

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

Sabīne Greivule

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

AUGU EĻĻU IZCELSMES FOTOCIETĒJOŠU POLIMĒRU SVEĶU SINTĒZE UN PIELIETOJUMI

Promocijas darba kopsavilkums

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF VEGETABLE OIL-BASED PHOTO-CURABLE POLYMER RESINS

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs / Scientific supervisor
Profesors / Professor *Dr. sc. ing.* SERGEJS GAIDUKOVS

Zinātniskais konsultants / Scientific consultant
Dr. ir. TOINE BIEMANS

Greivule, S. Augu eļļas izcelsmes fotocietējošu polimēru sveķu sintēze un pielietojumi. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2026. 94 lpp.

Greivule, S. Synthesis and Applications of Vegetable Oil-Based Photo-Curable Polymer Resins. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2026. 94 p.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-02" 2026. gada 16. marta lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2/9.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council "RTU P-02" of 16 March 2026, Minutes No. 04030-9.2/9.

Savienojumi un materiāli tika sintezēti, izstrādāti un testēti Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūtā.

The compounds and materials were synthesised, developed and tested at Riga Technical University Institute of Chemistry and Chemical Technology.



Promocijas darba pētījumu atbalstīja:

- Eiropas Sociālā fonds, projekts Nr. 8.2.2.0/20/I/008 "Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās" īstenošanai, saskaņā ar darbības programmas «Izaugsme un nodarbinātība» specifiskā atbalsta mērķi 8.2.2 "Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās";
- Rīgas Tehniskās universitātes doktorantu stipendiju programma;
- ES Atvērēšanas un noturības mehānisms, projekts Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 "Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana RTU, LiepU, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrmieciņas koledža virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās" akadēmiskās karjeras doktoranta stipendijas ietvaros (ID 1097);

- ES Atveseļošanas un noturības mehānisms, projekta Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana RTU, LiepU, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrniecības koledža virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās” pētniecības un attīstības granta apakšprojekta – inovāciju konsolidācijas granta ietvaros (ID 4835).

This research was supported by:

- the European Social Fund within the Project No. 8.2.2.0/20/I/008 “Strengthening of PhD students and academic personnel of Riga Technical University and BA School of Business and Finance in the strategic fields of specialization” 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”;
- Riga Technical University’s Doctoral Grant program;
- the EU Recovery and Resilience Facility within Project No. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Implementation of consolidation and management changes at Riga Technical University, Liepāja University, Rezekne Academy of Technology, Latvian Maritime Academy and Liepāja Maritime College for the progress towards excellence in higher education, science and innovation” academic career doctoral grant (ID 1097);
- the EU Recovery and Resilience Facility within Project No. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Implementation of consolidation and management changes at Riga Technical University, Liepāja University, Rezekne Academy of Technology, Latvian Maritime Academy and Liepāja Maritime College for the progress towards excellence in higher education, science and innovation” research and development grant sub-grant innovation consolidation grant (ID 4835).



European Union
European
Social Fund



Funded by
the European Union
NextGenerationEU



WORLÉE
seit 1851

Vāka attēla autore Sabīne Greivule.

Cover image by Sabīne Greivule.

<https://doi.org/10.7250/9789934372971>

ISBN 978-9934-37-297-1 (pdf)

PATEICĪBAS

Vislielākais paldies manam atbalstošajam vīram Ģirtam, kurš ar savu mīlestību, iedrošinājumu un humoru mani vienmēr uzmundrinājis un motivējis darboties! Liels paldies manai ģimenei – mammai Edītei, tētīm Verneram, brālim Reinim un visam kuplajam radu skaitam –, kas caur maniem stāstiem dzīvojuši līdz visiem šiem gadiem fakultātē! Liels paldies maniem kolēģiem un doktorantūras līdzgaitniekiem par tik patīkamo atmosfēru darbā, par kopīgi pavadīto laiku ārzemēs, par smiekliem, padomiem, palīdzību eksperimentos un datu apstrādē! Paldies manām draudzenēm un bijušajām kursabiedrenēm, kas vienmēr interesējās par mana darba progresu un notikumiem fakultātē!

