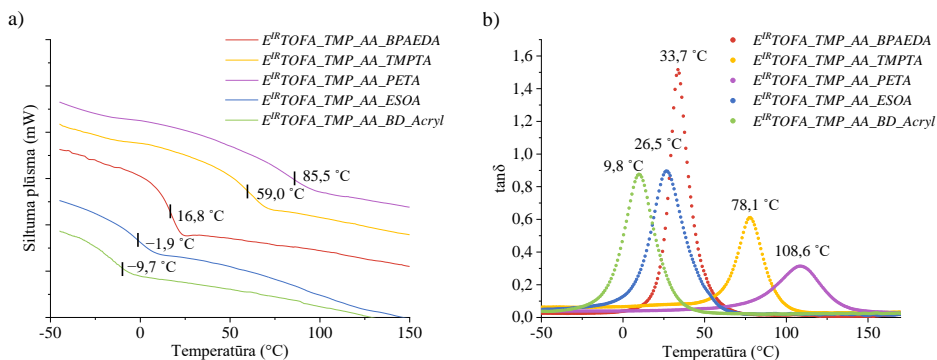
4.2. att. Izstrādāto putu polimērmateriālu paraugu uzpūtošanās līkne.

4.1. tabula

Iegūto putu polimērmateriālu uzpūtošanās parametri

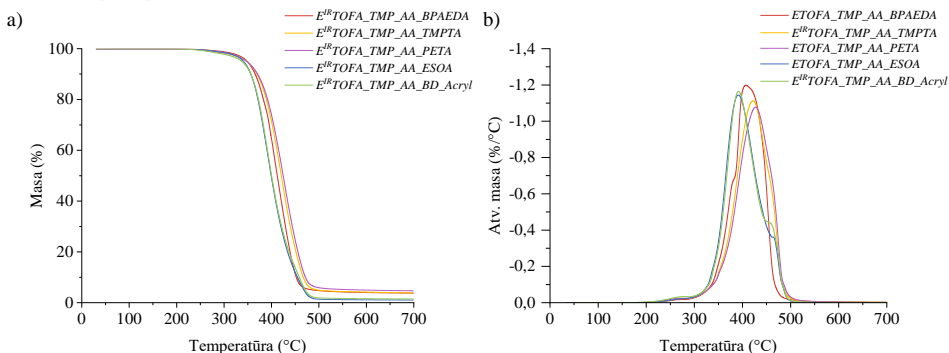
Putu polimērmateriāla paraugs		Uzpūtošanās sākuma laiks, s	Uzpūtošanās beigu laiks, s
Taleļļas donors un petrokīmisku akceptors	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$	42,9	79,5
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$	34,2	56,6
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$	20,5	34,8
Taleļļas donors un atjaunojamo resursu akrilāts	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$	57,9	163,7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$	87,6	187,8

Kā redzams no *DSC* rezultātiem (4.3. a att.), putu polimērmateriāliem, kas iegūti no atjaunojamo izejvielu donoriem un petrokīmiskiem akseptoriem, $T_{g(DSC)}$ vērtības svārstījās no 16,8 °C $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$ paraugam līdz pat 85,5 °C $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ paraugam. $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ putu polimērmateriālam, kas iegūts no četrvērtīga akrilāta, bija vislielākā $T_{g(DSC)}$, jo tā struktūra bija šķērssaistītāka. Turpretim putu polimērmateriāliem, kas iegūti no atjaunojamo resursu donoriem un akseptoriem, bija zemākas $T_{g(DSC)}$ vērtības, sasniedzot pat negatīvas temperatūras $E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ putu polimērmateriāliem, attiecīgi -1,9 °C un -9,7 °C. Šīs atšķirības izceļ izejvielu izcelsmes (atjaunojamas vai naftas ķīmijas) un ķīmisko struktūru (funktionalitāte, sazarotības, molekulasmasa) ietekmi uz iegūto putu polimērmateriālu īpašībām. Tāda pati tendence tika novērota DMA rezultātos, nosakot $T_{g(DMA)}$ no tanδ līknēm (4.3. b att.).



4.3. att. Iegūto putu polimērmateriālu DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) un DMA ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 Hz, 5 N) līknes: a) DSC līknes; b) DMA tanδ.

Polimēru termisko sadalīšanās procesu norisi analizēja ar TGA (4.4. att.). Putu polimērmateriāliem, kas iegūti no atjaunojamu izejvielu donoriem un petroķīmiskiem akceptoriem, sadalīšanās sākuma temperatūru galvenokārt ietekmēja akrilāta funkcionalitāte. Lai gan temperatūras bija diezgan līdzīgas, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ putu polimērmateriālam, kas iegūts no četrvērtīga akrilāta, bija visaugstākā sadalīšanās sākuma temperatūra ($374,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), tam sekoja $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$ putu polimērmateriāls, kas iegūts no trīsvērtīgā akrilāta, un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$, kas iegūts no divvērtīgā akrilāta. Akrilāta funkcionalitātes un šķērssaistīšanās blīvuma palielināšanās uzlabo termisko stabilitāti [100].



4.4. att. Iegūto putu polimērmateriālu TGA ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): a) TGA līknes; b) TGA atvasinājuma līknes.

$E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ degradēšanās sākuma temperatūras bija attiecīgi $359,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ un $359,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tās ir zemākas nekā putu polimērmateriāliem, kas iegūti daļēji no petroķīmiskām izejvielām. Tas liecina par nedaudz samazinātu termisko stabilitāti putu polimērmateriāliem no atjaunojamām izejvielām.

Putu polimērmateriāliem, kam Maikla donors un Maikla akceptors bija iegūts no atjaunojamajiem resursiem, bija ievērojami mazāks cietais atlikums $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Putu polimērmateriālam $E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ cietais atlikums bija attiecīgi 1,02 % un 1,50 %. Putu polimērmateriāliem no petroķīmiskiem komerciāli pieejamajiem akrilātiem cietā atlikuma iznākums bija ievērojami lielāks. Vislielākais tas bija $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ (4,65 %), tam sekoja

$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$. Tas liecināja, ka putu polimērmateriāliem, kas iegūti no lielākas funkcionalitātes akrilātiem, termiskās degradācijas laikā ir tendence veidot stabilāku oglekļa struktūru.

Putu polimērmateriālu siltumvadītspējas koeficients (λ) bija atkarīgs no izmantotajiem komponentiem (4.2. tab.). Proti, putu polimērmateriāliem no petroķīmiskiem akrilātiem bija zemākas λ vērtības, kas liecināja par labākām siltumizolācijas spējām. Viens no iespējamiem skaidrojumiem varētu būt lielāks slēgto poru saturs ($E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$). Piemēram, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ ar λ 30,7 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$ apliecināja, ka petroķīmisko izejvielu izmantošana būtiski uzlabo materiāla siltumizolācijas īpašības. Turpretī putu polimērmateriāliem, kas iegūti no atjaunojamo resursu Maikla komponentiem, bija lielākas λ vērtības (46,7 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$ un 44,5 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$). No otras puses, izstrādāto putu polimērmateriālu siltumizolācijas īpašības ir vērtējamas kā labas, salīdzinot ar citiem inovatīviem izolācijas materiāliem, kas ražoti no bioloģiskām un/vai otrreizēji pārstrādātām izejvielām. Liao zinātniskā grupa (Liao et al.) izstrādāja daudzfunkcionālus putu polimērmateriālus no celulozes ar λ 48,2 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$, uzsverot labās siltumizolācijas īpašības [101]. Pala zinātniskā grupa (Pal et al.) ziņoja par citiem siltumizolācijas materiāliem ar zemu siltumvadītspēju, izceļot korķa materiālu (40 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$), pārstrādātu stikla materiālu (44 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$), pārstrādātu kokvilnu (42 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$) un stikla vati (40 $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$) kā efektīvus alternatīvus materiālus, kas izmantojami būvniecībā [102].

Kā redzams 4.2. tabulā, λ ir atkarīgs gan no blīvuma, gan no slēgto poru satura. Putu polimērmateriāliem ar lielāku slēgto poru saturu parasti bija labākas siltumizolācijas īpašības. Putu polimērmateriāliem, kas iegūti no petroķīmiska akrilāta ($TMPTA$ un $PETA$), bija augstāks slēgto poru saturs, piemēram, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ slēgto poru saturs bija 72,4 %. Tas liek domāt, ka, iekļaujot petroķīmiskos komponentus, var iegūt putu polimērmateriālu ar slēgtāku poru struktūru. Lielāks šķietamais blīvums novērots putu polimērmateriāliem, kas iegūti tikai no atjaunojamo resursu Maikla komponentiem, salīdzinot ar putu polimērmateriāliem, kas iegūti no taleļļas Maikla donora un petroķīmiska akceptora. Šo šķietamā blīvuma atšķirību varētu skaidrot ar bioloģiskas izcelsmes izejvielu dabu, kas rezultējas kompaktākā struktūrā, kas savukārt pasliktina siltumizolācijas īpašības.

4.2. tabula

Izstrādāto putu polimērmateriālu siltumvadītspēja, šķietamais blīvums un slēgto poru saturs

Iegūtie putu polimērmateriāli	λ , $mW \cdot (m \cdot K)^{-1}$	Šķietamais ρ , $kg \cdot m^{-3}$	V_{closed} , %	
$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$	38,8	110,1	7,7	
Taleļļas donors un petroķīmiskais akceptors	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$	32,3	111,1	68,7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$	30,7	108,1	72,4
Taleļļas donors un atjaunojamo resursu akrilāts	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$	46,7	173,8	32,7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$	44,5	143,9	45,3

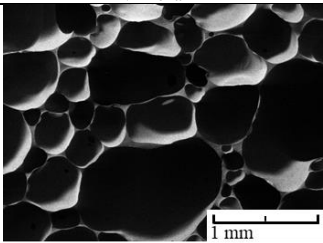
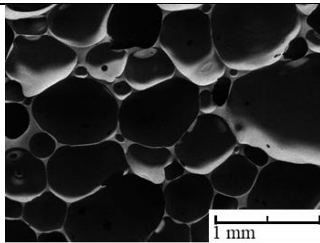
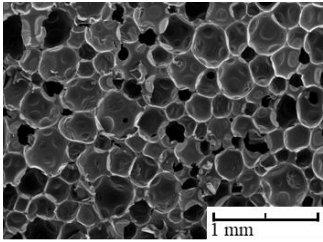
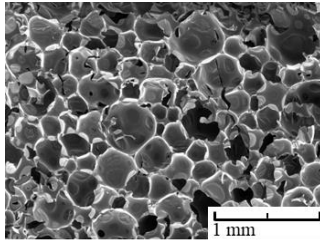
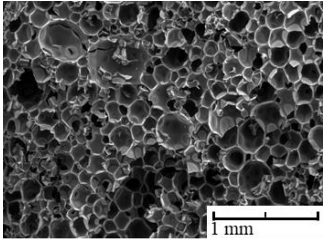
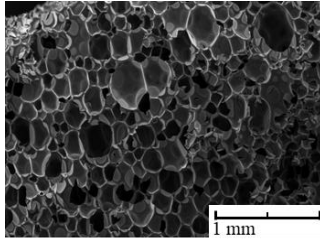
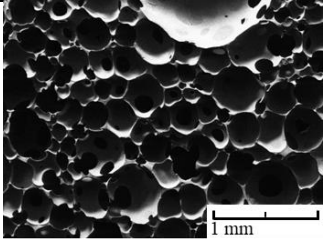
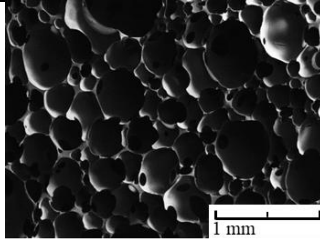
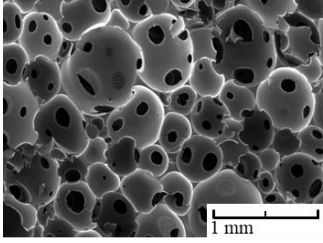
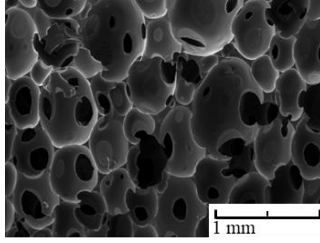
Lai uzlabotu putu polimērmateriālu, kas iegūts tikai no atjaunojamo resursu Maikla komponentiem, siltumizolāciju, būtu nepieciešams atrast piemērotākas piedevas. Citu uzpūšanas aģentu un virsmaktīvo vielu izpēti varētu būt izšķiroša nozīme, lai izveidotu putu polimērmateriālu, kas būtu vēl piemērotāks izolācijas nolūkiem. Šis pētījums sniedz tikai ieskatu putu polimērmateriālu ieguvē no atjaunojamajiem resursiem, izmantojot Maikla

reakciju un izmantojot piedevas, kas piemērotas populārākajiem slēgto poru putu materiāliem – cietajām poliuretānu putu polimērmateriāliem [103].

SEM attēli (4.3. tab.) parāda iegūto termoreaktīvo putu polimērmateriālu morfoloģiju. SEM attēlos redzams, ka poru forma un to izvietojums ir vienmērīgs, kas ir būtiski, apsverot putu polimērmateriāla potenciālos lietojumus.

4.3. tabula

Putu polimērmateriāla SEM attēli, kas uzņemti paralēli un perpendikulāri putu polimērmateriāla augšanas virzienam

Putu polimērmateriāla paraugs	X griezumš perpendikulāri augšanas virzienam	Z griezumš paralēli augšanas virzienam
<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA</i>		
<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA</i>		
<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA</i>		
<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA</i>		
<i>E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl</i>		

$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$ putu polimērmateriālam bija izteikti lielas poras (~ 410 μm). $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$ putu polimērmateriālam bija blīvāka, vienmērīgāka poru struktūra ar redzami mazākām porām (~ 260 μm) nekā $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$ putu polimērmateriālam.

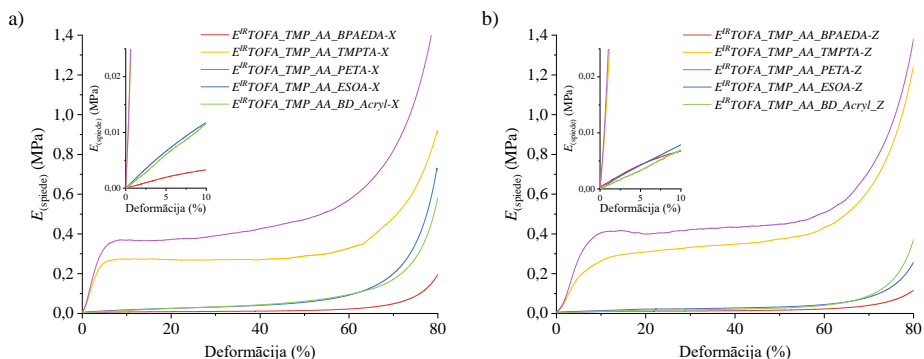
Bija skaidri redzams, ka izmantotā monomēra funkcionalitāte būtiski ietekmēja putu polimērmateriāla poru izmēru. Izmantojot monomērus ar augstāku funkcionalitāti, piemēram, *PETA* ($f = 4$), varēja iegūt ļoti blīvi saistītu struktūru, kas rezultējās mazāka izmēra porās (~ 150 μm). Turpretim, izmantojot monomērus ar zemāku funkcionalitāti, piemēram, *BPAEDA* ($f = 2$), bija iespējams iegūt putu polimērmateriālu ar lielāka izmēra porām, jo ir mazāk šķērssaistīšanās punktu, kas atļāva ievērojami vairāk izplesties un iegūt mīkstu putu polimērmateriālu. Savukārt, izmantojot *TMPTA* ar vidēju funkcionalitāti ($f = 3$), varēja iegūt putu polimērmateriālu ar vidēju poru izmēru.

Iegūtajiem putu polimērmateriāliem, īpaši $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$ un putu polimērmateriāliem no abiem atjaunojamajiem Maikla komponentiem, bija atvērta poru struktūra. Putu polimērmateriāli ar lielu poru izmēru izkliedi un savstarpēji saistītam porām var būt īpaši efektīvi skaņas absorbcijai. Poru izmēru nevienmērīgums un savstarpēji savienotās poras var uzlabot skaņas viļņu uztveršanu un izkliedēt skaņas viļņus dažādās frekvencēs, padarot putu polimērmateriālu par skaņas izolācijai potenciāli izmantojamu materiālu [104]. Šo materiālu potenciālais lietojums varētu būt arī kā polsterējuma materiāls vai izolācija, kur ir vēlama gaisa cirkulācija, jo atvērtās poras var sniegt gaisa caurlaidību, kas var nodrošināt termisko komfortu [105].

Analizējot iegūto putu polimērmateriālu morfoloģiju, atšķirība starp griezumiem paralēli un perpendikulāri putu polimērmateriāla augšanas virzienam bija nenozīmīga. Poru struktūra, izmērs un sadalījums bija līdzīgs abās orientācijās, kas liecina par samērā izotropiskām putu polimērmateriāla īpašībām. Tikai $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ putu polimērmateriāla paraugs norādīja uz iespējamu poru izmēra anizotropiju griezumam, kas paralēls putu polimērmateriāla augšanas virzienam. $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Akrila$ putu polimērmateriālam vidējais poru izmērs perpendikulāri putošanas virzienam bija 360 μm, paralēli putošanas virzienam vidējais platumš bija 360 μm, savukārt vidējais garums bija 560 μm.

Spiedes stiprība un spiedes modulis tika noteikts gan paralēli (*Z*), gan perpendikulāri (*X*) putu polimērmateriālu augšanas virzienam (4.5. att. un 4.4. tab.). $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ putu polimērmateriāliem bija dažādas spiedes stiprības. $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$ putu polimērmateriālam spiedes stiprība bija 0,0073 MPa *X* virzienā un 0,0092 MPa *Z* virzienā, kas liecināja par mazāku stiprību, tās bija mīkstākas ar mīkstajiem materiāliem potenciālu lietojumu. Turpretim $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ putu polimērmateriāliem bija daudz lielāka spiedes stiprība (attiecīgi ~ 0,27 MPa un ~ 0,40 MPa), kas liecināja par stingrāku struktūru. Šāda stiprība ir piemērota, lai iegūto putu polimērmateriālu izmantotu kā siltumizolācijas materiālu vai citur būvniecībā. Šī stiprība padara šos materiālus piemērotus lietošanai tur, kur būtiska ir lielāka mehāniskā izturība un slodzes nestspēja.

Nelielās spiedes stiprības atšķirības starp *X* un *Z* virzieniem, galvenokārt $E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$ putu polimērmateriāliem, liecināja par šo materiālu nelielu anizotropisko raksturu. Tas atbilda arī SEM attēlos novērotajam, un to var skaidrot ar poru izmēra (garums un platumš) atšķirībām augšanas virzienā. Šo anizotropiju ir svarīgi apzināties materiāla lietojumos, kur pieliktā spēka virziens ir atšķirīgs. Pretēji tam, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ un $E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$ putu polimērmateriāliem atšķirības starp virzieniem un pielikto spēku netika konstatētas.



4.5. att. Spiedes testu (priekšslodze 2 N, 2 %·min⁻¹) līknes iegūtajiem putu polimērmateriāliem: a) perpendikulāri (X) augšanas virzienam; b) paralēli (Z) augšanas virzienam.

Āboliņa zinātniskā grupa izstrādāja cietos putupoliuretāna materiālus, kas iegūti no dažādiem taleļļas polioliem ar λ aptuveni 22 mW·(m·K)⁻¹ un spiedes stiprību aptuveni 0,2 MPa, kas ir tipiska vērtība materiāliem, ko izmanto inženierbūvēs [38]. Lai gan cietajiem putupoliuretāna ir nedaudz labākas siltumizolācijas īpašības un mazāks šķietamais blīvums, ir pamats uzskatīt, ka šajā darbā iegūtie putu polimērmateriāli var konkurēt ar daļēji no atjaunojamajiem resursiem iegūtajiem poliuretāna putu polimērmateriāliem. Iegūtajiem putu polimērmateriāliem bija ievērojami labāka spiedes stiprība, sasniedzot pat 0,4 MPa. Savukārt blīvumu varētu samazināt, optimizējot putošanas procesu, piemeklējot atbilstošākus katalizatorus un uzputošanās aģentus.

4.4. tabula

Izstrādāto putu polimērmateriālu mehāniskās īpašības gan perpendikulāri (X), gan paralēli (Z) putu polimērmateriāla augšanas virzienam

Putu polimērmateriāla paraugi		X		Z	
		$E^{(spiede)}$, MPa	$\sigma_{10\%}$, MPa	$E^{(spiede)}$, MPa	$\sigma_{10\%}$, MPa
Taleļļas donors un petrokīmiskais akceptors	$E^{IRTOFA_TMP_AA_BPAEDA}$	0,041	0,0073	0,079	0,0092
	$E^{IRTOFA_TMP_AA_TMPTA}$	7,6	0,274	5,1	0,263
	$E^{IRTOFA_TMP_AA_PETA}$	9,7	0,39	7,6	0,400
Taleļļas donors un atjaunojamo resursu akrilāts	$E^{IRTOFA_TMP_AA_ESOA}$	0,10	0,0158	0,12	0,0147
	$E^{IRTOFA_TMP_AA_BD_Acryl}$	0,12	0,0111	0,09	0,0074