Pateicos savam mentoram 2023./2024. gadā (uzņēmumā *Worlée*, Vācijā) – *Toine Biemans* – par tik daudz skaidrojumiem un padomiem darba izstrādē, kā arī par palīdzību Vācijā ar ikdienišķām lietām. Paldies institūta direktorei Inesei Mieriņai par palīdzību un uzņemtajiem KMR spektriem!

No sirds pateicos savam darba vadītājam profesoram Sergejam Gaidukovam par iespēju strādāt lieliskā kolektīvā, par motivāciju, idejām, padomiem un atbalstu visā darba tapšanas laikā! Pateicos arī par fantastisko iespēju piedalīties ārzemju treniņskolās, redzēt zinātni ārpus Latvijas robežām, kā arī apceļot pasauli un iepazīt ārvalstu kultūru!

“Jo Dievs nav mums devis bailības garu,
bet spēka, mīlestības un savaldības garu.”

/2. Tim. 1:7/

ACKNOWLEDGEMENTS

My deepest gratitude goes to my supportive husband, Ģirts, whose love, encouragement, and humour have always uplifted and motivated me to keep going. Many thanks go to my family – my mother Edīte, my father Verners, my brother Reinis, and my entire extended family – who have shared in my journey throughout all these years at the faculty. I am also very grateful to my colleagues and my fellow PhD students for creating a pleasant working atmosphere, for the time spent together abroad, for the laughter, advice, and help with experiments and data processing. I am grateful to my friends and former classmates, who have always been interested in the progress of my work and events at the faculty.

I would like to thank my mentor during 2023/2024 (in the company *Worlée*, Germany), *Toine Biemans*, for his many explanations and advice in developing this work, as well as for helping me with everyday matters in Germany. I am grateful to the institute director, Inese Mieriņa, for her assistance and for taking the NMR spectra.

I would like to thank my supervisor, Professor Sergejs Gaidukovs, for the opportunity to work in a wonderful team, for the motivation, ideas, guidance, and support throughout the entire process of this work. I am also thankful for the fantastic opportunity to participate in international training schools, to see science beyond Latvia's borders, to travel the world and experience foreign cultures.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (Ph. D.) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2026. gada 25. maijā plkst. 10 Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

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

Profesors Ph. D. Marco Sangermano,
Turīnas Politehniskā universitāte, Itālija

Profesore Ph. D. Minna Hakkarainen,
Karaliskais Tehnoloģiju institūts, Zviedrija

APSTIPRINĀJUMS

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

Sabīne Greivule (paraksts)

Date:

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa. Tajā ir kopsavilkums latviešu un angļu valodā un piecas SCI publikācijas. Publikācijas uzrakstītas angļu valodā, to kopējais apjoms ir 67 lpp.

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā risināta problēma, kas saistīta ar naftas produktu pārmērīgu izmantošanu polimērmateriālu industrijā un to nepietiekamu pārstrādi. Šāda atkarība veicina resursu izsīkumu, vides piesārņojumu un rada papildu izaicinājumus atkritumu apsaimniekošanā, jo tradicionālajiem termoreaktīvajiem polimēriem ir ierobežotas pārstrādes iespējas. Lai demonstrētu to, ka pāreja uz ilgtspējīgākiem risinājumiem ir iespējama, pētījumā izmantotas rapšu, linsēklu un vīnogu kauliņu eļļas kā atjaunojami dabas izcelsmes resursi polimērmateriālu izstrādei. Augu eļļas un to polimēru atvasinājumi (tauskābju modificēti poliesteri jeb alkīdi) tika pārveidoti fotoaktīvos savienojumos, modificējot tos ar akrilātiem, un pēfīti UV gaismas inducētā cietēšanas procesā, kas ir ātra, energoefektīva un videi draudzīga alternatīva tradicionālajai termiskajai cietēšanai.