SECINĀJUMI

1. Maikla komponentu prekursorus (poliolu) var sintezēt no taleļļas taukskābēm, veicot taukskābju dubultsaišu epoksidāciju un sekojošu oksirāna gredzenu šķelšanu un karboksilgrupu esterificēšanu ar spirtiem. Tālāk no prekursoriem var sintezēt:
 - Maikla donorus (acetoacetātus), veicot poliolu hidroksilgrupu acetoacetilēšanu transesterifikācijas reakcijā ar *terc*-butilacetoacetātu;
 - Maikla akceptorus (akrilātus), veicot poliolu hidroksilgrupu akrilēšanu ar akrilohlhorīdu.
2. Iegūti polimēri no taleļļas Maikla donoriem un petroķīmiskiem Maikla akceptoriem (bisfenola A etoksilātdiakrilāta, trimetilolpropāntriakrilāta, pentaeritritoltetraakrilāta). Izmantojot komponentus ar zemāku funkcionalitāti, var sintezēt mīkstus polimērmateriālus ar gumijai līdzīgām īpašībām ($E^{IRTOFA_BD_AA_BPAEDA}$: $E_{(stiepe)} = 8$ MPa, $\sigma_{max} = 4$ MPa, $\varepsilon = 55$ %), savukārt augstākas funkcionalitātes komponentu izmantošana ļauj iegūt stingrus, cietus, organiskajam stiklam līdzīgus polimērmateriālus ($E^{IRTOFA_TMP_AA_PETA}$: $E_{(stiepe)} = 2370$ MPa, $\sigma_{max} = 44$ MPa, $\varepsilon = 1,9$ %).
3. Iegūti polimērmateriāli no taleļļas Maikla komponentiem. Polimēri, kas iegūti no $E^{IRTOFA_BD_Acryl}$, bija mīksti ($E^{IRTOFA_BD_AA_BD_Acryl}$: $E_{(stiepe)} = 15$ MPa, $\sigma_{max} = 0,9$ MPa, $\varepsilon = 27$ %), savukārt $E^{IRTOFA_TMP_Acryl}$ polimēri bija cieti, organiskajam stiklam līdzīgi ($E^{IRTOFA_TMP_AA_TMP_Acryl}$: $E_{(stiepe)} = 1760$ MPa, $\sigma_{max} = 16,1$ MPa, $\varepsilon = 17$ %).
4. Iegūti putu polimērmateriāli no taleļļas Maikla donoriem un dažādas izcelsmes Maikla akceptoriem (petroķīmiskām vielām – bisfenola A etoksilātdiakrilāta, trimetilolpropāntriakrilāta, pentaeritritoltetraakrilāta – un bioloģiskas izcelsmes – epoksidētas sojas eļļas akrilāta, sintezētā taleļļas akrilāta), izmantojot Maikla reakciju. Putu polimērmateriāliem, kas iegūti no taleļļas Maikla donoriem un petroķīmiskiem Maikla akceptoriem, bija augsta stiklošanās temperatūra ($T_{g(DSC)}$ līdz $85,5$ °C, $T_{g(DMA)}$ līdz $108,6$ °C), laba siltumizolācija (līdz $30,7$ mW/(m·K)), liela mehāniskā izturība ($\sim 0,40$ MPa). Putu polimērmateriāli no abiem biobāzētiem komponentiem bija mīksti. Visiem iegūtajiem putu polimērmateriāliem bija augsta termiskā stabilitāte – līdz 350 °C.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] D. Feldman, Polymeric foam materials for insulation in buildings, *Mater. Energy Effic. Therm. Comf. Build.* (2010) 257–273. <https://doi.org/10.1533/9781845699277.2.257>.
- [2] M. Niaounakis, Foaming and Foamed Products, in: *Biopolym. Process. Prod.*, Elsevier Science, 2015: pp. 327–359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00009-X>.
- [3] A. Baroutaji, A. Arjunan, A. Niknejad, T. Tran, A.-G. Olabi, Application of Cellular Material in Crashworthiness Applications: An Overview, Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09268-7>.
- [4] M. Y. Lyu, T. G. Choi, Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 16 (2015) 213–220. <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0029-x>.
- [5] F. M. De Souza, Y. Desai, R. K. Gupta, Introduction to Polymeric Foams, ACS Symp. Ser. 1439 (2023) 1–23. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1439.ch001>.
- [6] S. Siengchin, A review on lightweight materials for defence applications: Present and future developments, *Def. Technol.* 24 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.02.025>.
- [7] F. L. Jin, M. Zhao, M. Park, S. J. Park, Recent trends of foaming in polymer processing: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
- [8] G. Wu, P. Xie, H. Yang, K. Dang, Y. Xu, M. Sain, L. S. Turng, W. Yang, A review of thermoplastic polymer foams for functional applications, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 11579–11604. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06034-6>.
- [9] L. Li, D. Xu, S. Bai, N. Chen, Q. Wang, Progress in preparation of high-performance and multi-functional polymer foams, *J. Polym. Sci.* (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1002/pol.20230490>.
- [10] Z. Wang, C. Wang, Y. Gao, Z. Li, Y. Shang, H. Li, Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 3818. <https://doi.org/10.3390/polym15183818>.
- [11] S. B. Murmu, Alternatives derived from renewable natural fibre to replace conventional polyurethane rigid foam insulation, *Clean. Eng. Technol.* 8 (2022) 100513. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100513>.
- [12] A. Agrawal, R. Kaur, R. S. Walia, PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022>.
- [13] N. Singh, O. A. Ogunseitan, M. H. Wong, Y. Tang, Sustainable materials alternative to petrochemical plastics pollution: A review analysis, *Sustain. Horizons*. 2 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.horiz.2022.100016>.
- [14] J. G. Rosenboom, R. Langer, G. Traverso, Bioplastics for a circular economy, *Nat. Rev. Mater.* 7 (2022) 117–137. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8>.
- [15] European Commission, The European Green Deal, *Eur. Comm.* 53 (2019) 24. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [16] A. Di Bartolo, G. Infurna, N. T. Dintcheva, A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1229. <https://doi.org/10.3390/polym13081229>.
- [17] M. Kircher, Bioeconomy: Markets, Implications and Investment Opportunities, 2019.
- [18] S. A. Madbouly, Novel recycling processes for thermoset polyurethane foams, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 42 (2023) 100835. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100835>.
- [19] S. E. Dechent, A. W. Kleij, G. A. Luinstra, Fully bio-derived CO₂ polymers for non-isocyanate based polyurethane synthesis, *Green Chem.* 22 (2020) 969–978. <https://doi.org/10.1039/c9gc03488a>.
- [20] J. Sternberg, S. Pilla, Materials for the biorefinery: High bio-content, shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol,

- Green Chem. 22 (2020) 6922–6935. <https://doi.org/10.1039/d0gc01659d>.
- [21] C. D. Lindsay, C. M. Timperley, TRPA1 and issues relating to animal model selection for extrapolating toxicity data to humans, *Hum. Exp. Toxicol.* 39 (2020) 14–36. <https://doi.org/10.1177/0960327119877460>.
- [22] M. Kathalewar, A. Sabnis, D. D’Mello, Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings, *Eur. Polym. J.* 57 (2014) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008>.
- [23] M. S. Kathalewar, P. B. Joshi, A. S. Sabnis, V. C. Malshe, Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications, *RSC Adv.* 3 (2013) 4110–4129. <https://doi.org/10.1039/c2ra21938g>.
- [24] S. Sambhudevan, H. S, A. Reghunadhan, Polyurethane from Sustainable Routes, in: *Polyurethane Chem. Renew. Polyols Isocyanates*, American Chemical Society, 2021: pp. 75–106. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch004>.
- [25] M. Włoch, K. Błażek, Isocyanate-Free Polyurethanes, in: 2021: pp. 107–166. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch005>.
- [26] J. Niesiobędzka, J. Datta, Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production, *Green Chem.* 25 (2023) 2482–2504. <https://doi.org/10.1039/d2gc04644j>.
- [27] G. Coste, C. Negrell, L. Averous, S. Caillol, Green Synthesis of Biobased Soft Foams by the Aza-Michael Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10 (2022) 8549–8558. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01885>.
- [28] A. O. Konuray, F. Liendo, X. Fernández-Francos, À. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, Sequential curing of thiol-acetoacetate-acrylate thermosets by latent Michael addition reactions, *Polymer (Guildf.)* 113 (2017) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.072>.
- [29] Q. Jiang, Y. L. Zhang, Y. Du, M. Tang, L. Jiang, W. Huang, H. Yang, X. Xue, B. Jiang, Preparation of hyperbranched polymers by oxa-Michael addition polymerization, *Polym. Chem.* 11 (2020) 1298–1306. <https://doi.org/10.1039/c9py01686d>.
- [30] Z. Ma, Y. Zeng, X. He, S. Pan, Y. Wei, B. Wang, L. Tao, Introducing the aza-Michael addition reaction between acrylate and dihydropyrimidin-2(1H)-thione into polymer chemistry, *Polym. Chem.* 13 (2022) 6322–6327. <https://doi.org/10.1039/D2PY01130A>.
- [31] S. R. Williams, K. M. Miller, T. E. Long, Michael addition reaction kinetics of acetoacetates and acrylates for the formation of polymeric networks, *Prog. React. Kinet. Mech.* 32 (2007) 165–194. <https://doi.org/10.3184/146867807X247730>.
- [32] M. Iwamura, Y. Gotoh, T. Hashimoto, R. Sakurai, Michael addition reactions of acetoacetates and malonates with acrylates in water under strongly alkaline conditions, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6275–6277. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.07.045>.
- [33] A. O. Konuray, A. Ruiz, J. M. Morancho, J. M. Salla, X. Fernández-Francos, À. Serra, X. Ramis, Sequential dual curing by selective Michael addition and free radical polymerization of acetoacetate-acrylate-methacrylate mixtures, *Eur. Polym. J.* 98 (2018) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.003>.
- [34] M. Gould, T. Hammond, S. Narayan-Sarathy, Radiation Curable Michael Addition Resins Having Built-In Photoinitiators, US20050261388A1, 2005.
- [35] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 487–531. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.001>.
- [36] V. Aryan, A. Kraft, The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies, *J. Clean. Prod.* 280 (2021) 124616. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124616>.
- [37] L. Vevere, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, U. Cabulis, A review of wood biomass-based fatty acids and rosin acids use in polymeric materials, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym12112706>.
- [38] A. Abolins, R. Pomilovskis, E. Vanags, I. Mierina, S. Michalowski, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Impact of different epoxidation approaches of tall oil fatty acids on rigid polyurethane foam thermal insulation, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–17.

- <https://doi.org/10.3390/ma14040894>.
- [39] A. Saputra, P. Satwikanitya, F. Puspita, M. W. Sya'bani, M. F. Agustian, W. Pambudi, Synthesis of epoxy oil from Waste Cooking Oil (WCO) using acetic acid and amberlite resin IR-120 as catalyst, *Eng. Appl. Sci. Res.* 50 (2023) 335–342. <https://doi.org/10.14456/easr.2023.36>.
- [40] M. C. Hennessy, T. P. O'Sullivan, Recent advances in the transesterification of β -keto esters, *RSC Adv.* 11 (2021) 22859–22920. <https://doi.org/10.1039/d1ra03513d>.
- [41] H. Zuo, Z. Cao, J. Shu, D. Xu, J. Zhong, J. Zhao, T. Wang, Y. Chen, F. Gao, L. Shen, Effect of structure on the properties of ambient-cured coating films prepared via a Michael addition reaction based on an acetoacetate-modified castor oil prepared by thiol-ene coupling, *Prog. Org. Coatings.* 135 (2019) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.032>.
- [42] R. K. Pandey, P. Kumar, A facile procedure for transesterification of β -keto esters promoted by ceria-yttria based Lewis acid catalyst, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1122–1125. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.10.031>.
- [43] R. A. Omer, A. Hughes, J. R. Hama, W. Wang, H. Tai, Hydrogels from dextran and soybean oil by UV photo-polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41446>.
- [44] A. Luo, X. Jiang, H. Lin, J. Yin, “Thiol-ene” photo-cured hybrid materials based on POSS and renewable vegetable oil, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 12753–12760. <https://doi.org/10.1039/c1jm11425e>.
- [45] D. Kim, S. Kim, S. Jeong, M. Kim, W. K. Hong, H. B. Jeon, H. Y. Cho, S. M. Noh, H. jong Paik, Thermally latent vinyl crosslinking of polymers via sulfoxide chemistry, *Eur. Polym. J.* 179 (2022) 111520. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111520>.
- [46] Z. Cao, F. Gao, J. Zhao, X. Wei, Q. Cheng, J. Zhong, C. Lin, J. Shu, C. Fu, L. Shen, Bio-based coating materials derived from acetoacetylated soybean oil and aromatic dicarboxaldehydes, *Polymers (Basel)* 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11111809>.
- [47] X. He, J. Zhong, Z. Cao, J. Wang, F. Gao, D. Xu, L. Shen, An exploration of the Knoevenagel condensation to create ambient curable coating materials based on acetoacetylated castor oil, *Prog. Org. Coatings.* 129 (2019) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.015>.
- [48] A. S. Trevino, D. L. Trumbo, Acetoacetylated castor oil in coatings applications, *Prog. Org. Coatings.* 44 (2002) 49–54. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00223-5).
- [49] D. Xu, Z. Cao, T. Wang, J. Zhong, J. Zhao, F. Gao, X. Luo, Z. Fang, J. Cao, S. Xu, L. Shen, An ambient-cured coating film obtained via a Knoevenagel and Michael addition reactions based on modified acetoacetylated castor oil prepared by a thiol-ene coupling reaction, *Prog. Org. Coatings.* 135 (2019) 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.026>.
- [50] Y. Zhu, F. Gao, J. Zhong, L. Shen, Y. Lin, Renewable castor oil and DL-limonene derived fully bio-based vinylogous urethane vitrimers, *Eur. Polym. J.* 135 (2020) 109865. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109865>.
- [51] T. Wang, J. Wang, X. He, Z. Cao, D. Xu, F. Gao, J. Zhong, L. Shen, An Ambient Curable Coating Material Based on the Michael Addition Reaction of Acetoacetylated Castor Oil and Multifunctional Acrylate, *Coatings.* 9 (2019) 37. <https://doi.org/10.3390/coatings9010037>.
- [52] E. M. Krall, E. M. Serum, M. P. Sibi, D. C. Webster, Catalyst-free ligin valorization by acetoacetylation. Structural elucidation by comparison with model compounds, *Green Chem.* 20 (2018) 2959–2966. <https://doi.org/10.1039/c8gc01071d>.
- [53] J. S. Witzeman, W. D. Nottingham, Transacetoacetylation with tert-Butyl Acetoacetate: Synthetic Applications, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1713–1718. <https://doi.org/10.1021/jo00005a013>.
- [54] M. Kirpluks, E. Vanags, A. Abolins, S. Michalowski, A. Fridrihsone, U. Cabulis, High functionality bio-polyols from tall oil and rigid polyurethane foams formulated solely

- using bio-polyols, *Materials* (Basel). 13 (2020) 38–53. <https://doi.org/10.3390/MA13081985>.
- [55] R. de V. V. Lopes, J. R. Zamian, I. S. Resck, M. J. A. Sales, M. L. Dos Santos, F. R. Da Cunha, Physicochemical and rheological properties of passion fruit oil and its polyol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112 (2010) 1253–1262. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000098>.
- [56] W. T. Petroskey, L. Gott, T. E. Carter, Acetoacetylation: a Process for Polyol Viscosity Reduction, *J. Cell. Plast.* 29 (1993) 458–459. <https://doi.org/10.1177/0021955X9302900565>.
- [57] J. Sung, X. S. Sun, Cardanol modified fatty acids from camelina oils for flexible bio-based acrylates coatings, *Prog. Org. Coatings.* 123 (2018) 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.008>.
- [58] J. La Scala, R. P. Wool, The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 59–63. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0435-4>.
- [59] A. M. Salih, M. Bin Ahmad, N. A. Ibrahim, K. Z. HjMohd Dahlan, R. Tajau, M. H. Mahmood, W. M. Z. W. Yunus, Synthesis of radiation curable palm oil-based epoxy acrylate: NMR and FTIR spectroscopic investigations, *Molecules.* 20 (2015) 14191–14211. <https://doi.org/10.3390/molecules200814191>.
- [60] G. Wuzella, A. R. Mahendran, U. Müller, A. Kandelbauer, A. Teischinger, Photocrosslinking of an Acrylated Epoxidized Linseed Oil: Kinetics and its Application for Optimized Wood Coatings, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 1063–1074. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0511-9>.
- [61] Y. Xia, R. C. Larock, Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications, *Green Chem.* 12 (2010) 1893–1909. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- [62] Y. Gan, X. Jiang, Photo-cured materials from vegetable oils, *RSC Green Chem.* 2015-Janua (2015) 1–27. <https://doi.org/10.1039/9781782621850-00001>.
- [63] Y. Su, H. Lin, S. Zhang, Z. Yang, T. Yuan, One-Step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings, *Polymers* (Basel). 12 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051165>.
- [64] P. Zhang, J. Xin, J. Zhang, Effects of catalyst type and reaction parameters on one-step acrylation of soybean oil, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 181–187. <https://doi.org/10.1021/sc400206t>.
- [65] P. Zhang, J. Zhang, One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers, *Green Chem.* 15 (2013) 641–645. <https://doi.org/10.1039/c3gc36961g>.
- [66] R. Müller, G. Wilke, Synthesis and radiation curing of acrylated castor oil glycerides, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 873–882. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9596-5>.
- [67] N. Liu, New polymers synthesis by organocatalyzed step-growth polymerization of aldehydic monomers: polyaldols, linear polybenzoin and hyperbranched polyacetals, (2014). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01081197>.
- [68] M. F. Sonnenschein, J. B. Werness, K. A. Patankar, X. Jin, M. Z. Larive, From rigid and flexible foams to elastomers via Michael addition chemistry, *Polymer* (Guildf). 106 (2016) 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.054>.
- [69] G. Ozturk, T. E. Long, Michael addition for crosslinking of poly(caprolactone)s, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47 (2009) 5437–5447. <https://doi.org/10.1002/pola.23593>.
- [70] T. Balotupi, T. Lanta, D. A. N. P. K. Rzwpk, WO 2013/101682 A1, 2016.
- [71] M. Y. Zhao, C.-P. Hsu, S. L. Voeks, R. Landtiser, WO 2013/132077 A1, 2013.
- [72] I. Bureau, FUNCTIONALIZED OLIGOMERS, WO/2014/052081, 2014.
- [73] J. C. Q. Amado, Thermal Resistance Properties of Polyurethanes and its Composites: A Short Review, *J. Res. Updat. Polym. Sci.* (2019) 66–84. <https://doi.org/10.6000/1929->

- 5995.2019.08.10.
- [74] L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, W. K. Chow, Studies on the thermal behavior of polyurethanes, *Polym. – Plast. Technol. Eng.* 45 (2006) 95–108. <https://doi.org/10.1080/03602550500373634>.
- [75] F. A. Zhang, D. K. Lee, T. J. Pinnavaia, PMMA-mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 4768–4774. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.007>.
- [76] T. Rajkumar, N. Muthupandiyar, C. T. Vijayakumar, Synthesis and investigation of thermal properties of PMMA-maleimide-functionalized reduced graphene oxide nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 85–96. <https://doi.org/10.1177/0892705718804595>.
- [77] J. S. Bermejo, C. M. Ugarte, Influence of cross-linking density on the glass transition and structure of chemically cross-linked PVA: A molecular dynamics study, *Macromol. Theory Simulations*. 18 (2009) 317–327. <https://doi.org/10.1002/mats.200900032>.
- [78] M. K. Hassan, S. J. Tucker, A. Abukmail, J. S. Wiggins, K. A. Mauritz, Polymer chain dynamics in epoxy based composites as investigated by broadband dielectric spectroscopy, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.016>.
- [79] V. J. Dave, H. S. Patel, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>.
- [80] S. Chen, Q. Wang, X. Pei, T. Wang, Dynamic mechanical properties of castor oil-based polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.32518>.
- [81] P. K. Menard, *Dynamic analysis a practical introduction*, CRC Press, New York, 1999.
- [82] R. Hagen, L. Salmén, H. Lavebratt, B. Stenberg, Comparison of dynamic mechanical measurements and T_g determinations with two different instruments, *Polym. Test.* 13 (1994) 113–128. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0142-9418(94)90020-5).
- [83] C. A. Gracia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, J. López-Beceiro, J. Tarrío Saavedra, S. Naya, R. Artiaga, Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC, *Polym. Test.* 29 (2010) 1002–1006. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.09.005>.
- [84] R. Rahul, R. Kitey, Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants, *Compos. Part B Eng.* 85 (2016) 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.017>.
- [85] M. Fleischer, H. Blattmann, R. Mülhaupt, Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation, *Green Chem.* 15 (2013) 934–942. <https://doi.org/10.1039/c3gc00078h>.
- [86] A. Abolins, V. Yakushin, D. Vilsone, Properties of polyurethane coatings based on linseed oil phosphate ester polyol, *J. Renew. Mater.* 6 (2018) 737–745. <https://doi.org/10.32604/JRM.2018.00119>.
- [87] V. Yakushin, A. Abolins, D. Vilsone, I. Sevastyanova, Polyurethane coatings based on linseed oil phosphate ester polyols with intumescent flame retardants, *Fire Mater.* 43 (2019) 92–100. <https://doi.org/10.1002/fam.2672>.
- [88] W. Xie, S. Guo, Y. Liu, R. Chen, Q. Wang, Organic-inorganic hybrid strategy based on ternary copolymerization to prepare flame retardant poly(methyl methacrylate) with high performance, *Compos. Part B Eng.* 203 (2020) 108437. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108437>.
- [89] U. Ali, K. J. B. A. Karim, N. A. Buang, A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), *Polym. Rev.* 55 (2015) 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [90] A. Ishigami, K. Watanabe, T. Kurose, H. Ito, Physical and morphological properties of

- tough and transparent PMMA-based blends modified with polyrotaxane, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12081790>.
- [91] B. Noordover, W. Liu, E. McCracken, B. DeGooyer, R. Brinkhuis, F. Lunzer, Michael addition curable coatings from renewable resources with enhanced adhesion performance, *J. Coatings Technol. Res.* 17 (2020) 1123–1130. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00351-2>.
- [92] N. Naga, M. Satoh, T. Magara, K. Ahmed, T. Nakano, Synthesis of gels by means of Michael addition reaction of multi-functional acetoacetate and diacrylate compounds and their application to ionic conductive gels, *J. Polym. Sci.* 59 (2021) 2129–2139. <https://doi.org/10.1002/pol.20210388>.
- [93] N. Naga, M. Satoh, T. Magara, K. Ahmed, T. Nakano, Synthesis of porous polymers by means of Michael addition reaction of multifunctional acetoacetate and poly(ethylene glycol) diacrylate, *Eur. Polym. J.* 162 (2022) 110901. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110901>.
- [94] M. Y. Cheong, Z. A. A. Hasan, Z. Idris, Characterisation of epoxidised trimethylolpropane trioleate: NMR and thermogravimetric analysis, *J. Oil Palm Res.* 31 (2019) 146–158. <https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0066>.
- [95] B. Liang, S. Kuang, J. Huang, L. Man, Z. Yang, T. Yuan, Synthesis and characterization of novel renewable tung oil-based UV-curable active monomers and bio-based copolymers, *Prog. Org. Coatings.* 129 (2019) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.007>.
- [96] M. Li, Y. Fang, C. Liu, M. Zhou, X. Miao, Y. Pei, Y. Yan, W. Xiao, H. Qiu, L. Wu, Facile generation of highly durable thiol-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane based superhydrophobic melamine foam, *Front. Chem. Sci. Eng.* 16 (2022) 1247–1258. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2124-0>.
- [97] D. Trumbo, N. Krogman, D. Nelson, A Method for Applying a Foam Composition Using Spray Foam Equipment, EP3783048A1, 2021.
- [98] J. O. L. Robert, L.K.-E. Michelle, O.F. Nassreen, One-Part Non-Toxic Spray Foam, US2008281006A1, 2008.
- [99] T. F. Kauffman, D. W. Whitman, M. J. Zajackowski, V. David Elmer, Biomass Based Michael Addition Compositions, US 2006/0069234 A1, 2006.
- [100] G. F. Levchik, K. Si, S. V. Levchik, G. Camino, C. A. Wilkie, Correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 395–403. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00028-2).
- [101] J. Liao, Y. Hou, J. Li, M. Zhang, Y. Dong, X. Chen, Lightweight and recyclable hybrid multifunctional foam based cellulose fibers with excellent flame retardant, thermal, and acoustic insulation property, *Compos. Sci. Technol.* 244 (2023) 110315. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110315>.
- [102] R. K. Pal, P. Goyal, S. Sehgal, Effect of cellulose fibre based insulation on thermal performance of buildings, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 5778–5781. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.749>.
- [103] J. Andersons, R. Grūbe, L. Vēvere, P. Cābulis, M. Kirpluks, Anisotropic thermal expansion of bio-based rigid low-density closed-cell polyurethane foams, *J. Mater. Res. Technol.* 16 (2022) 1517–1525. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.094>.
- [104] A. Abbad, K. Jaboviste, M. Ouisse, N. Dauchez, Acoustic performances of silicone foams for sound absorption, *J. Cell. Plast.* 54 (2018) 651–670. <https://doi.org/10.1177/0021955X17732305>.
- [105] B. E. Obi, Overview of Applications of Polymeric Foams, *Polym. Foam. Struct.* (2018) 3–14. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7755-6.00001-x>.

Pomilovskis, R. Synthesis of the Michael Components from Tall Oil Fatty Acids and Their Valorisation for Polymer Materials Development. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2024. 95 p.

Published in accordance with the decision of the RTU Promotion Council “P-01” of 8 April 2024, Minutes No. 04030-9.1/61.

The Doctoral Thesis was developed at the Latvian State Institute of Wood Chemistry and Riga Technical University.



LATVIAN STATE
INSTITUTE OF
WOOD CHEMISTRY



RTU
FACULTY OF
NATURAL SCIENCES
AND TECHNOLOGY

The Doctoral Thesis was supported by the FLPP project “High bio-based content thermoset polymer foam development from plant origin oils (Bio-Mer)”.



FLPP
FUNDAMENTAL AND
APPLIED RESEARCH
PROJECTS

The Doctoral Thesis was supported by European Social Fund within Project “Strengthening of PhD students and academic personnel of Riga Technical University and BA School of Business and Finance in the strategic fields of specialization” (No. 8.2.2.0/20/I/008) of the Specific Objective 8.2.2, “To Strengthen Academic Staff of Higher Education Institutions in Strategic Specialization Areas” of the Operational Programme “Growth and Employment” and Riga Technical University’s Doctoral Grant programme.

NATIONAL
DEVELOPMENT
PLAN 2020



EUROPEAN UNION
European Social
Fund

INVESTING IN YOUR FUTURE

Cover photo by Ralfs Pomilovskis

<https://doi.org/10.7250/9789934370724>

ISBN 978-9934-37-072-4 (pdf)

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.), the present Doctoral Thesis has been submitted for defence at the open meeting of RTU Promotion Council on 13 June 2024 16.30 at the Faculty of Natural Sciences and Technology of Riga Technical University, 3/7 Paula Valdena Street, Room 272. It will be possible to participate in the open meeting online on the Zoom platform (<https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>).

OFFICIAL REVIEWERS

Tenured Professor Dr. sc. ing. Sergejs Gaidukovs
Riga Technical University

Assistant Professor Ph. D. Ondřej Sedláček
Charles University, Czech Republic

Professor Dr. Arantxa Eceiza
University of the Basque Country, Spain

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for review to Riga Technical University for promotion to the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis has not been submitted to any other university for promotion to a scientific degree.

Ralfs Pomilovskis

(signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications complemented by summaries in Latvian and English. The Doctoral Thesis unites seven scientific publications written in English. The total volume of the Doctoral Thesis is 202 pages, including seven appendices.

ABBREVIATIONS

AA	acetoacetate
BD	1,4-butanediol
BPAEDA	bisphenol A ethoxylate diacrylate
DMA	dynamic mechanical analysis
DSC	differential scanning calorimetry
$E_{(\text{comp.})}$	compression modulus from compression tests
$E_{(\text{storage})}$	storage modulus from dynamic mechanical analysis
$E_{(\text{tensile})}$	tensile modulus from tensile tests
E ^{IR} TOFA	epoxidized tall oil fatty acids
ESOA	epoxidized soybean oil acrylate
f	component functionality
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
GPC	gel permeation chromatography
MALDI-TOF MS	matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry
M_c	molecular weight between cross-links
NIPU	non-isocyanate polyurethanes
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
PETA	pentaerythritol tetraacrylate
ssNMR	solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy
T_g	glass transition temperature
TGA	thermogravimetric analysis
TMP	trimethylolpropane
TMPTA	trimethylolpropane triacrylate
ε	elongation at break
λ	thermal conductivity coefficient
ν_e	cross-link density
ρ	density
σ	tensile stress

CONTENTS

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	53
Introduction	53
Aims and tasks.....	54
Thesis statements to be defended	54
Scientific novelty.....	55
Structure and volume of the Thesis	56
Publications and approbation of the Thesis.....	56
MAIN RESULTS OF THE THESIS	58
1. Synthesis of the Michael components from tall oil fatty acids.....	58
1.1. Synthesis of the Michael donor from tall oil	59
1.2. Synthesis of the Michael acceptor from tall oil.....	65
2. Polymer resins from tall oil-based Michael donor and petrochemical acceptor.....	70
3. Polymer resins from tall oil-based both Michael components	76
4. Polymer foams from tall oil-based Michael donor and Michael acceptor.....	81
CONCLUSIONS	89
REFERENCES.....	90

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

In recent years, the pursuit of innovative polymer foam materials has garnered significant attention and research interest, driven by a growing recognition of their multifaceted applications across industries. Today, these materials have become indispensable in sectors such as construction (providing insulation) [1], packaging (offering lightweight and protective materials) [2], automotive (contributing to weight reduction and enhanced safety) [3]–[5], and increasingly relevant for defence applications [6]. Polymer foams, with their remarkable properties, including low density, exceptional strength-to-weight ratios, and outstanding insulation capabilities, enable these diverse applications [7]–[10]. However, the current global context underscores the urgency to explore sustainable alternatives, firmly rooted in bio-based materials, to address pressing challenges such as the depletion of fossil resources, environmental degradation, and climate change [11]–[17].

Conventional polymer foams, including the most widely used materials like polyurethane foams, have long been integral to various industries [5], [18]. However, conventional polyurethane's extensive use has brought global challenges to the forefront and does not meet modern sustainability requirements [19]–[23]. Notably, the production of polyurethane foams requires hazardous isocyanates, primarily derived from fossil resources [24], [25], with no commercially viable renewable alternatives currently [26]. The Michael reaction is an innovative approach that leverages bio-based resources to address the sustainability issues associated with traditional polymer foams [27].

The Michael reaction is a known chemical reaction utilised in various fields. However, in polymer chemistry, it is emerging as a novel approach [27]–[30]. One notable variant of the Michael reaction involves the reaction between acetoacetates as the Michael donor and acrylates as the Michael acceptor [31]–[34]. Acetoacetates possess active methylene groups that serve as nucleophilic centres, readily engaging with the electron-poor double bond of acrylates in the presence of a catalyst. This reaction leads to forming a carbon-carbon (C-C) bond [31], [35]. The versatility of the Michael reaction lies in its ability to facilitate the controlled synthesis of polymers with tailored properties, making it a promising strategy for the development of innovative polymer foam materials.

The utilisation of tall oil represents a promising avenue for advancing polymer chemistry. Tall oil is a valuable second-generation by-product of the wood biomass pulping process [36], [37]. Distilled tall oil consists mainly of oleic and linoleic acids with small amounts of other fatty acids, resin acids, and unsaponifiable sterols. It has been demonstrated that tall oil polyols can be successfully used to develop bio-based polyurethanes [38]. Polyols obtained from tall oil can be used as a precursor for the synthesis of components suitable in use form polymerisation *via* the Michael reaction (Fig. 1).

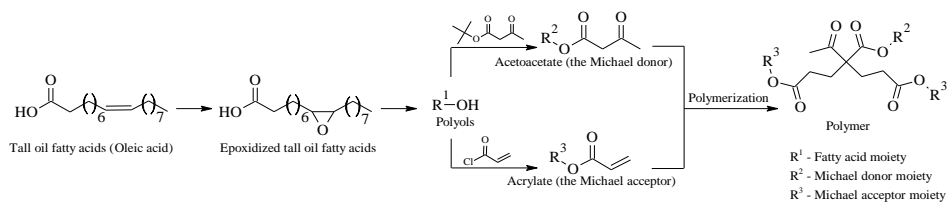


Fig. 1. Proposed design of polymer development from tall oil *via* the Michael reaction.

Aims and tasks

The aim of the Thesis was to develop a novel strategy for the synthesis of the bio-based Michael components (acetoacetates and acrylates) and to obtain polymers (polymer foams) exploiting the Michael reaction. This approach focused on using a second-generation bio-based feedstock – tall oil, a by-product of wood pulping, to develop polymer foams meeting modern sustainability requirements. The study explored combining tall oil-based acetoacetates (Michael donor) with various origin acrylates (Michael acceptor) to create flexible and rigid foams with a range of properties suitable for different applications, particularly as thermal insulation materials.

The following tasks were defined.

1. To synthesise the Michael components (Michael donors and Michael acceptors) from tall oil by, first, synthesising precursors from tall oil unsaturated fatty acids by double bonds epoxidation and subsequent oxirane rings cleavage and esterification of carboxyl groups with alcohol. The second step involved transforming the obtained polyols into the Michael donors through transesterification with *tert*-butyl acetoacetate, and into the Michael acceptors through acrylation with acryloyl chloride.
2. To develop polymers using tall oil-based Michael donors and commercially available Michael acceptors, test the synthesised donor's suitability for polymerization reaction, and investigate the thermal and mechanical properties of the created polymers.
3. To develop polymers from tall oil-based both Michael components and investigate the chemical composition, thermal and mechanical properties of the obtained polymers.
4. To obtain polymer foams using a tall oil-based Michael donor and various origin Michael acceptors and to investigate the mechanical and thermal properties of the developed foams.

Thesis statements to be defended

1. Michael donors and Michael acceptors can be synthesised from tall oil through tall oil fatty acids epoxidation, then oxirane ring cleavage, and carboxyl groups esterification with alcohol, followed by acetoacetylation to obtain Michael donors (acetoacetates) or acrylation to produce Michael acceptors (acrylates).
2. Tall oil-based Michael donors are suitable for obtaining polymers with various commercially available acrylates with adjustable thermal and mechanical properties by changing the functionality of the used components, thereby obtaining polymers competitive with conventional polymers.

3. Polymers can be obtained from tall oil-based acetoacetates and acrylates with adjustable thermal and mechanical properties by changing the functionality of the used components, thereby obtaining polymers competitive with conventional polymers.
4. Polymer foams can be obtained using tall oil-based acetoacetates and various origins acrylates, with adjustable thermal and mechanical properties by changing the functionality of the used components, thereby obtaining polymer foams for different applications, particularly as thermal insulation materials.

Scientific novelty

As a result of this Doctoral Thesis, a novel strategy has been developed for valuable chemicals and innovative polymer material production from tall oil in an entirely new way, making a significant contribution to the development of a forest-based bioeconomy and providing knowledge of polymer foam development that meets today's sustainability requirements.

This research pioneers the derivation of Michael components from the unsaturated free fatty acids present in tall oil, diverging from the traditional reliance on triglycerides. For the first time, different tall oil-based polyols were used to synthesise the Michael components. The Michael donors (acetoacetates) were synthesised by converting the hydroxyl groups present in polyols into acetoacetate esters. Polyols were synthesised from tall oil by catalytical epoxidation using ion exchange resin and subsequent cleavage of the oxirane rings and esterification of the acid groups with polyfunctional alcohol. Synthesised tall oil-based polyols offered remarkable versatility – the same polyols can also serve as a precursor for synthesising polyfunctional acrylates. Tall oil-based multifunctional Michael acceptors (acrylates) were developed. The novelty of the proposed approach was that the same renewable raw material, tall oil-based polyols, was used for the synthesis of both Michael components (Michael donor and Michael acceptor). Polymers have been successfully obtained from synthesised components using the Michael reaction. Furthermore, synthesised tall oil polyol-based acrylates could be promising in producing other polymers, for example, in UV-initiated free radical polymerization in the production of coatings.

The potential of tall oil-based acetoacetates as key components in polymer foam development, combining them with a tall oil-based acrylate, was explored. Additionally, commercially available acrylates such as bisphenol A ethoxylate diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, and epoxidized soybean oil acrylate were used. The Thesis delved into comparing these innovative materials' mechanical, thermos-mechanical, and thermal properties.

The Thesis provides the first insights into the development of bio-based polymer and polymer foams from tall oil-based components using the Michael reaction. Foam was formulated from tall oil-based acetoacetate and tall oil-based acrylate, offering a promising pathway towards reducing reliance on non-renewable resources and mitigating environmental impact in the polymer industry.

Structure and volume of the Thesis

This Doctoral Thesis was prepared as a collection of thematically related scientific publications by the author dedicated to the development of polymer materials from tall oil *via* the Michael reaction. The Thesis unites 7 original publications in Scopos-indexed journals.

Publications and approbation of the Thesis

Scientific publications

1. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, A. Abolins, I. Mierina, I. Heinmaa, V. Rjabovs, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Fast-curing bio-based thermoset foams produced *via* the Michael 1,4-addition using fatty acid-based acetoacetate and acrylate, *Eur. Polym. J.* 210 (2024) 112968. 10.1016/j.eurpolymj.2024.112968. (IF 6.0, CiteScore 9.6).
2. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, I. Mierina, A. Abolins, O. Kockova, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Wood pulp industry by-product valorization for acrylate synthesis and bio-based polymer development *via* Michael addition reaction, *J. Bioresour. Bioprod.* 8 (2023) 265–279. 10.1016/j.jobab.2023.06.001. (CiteScore 30.6).
3. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Bio-based polymer developments from tall oil fatty acids by exploiting Michael addition, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 4068. 10.3390/polym14194068. (IF 5.0, CiteScore 6.6).
4. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, H. Beneš, O. Trhlíková, A. Abolins, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, The synthesis of bio-based Michael donors from tall oil fatty acids for polymer development, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). 10.3390/polym14194107. (IF 5.0, CiteScore 6.6).
5. A. Abolins, D. Eihe, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Rapeseed oil as feedstock for the polymeric materials *via* Michael addition reaction, *Ind. Crops Prod.* 204 (2023) 117367. 10.1016/j.indcrop.2023.117367. (IF 5.9, CiteScore 9.7).
6. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, E. Vanags, A. Abolins, I. Mierina, A. Fridrihsone, Influence of different synthesis conditions on the chemo-enzymatic epoxidation of tall oil fatty acids, *Process Biochem.* 122 (2022) 38–49. 10.1016/j.procbio.2022.08.024. (IF 4.4, CiteScore 7.9).
7. K. Polaczek, E. Kaulina, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Epoxidation of tall oil fatty acids and tall oil fatty acids methyl esters using the Spinchem® rotating bed reactor, *J. Polym. Environ.* (2022). 10.1007/s10924-022-02556-5. (IF 5.3, CiteScore 8.0).

International patent application

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. Miķelis Kirpluks, **Ralfs Pomilovskis**, Arnis Āboliņš, Anda Fridrihsone. Plant oil-based polymer foam and method of manufacture thereof. Application date: 22.03.2023. Application number: PCT/IB2022/052590. International publication number: WO 2023/180786 A1.

Conferences where research results are presented

1. **R. Pomilovskis**, E. Kaulina, I. Mierina, A. Abolins, O. Kockova, A. Fridrihsone, M. Kirpluks “Tall oil fatty acids valorization for acrylate synthesis and bio-based polymer development *via* Michael addition reaction”, 2nd Conference on Green Chemistry and Sustainable Coatings. June 28–30, 2023, Pisa, Italy.
2. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, E. Kaulina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “By-product of the wood pulp industry – tall oil – utilisation for acrylate synthesis”, International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2023 (RRB2023). May 31–June 2, 2023, Riga, Latvia.
3. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, M. Kirpluks, “Polymer Developments from Tall Oil Fatty Acids using Michael Addition”. Materials Science and Applied Chemistry. October 21, 2022, Riga, Latvia.
4. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Tall oil fatty acids-based Michael donor monomer synthesis for thermoset polymers”. EPF European Polymer Congress. June 26–July 1, 2022, Prague, Czech Republic.
5. **R. Pomilovskis**, I. Mierina, E. Kaulina, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Bio-based polymer development from tall oil fatty acids by exploiting Michael reaction. Polymer development and characterization”. International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2022 (RRB2022). June 1–3, 2022, Bruges, Belgium.
6. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, “Bio-Based Polymer Development from tall oil fatty acids by exploiting Michael addition”. International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products 2022 (BTechPro 2022!). April 27–29, 2022, Riga, Latvia.
7. **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, A. Abolins, M. Kirpluks, “Michael donor monomer synthesis from tall oil fatty acids”. International Conference on Renewable Resources & Biorefineries 2021 (RRB2021). September 6–8, 2021, Aveiro, Portugal.
8. A. Fridrihsone, A. Abolins, **R. Pomilovskis**, M. Kirpluks, “Bio-based Michael monomers from tall oil: life cycle assessment”. The 11th International Conference on Life Cycle Management. September 6–8, 2023, Lille, France.
9. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, A. Fridrihsone, “Tall oil fatty acids based thermoset foams obtained using Michael addition reaction”. EPF European Polymer Congress. June 26–July 1, 2022, Prague, Czech Republic.
10. M. Kirpluks, **R. Pomilovskis**, “Bio-Based Thermoset Polymer as Viable Alternative for Rigid Polyurethane Foams”. Polymers 2022: Turina New Trends in Polymer Science Health of the Planet, Health of the People. May 25–27, 2022, Turin, Italy.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

The summary of the main results of the Doctoral Thesis is presented in four main chapters.

- Chapter 1 focuses on the synthesis of the Michael components from tall oil fatty acids, characterizing the synthesised products, detailing the process and importance of using renewable raw materials in polymer chemistry.
- Chapter 2 describes the development of polymers combining tall oil-based Michael donors with petrochemical Michael acceptors, polymer characterization emphasizing the influence of components' varied functionality used for polymerization.
- Chapter 3 explores polymers with varied cross-link densities synthesised from both tall oil-based Michael components, highlighting their high thermal stability and mechanical properties, positioning them as alternatives to traditional thermoset resins.
- Chapter 4 discusses the development of polymer foams from bio-based Michael donors and acceptors, illustrating the versatility and sustainability of these materials for various applications, particularly in thermal insulation.

The synthetic methods investigated during the Doctoral Thesis aimed to develop a novel strategy for synthesising bio-based Michael components (acetoacetates and acrylates) from tall oil-free fatty acids and to create a polymer suitable for various applications through the Michael reaction, with a special focus on polymer foams, particularly for thermal insulation applications.

1. Synthesis of the Michael components from tall oil fatty acids

A key advantage of utilising the Michael reaction in polymer chemistry is its ability to incorporate the Michael donor and the Michael acceptor from tall oil fatty acids. The use of tall oil offers several advantages, such as reducing dependence on fossil resources. Also, tall oil fatty acids do not compete with food and feed production [37].

Acetoacetates can be synthesised from tall oil due to its rich content of unsaturated fatty acids. The process involves several chemical steps, including epoxidation of double bonds and subsequent oxirane ring opening reaction with polyfunctional alcohols [39]. Hydroxyl group's acetoacetylation is then achieved through transesterification with compounds like *tert*-butyl acetoacetate and ethyl acetoacetate [40]–[42]. This versatile approach of selecting different alcohols provides the means to customize various characteristics, such as functionality, branching, molecular weight, and chemical composition. These adaptable properties enable the production of materials with a wide range of properties, making them suitable for diverse applications in polymer development.

The same tall oil-based polyols can also be as a precursor for synthesising polyfunctional acrylates. In this transformation, the hydroxyl groups react with acryloyl chloride [43]–[45]. This process leads to the formation of polyfunctional acrylates that can be used as a Michael acceptor. Considering the above, it is possible to utilise the same second-generation bio-based raw material for synthesising both Michael components.

1.1. Synthesis of the Michael donor from tall oil

The acetoacetylation of natural fatty acids and their polyols has not been broadly studied yet. A limited number of studies on acetoacetylation of bio-based polyols have been published. Acetoacetylation has been successfully demonstrated in the synthesis of soybean oil-based polyols [46], castor oil and castor oil-based polyols [41], [47]–[51]. Hydroxyl groups of fatty acids polyols are relatively easy to acetoacetylate with *tert*-butyl acetoacetate by a transesterification reaction, thereby obtaining β -ketoesters. The reaction is mostly carried out at a temperature of 110–130 °C [46]–[49], [52], [53].

It is currently believed that *tert*-butyl acetoacetate is the most suitable reagent for the acetoacetylation reaction due to its effectiveness under relatively mild conditions, in contrast to other analogues such as methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate or isopropyl acetoacetate. Additionally, *tert*-butyl acetoacetate has several advantages, such as stability in storage, a relatively low cost and wide commercial availability, making it attractive from an industrial viewpoint [53].

For the first time, different tall oil-based polyols were used to synthesise the Michael donors by converting the hydroxyl groups present in polyols into acetoacetate esters. Idealized scheme of synthesis is shown in Fig. 1.1. Polyols were synthesised from tall oil by catalytic epoxidation using ion exchange resin and subsequent cleavage of the oxirane rings and esterification of the acid groups with polyfunctional alcohol. Acetoacetates were synthesised from two tall oil polyols and two commercially available polyols – Lupranol 3300 (L3300), which is oxyporpylated glycerine, and Neopolyol 380 (NEO380) based on pure industrial PET waste.

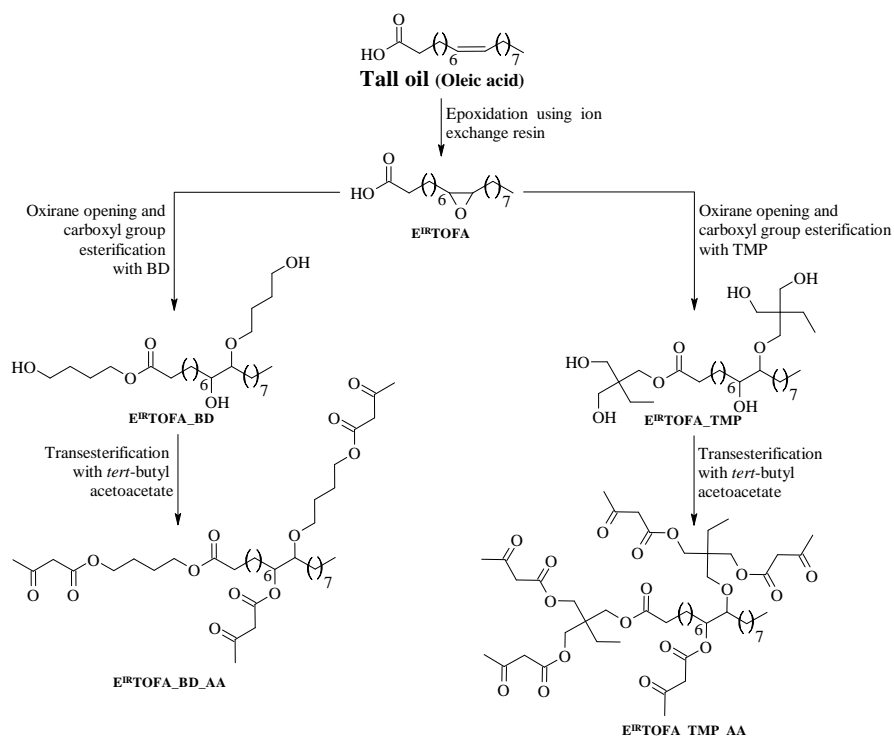


Fig. 1.1. Idealized scheme of tall oil (oleic acid) based Michael donor development.

Synthesised acetoacetates and intermediates were characterized using different titration methods to determine acid, hydroxyl, epoxy, and iodine values. The chemical structure was analysed using GPC chromatograms, FTIR, NMR and MALDI-TOF MS spectra. The viscosity and its dependence on the applied shear rate were also determined. Table 1.1 lists an overview of the characteristics determined using titrimetric methods and can be used to describe the synthesis process.

Table 1.1

Characteristics of the Synthesised and Commercially Available Polyols and Corresponding Acetoacetates

Components	Acid value, mg KOH·g ⁻¹	Hydroxyl value, mg KOH·g ⁻¹	Iodine value, g I ₂ ·100 g ⁻¹	Moisture, %	AA groups, mol·100 g ⁻¹	Conversion of hydroxyl, mol%	
Tall oil-based	TOFA	195	-	157	0.50	-	-
	E ^{IR} TOFA	159	-	52.4	0.32	-	-
	E ^{IR} TOFA_BD	5.8	258	-	0.20	-	-
	E ^{IR} TOFA_BD_AA	< 5	36.2	-	0.025	0.3307	80.5
	E ^{IR} TOFA_TMP	6.9	415	-	0.049	-	-
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA	< 5	41.6	-	0.037	0.4562	83.7
Commercial polyols-based	NEO380	< 5	371	-	0.068	-	-
	NEO380_AA	< 5	40.7	-	0.048	0.4242	82.9
	L3300	< 5	400	-	0.060	-	-
	L3300_AA	< 5	26.2	-	0.021	0.4456	89.5

Due to different oxirane ring's opening reagents, the hydroxyl value of the obtained E^{IR}TOFA polyols differed almost twice. The polyol obtained with a TMP ($f=3$) oxirane ring's opening reagent had the highest hydroxyl value. The use of BD ($f=2$) as an oxirane ring's opening and acid groups esterification reagent yielded a smaller hydroxyl value. To obtain a polyol with higher functionality, tall oil fatty acids can be methylated before epoxidation. Epoxidation of tall oil fatty acids methyl ester helps to reduce the occurrence of undesirable side reactions (cleavage of the oxirane rings by the carboxyl groups of fatty acids) and allows obtaining a product with a higher epoxy value. Another proven possibility to increase the functionality of polyols is to use enzyme catalysts for epoxidation. Using enzymes as catalysts also significantly increases the yield of oxirane. Both methods have their disadvantages: using methyl esters for epoxidation requires an additional synthesis step, while enzymes are expensive and significantly increase the cost of the product.

After acetoacetylation, the hydroxyl number decreased significantly as the hydroxyl groups were replaced with the β -ketoester groups for tall oil polyols. The same relationship was observed for commercial polyols, which were selected to compare the synthesis process, the properties of the products and the suitability for the further development of polymeric materials. The content of acetoacetate groups was determined by calculations from the amounts of used acetoacetate and the yield of the product.

The viscosity of components did not depend on the applied shear rate, indicating that the obtained substances were Newtonian fluids (Fig. 1.2). The Newtonian behaviour of the developed Michael donors greatly facilitates the use of these acetoacetates in the industry, as the effect of the applied shear rate on the viscosity properties does not have to be taken into account.