Fotoaktīvie augu eļļu akrilāti sintezēti, izmantojot vienpakāpes vai divpakāpes sintēzes metodes, optimizējot reakcijas parametrus un izvērtējot to ietekmi uz UV cietēšanas kinētiku. Vienlaikus fotoaktīvo akrilgrupu ieviešana pielāgota arī linsēklu eļļas izcelsmes alkīdiem – industriāli nozīmīgam pārklājumu sektoram –, izmantojot epoksīda gredzena atvēršanās reakciju, būtiski paātrinot alkīdu cietēšanu, samazinot nepieciešamību pēc šķīdinātājiem un saglabājot mehānisko izturību. Tika izstrādātas UV cietējošas sveķu formulācijas ar dažādiem, tostarp dabas izcelsmes, reaktīvajiem atšķaidītājiem, lai samazinātu sveķu viskozitāti un uzlabotu šķērssaistīto polimērmateriālu fizikālās un (termo)mehāniskās īpašības. Sveķu piemērotība koksnes pārklājumiem tika pētīta, nosakot adhēzijas stiprību, svārsta cietību un iespiešanās dziļumu. Šķērssaistīto materiālu mehānisko īpašību uzlabošanai darba gaitā tika izstrādāti kompozītmateriāli ar celulozes stiegrojumu, saglabājot izejvielu atjaunojamo izcelsmi. Visbeidzot, darbā tika demonstrēta UV cietējošu vitrimēru izstrāde no akrilētas epoksidētas rapšu eļļas, kontrolējot struktūrā dinamiski kovalento saišu saturu. Iegūtie materiāli tika termiski atkārtoti pārstrādāti un 3D drukāti, kā arī tiem tika pierādīta struktūras atjaunošanās, kas būtiski paplašina to otrreizējās izmantošanas iespējas.

Promocijas darba rezultāti demonstrē augu eļļu akrilātu un to atvasinājumu potenciālu ilgtspējīgu, funkcionālu un pārstrādājamu polimērmateriālu izstrādei, piedāvājot videi draudzīgu alternatīvu naftas izcelsmes polimērmateriāliem un paplašinot UV cietējošo materiālu praktiskās pielietojuma iespējas.

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI

3D	trīsdimensionāls
A. u.	patvaļīgas vienības
AA	akrilskābe
AESO	akrilēta epoksidēta sojas pupiņu eļļa
AERO	akrilēta epoksidēta rapšu eļļa
AGO	akrilēta vīnogu kauliņu eļļa
ALO-A	akrilētas linsēklu eļļas alkīds
ALO	akrilēta linsēklu eļļa
ARO	akrilēta rapšu eļļa
Ats.	atsauce
AV	skābes skaitlis
BHT	butilēts hidroksitoluols
DBC	dubultsaišu konversija
DLP	digitālās gaismas apstrāde
DMA	dinamiski mehāniskā analīze
DS	dielektriskā spektroskopija
DSC	diferenciāli skenējošā kalorimetrija
E	elastības modulis
E'	uzkrājuma modulis (DMA mērījumos)
E''	zudumu modulis (DMA mērījumos)
EEW	epoksīda masas ekvivalents
ELO-A	epoksidētas linsēklu eļļas alkīds
ERO	epoksidēta rapšu eļļa
EtOAc	etilacetāts
EV	epoksīda skaitlis
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
G'	uzkrājuma modulis (fotoreoloģijas mērījumos)
G''	zudumu modulis (fotoreoloģijas mērījumos)
G _(t) /G ₀	normalizētais sprieguma relaksācijas modulis
GDA	glicerīna 1,3-diglicerolāta diakrilāts
GPT	glicerīna propoksitriakrilāts
h	stundas
HDDA	heksāndiols diakrilāts
HPPA	2-hidroksi-3-fenoksipropil akrilāts
HQ	hidrohinons
IBOA	izobornilakrilāts
Izn.	iznākums
KMR	kodolmagnētiskā rezonanse
MEHQ	4-metoksifenols
NP	nanopapīrs

ppm	miljonās daļas
RO	rapšu eļļa
SEC	izmēru izslēgšanas hromatogrāfija
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
SLA	stereolitogrāfija
T	temperatūra
T_g	stiklošanās temperatūra
t_{gel}	gelpunkts
$Tan\delta$	zudumu faktors
TEA	trietilamīns
TGA	termogravimetriskā analīze
TMPTMA	trimetilolpropāna trimetakrilāts
TPGDA	tripropilēnglikola diakrilāts
TPP	trifenilfosfīns
UES	nepiesātināts esteris
UV-Vis	ultravioletās redzamās gaismas spektroskopija
VOC	gaistošie organiskie savienojumi
ε	deformācija
ε_B	deformācija sagraušanas brīdī
η	viskozitāte
σ	spriegums
σ_B	sagraušanas robežspriegums
τ^*	relaksācijas laiks

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	10
Ievads un literatūras apskats.....	10
Mērķis un uzdevumi.....	20
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes.....	20
Zinātniskā novitāte.....	20
Praktiskā nozīme.....	21
Darba struktūra un apjoms.....	21
Publikācijas un promocijas darba aprobācija.....	23
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	25
Akrilētu augu eļļu sintēze, fotopolimerizācijas kinētika un pielietojuma izpēte UV cietējošiem koksnes pārklājumiem (1. publikācija).....	25
Linsēklu eļļas alkādsveķu sintēze un pielietojuma izpēte UV cietējošiem koksnes pārklājumiem (2. publikācija).....	29
Jauna no atjaunojamiem resursiem iegūta UV cietējoša reaktīvā atšķaidītāja īpašību izpēte šķērssaistītā akrilētas rapšu eļļas polimēra tīklā (3. publikācija).....	35
Akrilētas augu eļļas impregnētu UV cietējošu nanokompozītmateriālu izstrāde un to īpašību izpēte (4. publikācija).....	37
UV cietējošu akrilētas rapšu eļļas vitrimēru pagatavošana termoreaktīvu materiālu pārstrādei un 3D drukas pielietojumam (5. publikācija).....	40
SECINĀJUMI.....	46
ATSAUCES.....	88

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads un literatūras apskats

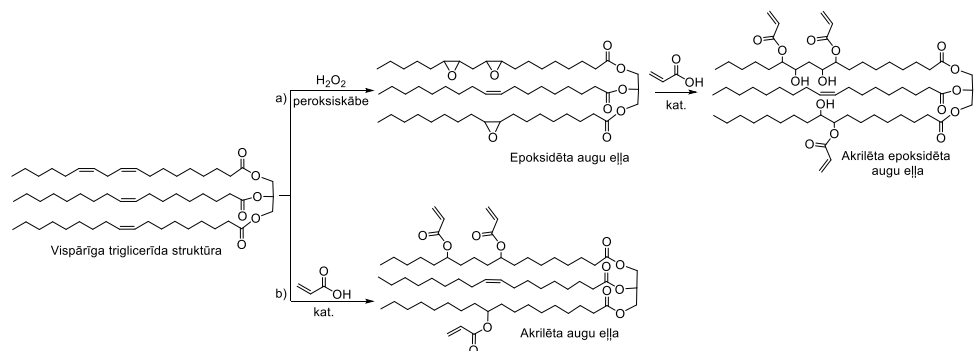
Mūsdienās polimērmateriālu industrija saskaras ar vairākām problēmām, kas galvenokārt saistītas ar pārmērīgu neatjaunojamo resursu izmantošanu un salīdzinoši lēnu inovatīvu tehnoloģisko procesu ieviešanu industrijā. 2019. gadā naftas izcelsmes plastmasas ražošanas apjomi pasaulē sasniedza gandrīz 370 miljonus tonnu, un tikai aptuveni 9 % no tiem tika pārstrādāti, kas liecina par būtiskiem trūkumiem esošajā aprites sistēmā [1]. Ņemot vērā Eiropas Savienības “zaļā kursa” (“*Green Deal*”) mērķi līdz 2050. gadam panākt klimata neitralitāti, pāreja uz atjaunojamām izejvielām kļūst aktuāla, lai mazinātu atkarību no naftas produktiem un nodrošinātu materiālu atgriešanu aprītē. Kā ilgtspējīgs atjaunojamais biopolimēru avots pēdējos gados plaši tiek pētītas augu eļļas. Interese par augu eļļu izmantošanu polimērmateriālu industrijā ir strauji pieaugusi, un kopš 2015. gada publikāciju skaits par to pielietojumu biopolimēru izstrādē ir palielinājies par vairāk nekā 250 %. Piemēram, Latvijas klimata apstākļiem piemērotā rapšu eļļa šajā kontekstā ir nozīmīgs atjaunojamais resurss un pieejama alternatīva izejviela polimērmateriālu izstrādei.