Fatty acid-based polyols, including tall oil-based polyols, are known for their relatively high viscosities [54]. The most significant increase in viscosity was observed for the E^{IR}TOFA_TMP polyol that was synthesised by opening the oxirane rings and by the esterification of E^{IR}TOFA with TMP. The viscosity of E^{IR}TOFA_TMP was higher than 118 000 mPa·s, which is a relatively high viscosity and makes it difficult to use the product in the industry. E^{IR}TOFA_TMP polyol exhibits such a high viscosity mainly due to increased intermolecular hydrogen bonding. However, after E^{IR}TOFA_TMP polyol was acetoacetylated, the viscosity significantly decreased to 5500 mPa·s. Therefore, the E^{IR}TOFA_TMP_AA is more suitable for industrial use.

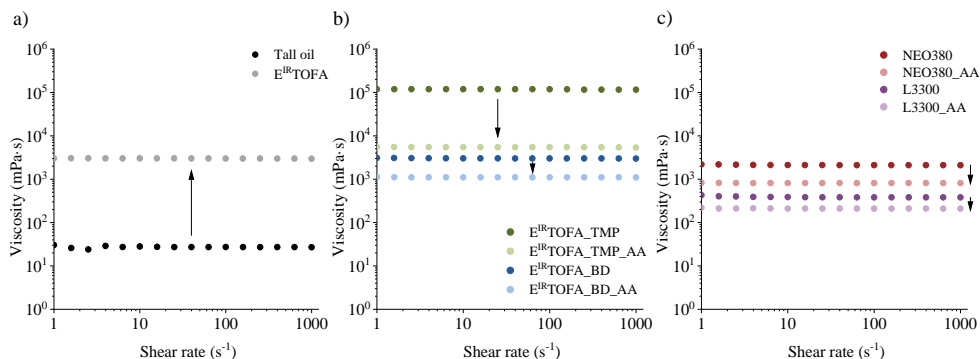


Fig. 1.2. Rheological measurements (cone-plate system, gap of 48 μm , 25 $^{\circ}\text{C}$) of a) tall oil and E^{IR}TOFA; b) tall oil polyols and their acetoacetates; c) commercial polyols and their acetoacetates.

Compared to commercial or bio-based polyols, acetoacetates showed a significant decrease in viscosity due to the decrease in hydroxyl groups and, hence, the disappearance of intermolecular hydrogen bonds [46], [47], [51], [55], [56]. This significantly improves the potential use of bio-polyol acetoacetates in the industry. In the adjustment of existing equipment, in pump capacity alteration and in easier transportation through pipelines, they exhibit better flowability compared to neat polyols using less energy for transfer.

The course of synthesis and the changes associated with the functional groups of the molecules were determined using FTIR spectroscopy (Fig. 1.3). A new peak appeared at 831 cm^{-1} in the FTIR spectrum after the epoxidation of tall oil fatty acids, which corresponded to the vibrations of the oxirane rings (Fig. 1.3 a). This indicated that the epoxidation in the presence of ion exchange resin Amberlite IR-120 H was successful. Transformations of double bonds were also indicated by the peaks at $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3009 \text{ cm}^{-1}$, corresponding to C=C stretching vibrations and =C-H stretching vibrations, respectively. The intensities of these peaks for E^{IR}TOFA decreased. The spectrum of E^{IR}TOFA also showed the appearance of a new, relatively weak but noticeable absorbance band between 3600 cm^{-1} and 3150 cm^{-1} , which typically characterizes vibrations of the hydroxyl groups. This indicated that the opening of the oxirane rings occurred as an undesirable side reaction during the epoxidation process. As seen in the spectrum, the intensity of the absorption band of the carbonyl groups of the acid moiety at $\sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ decreased mainly due to ester formation, resulting in undesired by-products. Hydroxyl groups and esters were formed from the cleavage of the oxirane rings in the reaction with the carboxyl groups of tall oil or acetic acid.

The absorption of the hydroxyl group bands significantly increased for synthesised polyols. Moreover, this band was more intense for the polyols obtained by the E^{IR}TOFA reaction with TMP alcohol because the TMP polyol contained more hydroxyl functional groups ($f = 3$) than BD ($f = 3$). The spectrum also reflected the disappearance of the oxirane ring absorbance band at $\sim 831 \text{ cm}^{-1}$. A decrease in the intensity of the peaks of the acid groups stretching vibration and an increase in the ester carbonyl groups at $\sim 1738 \text{ cm}^{-1}$ indicated that the esterification reaction was successful.

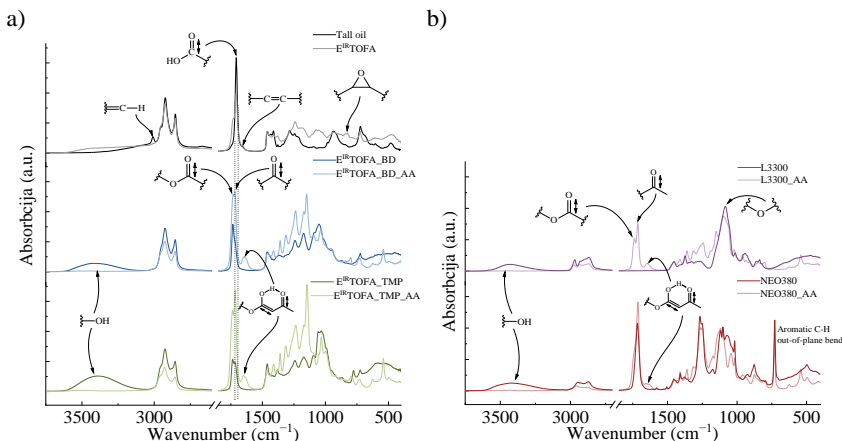


Fig. 1.3. FTIR spectra (ATR mode, 32 scans, resolution of 4 cm^{-1}) of: a) tall oil, E^{IR}TOFA, synthesised polyols and corresponding acetoacetates; b) commercial polyols and corresponding acetoacetates.

In the FTIR spectra, the intensity of the hydroxyl group's stretching vibration absorbance band decreased significantly for acetoacetylated polyols. They were nearly imperceptible. This is a very important indicator of a successful acetoacetylation reaction. The spectrum of acetoacetylated polyols showed an increase in the intensity of the carbonyl stretching vibration peak of ester at $\sim 1738 \text{ cm}^{-1}$ and ketone at $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$. The appearance of a relatively strong, new absorption band between 1670 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} was observed. Acetoacetates exhibited keto-enol tautomerism, and the carbonyl groups appeared at a lower frequency due to intramolecular hydrogen bonding in the enol form. The same changes in the FTIR spectra were also observed for the acetoacetylated commercial polyols (Fig. 1.3 b).

¹H NMR spectra clearly demonstrated (see Fig. 1.4) the formation of the epoxide moiety (signals at 2.8–3.2 ppm), although partial cleavage of the oxirane moiety occurred (signals at 3.4–4.1 ppm). The above-mentioned results (see Fig. 1.3) of the simultaneous cleavage of the oxirane rings and esterification were smoothly accompanied by NMR spectra, as well. As a result of the oxirane ring's cleavage, the signals (¹H-NMR: 3.14–2.84 ppm) raised from epoxide both disappeared when the BD and TMP were used for cleavage. New signals, characteristic of the -O-CH₂- groups at 4.0–4.5 ppm, were found. The formation of the ester bonds with BD and TMP was confirmed by ¹³C spectra, as well; the signal of the carbonyl groups shifted from 180 ppm (for the carboxylic acid) to 174 ppm (for the ester).

The polysubstituted derivatives of TMP in small quantities were also observed in the spectrum of E^{IR}TOFA_TMP. The last one was deduced in the ¹³C spectrum from several small signals at 65.5–3.5 ppm (-CH₂- from TMP moiety) and 43–42 ppm (quaternary carbon from TMP moiety). Several changes in the NMR spectra confirmed the successful acetoacetylation

and commercial polyols NEO380 and L3300. The signal characteristic of the methylene moiety of the acetoacetyl groups appeared at 3.4 ppm.

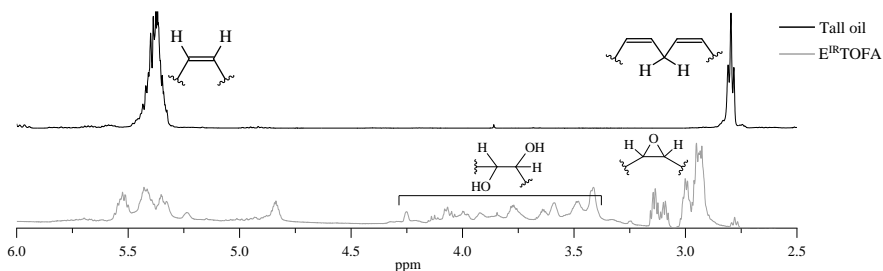


Fig. 1.4. $^1\text{H-NMR}$ spectra (500 MHz, CDCl_3) of tall oil and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}$.

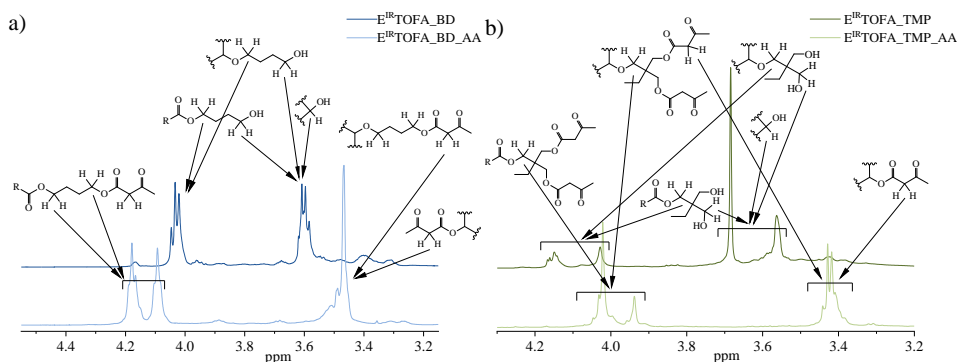


Fig. 1.5. $^1\text{H-NMR}$ spectra (500 MHz, CDCl_3) of a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{BD}}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{BD_AA}}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{TMP}}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{TMP_AA}}$.

According to the chromatogram (Fig. 1.6), the ion exchange resin-catalysed epoxidation process of tall oil fatty acids produced a significant number of by-products. The formation of dimers, trimers and other oligomers and oxirane cleavage products were clearly visible in the spectrum. Abolins et al. also identified similar by-product formation in the epoxidation of tall oil fatty acids [38]. The retention time for the oxirane cleavage products was ~ 23.5 min, but dimers and trimers were identified at retention times of ~ 22.6 min and ~ 22.0 min. The chromatogram of polyols showed that the peaks shifted, and their retention times decreased. This indicated an increase in molecular weight.

In the spectrum of $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{BD}}$ polyol, a new peak appeared at a retention time of ~ 25.4 min, which characterized the free unreacted BD. In the case of $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{TMP}}$ polyol, the free TMP peak appeared at the retention time of ~ 23 min. After acetoacetylation, the molecular weight increased, thus reducing the retention times. It was distinctly visible in the chromatogram.

The commercial polyol NEO380 consisted of a mixture of several components. All peaks of NEO380 shifted after acetoacetylation, and the retention time decreased (Fig. 1.6 b), indicating that most of the compounds in this mixture contained acetoacetate groups after acetoacetylation. There was only one pronounced peak in the L3300 polyol spectrum (Fig. 1.6 b). There was a clearly identifiable shift in the spectrum of products, indicating an increase in molecular weight after acetoacetylation.

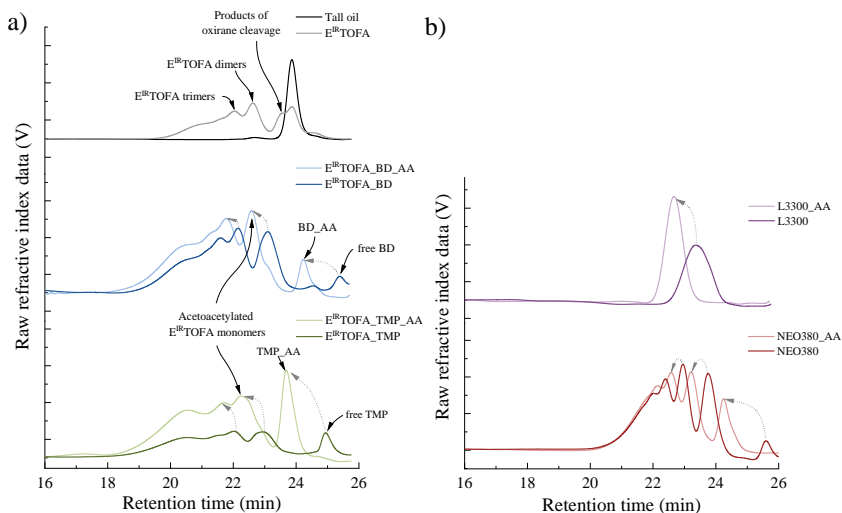


Fig. 1.6. GPC chromatograms (three PLgel columns, particle size – 10 μm , pore sizes – 104 \AA , 103 \AA and 50 \AA , 300 mm \times 7.5 mm, THF, 25 $^{\circ}\text{C}$) of synthesised components a) based on tall oils; b) based on commercial polyols.

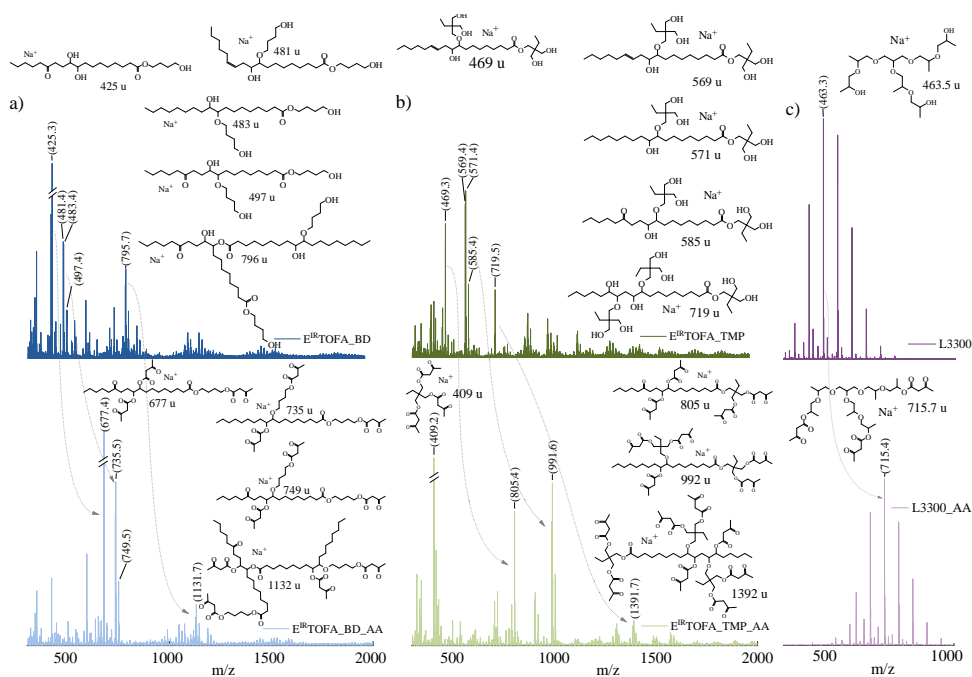


Fig. 1.7. MALDI-TOF MS spectra (2000 Hz, 355 nm, ionizing agent: CF_3COONa) of a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{BD}}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{BD_AA}}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{TMP}}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}_{\text{TMP_AA}}$; c) L3300 and L3300_AA.

The MALDI-TOF MS spectra showed that a mixture consisting of various compounds was formed in the epoxidation process and in the polyol synthesis and their subsequent acetoacetylation (Fig. 1.7). The spectrum was also registered for $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA}$, but it was difficult

to interpret because the peak corresponding to epoxidized oleic and linoleic acids overlaps with the peaks of the matrix. In the spectra, typically, the peaks were in pairs with a difference of 2 m/z. This corresponds to the difference in the weight of oleic acid and linoleic acid. The dominant monomers of synthesised polyols and their acetoacetates are clearly visible in the spectrum. Dimers in the case of E^{IR}TOFA_BD polyol and its corresponding acetoacetate were identified in the MALDI-TOF MS spectrum.

The MALDI-TOF MS spectra show that the acetoacetylation process was successful. After acetoacetylation, the most intense polyol peaks shifted by such units of m/z that correspond to the increase in mass, which corresponds to the replacement of all hydroxyl groups of the molecule with the acetoacetate groups. For example, the characteristic peak of epoxidized oleic acid TMP polyol appeared at 571 m/z [C₃₀H₆₀O₈+Na]⁺. After acetoacetylation, the peak of this polyol acetoacetate shifted to 991 m/z. The difference of 420 m/z corresponds exactly to the molar mass of the five acetoacetate groups and fully correlates with synthesised polyol functionality. This compound contains five functional groups (E^{IR}TOFA_TMP_AA *f* = ~ 5). Fully acetoacetylated compounds containing three functional groups were also found in the spectra of epoxidized oleic acid BD polyol (E^{IR}TOFA_AA *f* = ~ 3)

As the peaks of dimers, trimers and the other by-products were shifted after acetoacetylation, acetoacetate groups were successfully introduced into the molecules. It can be concluded that these by-products were also fully suitable for producing polymer materials by the Michael reaction. Increased viscosity could adversely affect these dimers, trimers and by-products due to the large and branched structure.

Relatively few peaks appeared in the MALDI-TOF MS spectrum of L3300 polyol and its acetoacetate, compared to bio-polyol acetoacetate. L3300 is a trifunctional polyether polyol based on glycerine, and 2-hydroxypropoxy groups are added to the glycerol molecule by oxypropylation in industrial synthesis. The L3300 is a relatively pure substance, making the spectrum easier to interpret. The most intensive characteristic peaks of the compounds were with an interval of 58 m/z, which corresponds to the molar mass of the 2-hydroxypropoxy group. This spectrum distinctly shows how evenly the oxypropylation had taken place. After acetoacetylation, all peaks shifted by 252 m/z, corresponding to the molar mass of the three acetoacetate groups.

1.2. Synthesis of the Michael acceptor from tall oil

There are a few main synthetic routes to obtain bio-based acrylates. One of the most studied reactions is the epoxidation of the double bonds and subsequent opening of the oxirane rings with acrylic acid [57]–[62]. Another possibility is the one-step reaction between unsaturated oil and acrylic acid in the presence of boron trifluoride diethyl etherate solution [63]–[65]. If the molecule of oil contains naturally occurring hydroxyl groups (e.g., castor oil), acrylation of the hydroxyl groups with acrylic chloride is possible [44], [62], [66].

These methods are appropriate for feedstocks with two or more double bonds, as polymerization necessitates at least two functional groups per molecule. Multiple double bonds are present in diglycerides and triglycerides. The literature review suggests that triglyceride-containing oils are the most widely used raw materials for acrylate synthesis.

Some free fatty acids, like linoleic acid, have two double bonds, but due to side reactions with acetic acid or incomplete epoxidation, each molecule is typically left with only one oxirane group. Therefore, epoxidation and oxirane ring's opening with acrylic acid or direct double

bond acrylation are ineffective for free fatty acids containing oils such as tall oil. For oils containing free fatty acids, a different strategy must be adopted.

A promising method for synthesising acrylates from tall oil fatty acids *via* epoxidation followed by oxirane rings opening with a polyfunctional polyol and subsequent acrylation of the hydroxyl groups with acryloyl chloride was developed (see Fig. 1.8).

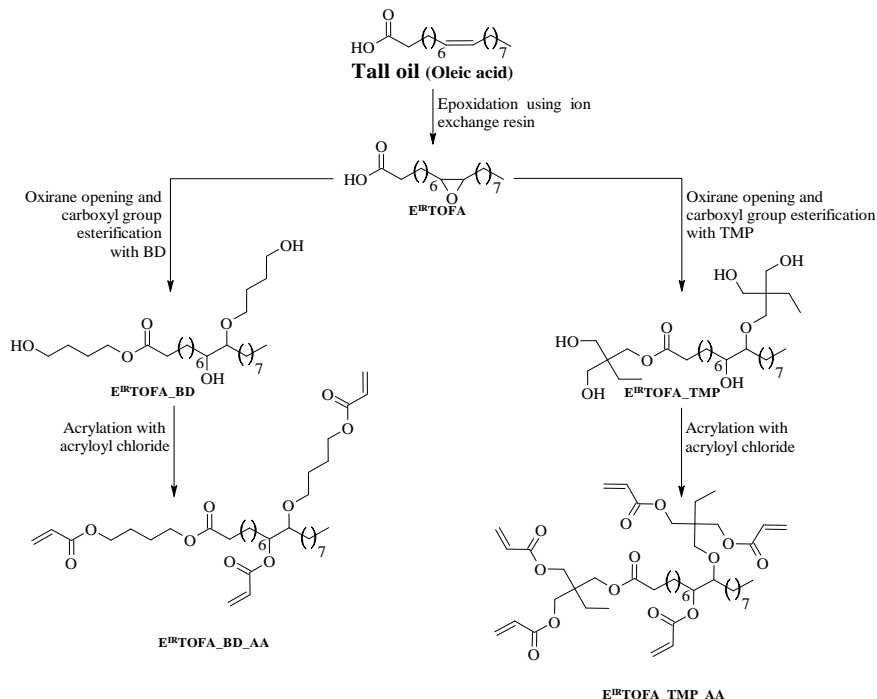


Fig. 1.8. Idealized scheme of tall oil (oleic acid) based Michael acceptor development.

After polyol acrylation, a significant decrease in the hydroxyl value was observed, which was the first indicator that the acrylate synthesis was successful (Table 1.2). Results showed that the samples still contained relatively small amounts of hydroxyl groups after the acrylation. The hydroxyl values of the acrylates were small compared to the hydroxyl values of the polyol and did not substantially impact further polymer production.

Table 1.2

Characteristics of the Synthesised Acrylates

Sample	Acid value, mg KOH·g ⁻¹	Hydroxyl value, mg KOH·g ⁻¹	Moisture, %	Acryl groups*, mmol·g ⁻¹
E ^{IR} TOFA_BD_Acryl	< 5	28.8	0.022	3.9
E ^{IR} TOFA_TMP_Acryl	< 5	46.2	0.027	3.5

*qNMR (500 MHz, CDCl₃) using 1,2,3-trimethoxybenzene as an internal standard.

Rheological measurements (Fig. 1.9) showed a viscosity decreased after introducing acrylate groups into polyols. After the polyol was acrylated, the viscosity decreased more than 25 times to 4560 mPa·s. The same trend can be observed in the case of E^{IR}TOFA_BD acrylation. The viscosity of E^{IR}TOFA_BD_Acryl was 315 mPa·s. The decrease in viscosity was due to a decrease in hydrogen bonding between chains caused by the substitution of the

hydroxyl groups. Since the viscosity was independent of the shear rate applied, the synthesised substances can be categorized as Newtonian fluids.

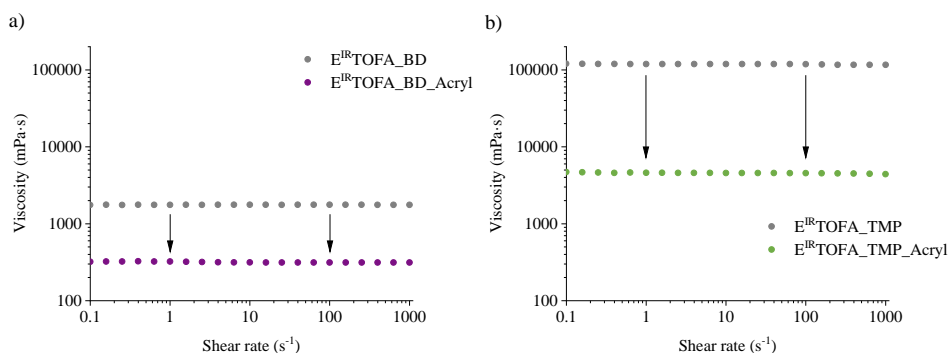


Fig. 1.9. Rheological measurements (cone-plate system, gap of $48 \mu\text{m}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

Comparing the FTIR spectrum of polyol $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD}$ to the spectrum of acrylate $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$, results showed that the peak at $3600\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the hydroxyl groups disappeared (Fig. 1.10). New peaks appeared at $1640\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$, 1407 cm^{-1} , and 810 cm^{-1} were corresponding to the acrylate $\text{C}=\text{C}$ vibration, scissoring vibration for $\text{HC}=\text{CH}_2$, and $=\text{CH}_2$ twisting vibration of acrylic groups, respectively, which indicated successful acylation reaction. The same trend could be observed when the spectra of polyol $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$ and acrylate $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$ were compared.