Vēsturiski augu eļļas, piemēram, linsēklu eļļa, plaši izmantotas polimēru industrijā, galvenokārt laku un pārklājumu ražošanā. Pēdējās desmitgadēs interese par augu eļļām ir ievērojami pieaugusi, paplašinoties tehnoloģiskajai attīstībai un biomasas pielietojuma jomām [2], [3]. Augu eļļas galvenokārt sastāv no triglicerīdiem (ap 95 %); mazā daudzumā sastopami monoglicerīdi un diglicerīdi, brīvās taukskābes, fosfolipīdi, tokoferoli, polifenoli un citi savienojumi [4]. Triglicerīdu molekulā esošie reakciju aktīvie centri – dubultsaites, estergrupas, alilgrupas un bisalilgrupas – nodrošina plašas struktūras modifikācijas iespējas. Turklāt augu eļļu viskozitāte (η) padara tās piemērotas UV cietējošiem sveķiem, nodrošinot labu plūstamību.

Lai rapšu un citas augu eļļas efektīvi izmantotu biopolimēru ražošanā, īpaša uzmanība tiek pievērsta to apstrādes tehnoloģijām. Viens no mūsdienīgiem un moderniem risinājumiem polimēru ražošanas procesā ir fotoinducēta jeb ultravioletās (UV) gaismas inducēta cietēšanas tehnoloģija, kas kā alternatīva termiskajai cietēšanai nodrošina ātrāku reakciju, mazāku enerģijas patēriņu un mazākas gaistošo organisko savienojumu (VOC) emisijas. UV cietēšana augu eļļām iespējama pēc to taukskābju atlikumos esošo nepiesātināto dubultsaišu modificēšanas, ieviešot tajās fotoaktīvas akrilgrupas.

Augu eļļu akrilēšanu var panākt, izmantojot vairākus sintēzes ceļus, no kurām visplašāk izmantotā ir tradicionālā divpakāpju epoksidēšanas-akrilēšanas metode. Ir ziņotas arī alternatīvas pieejas, piemēram, tieša dubultsaišu vienpakāpes akrilēšana, taču tā ir mazāk pētīta. Sintēzes metodes izvēle ietver kompromisus starp reakcijas apstākļiem, kontroli un blakusreakciju iespējamību. Divpakāpju metode ir labi atstrādāta un ļauj pakāpeniski kontrolēt funkcionālo grupu veidošanos, lai gan tas prasa precīzu gan epoksidēšanas, gan sekojošās gredzena uzšķelšanas reakciju optimizāciju. Savukārt tieša dubultsaišu akrilēšana ir īsāka un atomu ziņā efektīvāka sintēzes metode, bet parasti pieprasa spēcīgu katalizatoru klātbūtni un var būt jutīgāka pret reakcijas apstākļiem.