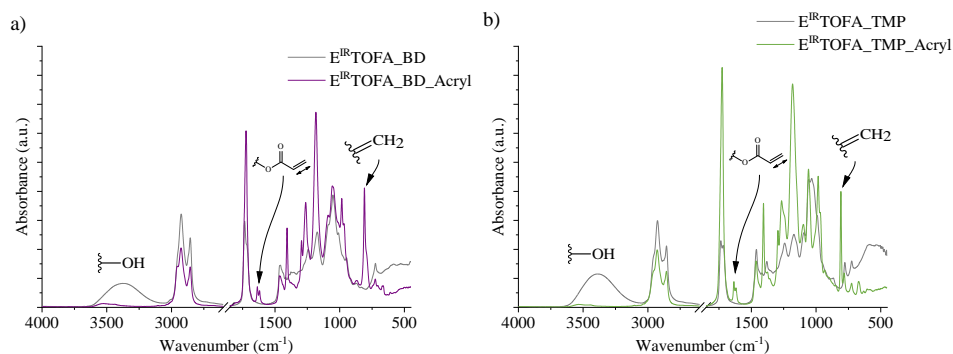


Fig. 1.10. FTIR spectra (ATR mode, 32 scans, resolution of 4 cm^{-1}) of a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

The FTIR spectra, which confirmed the chemical structures, have an exceptional correlation with NMR spectra (Fig. 1.11). In the ^1H NMR spectrum for the acrylated tall oil polyols, typical signals for vinyl moiety (6.4 ppm , 6.1 ppm and 5.8 ppm) were visible. The formation of ester bond was proved by new signals at $4.22\text{--}4.13 \text{ ppm}$ characterizing $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ moiety (where R is vinyl groups). Meanwhile, the intensity of the signal arising from HOCH_2- at $3.7\text{--}3.6 \text{ ppm}$ was reduced, thus indicating the esterification of free hydroxyl groups. Additionally, new signals characterizing the carbonyl groups of acrylate at 166 ppm in the ^{13}C NMR spectrum proved the formation of acrylates.

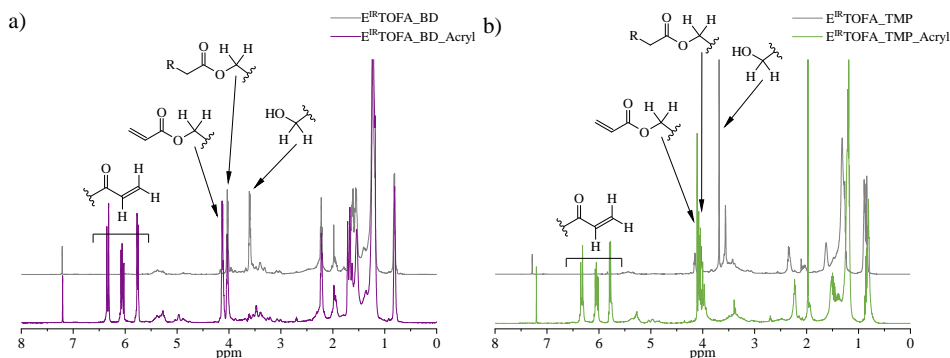


Fig. 1.11. ^1H NMR spectra (500 MHz, CDCl_3) for a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

The GPC results (Fig. 1.12) confirmed that tall oil polyols consist of a composition of monomers, dimers, trimers, and oligomers [38]. Comparing the GPC curves of acrylated tall oil polyols and tall oil polyols, the main peaks have slightly shifted to a shorter retention time indicating an increase in molecular weight. An increase in molecular weight was due to the replacement of hydroxyl groups with acrylic groups in the structure. The increase in molecular weight confirmed the successful acrylation.

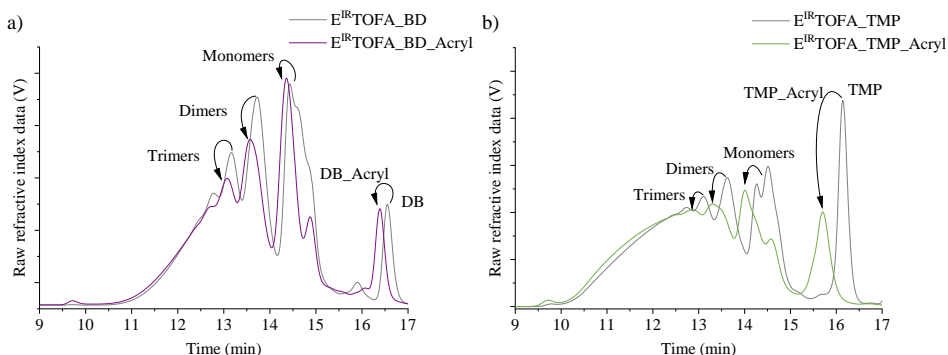


Fig. 1.12. GPC chromatogram (two PLgel Mixed-E columns, particle size of $3\ \mu\text{L}$, $300\ \text{mm} \times 7.5\ \text{mm}$, THF, $35\ ^\circ\text{C}$) of a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

Along with GPC measurements, synthesised substances were further analysed using MALDI-TOF MS spectrometry to identify changes in the chemical structure of the components (Figs. 1.13 and 1.14). The MALDI-TOF MS data also confirmed that synthesised tall oil polyols consist of a complex mixture, that appeared as an extensive amount of minor intensity mass peaks in the spectra.

The main challenge in analysing MALDI-TOF MS spectra was identifying peaks for acrylated tall oil polyols. In MALDI-TOF MS spectra, the most intense peaks for acrylates were at higher m/z values than for polyols. When comparing the MALDI-TOF MS spectra of polyol and the corresponding acrylate, several peaks were identified with the difference divisible by 54. This number of units ($54\ m/z$) represented an increase in mass from one acrylic group. Since most peaks were shifted by $108\ m/z$, $162\ m/z$, $216\ m/z$, $270\ m/z$, and $324\ m/z$ units, there were

at least two, three, four, and five acrylic groups per molecule after acrylation. Ion masses corresponding to fully acrylated polyols, E^{IR}TOFA_BD and E^{IR}TOFA_TMP, were found in the spectrum.

Fully functionalized E^{IR}TOFA_BD polyol contains three functional groups per molecule. Relatively intense corresponding peaks at 643.4 m/z and 645.4 m/z for three functional acrylates could be seen in the spectrum (E^{IR}TOFA_BD_Acryl $f \sim 3$). In the case of E^{IR}TOFA_BD_Acryl, acrylation of dimers resulted in the formation of compounds with four functional groups at 1009.7 m/z and 1011.7 m/z. The intensity of the corresponding peaks was relatively small. Also, it could be concluded that the mixture also contained partially acrylated compounds.

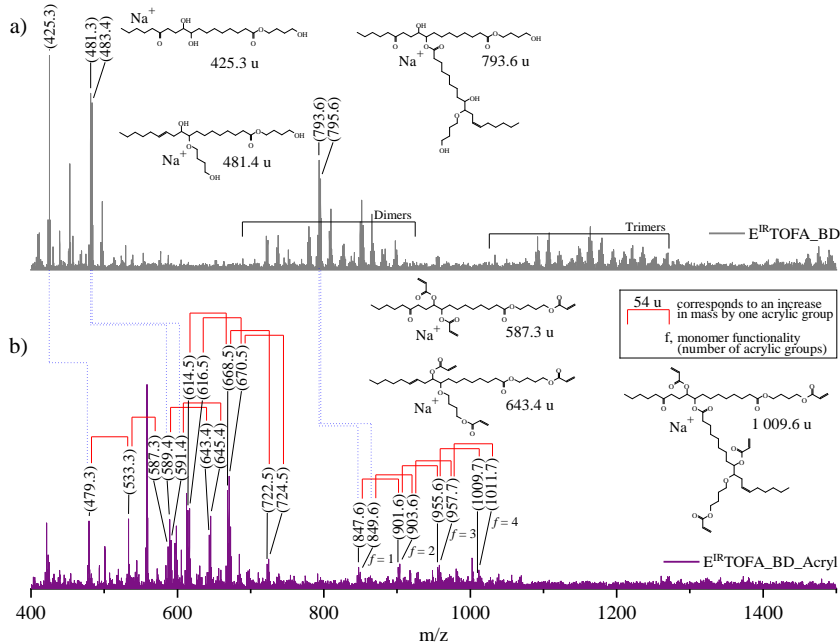


Fig. 1.13. MALDI-TOF MS spectra (2000 Hz, 355 nm, ionizing agent: CF₃COONa) of a) E^{IR}TOFA_BD; b) E^{IR}TOFA_BD_Acryl.

In the case of acrylate E^{IR}TOFA_TMP_Acryl, the intense bands at 839.5 m/z and 841.5 m/z correspond to compounds containing five functional groups per molecule (E^{IR}TOFA_TMP_Acryl $f \sim 5$) (Fig. 1.14). As in the case of E^{IR}TOFA_BD_Acryl, the partially acrylated compounds were also observed for E^{IR}TOFA_TMP_Acryl. The peak intensity increased with the number of acrylic groups introduced per molecule, and the most intense bands corresponded to a fully acrylated polyol. Due to high functionality, the synthesised tall oil-based Michael donors can be used to obtain a highly cross-linked polymer, which may increase the polymer's mechanical properties. The synthesised acrylates from tall oil polyols contain several acrylic groups required for polymerization.

Considering the data of rheology, FTIR, NMR, GPC, and MALDI-TOF MS, the obtained tall oil-based acrylates are suitable for polymer synthesis by the Michael reaction. Moreover, the synthesised tall oil-based acrylates are promising in producing other polymers, for example, in UV-initiated free radical polymerization in the production of coatings.

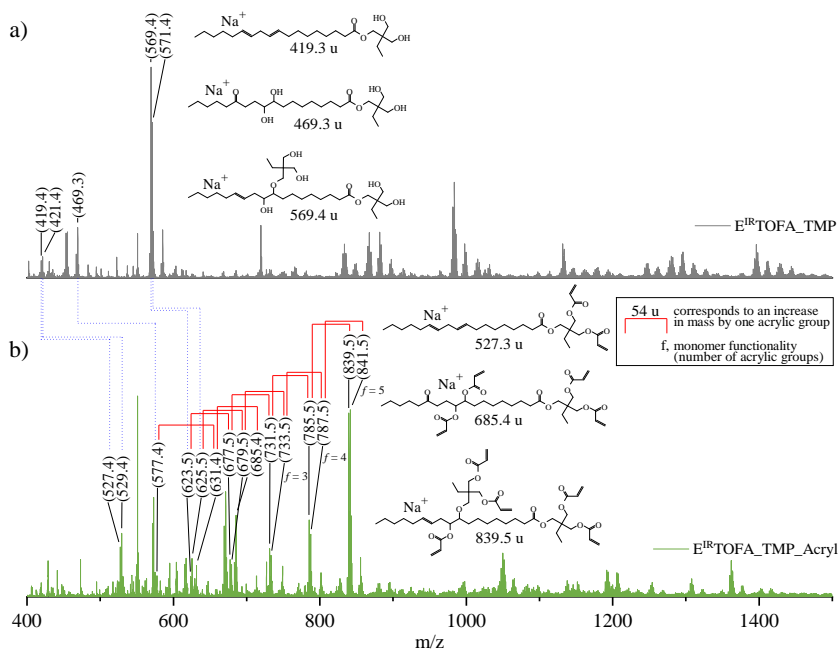


Fig. 1.14. MALDI-TOF MS spectra (2000 Hz, 355 nm, ionizing agent: CF_3COONa) of
a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP}$; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$.

2. Polymer resins from tall oil-based Michael donor and petrochemical acceptor

The mechanism of the Michael reaction is well-studied. The base catalyst deprotonates the acetoacetate, resulting in an enolate anion. The enolate anion then reacts with the acrylate in a 1,4-conjugate addition. The product of the first Michael reaction contains active methylene hydrogen that can be added to another acrylate in a second step [23], [31], which means that the Michael donor reacts twice with two Michael acceptors [67], of course, if the ratio allows it. The polymeric material can only be formed if the molecule of the Michael acceptor component contains at least two functional groups.

The reaction between acrylates and the active methylene group of acetoacetates is quick, and the system cures at room temperature after mixing it in the presence of catalysts. This reaction is a base-catalysed addition [31], [35], [68]. For the Michael reaction amine, amidine- and guanidine-based catalysts may be the most suitable [31], [35], [46], [49], [68]–[72].

Previously developed acetoacetates of two tall oil-based and two commercial polyols were used to obtain polymers by the Michael reaction using 1,1,3,3-tetramethylguanidine as a catalyst. The previously developed acetoacetates had different chemical structures and functionalities. In conjunction with the use of various acrylates in polymerization reactions, it allowed the development of polymer formulations with varied cross-link densities. Three acrylates with different functionalities – BPAEDA ($f = 2$), TMPTA ($f = 3$) and PETA ($f = 4$) – were used (Table 2.1).

Table 2.1

Developed polymers

Michael donor				
Michael acceptor	$E^{IR}TOFA_BD_AA$ ($f \approx 3$)	$E^{IR}TOFA_TMP_AA$ ($f \approx 5$)	L3300_AA ($f = 3$)	NEO380_AA
	$E^{IR}TOFA_BD_AA_BPAEDA$	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$	L3300_AA_BPAEDA	NEO380_AA_BPAEDA
BPAEDA ($f = 2$)				
	$E^{IR}TOFA_BD_AA_TMPTA$	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$	L3300_AA_TMPTA	NEO380_AA_TMPTA
TMPTA ($f = 3$)				
	$E^{IR}TOFA_BD_AA_PETA$	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$	L3300_AA_PETA	NEO380_AA_PETA
PETA ($f = 4$)				

TGA analysis was performed for the obtained polymers (Fig. 2.1). No significant weight loss was observed up to almost 300 °C for polymers derived from tall oil polyols; they were thermally stable. This is an advantage because, e.g., classic polyurethane materials without special thermal stabilizer additives decompose in the temperature range from 200 °C to 300 °C [73], [74]. Moreover, organic glass poly(methyl methacrylate) onset decomposition temperatures are under 300 °C [75], [76].

Polymers derived from TMP polyols had higher thermal stability. The most thermally stable polymers were obtained from bisphenol A-derivative BPAEDA acrylate. This could be explained by the aromatic structure of bisphenol A. Two distinct peaks were observed for polymers obtained using BPAEDA as the acrylate. For other polymers, the similarity of the curves was determined by the used polyol and less by the acrylate.

Polymers from commercial polyol acetoacetates also showed similar characteristics in TGA mass triglyceride containing oils loss curves and their derivative curves. Polymeric materials derived from tall oil-based acetoacetates with BPAEDA acrylate had higher thermal stability (when comparing the temperature for weight loss of 5 %) than commercial polyols with the same acrylate. The temperature depended significantly on the used acrylate for a weight loss of 5 %, but this effect was less pronounced for weight losses at higher temperatures.

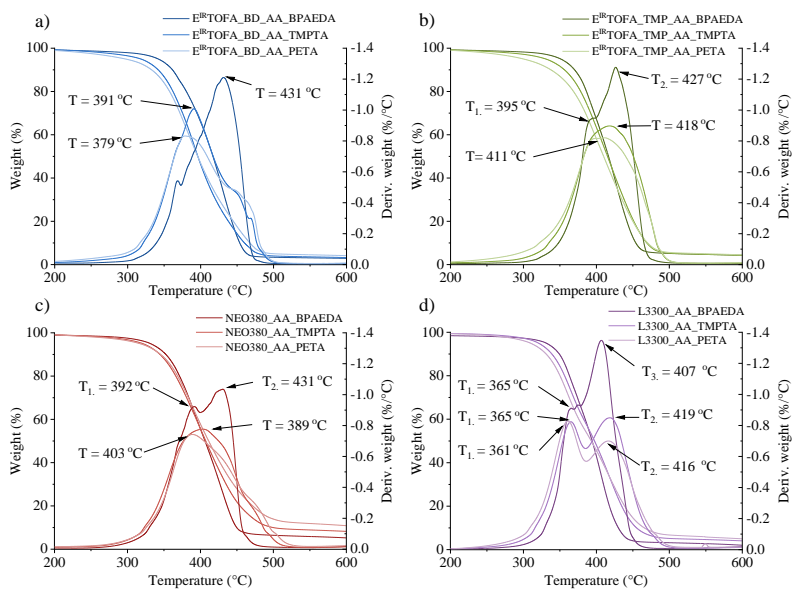


Fig. 2.1. TGA ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) mass loss curve and TGA derivative of polymers from synthesised acetoacetates and BPAEDA, TMPTA, PETA acrylates: a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_AA}$ polymers; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA}$ polymers; c) NEO380_AA polymers; d) L3300_AA polymers.

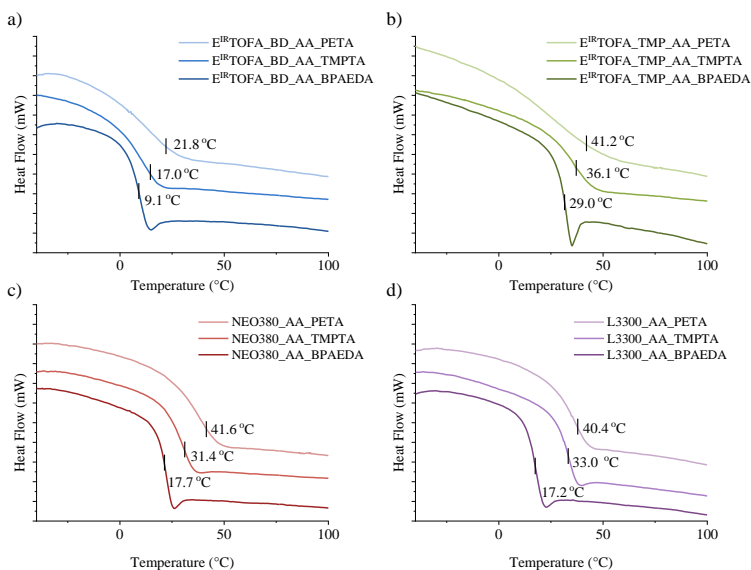


Fig. 2.2. DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) curves of polymers from synthesised acetoacetates and BPAEDA, TMPTA, PETA acrylates: a) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_AA}$ polymers; b) $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA}$ polymers; c) NEO380_AA polymers; d) L3300_AA polymers.

The obtained polymers were subjected to DSC analysis to determine the glass transition temperature (T_g) (Fig. 2.2). $T_{g(DSC)}$ was determined as the midpoint between the onset temperature and endset temperature of the glass transition region.

For polymers obtained from commercial polyol acetoacetate (L3300_AA and NEO380_AA), $T_{g(DSC)}$ was mainly influenced by the used acrylate. $T_{g(DSC)}$ differed by less than 2 °C when polymers obtained with the same acrylates were compared (Fig. 2.2 c, d). The difference in T_g was relatively small when considering the effect of the commercial polyol acetoacetate used. Depending on the used acrylate, $T_{g(DSC)}$ increased as follows: BPAEDA < TMPTA < PETA. The functionality of the used acrylate impacted the glass transition temperature. When acrylate with higher functionality was used to obtain polymers, the polymer exhibited higher $T_{g(DSC)}$ due to a higher cross-link density in the polymer [77]. The same trend was observed for polymers obtained from acetoacetylated tall oil polyols (Fig. 2.2 a, b). The use of tall oil polyol acetoacetate had a significant effect on the $T_{g(DSC)}$ of the obtained polymer.

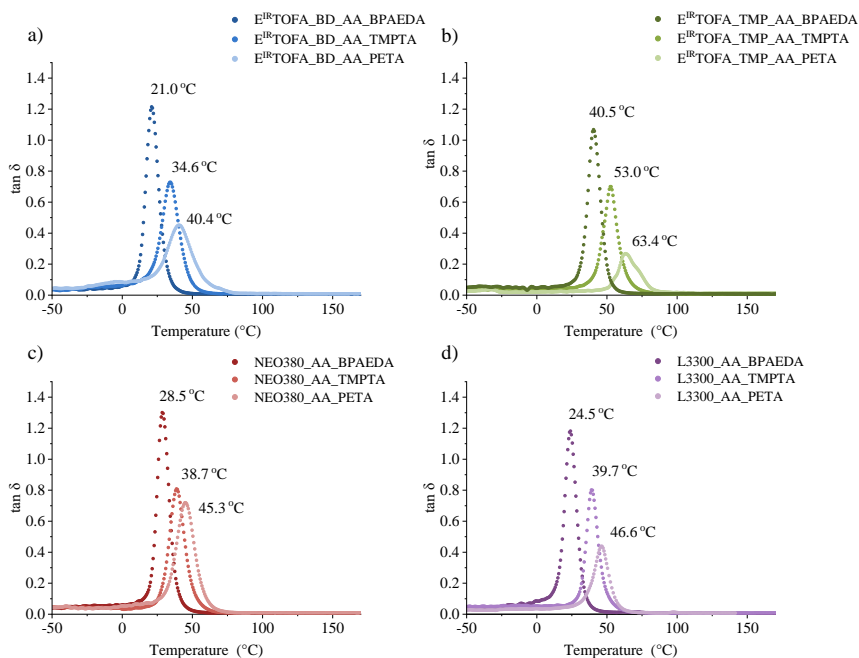


Fig. 2.3. DMA ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 Hz, 5 N) $\tan\delta$ curves of polymer from synthesised acetoacetates and BPAEDA, TMPTA, PETA acrylates: a) $E^{\text{IRTOFA_BD_AA}}$ polymers; b) $E^{\text{IRTOFA_TMP_AA}}$ polymers; c) NEO380_AA_TMPTA polymers; d) L3300_AA polymers.

DMA test was performed to determine the dynamic mechanical properties of polymer materials. Based on the $\tan\delta$ data (Fig. 2.3), there was only one relatively narrow peak with a clear maximum, indicating that all samples had a quite homogeneous structure. These relationships between peak width, symmetry and structure, and the homogeneity of the structure have been described in several studies [68], [78]–[80].

Although $T_{g(DMA)}$ were different from DSC data, the same trends between them were observed. $T_{g(DMA)}$ was measured from the peak value of $\tan\delta$. T_g , determined using the DMA

method, were higher than those determined using the DSC analysis. Also, different effects were measured in the DSC and DMA methods. In the case of DMA, stress was applied and mechanical properties were measured, while DSC measures changes in heat capacity [81], [82]. DMA is beneficial for polymers with hard-to-find glass-transition temperatures and heavily cross-linked polymers [83]. Polymer samples with higher cross-link density exhibited higher T_g (Table 2.2). The correlation between increasing cross-link density and higher $T_{g(DSC)}$ of the polymer was also reported by Wang et al. [51], similarly as in the case of $T_{g(DMA)}$.

Table 2.2

Characteristics of Polymers from Tall Oil Polyol or Commercial Polyol-Based Acetoacetates and BPAEDA, TMPTA, and PETA Acrylate

	Sample	Max. $\tan\delta$	$T_{g(DMA)}$, °C	$E_{(storage)}$ ($T_{g(DMA)} + 50$), MPa	v_{es} , mol·cm ⁻³	ρ , g·cm ⁻³	M_c , g·mol ⁻¹
Tall oil-based	E ^{IR} TOFA_BD_AA_BPAEDA	1.21	21.0	5.1	$0.59 \cdot 10^{-3}$	1.167	1695
	E ^{IR} TOFA_BD_AA_TMPTA	0.73	34.6	17.7	$1.98 \cdot 10^{-3}$	1.211	505
	E ^{IR} TOFA_BD_AA_PETA	0.45	40.4	24.2	$2.67 \cdot 10^{-3}$	1.219	375
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BPAEDA	1.07	40.5	17.1	$1.89 \cdot 10^{-3}$	1.116	529
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_TMPTA	0.70	53.0	19.1	$2.04 \cdot 10^{-3}$	1.177	490
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_PETA	0.27	63.4	30.6	$3.17 \cdot 10^{-3}$	1.235	315
Commercial polyols-based	NEO380_AA_BPAEDA	1.30	28.5	8.2	$0.93 \cdot 10^{-3}$	1.257	1075
	NEO380_AA_TMPTA	0.81	38.7	18.4	$2.04 \cdot 10^{-3}$	1.328	490
	NEO380_AA_PETA	0.72	45.3	23.4	$2.55 \cdot 10^{-3}$	1.330	392
	L3300_AA_BPAEDA	1.18	24.5	9.8	$1.13 \cdot 10^{-3}$	1.171	885
	L3300_AA_TMPTA	0.80	39.7	19.9	$2.20 \cdot 10^{-3}$	1.202	455
	L3300_AA_PETA	0.44	46.6	24.9	$2.70 \cdot 10^{-3}$	1.247	369

The DMA tests were used to determine $T_{g(DMA)}$ and storage modulus in the rubbery plateau region ($E_{(storage)}$ at $T_{g(DMA)} + 50$ temperature) for calculations of cross-link density and molecular weight between cross-links (Table 2.2). Results showed that cross-link density and molecular weight between cross-links of the polymers were highly dependent on the functionality of the used acrylate and acetoacetate. If higher functionalized monomers were used, the cross-link density of the obtained polymer was higher, and the molecular weight between cross-links was smaller, which significantly affects the polymer's mechanical properties. This is in line with Rahul and Kitey [84] observations that $T_{g(DMA)}$ was affected by the polymer cross-link density. Also, tensile tests confirmed the dependence of mechanical properties on the cross-link density.