Augu eļļu akrilēšana divpakāpju sintēzē sākas ar triglicerīda taukskābju atlikumos esošo dubultsaišu epoksidēšanu, kam seko oksirāna gredzena uzšķelšana ar akrilskābi (AA) (1. a att.). Dubultsaišu epoksidēšana jeb Priļežajeva reakcija caur *in situ* ģenerētu peroksiskābi ir plaši lietota epoksidētas sojas pupiņu eļļas iegūšanai [5]. Nekontrolētos apstākļos viegli iespējamas blakusreakcijas, piemēram, epoksīda gredzena atvēršanās ar skābi vai ūdeni un citas nevēlamas reakcijas (piemēram, H₂O₂ sadalīšanās), kas var notikt gan ūdens fāzē, gan eļļas fāzē, gan uz robežvirsmas [6]. Publikācijās 60 °C temperatūra atzīta par optimālu epoksidēšanas reakcijai [7]. *Kousaalya* un līdzautori novēroja, ka reakcijas temperatūras paaugstināšana no 40 °C līdz 60 °C palielināja epoksidēšanas iznākumu no 58 % līdz 88 %. Savukārt tālākajos eksperimentos, mērot α -glikola vērtības, autori novēroja, ka, turpinot palielināt temperatūru, palielinājās arī nevēlamā epoksīda gredzena atvēršanās reakciju daudzums [8]. *Turco* un līdzautori norādīja, ka linsēklu eļļas epoksidēšana jāveic zemākā temperatūrā, lai izvairītos no epoksīda gredzena atvēršanās. Izmantojot kinētisko modeli, autori aprēķināja, ka lielā linolēnskābes atlikuma daudzuma dēļ triglicerīda struktūrā linsēklu eļļa ir 1,5 reizes reaktīvāka nekā sojas pupiņu eļļa; līdz ar to epoksidēšanas laikā gredzena atvēršanās reaktivitāte bija aptuveni četras reizes augstāka nekā sojas pupiņu eļļai [9]. H₂O₂ pievienošanas ātruma ietekme uz reakcijas iznākumu literatūrā nav plaši pētīta, un galvenokārt H₂O₂ tiek pievienots 30 min līdz 60 min laikā. *Santacesaria* un līdzautori pierādīja, ka H₂O₂ pievienošanas ātruma ietekme dubultsaišu konversijai un iznākumam ir maznozīmīga, salīdzinot ar reakcijā izmantoto H₂O₂ un dubultsaišu molāro attiecību [10]. Kā katalizators visbiežāk tiek izmantota skudrskābe vai etiķskābe. Daži autori kā katalizatoru iesaka pievienot H₂SO₄ vai – lai sasniegtu augstāku augu eļļas epoksidēšanas iznākumu – pievienot šķīdinātāju vai pat papildu brīvās taukskābes [11], [12]. Interesanti, ka atšķirībā no lielākās daļas zinātnisko rakstu, kuros minēts, ka epoksidēšanas procesa ātruma limitējošā reakcija ir peroksiskābes veidošanās, tas pats autors ziņoja, ka pati epoksidēšanas reakcija ir piecas reizes lēnāka nekā peroksiskābes veidošanās [13]. Nepilnīgu reakcijas iznākumu, atstājot neizreagējušas taukskābju atlikumos esošās dubultsaites, var izraisīt stēriski aprūtināta piekļuve reakcijas centriem, nekontrolēti reakcijas apstākļi (temperatūras, laika, reaģentu molārās attiecības) vai pat, kā ziņo *La Scala* un līdzautori, dažādas taukskābju reaģētspējas [14]. Epoksidēšanas iznākums parasti tiek ziņots kā epoksīda skaitlis (EV, mol epoksīda/100 g sveķu) vai epoksīda masas ekvivalents (EEW, g sveķu/mol epoksīda), kas visbiežāk tiek noteikts, titrējot ar *in situ* ģenerētu HBr [15]. Atkarībā no taukskābju atlikuma sadalījuma triglicerīdā parasti EV ir robežās no 0,250 mol epoksīda/100 g sveķu līdz 0,613 mol epoksīda/100 g sveķu. Šo raksturojošo parametru saistība ir šāda: EV = 100/EEW. Epoksidēšanas reakciju salīdzinājums dažādām augu eļļām gan pēc izejvielu molārajām attiecībām, gan reakciju apstākļiem apkopots 1. tabulā.



1. att. Akrilētu augu eļļu sintēze a) divos soļos, caur epoksidēšanu; b) vienā solī ar katalizatoru.

1. tabula
Dažādu augu eļļu epoksidēšanas reakcijas salīdzinājums pēc izejvielu molārajām attiecībām un reakcijas apstākļiem

Izmantotā augu eļļa	Ziņotais joda skaitlis (g I ₂ /100 g produkta)	Aprēķinātais C=C skaits/ taukskābes atlikumā	Molārā attiecība, (mol/mol)		Laiks (h)	T (°C)	EV (mol epoksīda/ 100 g sveķu) ^a	Izn. %	Ats.
			n _{H₂O₂} / n _{C=C}	n _{HCOOH} / n _{C=C}					
Linsēklu eļļa	174	2,01	1,4	0,2	5–9	45–60	0,375–0,531 ^b	55–77	[9]
Jatrofas eļļa	105	1,21	4,1	0,2	5–6	60–65	0,252 ^c	61	[16]
Sojas pupiņu eļļa	–	1,53 ^d	2,0	0,6	1–7	45–55	0,288–0,481 ^e	55–92	[17]
Sojas pupiņu eļļas alkīds	57,63	0,96	3,0	2,9	6	0	0,298 ^f	–	[18]
Sojas pupiņu eļļa	–	–	1,8	0,8	7	50	0,383 ^g	–	[19]
Perilla eļļa	196,9	2,27	10,3	3,4	8	40–60	0,610 ^h	91	[8]

^a Pārskatāmībai un salīdzināšanai reakciju iznākumi tabulā pārrēķināti un norādīti kā EV, kur raksturojošo parametru attiecības ir šādas: EV = 100/EEW un EV = Oksirāna skābekļa saturs/16.