The highest cross-link density ($3.17 \cdot 10^{-3}$ mol·cm⁻³) and the lowest molecular weight between cross-links (315 g·mol⁻¹) were obtained from E^{IR}TOFA_TMP_AA and PETA. It can be explained by the higher functionality of both – the Michael donor and the Michael acceptor compound. The lowest cross-link density and biggest molecular weight between cross-links were for the polymers derived from the lower functionalized acetoacetate and difunctional acrylate – BPAEDA.

Polymer samples obtained by the reaction of polyol acetoacetates with PETA ($f = 4$) showed the highest tensile (Young's) modulus values (Fig. 2.4). The results of tensile strength showed the same trend. This could be explained by the higher functionality of the acrylate and, thus, the higher cross-link density (see Table 2.2), resulting in the highest tensile modulus value. A

correlation between the functionality of acrylate used in polymer formulations and the tensile modulus values was observed: the higher functionality of the used acrylate yielded polymers with higher tensile module values.

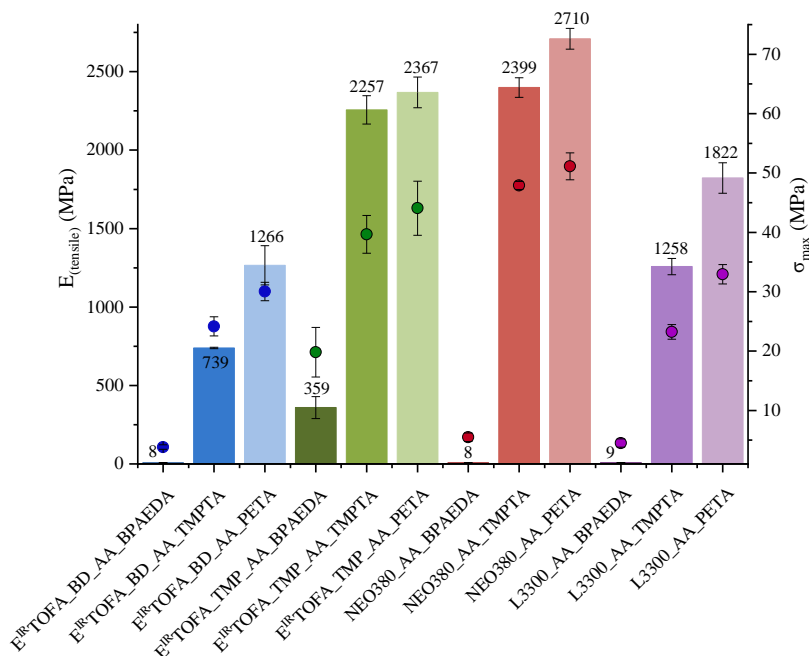


Fig. 2.4. E_{tensile} and σ_{max} ($2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $22 \text{ }^\circ\text{C}$) for the polymers from tall oil polyol or commercial polyol-based acetoacetates and BPAEDA, TMPTA or PETA acrylates.

The highest tensile modulus and tensile strength were for NEO380_AA_PETA polymer, respectively, 51 MPa and 2710 MPa. Relatively high modulus values were also obtained for polymers from tall oil from $E^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA_TMPTA}$ and $E^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA_PETA}$, respectively, 2250 MPa and 2370 MPa, and tensile strength was 40 MPa and 44 MPa. These materials can be compared to other innovative materials, e.g. Fleischer et al. prepared non-filled non-isocyanate polyurethanes (NIPU) from hexamethylene diamine, glycerol cyclic carbonates and TMP. This NIPU showed a tensile strength of 68 MPa and a tensile modulus of 2100 MPa [85]. The mechanical properties of obtained polymers are also comparable to polyurethane materials [86], [87], and poly(methyl methacrylate), which had a tensile strength value of at least 55 MPa and a tensile modulus of about 2700 MPa [88], [89]. This shows that tall oil-based polymer materials obtained by the Michael reaction are competitive and promising alternatives.

The elongation at break correlates with the modulus value and the tensile strength. The higher the modulus and tensile strength values, the smaller the elongation. The smallest elongations at breaks were 1.9 %, 2.7 %, and 2.9 % for polymers $E^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA_PETA}$, NEO380_AA_PETA, and L3300_AA_PETA, and the highest elongations at breaks were 55 %, 53 % and 47 % for polymers $E^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_AA_BPAEDA}$, NEO380_AA_BPAEDA, and L3300_AA_BPAEDA, respectively.

The relationship between mechanical properties and the molecular weight between cross-links was observed. The lower the molecular weight between cross-links, the higher the

cross-link density (see Table 2.2) and the correspondingly higher tensile modulus and tensile strength.

Results indicated that it was possible to obtain vastly different polymeric materials by changing the chemical structure of the used acrylate. Polymeric materials that are similar in properties to rubbers can be obtained by using lower functionality monomers. It was also possible to obtain materials that were similar in their properties even to organic glass [88]–[90]. By compiling the literature on similar materials and their characteristics, the polymer materials obtained in this study are competitive with several other alternative materials. The production of polymers from free fatty acid-based monomers by the Michael reactions was simple and was carried out in milder conditions compared to other methods, such as NIPU synthesis.

The Michael 1,4-addition polymerizations can be realized in a short period of time, at room temperature, and at atmospheric pressure. The chemicals used to synthesise polymers *via* the Michael reaction are less toxic than isocyanates, which is one of the main raw materials for polyurethane production. The mechanical and thermal properties of synthesised polymers by the Michael reaction are equal to or even better than materials shown in the literature. Moreover, the properties of polymers can be tailored by varying the components used for polymerization.

3. resins from tall oil-based both Michael components

There are a few studies on synthesising and using bio-based acetoacetates for different polymer materials. Xu et al. developed a coating film by reacting acetoacetylated castor oil with a cross-linker that had both aldehyde and acrylate groups by the Michael reaction [49]. Wang et al. created curable coatings from acetoacetylated castor oil and a multifunctional acrylate using the Michael reaction (hexamethylene diacrylate, TMPTA, PETA) [51]. Noordover et al. proposed malonate-functional polyester coatings from synthesised bio-based Michael donors cured through the Michael reaction with di(trimethylolpropane) tetraacrylate [91]. Naga et al. demonstrated a reaction between multifunctional acetoacetates (*meso*-erythritol tetraacetoacetate, trimethylolpropane triacetoacetate) and diacrylate monomers (1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,9-nonanediol diacrylate), resulting in the formation of corresponding gels [92]. Later, Naga et al. investigated the Michael reaction between *meso*-erythritol tetra acetoacetate or D-sorbitol hexaacetoacetate and poly(ethylene glycol) diacrylate in solvents to create a porous polymer [93]. All previous studies share the use of a bio-based Michael donor and a petrochemical-based Michael acceptor.

In this work, previously synthesised tall oil-based acrylates and tall oil-based acetoacetates were successfully used to develop a highly cross-linked polymer (Fig. 3.1). The polymer material has high thermal stability and mechanical properties and may be used as an alternative to industrially used thermoset resins, such as epoxy, polyesters, and vinyl esters resins.

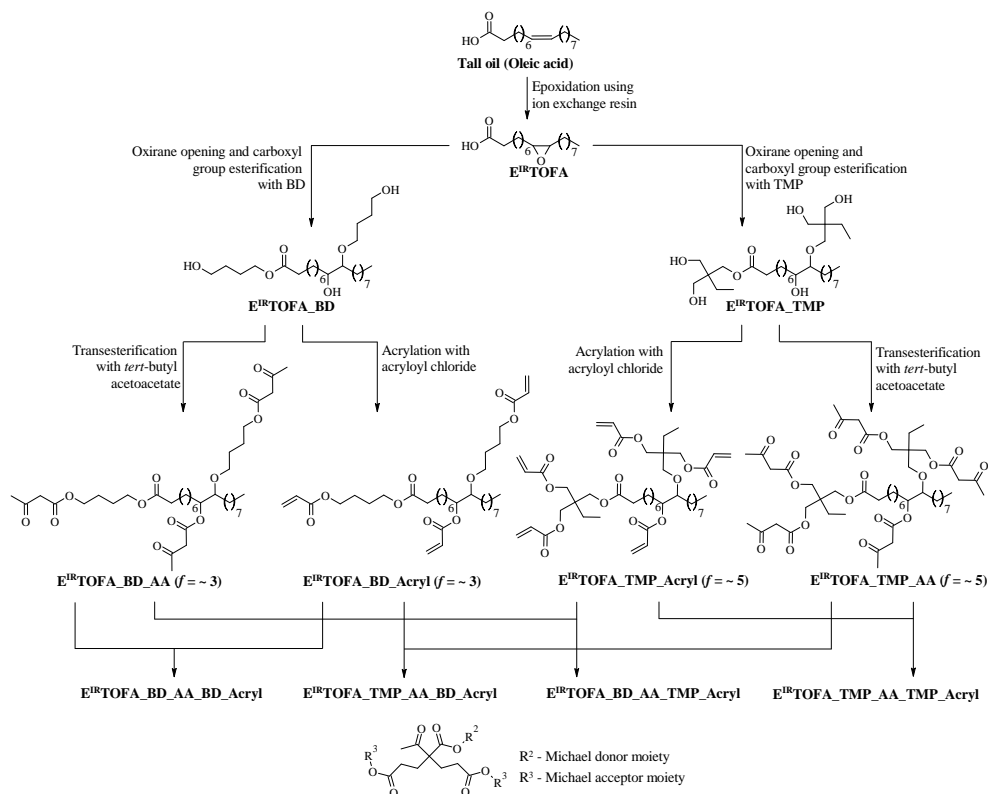


Fig. 3.1. Conceptual scheme of polymer development from synthesised Michael donor and Michael acceptor.

By tactile perception, the polymer materials obtained from E^{IR}TOFA_BD_Acryl were flexible, similar to hard rubber. The resulting polymer materials based on E^{IR}TOFA_TMP_Acryl were solid, with an organic glass-like feel to the hand. All synthesised polymers were transparent and clear with a slight brown or yellow tint.

The structure of the developed polymer materials was characterized by FTIR spectroscopy (Fig. 3.2 a). The characteristic absorption bands of acrylate at 1640–1620 cm⁻¹ and 1407 cm⁻¹ cannot be evaluated because of overlapping with the absorption bands typical of the functional groups of the donor. The FTIR spectrum well represented the content of acrylic groups by the characteristic absorption of =CH₂ twisting vibration bands at about 810 cm⁻¹.

Polymers obtained from acrylate E^{IR}TOFA_BD_Acryl had no absorption band at 810 cm⁻¹. This could indicate a good conversion and complete reaction of the acrylic groups. The absorption band was observable for both polymers synthesised from E^{IR}TOFA_TMP_Acryl. When comparing FTIR spectra of E^{IR}TOFA_BD_AA_TMP_Acryl and E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl, the absorption band of the acrylic groups at 810 cm⁻¹ was more intense for the last. This could mean an incomplete conversion because of high viscosity, high functionality, branched structure, as well as steric effects.

The polymer samples were also characterized using ssNMR ¹³C spectroscopy (Fig. 3.2 b) The spectra exhibited anticipated ¹³C chemical shifts. The analysis of the ssNMR spectrum showed signals corresponding to the >CH-O- groups in the range of 63.0–83.5 ppm for all the

developed polymers. The >CH-O- groups were a result of oxirane rings opening with alcohols. Also, the characteristic signal of ^{13}C corresponding quaternary carbon was in the same range of 63.0–83.5 ppm, indicating that the reaction of two acrylic groups with the methylene group of acetoacetate *via* the Michael reaction had occurred.

Overlapping of several signals can also be observed in the range of 26.5–42.9 ppm. The characteristic signal of ^{13}C corresponding tertiary carbon can be observed in this range. Also, tertiary carbon was essential for the detection of polymerization, representing a situation where one acetoacetate group has reacted with only one acrylic group. The characteristic signal of ^{13}C in the $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ groups was in the same range of 24.0–24.4 ppm, which represented the acetoacetate groups in the Michael donor compound.

The signals of the acrylate groups at 130.2–131.2 ppm indicated an incomplete reaction. The ssNMR ^{13}C spectra were consistent with FTIR data. While the signal intensity of acrylic groups in polymers obtained from $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_Acryl}$ was low, it was relatively intense in spectra of polymers obtained from $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$. A much more branched structure and multiple acrylic groups per molecule decreased the reactivity of the $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_Acryl}$ and $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA}$ because of steric hindrance effects. Since the acceptor and donor used in polymer synthesis are derived from fatty acids, they contain double bonds because of an incomplete epoxidation reaction. The double bond signal overlaps with the signal characteristic of acrylate groups. This must be considered when evaluating the results. Hence, the ssNMR and FTIR results confirmed that polymers from tall oil-based donors and acceptors *via* the Michael reaction were successfully synthesised.

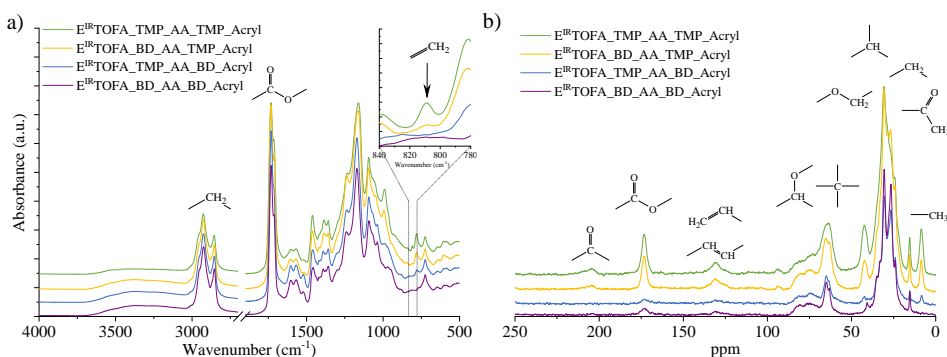


Fig. 3.2. Structure analysis of polymers from tall oil-based Michael donor and acceptor: a) FTIR spectra; b) ssNMR ^{13}C spectra.

The thermal stability of synthesised polymers was assessed by TGA (Fig. 3.3) The initial degradation stage occurred up to 300 °C because of the decomposition of the catalyst and some leftover raw materials. Polymer samples showed different degradation processes at temperatures above 300 °C, which could be very well seen in the mass loss derivative curves. The $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_BD_AA_BD_Acryl}$ TGA mass loss derivative curve showed one symmetrical peak with only one clear maximum at 389.3 °C.

The peak of the $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA_BD_Acryl}$ mass loss derivative curve has a shoulder at about 450 °C. The second degradation peak became more pronounced when the composition of the polymer contained more TMP derivatives. Both derivative peaks of the $\text{E}^{\text{IR}}\text{TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl}$ mass loss derivative curve at 400 °C and 445 °C had almost the same rate of change in weight loss. The first derivative peak can be linked to the ester and

ether bonds cleavage to form CO₂ and other low molecular weight compounds [47], [51]. The second derivative peak can be attributed to the degradation of the TMP of the polymer chemical structure [94].

The results showed that the developed bio-based thermoset polymer samples were thermally stable. All samples had very similar weight loss curves at the start up to 300 °C. The samples represented weight loss of less than 10 % up to 300 °C. The main degradation process of polymers occurred between 300 °C and 475 °C. Polymer sample E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl exhibited slightly better thermal stability than other samples.

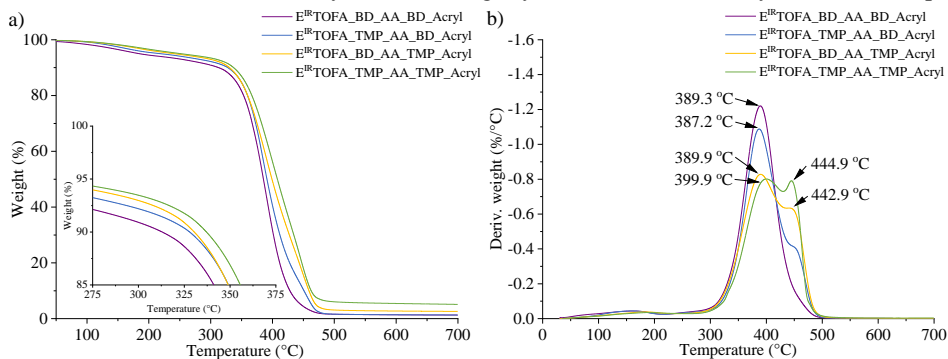


Fig. 3.3. TGA (10 °C·min⁻¹) of polymers from tall oil-based Michael donor and acceptor: a) TGA curves; b) TGA weight derivative curves.

Higher cross-link density favours the carbonation reaction, resulting in a greater amount of solid residue [63], [95]. From all the developed bio-based thermoset polymer samples, the solid residue yield was the highest for E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl polymer. The solid residue yield was 5.10 % at 675 °C.

The thermal behaviours of the polymer samples were also studied using DSC (Fig. 3.4 a). $T_{g(DSC)}$ was identified for all obtained polymers. It was observed that $T_{g(DSC)}$ increased with the increased TMP-derivative content in the polymer composition. This was most likely due to a higher cross-link density of these polymers.

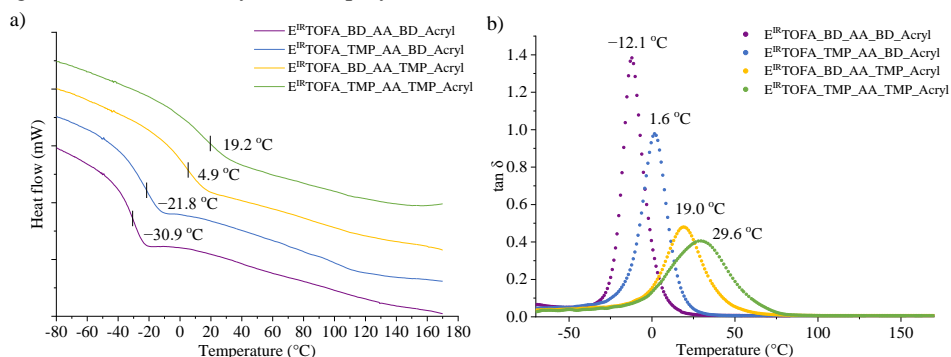


Fig. 3.4. DSC (10 °C·min⁻¹) and DMA (3 °C·min⁻¹, 1 Hz, 5 N) results of polymers from tall oil-based Michael donor and acceptor: a) DSC curves; b) DMA tan δ curves.

DSC and DMA Results of Polymers from Tall Oil-Based Michael Components

Sample	$T_g, ^\circ\text{C}$		$\rho, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$E_{(\text{storage})}$ ($T_{g(\text{DMA})} + 50$), MPa	$v_e,$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$	$M_c, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$T_{g(\text{DSC})}$	$T_{g(\text{DMA})}$				
E ^{IR} TOFA_BD_AA_BD_Acryl	-30.9	-12.1	1.071	5.3	$0.69\cdot 10^{-3}$	1562
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BD_Acryl	-21.8	1.6	1.085	5.8	$0.71\cdot 10^{-3}$	1518
E ^{IR} TOFA_BD_AA_TMP_Acryl	4.9	19.0	1.104	11.4	$1.33\cdot 10^{-3}$	829
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl	19.2	29.6	1.125	13.7	$1.55\cdot 10^{-3}$	724

The $\tan\delta$ of the obtained samples is shown in Fig. 3.4 b, and the results are summarized in Table 3.1. In Fig. 3.4 b, the $\tan\delta$ peaks of the BD_Acryl polymer systems were narrower, and the values of $\tan\delta$ were higher than $\tan\delta$ values of TMP_Acryl derived polymers.

The same trend was observed between $T_{g(\text{DMA})}$ and $T_{g(\text{DSC})}$, as in the case of polymers with petrochemical commercial acrylates (Table 3.1). The lowest and highest $T_{g(\text{DMA})}$ values were determined to be -12.1°C for polymer E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl, and 29.6°C for polymer sample E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl.

The stress-strain curves and elongation at break, depicted in Fig. 3.5, showed the tensile modulus and tensile strength of the obtained thermoset polymers. The polymers derived from E^{IR}TOFA_BD_Acryl exhibited the elastic region. At the same time, polymer E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl exhibited the stress-strain behaviour of more rigid polymer.

According to results in Table 3.1 and Fig. 3.5 a, the polymers obtained from E^{IR}TOFA_TMP_Acryl have higher tensile modulus because of higher cross-link density and lower molecular weight between cross-links. The highest tensile modulus, stress at break (σ_{max}), and the lowest elongation at break were 1760 MPa, 16.1 MPa, and 17 %, respectively, for the E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl polymer. Properties of the E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl polymer were very similar to the polymer obtained from L3300_AA and PETA ($E_{(\text{tensile})} = 1822 \text{ MPa}$; $\sigma_{\text{max}} = 30 \text{ MPa}$). Mechanical tests confirmed that developed polymer materials showed competitive properties to semi-petrochemical-based polymers. Among the polymer samples, E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl had the lowest tensile properties. The tensile modulus, σ_{max} , and elongation for above-mentioned polymer were 15 MPa, 0.9 MPa, and 27 %, respectively which exhibited rubber-like properties.

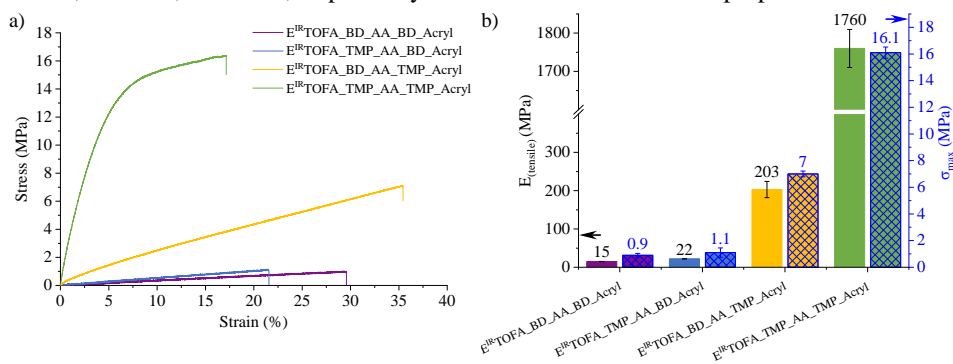


Fig. 3.5. Tensile properties ($2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 18°C) for polymers developed from tall oil-based Michael donor and acceptor: a) stress-strain curves; b) $E_{(\text{tensile})}$ and σ_{max} .

4. Polymer foams from tall oil-based Michael donor and Michael acceptor

There are several publications that use different types of Michael reactions for the development of foam materials. Coste et al. investigated soft foams using acrylated soybean oils and biobased amines in the *aza*-Michael reactions [27]. Li et al. explored a one-step thiolene “click” chemistry and the Michael reaction to create a robust superhydrophobic/superoleophilic melamine foam [96]. Few publications describe the development of polymer foam materials using the carbon-carbon Michael reaction. Sonnenschein et al. delve into the utilisation of Michael chemistry for producing a range of foams, including rigid, viscoelastic, and flexible elastomers. Sonnenschein et al. investigation employs acetoacetylated glycerol and petrochemical acrylates as raw materials [68]. Despite the potential advantages of the Michael reaction approach, the choice of raw materials may not meet the contemporary requirements for a sustainable future. Naga et al. developed porous polymers through the Michael reactions between multifunctional acetoacetate and poly(ethylene glycol) diacrylate [93]. The resulting reactions lead to porous polymers with connected spheres, and the study highlights the ability to tailor the morphology and properties of these polymers by varying the polymerization conditions. However, the use of poly(ethylene glycol) diacrylate, a petrochemical derivative, also raises sustainability concerns as the polymer industry aims to shift towards more renewable raw materials.

There are few patents [97] and patent applications [98], [99] about the Michael foams. Each presents different approaches to foam production. A common drawback is the absence of second-generation raw materials in their formulations, specifically second-generation free fatty acids. These patents collectively point towards an industry trend of seeking more sustainable materials but also highlight a gap in the availability of fully renewable and bio-based feedstocks, such as those derived from free fatty acids.

In this chapter of the Thesis, the potential of tall oil-based acetoacetate as a key component in polymer foam development was explored, combining it with a synthesised tall oil-based acrylate. Additionally, commercially available acrylates such as BPAEDA, TMPTA, PETA, and ESOA were used. 1,1,3,3-tetramethylguanidine was used as a catalyst. The development of the foam required the addition of additives as a surfactant (silicone surfactant with the trade name Nixac Silicone L-6915) and blowing agent (low global warming potential hydrofluoroolefin-based blowing agent with the trade name Opteon™ 1100) to form the cell structure.

Prior to foam development, dielectric polarization changes during curing were determined for selected foam formulations without surfactant and foaming agent. Different polymers exhibited varying degrees of dielectric polarization and reached different maximum temperatures during the curing process (Fig. 4.1). In analysing the curing parameters of polymer derived from tall oil trimethylolpropane acetoacetate combined with various acrylates, a clear relationship emerged between acrylate functionality and curing behaviour. Specifically, the curing process is expedited as acrylate functionality increases and a higher maximum temperature is achieved. For instance, the polymer formulated using the tetra-functional PETA polymer cured the fastest at 70 s and reached the highest temperature of 133 °C. The polymer formulated using the trifunctional TMPTA had a slightly prolonged curing time of 116 s and a temperature of 122 °C. Notably, when comparing commercially available petroleum-based

acrylates to bio-based ones, the former tend to cure more rapidly at elevated temperatures. Specifically, the soybean oil-based ESOA and tall oil-based E^{IR}TOFA_BD_Acryl polymers had longer curing durations and achieved lower maximum temperatures. This underscores the influence of both acrylate origin and functionality on the curing parameters of these polymers.

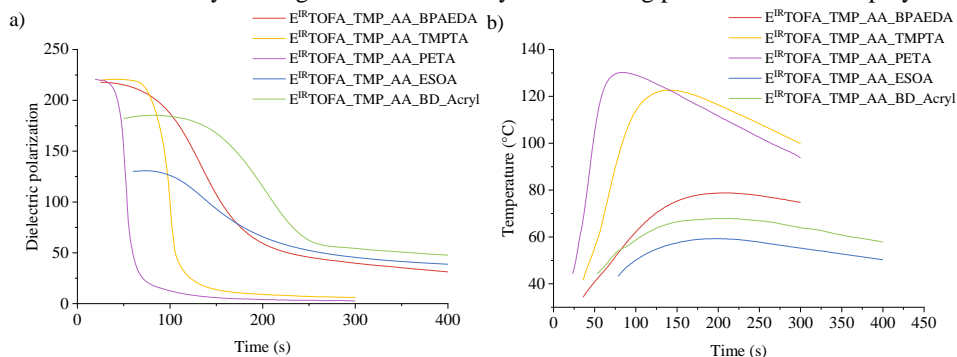


Fig. 4.1. Developed polymer curing parameters: a) dielectric polarization curves; b) temperature curves of the polymers.

The behaviour of petrochemical-based acrylates in the curing process can be attributed to their molecular structure. These acrylates are typically smaller molecules, meaning the acrylic group content is larger. The high concentration of accessible acrylic groups facilitates a more rapid reaction, enhancing the curing process. In contrast, the bio-based acrylates derived from tall and soybean oil have a more branched and complex molecular structure.

In evaluating the rise profiles (Fig. 4.2 and Table 4.1) of the developed polymer foams, those that combine a bio-based donor with a petrochemical-based acceptor typically initiated and completed their rise more rapidly. The E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA foam within this category exhibited the shortest start and rise times, indicative of a faster foam expansion process. Foams with tall oil-based donor and bio-based acceptor components displayed extended start and rise times, suggesting a slower foam expansion. Notably, the E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl foam formulated using tall oil-based acrylate and acetoacetate had the longest start and rise durations among all samples. The significant influence of monomer origin on the rising behaviour of the developed polymer foams was observed.

The slower rising profile can be attributed to the presence of longer alkyl chains in both bio-based acceptors. This structural characteristic influences the curing process, leading to a more gradual expansion of the foam. Also, this complexity introduces steric hindrance, which can interfere with the reaction process. The branched nature of these molecules makes the acrylic groups less accessible, slowing down the curing parameters.

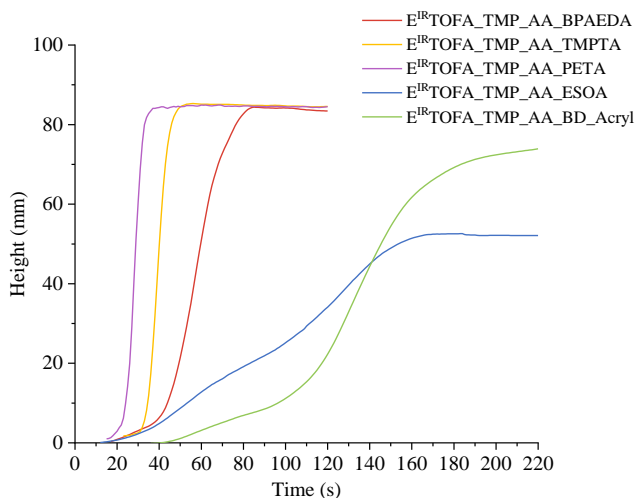


Fig. 4.2. The rise curve of the rise curve of developed polymer foam samples.

Table 4.1

Characteristic of Developed Foams Rising Profile

Polymer foam sample	Start time, s	Rise time, s
Bio-based donor and petrochemical-based acceptor		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BPAEDA	42.9	79.5
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_TMPTA	34.2	56.6
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_PETA	20.5	34.8
Bio-based donor and bio-based acceptor		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_ESOA	57.9	163.7
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BD_Acryl	87.6	187.8

From DSC data (Fig. 4.3 a) for foams derived from a combination of bio-based donors and petrochemical-based acceptors, the $T_{g(DSC)}$ values ranged from 16.8 °C for E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA to 85.5 °C for E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA. Notably, the E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA foam, which incorporated a tetra-functional acrylate, exhibited the highest $T_{g(DSC)}$ because of a more cross-linked and rigid structure. In contrast, foams with bio-based donor and bio-based acceptor components displayed lower $T_{g(DSC)}$ values, with E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl registering negative $T_{g(DSC)}$ values of -1.9 °C and -9.7 °C, respectively. These differences highlight the influence of raw material sources (bio-based, petrochemical) and chemical structures (functionality, branching, molecular weight) on the properties of the resulting polymer foams. The same trend was observed in the case of DMA tests when determining $T_{g(DMA)}$ values from the $\tan\delta$ curves (Fig. 4.3 b).

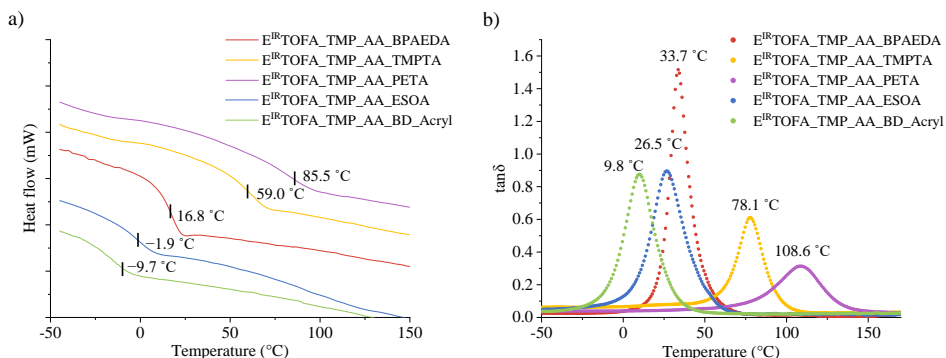


Fig. 4.3. DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) and DMA ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 Hz, 5 N) results of developed polymer foams: a) DSC curves; b) DMA $\tan\delta$.

The thermal degradation process of the developed polymer was determined by TGA (Fig. 4.4). For foams derived from bio-based donor and petrochemical-based acceptor, the functionality of the acrylate plays a pivotal role in determining the onset temperature. Although the temperatures were relatively similar, foam E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA formulated with a tetra-functional acrylate exhibited the highest onset temperature of $374.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, followed by foam E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA formulated with the trifunctional acrylate, and E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA with the difunctional acrylate. The increase in functionality of the acrylate and cross-link density of the polymer network results in enhanced thermal stability. This observation aligns with other studies found in the literature [100].

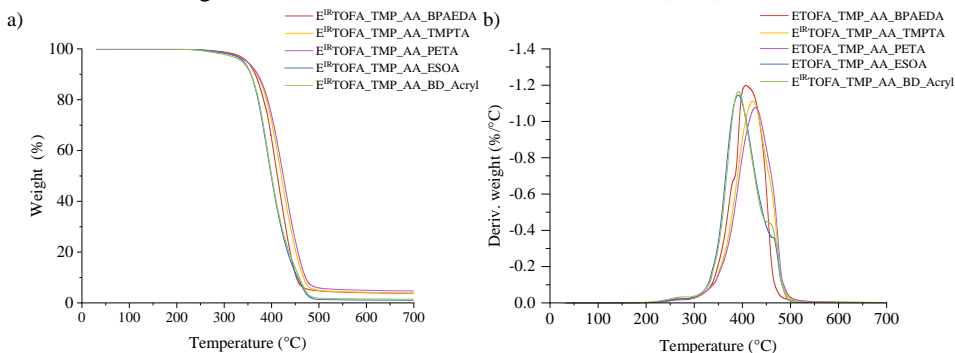


Fig. 4.4. TGA ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) weight loss and derivative curves of developed polymer foam samples.

E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl exhibited onset temperatures of $354.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $359.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. These values were slightly lower than those observed for partly petrochemical-based foams, suggesting a somewhat reduced thermal stability for the bio-based samples. This could be attributed to the inherent molecular structures of bio-based materials.

When considering the residue left at $675\text{ }^{\circ}\text{C}$, the bio-based foams leave significantly lower amounts, with E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl registering residues of 1.02 % and 1.50 %, respectively. Among the partly petrochemical-based foams, E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA left the highest residue of 4.65 %, followed by E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA. This indicates that

polymer foams obtained from higher functionality acrylates tend to form a more stable char structure during thermal degradation.

The thermal conductivity coefficient (λ) of the foams showed a clear correlation with their composition (Table 4.2). Notably, foams with petrochemical-based acceptors generally exhibited lower λ values, indicating better thermal insulation capabilities. One possible reason was the higher closed cell content ($E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$). For instance, $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$, with a λ of $30.7 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, demonstrated the effectiveness of incorporating petrochemical components in enhancing thermal insulation. Conversely, foams from both bio-based Michael components exhibited higher λ values ($46.7 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ and $44.5 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$). On the other hand, the thermal insulation properties of the developed foams are good compared to other innovative insulation materials produced from bio-based and/or recycled feedstock. Liao et al. investigated cellulose-based multifunctional foam with a λ of $48.2 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, emphasizing good thermal insulation properties [101]. Pal et al. reported other insulation materials with good thermal conductivity, highlighting cork ($40 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$), recycled glass ($44 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$), recycled cotton ($42 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$), and glass wool ($40 \text{ mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$) as effective alternatives making them suitable for various building applications [102].

As can be seen, λ depends on both the apparent density and the closed-cell content. Foams with higher closed-cell content typically demonstrate better thermal insulation properties. In this context, the partly petrochemical-based foams (from TMPTA and PETA) generally exhibited higher closed-cell contents, as seen in $E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$ with a V_{closed} of 72.4 %. This suggests that the incorporation of petrochemical components may contribute to a more closed-cell structure. Higher apparent density was observed in foams from both bio-based Michael components compared to foams from petrochemical Michael acceptor. This difference in apparent density can be attributed to the intrinsic material properties of both bio-based components, which might lead to a more compact structure, resulting in worse thermal insulation properties.

Table 4.2

The Thermal Cconductivity, Apparent Density, and Closed-Cell Content of Developed Foams

Polymer foam sample	λ , $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	Apparent ρ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	V_{closed} , %
Bio-based donor and petrochemical-based acceptor	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA$	38.8	7.7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA$	32.3	68.7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA$	30.7	72.4
Bio-based donor and bio-based acceptor	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA$	46.7	32.7
	$E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl$	44.5	45.3

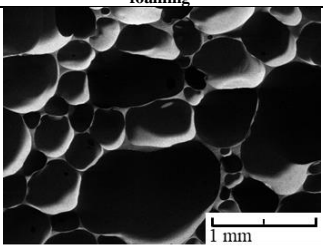
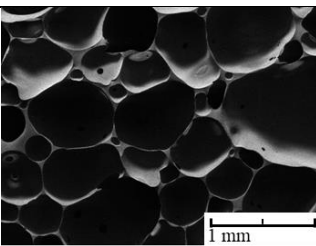
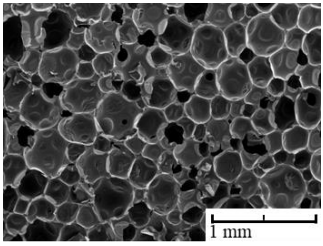
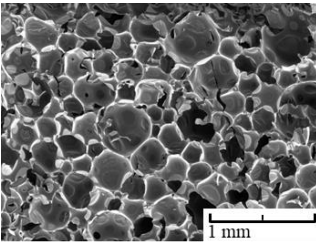
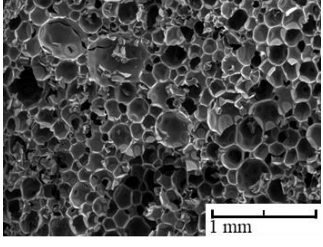
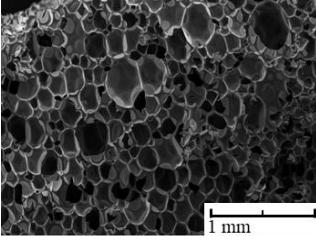
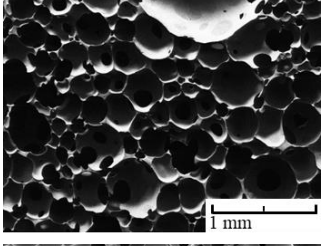
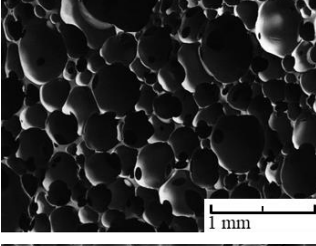
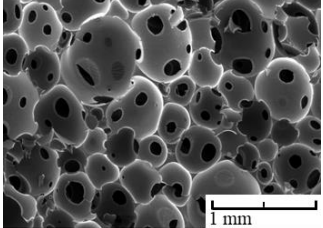
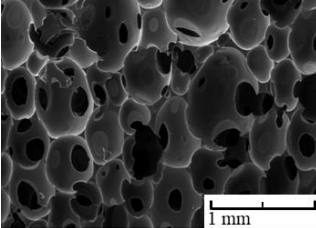
To enhance the thermal insulation of foams derived from both bio-based Michael components, exploring alternative, more suitable additives such as blowing agents and surfactants could be crucial in creating a foam structure more apt for insulation purposes. This research provides only an insight into the development of bio-based polymer foams using the Michael reaction as additives using chemicals suitable for the most popular closed-cell foam materials – rigid polyurethane foams [103].

The SEM images (Table 4.3) showed the morphology of the developed thermoset foams. Across the images, there was a noticeable consistency in cell shape and distribution, which is important for the foam's performance in its intended application.

E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA foam was marked by its large pores (~ 410 μm). E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA foams present a tighter, more uniform pore structure with visibly smaller pores (~ 260 μm) than E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA foam.

Table 4.3

SEM Images of the Foams, Taken Parallel and Perpendicular to the Direction of Foaming

Polymer foam sample	X perpendicular to the direction of foaming	Z parallel to the direction of foaming
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BPAEDA		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_TMPTA		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_PETA		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_ESOA		
E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BD_Acryl		

It was clearly visible that the functionality of the used monomer significantly influenced the cell size of polymer foams. Monomers with higher functionality, like PETA ($f = 4$), tended to form highly cross-linked networks, leading to smaller cells ($\sim 150 \mu\text{m}$). In contrast, monomers with lower functionality, such as BPAEDA ($f = 2$), resulted in foam with larger cell sizes, as there were fewer cross-linking points, allowing more significant expansion and resulting in a softer foam. TMPTA with intermediate functionality ($f = 3$) produced a medium cell size.

The foams, especially E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA and foams from bio-based donor and bio-based acceptor, had an open-cell structure. The varying sizes and interconnected nature of the cells can be particularly effective for sound absorption. The irregularities in cell size and inter-connected porosity can help trap and dissipate sound waves at different frequencies, making the foam a good candidate for acoustic insulation [104]. In applications like padding or insulation where air circulation is beneficial, the open cells provide breathability, which can contribute to thermal comfort [105].

There were no significant morphological differences between the cuts parallel and perpendicular to the direction of foam growth. The pore structure, size, and distribution appeared consistent across both orientations, suggesting quite isotropic foam characteristics. Only sample E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl indicated possible pore size anisotropy in parallel cut to the direction of foam growth. E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl foam had an average cell size of $360 \mu\text{m}$ in perpendicular to the direction of foaming, but in parallel to the direction of foaming the average width was $360 \mu\text{m}$, but average length was $560 \mu\text{m}$.

The compression strength and modulus were evaluated both parallel (Z) and perpendicular (X) to the direction of foam rise of developed polymer foams (Fig. 4.5 and Table 4.4). E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA, E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA, and E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA foams demonstrated varying degrees of compression strength. E^{IR}TOFA_TMP_AA_BPAEDA foam, with compression strengths of 0.0073 MPa in the X direction and 0.0092 MPa in the Z direction, were less rigid and more flexible, potentially useful in applications where flexibility is a key requirement. In contrast, E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA foams exhibited much higher compression strengths ($\sim 0.27 \text{ MPa}$ and $\sim 0.40 \text{ MPa}$, respectively), indicating a more rigid structure. This allows for foams to be used as a thermal insulation material or other potential applications for civil engineering. This rigidity makes these materials suitable for applications where higher mechanical strength and load-bearing capability are essential.

Additionally, the variation in compression strength between the X and Z directions, especially for E^{IR}TOFA_TMP_AA_BD_Acryl foam, pointed to a slight anisotropic nature of these materials. The slight anisotropy of the materials can be explained by the differences in the cell morphology. This anisotropy is crucial in applications where the direction of stress application varies. Contrarily, E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMPTA, E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA and E^{IR}TOFA_TMP_AA_ESOA foams showed isotropic compression strength properties.

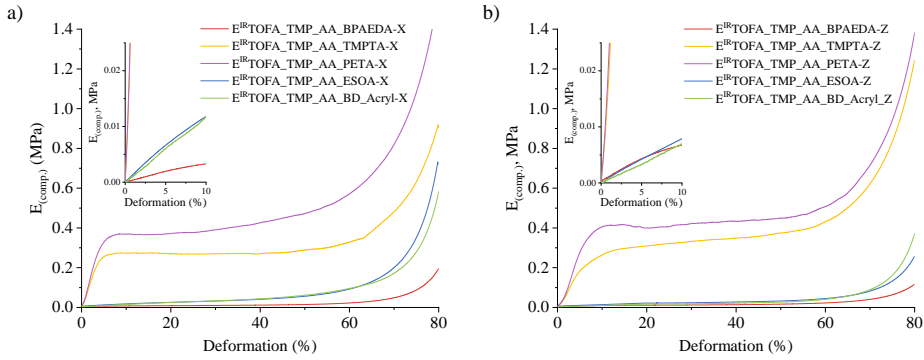


Fig. 4.5. Compression test (pre-load 2 N, 2 %·min⁻¹) curves of foam: a) perpendicular (X) to the direction of foam rise; b) parallel (Z) to the direction of foam.

Abolins et al. developed rigid polyurethane foams based on various formulations of tall oil polyols with a λ of around 22 mW·(m·K)⁻¹ and compression strength of around 0.2 MPa, a value typical for materials used in civil engineering applications [38]. Although rigid polyurethane foams have slightly better thermal insulation capabilities and lower apparent density, there is a reason to believe that in this work obtained materials can compete with partly bio-based polyurethane foam materials in this area because the foam materials obtained in this study have significantly better compressive strength in the case of foam, reaching up to 0.4 MPa. The decrease of the apparent density could be achieved by the optimization of the foaming process, catalyst package and blowing agent content.

Table 4.4

The Mechanical Properties of Developed Foams

Polymer foam sample		X		Z	
		$E_{(comp.)}$, MP	$\sigma_{10\%}$, MPa	$E_{(comp.)}$, MPa	$\sigma_{10\%}$, MPa
Bio-based donor and petrochemical-based acceptor	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BPAEDA	0.041	0.0073	0.079	0.0092
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_TMPTA	7.6	0.274	5.1	0.263
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_PETA	9.7	0.39	7.6	0.400
Bio-based donor and bio-based acceptor	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_ESOA	0.10	0.0158	0.12	0.0147
	E ^{IR} TOFA_TMP_AA_BD_Acryl	0.12	0.0111	0.09	0.0074

CONCLUSIONS

1. Precursors for the Michael components can be successfully synthesised from tall oil fatty acids through double bond epoxidation and subsequent cleavage of oxirane rings and esterification of carboxyl groups with alcohols. Further from precursors can be synthesised:
 - the Michael donors by a transesterification reaction of hydroxyl groups with *tert*-butyl acetoacetate;
 - the Michael acceptors by acylation reaction of hydroxyl groups with acryloyl chloride.
2. Polymers from tall oil-based Michael donors and petrochemical Michael acceptors (bisphenol A ethoxylate diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate) were successfully developed. By using components with lower functionality, viscoelastic polymeric materials with rubber-like properties can be synthesised (E^{IR}TOFA_BD_AA_BPAEDA: $E_{(\text{tensile})} = 8 \text{ MPa}$, $\sigma_{\text{max}} = 4 \text{ MPa}$, $\epsilon = 55 \%$), while the use of higher functionality components allows to obtain rigid, glassy polymer materials (E^{IR}TOFA_TMP_AA_PETA: $E_{(\text{tensile})} = 2370 \text{ MPa}$, $\sigma_{\text{max}} = 44 \text{ MPa}$, $\epsilon = 1.9 \%$).
3. Polymers from tall oil-based Michael donors and tall oil-based Michael acceptors were successfully developed. The polymers derived from E^{IR}TOFA_BD_Acryl exhibited the viscoelastic properties (E^{IR}TOFA_BD_AA_BD_Acryl: $E_{(\text{tensile})} = 15 \text{ MPa}$, $\sigma_{\text{max}} = 0.9 \text{ MPa}$, $\epsilon = 27 \%$), while E^{IR}TOFA_TMP_Acryl exhibited properties more like rigid, glassy resins (E^{IR}TOFA_TMP_AA_TMP_Acryl: $E_{(\text{tensile})} = 1760 \text{ MPa}$, $\sigma_{\text{max}} = 16.1 \text{ MPa}$, $\epsilon = 17 \%$).
4. Polymer foams from tall oil-based Michael donor combined with various origins Michael acceptor (petrochemical-based – bisphenol A ethoxylate diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate – and bio-based – epoxidized soybean oil acrylate, synthesised tall oil-based acrylate) were successfully developed *via* the Michael reaction. Bio-based donor and petrochemical-based acceptor foams demonstrated high glass transition temperatures (up to 85.5 °C by DSC, 108.6 °C by DMA), excellent thermal insulation (as low as 30.7 mW·(m·K)⁻¹), and great mechanical strength (around 0.40 MPa). Polymer foam from bio-based both Michael components was characterized by properties fitting for flexible foam applications. All foams exhibited high thermal stability up to 350 °C.

REFERENCES

- [1] D. Feldman, Polymeric foam materials for insulation in buildings, *Mater. Energy Effic. Therm. Comf. Build.* (2010) 257–273. <https://doi.org/10.1533/9781845699277.2.257>.
- [2] M. Niaounakis, Foaming and Foamed Products, in: *Biopolym. Process. Prod.*, Elsevier Science, 2015: pp. 327–359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00009-X>.
- [3] A. Baroutaji, A. Arjunan, A. Niknejad, T. Tran, A.-G. Olabi, Application of Cellular Material in Crashworthiness Applications: An Overview, Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09268-7>.
- [4] M. Y. Lyu, T. G. Choi, Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 16 (2015) 213–220. <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0029-x>.
- [5] F. M. De Souza, Y. Desai, R. K. Gupta, Introduction to Polymeric Foams, *ACS Symp. Ser.* 1439 (2023) 1–23. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1439.ch001>.
- [6] S. Siengchin, A review on lightweight materials for defence applications: Present and future developments, *Def. Technol.* 24 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.02.025>.
- [7] F. L. Jin, M. Zhao, M. Park, S. J. Park, Recent trends of foaming in polymer processing: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
- [8] G. Wu, P. Xie, H. Yang, K. Dang, Y. Xu, M. Sain, L. S. Turng, W. Yang, A review of thermoplastic polymer foams for functional applications, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 11579–11604. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06034-6>.
- [9] L. Li, D. Xu, S. Bai, N. Chen, Q. Wang, Progress in preparation of high-performance and multi-functional polymer foams, *J. Polym. Sci.* (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1002/pol.20230490>.
- [10] Z. Wang, C. Wang, Y. Gao, Z. Li, Y. Shang, H. Li, Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 3818. <https://doi.org/10.3390/polym15183818>.
- [11] S. B. Murmu, Alternatives derived from renewable natural fibre to replace conventional polyurethane rigid foam insulation, *Clean. Eng. Technol.* 8 (2022) 100513. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100513>.
- [12] A. Agrawal, R. Kaur, R. S. Walia, PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022>.
- [13] N. Singh, O. A. Ogunseitan, M. H. Wong, Y. Tang, Sustainable materials alternative to petrochemical plastics pollution: A review analysis, *Sustain. Horizons*. 2 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.horiz.2022.100016>.
- [14] J. G. Rosenboom, R. Langer, G. Traverso, Bioplastics for a circular economy, *Nat. Rev. Mater.* 7 (2022) 117–137. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8>.
- [15] European Commission, The European Green Deal, *Eur. Comm.* 53 (2019) 24. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [16] A. Di Bartolo, G. Infurna, N. T. Dintcheva, A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1229. <https://doi.org/10.3390/polym13081229>.
- [17] M. Kircher, Bioeconomy: Markets, Implications and Investment Opportunities, 2019.
- [18] S. A. Madbouly, Novel recycling processes for thermoset polyurethane foams, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 42 (2023) 100835. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100835>.
- [19] S. E. Dechent, A. W. Kleij, G. A. Luinstra, Fully bio-derived CO₂ polymers for non-isocyanate based polyurethane synthesis, *Green Chem.* 22 (2020) 969–978. <https://doi.org/10.1039/c9gc03488a>.
- [20] J. Sternberg, S. Pilla, Materials for the biorefinery: High bio-content, shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol,

- Green Chem. 22 (2020) 6922–6935. <https://doi.org/10.1039/d0gc01659d>.
- [21] C. D. Lindsay, C. M. Timperley, TRPA1 and issues relating to animal model selection for extrapolating toxicity data to humans, *Hum. Exp. Toxicol.* 39 (2020) 14–36. <https://doi.org/10.1177/0960327119877460>.
- [22] M. Kathalewar, A. Sabnis, D. D’Mello, Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings, *Eur. Polym. J.* 57 (2014) 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.008>.
- [23] M. S. Kathalewar, P. B. Joshi, A. S. Sabnis, V. C. Malshe, Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications, *RSC Adv.* 3 (2013) 4110–4129. <https://doi.org/10.1039/c2ra21938g>.
- [24] S. Sambhudevan, H. S, A. Reghunadhan, Polyurethane from Sustainable Routes, in: *Polyurethane Chem. Renew. Polyols Isocyanates*, American Chemical Society, 2021: pp. 75–106. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch004>.
- [25] M. Włoch, K. Błażek, Isocyanate-Free Polyurethanes, in: 2021: pp. 107–166. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch005>.
- [26] J. Niesiobędzka, J. Datta, Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production, *Green Chem.* 25 (2023) 2482–2504. <https://doi.org/10.1039/d2gc04644j>.
- [27] G. Coste, C. Negrell, L. Averous, S. Caillol, Green Synthesis of Biobased Soft Foams by the Aza-Michael Reaction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10 (2022) 8549–8558. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01885>.
- [28] A. O. Konuray, F. Liendo, X. Fernández-Francos, À. Serra, M. Sangermano, X. Ramis, Sequential curing of thiol-acetoacetate-acrylate thermosets by latent Michael addition reactions, *Polymer (Guildf.)* 113 (2017) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.072>.
- [29] Q. Jiang, Y. L. Zhang, Y. Du, M. Tang, L. Jiang, W. Huang, H. Yang, X. Xue, B. Jiang, Preparation of hyperbranched polymers by oxa-Michael addition polymerization, *Polym. Chem.* 11 (2020) 1298–1306. <https://doi.org/10.1039/c9py01686d>.
- [30] Z. Ma, Y. Zeng, X. He, S. Pan, Y. Wei, B. Wang, L. Tao, Introducing the aza-Michael addition reaction between acrylate and dihydropyrimidin-2(1H)-thione into polymer chemistry, *Polym. Chem.* 13 (2022) 6322–6327. <https://doi.org/10.1039/D2PY01130A>.
- [31] S. R. Williams, K. M. Miller, T. E. Long, Michael addition reaction kinetics of acetoacetates and acrylates for the formation of polymeric networks, *Prog. React. Kinet. Mech.* 32 (2007) 165–194. <https://doi.org/10.3184/146867807X247730>.
- [32] M. Iwamura, Y. Gotoh, T. Hashimoto, R. Sakurai, Michael addition reactions of acetoacetates and malonates with acrylates in water under strongly alkaline conditions, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6275–6277. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.07.045>.
- [33] A. O. Konuray, A. Ruiz, J. M. Morancho, J. M. Salla, X. Fernández-Francos, À. Serra, X. Ramis, Sequential dual curing by selective Michael addition and free radical polymerization of acetoacetate-acrylate-methacrylate mixtures, *Eur. Polym. J.* 98 (2018) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.003>.
- [34] M. Gould, T. Hammond, S. Narayan-Sarathy, Radiation Curable Michael Addition Resins Having Built-In Photoinitiators, US20050261388A1, 2005.
- [35] B.D. Mather, K. Viswanathan, K.M. Miller, T.E. Long, Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 487–531. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.001>.
- [36] V. Aryan, A. Kraft, The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies, *J. Clean. Prod.* 280 (2021) 124616. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124616>.
- [37] L. Vevere, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, U. Cabulis, A review of wood biomass-based fatty acids and rosin acids use in polymeric materials, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym12112706>.
- [38] A. Abolins, R. Pomilovskis, E. Vanags, I. Mierina, S. Michalowski, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, Impact of different epoxidation approaches of tall oil fatty acids on rigid polyurethane foam thermal insulation, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–17.

- <https://doi.org/10.3390/ma14040894>.
- [39] A. Saputra, P. Satwikanitya, F. Puspita, M. W. Sya'bani, M. F. Agustian, W. Pambudi, Synthesis of epoxy oil from Waste Cooking Oil (WCO) using acetic acid and amberlite resin IR-120 as catalyst, *Eng. Appl. Sci. Res.* 50 (2023) 335–342. <https://doi.org/10.14456/easr.2023.36>.
- [40] M. C. Hennessy, T.P. O'Sullivan, Recent advances in the transesterification of β -keto esters, *RSC Adv.* 11 (2021) 22859–22920. <https://doi.org/10.1039/d1ra03513d>.
- [41] H. Zuo, Z. Cao, J. Shu, D. Xu, J. Zhong, J. Zhao, T. Wang, Y. Chen, F. Gao, L. Shen, Effect of structure on the properties of ambient-cured coating films prepared via a Michael addition reaction based on an acetoacetate-modified castor oil prepared by thiol-ene coupling, *Prog. Org. Coatings.* 135 (2019) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.032>.
- [42] R. K. Pandey, P. Kumar, A facile procedure for transesterification of β -keto esters promoted by ceria-yttria based Lewis acid catalyst, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1122–1125. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.10.031>.
- [43] R. A. Omer, A. Hughes, J. R. Hama, W. Wang, H. Tai, Hydrogels from dextran and soybean oil by UV photo-polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41446>.
- [44] A. Luo, X. Jiang, H. Lin, J. Yin, “Thiol-ene” photo-cured hybrid materials based on POSS and renewable vegetable oil, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 12753–12760. <https://doi.org/10.1039/c1jm11425e>.
- [45] D. Kim, S. Kim, S. Jeong, M. Kim, W. K. Hong, H. B. Jeon, H. Y. Cho, S. M. Noh, H. jong Paik, Thermally latent vinyl crosslinking of polymers via sulfoxide chemistry, *Eur. Polym. J.* 179 (2022) 111520. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111520>.
- [46] Z. Cao, F. Gao, J. Zhao, X. Wei, Q. Cheng, J. Zhong, C. Lin, J. Shu, C. Fu, L. Shen, Bio-based coating materials derived from acetoacetylated soybean oil and aromatic dicarboxaldehydes, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11111809>.
- [47] X. He, J. Zhong, Z. Cao, J. Wang, F. Gao, D. Xu, L. Shen, An exploration of the Knoevenagel condensation to create ambient curable coating materials based on acetoacetylated castor oil, *Prog. Org. Coatings.* 129 (2019) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.015>.
- [48] A. S. Trevino, D.L. Trumbo, Acetoacetylated castor oil in coatings applications, *Prog. Org. Coatings.* 44 (2002) 49–54. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00223-5).
- [49] D. Xu, Z. Cao, T. Wang, J. Zhong, J. Zhao, F. Gao, X. Luo, Z. Fang, J. Cao, S. Xu, L. Shen, An ambient-cured coating film obtained via a Knoevenagel and Michael addition reactions based on modified acetoacetylated castor oil prepared by a thiol-ene coupling reaction, *Prog. Org. Coatings.* 135 (2019) 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.026>.
- [50] Y. Zhu, F. Gao, J. Zhong, L. Shen, Y. Lin, Renewable castor oil and DL-limonene derived fully bio-based vinylogous urethane vitrimers, *Eur. Polym. J.* 135 (2020) 109865. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109865>.
- [51] T. Wang, J. Wang, X. He, Z. Cao, D. Xu, F. Gao, J. Zhong, L. Shen, An Ambient Curable Coating Material Based on the Michael Addition Reaction of Acetoacetylated Castor Oil and Multifunctional Acrylate, *Coatings.* 9 (2019) 37. <https://doi.org/10.3390/coatings9010037>.
- [52] E. M. Krall, E. M. Serum, M. P. Sibi, D. C. Webster, Catalyst-free ligin valorization by acetoacetylation. Structural elucidation by comparison with model compounds, *Green Chem.* 20 (2018) 2959–2966. <https://doi.org/10.1039/c8gc01071d>.
- [53] J. S. Witzeman, W. D. Nottingham, Transacetoacetylation with tert-Butyl Acetoacetate: Synthetic Applications, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1713–1718. <https://doi.org/10.1021/jo00005a013>.
- [54] M. Kirpluks, E. Vanags, A. Abolins, S. Michalowski, A. Fridrihsone, U. Cabulis, High functionality bio-polyols from tall oil and rigid polyurethane foams formulated solely

- using bio-polyols, *Materials* (Basel). 13 (2020) 38–53. <https://doi.org/10.3390/MA13081985>.
- [55] R. de V. V. Lopes, J.R. Zamian, I. S. Resck, M. J. A. Sales, M. L. Dos Santos, F. R. Da Cunha, Physicochemical and rheological properties of passion fruit oil and its polyol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112 (2010) 1253–1262. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000098>.
- [56] W. T. Petroskey, L. Gott, T. E. Carter, Acetoacetylation: a Process for Polyol Viscosity Reduction, *J. Cell. Plast.* 29 (1993) 458–459. <https://doi.org/10.1177/0021955X9302900565>.
- [57] J. Sung, X. S. Sun, Cardanol modified fatty acids from camelina oils for flexible bio-based acrylates coatings, *Prog. Org. Coatings.* 123 (2018) 242–253. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.008>.
- [58] J. La Scala, R. P. Wool, The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 59–63. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0435-4>.
- [59] A. M. Salih, M. Bin Ahmad, N. A. Ibrahim, K. Z. HjMohd Dahlan, R. Tajau, M. H. Mahmood, W. M. Z. W. Yunus, Synthesis of radiation curable palm oil-based epoxy acrylate: NMR and FTIR spectroscopic investigations, *Molecules.* 20 (2015) 14191–14211. <https://doi.org/10.3390/molecules200814191>.
- [60] G. Wuzella, A. R. Mahendran, U. Müller, A. Kandelbauer, A. Teischinger, Photocrosslinking of an Acrylated Epoxidized Linseed Oil: Kinetics and its Application for Optimized Wood Coatings, *J. Polym. Environ.* 20 (2012) 1063–1074. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0511-9>.
- [61] Y. Xia, R.C. Larock, Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications, *Green Chem.* 12 (2010) 1893–1909. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- [62] Y. Gan, X. Jiang, Photo-cured materials from vegetable oils, *RSC Green Chem.* 2015-Janua (2015) 1–27. <https://doi.org/10.1039/9781782621850-00001>.
- [63] Y. Su, H. Lin, S. Zhang, Z. Yang, T. Yuan, One-Step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings, *Polymers* (Basel). 12 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051165>.
- [64] P. Zhang, J. Xin, J. Zhang, Effects of catalyst type and reaction parameters on one-step acrylation of soybean oil, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 181–187. <https://doi.org/10.1021/sc400206t>.
- [65] P. Zhang, J. Zhang, One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers, *Green Chem.* 15 (2013) 641–645. <https://doi.org/10.1039/c3gc36961g>.
- [66] R. Müller, G. Wilke, Synthesis and radiation curing of acrylated castor oil glycerides, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 873–882. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9596-5>.
- [67] N. Liu, New polymers synthesis by organocatalyzed step-growth polymerization of aldehydic monomers: polyaldols, linear polybenzoin and hyperbranched polyacetals, (2014). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01081197>.
- [68] M. F. Sonnenschein, J. B. Werness, K. A. Patankar, X. Jin, M. Z. Larive, From rigid and flexible foams to elastomers via Michael addition chemistry, *Polymer* (Guildf). 106 (2016) 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.054>.
- [69] G. Ozturk, T. E. Long, Michael addition for crosslinking of poly(caprolactone)s, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47 (2009) 5437–5447. <https://doi.org/10.1002/pola.23593>.
- [70] T. Balotupi, T. Lanta, D.A.N.P.K. Rzwpk, WO 2013/101682 A1, 2016.
- [71] M. Y. Zhao, C.-P. Hsu, S. L. Voeks, R. Landtiser, WO 2013/132077 A1, 2013.
- [72] I. Bureau, FUNCTIONALIZED OLIGOMERS, WO/2014/052081, 2014.
- [73] J. C. Q. Amado, Thermal Resistance Properties of Polyurethanes and its Composites: A Short Review, *J. Res. Updat. Polym. Sci.* (2019) 66–84. <https://doi.org/10.6000/1929-5995.2019.08.10>.
- [74] L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, W. K. Chow, Studies on the thermal behavior

- of polyurethanes, *Polym. – Plast. Technol. Eng.* 45 (2006) 95–108. <https://doi.org/10.1080/03602550500373634>.
- [75] F. A. Zhang, D. K. Lee, T. J. Pinnavaia, PMMA-mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 4768–4774. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.007>.
- [76] T. Rajkumar, N. Muthupandiyan, C. T. Vijayakumar, Synthesis and investigation of thermal properties of PMMA-maleimide-functionalized reduced graphene oxide nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 33 (2020) 85–96. <https://doi.org/10.1177/0892705718804595>.
- [77] J. S. Bermejo, C. M. Ugarte, Influence of cross-linking density on the glass transition and structure of chemically cross-linked PVA: A molecular dynamics study, *Macromol. Theory Simulations*. 18 (2009) 317–327. <https://doi.org/10.1002/mats.200900032>.
- [78] M. K. Hassan, S. J. Tucker, A. Abukmail, J. S. Wiggins, K. A. Mauritz, Polymer chain dynamics in epoxy based composites as investigated by broadband dielectric spectroscopy, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.016>.
- [79] V. J. Dave, H. S. Patel, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>.
- [80] S. Chen, Q. Wang, X. Pei, T. Wang, Dynamic mechanical properties of castor oil-based polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.32518>.
- [81] P. K. Menard, *Dynamic analysis a practical introduction*, CRC Press, New York, 1999.
- [82] R. Hagen, L. Salmén, H. Lavebratt, B. Stenberg, Comparison of dynamic mechanical measurements and Tg determinations with two different instruments, *Polym. Test.* 13 (1994) 113–128. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0142-9418(94)90020-5).
- [83] C. A. Gracia-Fernández, S. Gómez-Barreiro, J. López-Beceiro, J. Tarrío Saavedra, S. Naya, R. Artiaga, Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC, *Polym. Test.* 29 (2010) 1002–1006. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.09.005>.
- [84] R. Rahul, R. Kitey, Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants, *Compos. Part B Eng.* 85 (2016) 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.017>.
- [85] M. Fleischer, H. Blattmann, R. Mülhaupt, Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane-based polyurethanes and their cellulose carbonate composites prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation, *Green Chem.* 15 (2013) 934–942. <https://doi.org/10.1039/c3gc00078h>.
- [86] A. Abolins, V. Yakushin, D. Vilsone, Properties of polyurethane coatings based on linseed oil phosphate ester polyol, *J. Renew. Mater.* 6 (2018) 737–745. <https://doi.org/10.32604/JRM.2018.00119>.
- [87] V. Yakushin, A. Abolins, D. Vilsone, I. Sevastyanova, Polyurethane coatings based on linseed oil phosphate ester polyols with intumescent flame retardants, *Fire Mater.* 43 (2019) 92–100. <https://doi.org/10.1002/fam.2672>.
- [88] W. Xie, S. Guo, Y. Liu, R. Chen, Q. Wang, Organic-inorganic hybrid strategy based on ternary copolymerization to prepare flame retardant poly(methyl methacrylate) with high performance, *Compos. Part B Eng.* 203 (2020) 108437. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108437>.
- [89] U. Ali, K. J. B. A. Karim, N. A. Buang, A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), *Polym. Rev.* 55 (2015) 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [90] A. Ishigami, K. Watanabe, T. Kurose, H. Ito, Physical and morphological properties of tough and transparent PMMA-based blends modified with polyrotaxane, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12081790>.

- [91] B. Noordover, W. Liu, E. McCracken, B. DeGooyer, R. Brinkhuis, F. Lunzer, Michael addition curable coatings from renewable resources with enhanced adhesion performance, *J. Coatings Technol. Res.* 17 (2020) 1123–1130. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00351-2>.
- [92] N. Naga, M. Satoh, T. Magara, K. Ahmed, T. Nakano, Synthesis of gels by means of Michael addition reaction of multi-functional acetoacetate and diacrylate compounds and their application to ionic conductive gels, *J. Polym. Sci.* 59 (2021) 2129–2139. <https://doi.org/10.1002/pol.20210388>.
- [93] N. Naga, M. Satoh, T. Magara, K. Ahmed, T. Nakano, Synthesis of porous polymers by means of Michael addition reaction of multifunctional acetoacetate and poly(ethylene glycol) diacrylate, *Eur. Polym. J.* 162 (2022) 110901. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110901>.
- [94] M. Y. Cheong, Z. A. A. Hasan, Z. Idris, Characterisation of epoxidised trimethylolpropane trioleate: NMR and thermogravimetric analysis, *J. Oil Palm Res.* 31 (2019) 146–158. <https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0066>.
- [95] B. Liang, S. Kuang, J. Huang, L. Man, Z. Yang, T. Yuan, Synthesis and characterization of novel renewable tung oil-based UV-curable active monomers and bio-based copolymers, *Prog. Org. Coatings.* 129 (2019) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.007>.
- [96] M. Li, Y. Fang, C. Liu, M. Zhou, X. Miao, Y. Pei, Y. Yan, W. Xiao, H. Qiu, L. Wu, Facile generation of highly durable thiol-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane based superhydrophobic melamine foam, *Front. Chem. Sci. Eng.* 16 (2022) 1247–1258. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2124-0>.
- [97] D. Trumbo, N. Krogman, D. Nelson, A Method for Applying a Foam Composition Using Spray Foam Equipment, EP3783048A1, 2021.
- [98] J. O. L. Robert, L. K.-E. Michelle, O.F. Nassreen, One-Part Non-Toxic Spray Foam, US2008281006A1, 2008.
- [99] T. F. Kauffman, D. W. Whitman, M. J. Zajaczkowski, V. David Elmer, Biomass Based Michael Addition Compositions, US 2006/0069234 A1, 2006.
- [100] G. F. Levchik, K. Si, S. V. Levchik, G. Camino, C. A. Wilkie, Correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 395–403. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00028-2).
- [101] J. Liao, Y. Hou, J. Li, M. Zhang, Y. Dong, X. Chen, Lightweight and recyclable hybrid multifunctional foam based cellulose fibers with excellent flame retardant, thermal, and acoustic insulation property, *Compos. Sci. Technol.* 244 (2023) 110315. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110315>.
- [102] R. K. Pal, P. Goyal, S. Sehgal, Effect of cellulose fibre based insulation on thermal performance of buildings, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 5778–5781. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.749>.
- [103] J. Andersons, R. Grūbe, L. Vēvere, P. Cābulis, M. Kirpluks, Anisotropic thermal expansion of bio-based rigid low-density closed-cell polyurethane foams, *J. Mater. Res. Technol.* 16 (2022) 1517–1525. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.094>.
- [104] A. Abbad, K. Jaboviste, M. Ouisse, N. Dauchez, Acoustic performances of silicone foams for sound absorption, *J. Cell. Plast.* 54 (2018) 651–670. <https://doi.org/10.1177/0021955X17732305>.
- [105] B. E. Obi, Overview of Applications of Polymeric Foams, *Polym. Foam. Struct.* (2018) 3–14. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7755-6.00001-x>.



Ralfs Pomilovskis Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvis inženierzinātņu bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2018) un dabaszinātņu maģistra grādu ķīmijā (2020). No 2017. gada strādā Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā sākotnēji Biorafinēšanas laboratorijā, kurā izstrādājis arī bakalaura un maģistra darbu par levoglukozenona ieguvei katalītiskās ātrās pirolīzes procesā, bet kopš 2020. gada – Polimēru laboratorijā ķīmijas inženiera amatā, nododoties polimērmateriālu izstrādei un pētniecībai. 2022. gadā ievēlēts par RTU Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūta zinātnisko asistentu. Patlaban profesionālajā jomā galvenokārt fokusējas uz Maikla komponentu sintezēšanu no tālējās taukskābēm un to izmantošanu dažādu polimērmateriālu ieguvei.

Ralfs Pomilovskis obtained a Bachelor's degree in Chemical Technology (2018) and a Master's degree in Chemistry (2020) from the Riga Technical University. Since 2017, he has been working at the Latvian State Institute of Wood Chemistry, initially in the Biorefinery Laboratory, where he also developed his bachelor's and master's theses about levoglucosenone production in the catalytic fast pyrolysis process, since 2020 – in the Polymer Laboratory as a chemical engineer, devoting himself to the development and research of polymer materials. In 2022, he was appointed as a research assistant at the Institute of Chemistry and Chemical Technology of Riga Technical University. In the professional field, he is now focusing mainly on synthesising the Michael components from tall oil fatty acids and using them to produce various polymer materials.