^b Ziņotā vērtība: oksirāna skābekļa saturs = 6–8,5 g O/100 g sveķu.

^c Ziņotā vērtība: EEW = 397 g sveķu/mol epoksīda.

^d Ziņotā vērtība: sākuma dubultsaišu skaits = 4,60.

^e Ziņotā vērtība: 2,4–4,6 epoksīda grupas/molekulā.

^f Ziņotā vērtība: EEW = 335,7 g sveķu/mol epoksīda.

^g Ziņotā vērtība: oksirāna skābekļa saturs = 6,13 %.

^h Ziņotā vērtība: EEW = 164 g sveķu/mol epoksīda.

Savukārt 2011. gadā pirmoreiz tika aprakstīta epoksidētas sojas pupiņu eļļas akrilēšana ar AA trietilamīna (TEA) klātbūtnē UV cietējošu koksnes pārklājumu pielietojuma izpētei [19]. Epoksidētas sojas pupiņu eļļas akrilēšanas reakcija tika veikta 80 °C temperatūrā 15 h. Epoksidētas augu eļļas un AA akrilgrupu molārā attiecība literatūrā tiek ziņota no 1 : 0,165 līdz pat 1 : 10, un tā ir atkarīga no triglicerīda taukskābju atlikuma satura [20]. Liels AA pārākums

palielina reakcijas iespējamību, tomēr pastāv risks tās polimerizācijai par poliakrilskābi. *Maassen* un līdzautori novēroja AA polimerizāciju 95 °C temperatūrā trīs situācijās: 1) izmantojot vairāk nekā divus AA ekvivalentus (attiecībā uz 1 ekvivalentu epoksīda gredzena); 2) veicot reakciju ilgāk par 7 h; 3) mērogojot reakciju uz lielākiem apjomiem [21]. Turklāt AA atlikums pēc sintēzes arī apgrūtina reakcijas neitralizēšanu, un tās atlikums akrilētos augu eļļas sveķos var ietekmēt UV cietējošā gala pārklājuma īpašības. Literatūrā epoksīdētu taukskābju atlikumu akrilēšanas reakcijas temperatūra ir robežās no 60 °C līdz 120 °C. Jāpiezīmē, ka 110 °C tiek uzskatīti par akrilēšanas temperatūras “griestiem”, jo tas var izraisīt AA polimerizāciju [22], kam pretēji *Chu* un līdzautori 120 °C temperatūru ziņoja kā optimālu epoksīdētas sojas pupiņu eļļas akrilēšanai [23]. Turklāt arī akrilēšanas laiks ievērojami atšķiras literatūrā minētajos sintēžu aprakstos un ir minēts robežās no 2,3 h līdz 40 h [20]. Epoksīdētas augu eļļas akrilēšanas kvantitatīvs iznākums pēc sintēzes lielākoties netiek noteikts. Parasti pētnieki vadās pēc EV vērtības samazināšanās vai pēc izlietotā AA daudzuma, nosakot skābes skaitli ar KOH etanola šķīduma titrēšanu [24]. *Saithai* un līdzautori noteica kvantitatīvu akrilētas sojas pupiņu eļļas (AESO) iznākumu pēc ¹H-KMR spektroskopijas, ar iznākumu 1,54–2,76 akrilgrupas uz molekulu atkarībā no sojas pupiņu eļļas epoksīdēšanas iznākuma [17]. Akrilēšanas reakciju salīdzinājums dažādām epoksīdētām augu eļļām gan pēc izejvielu molārajām attiecībām, gan reakciju apstākļiem apkopots 2. tabulā.

2. tabula

Dažādu epoksīdētu augu eļļu akrilēšanas reakcijas salīdzinājums pēc izejvielām un reakcijas apstākļiem

Izmantotā epoksīdētā augu eļļa	Aprēķinātais EV (mol epoksīda/100 g sveķu)	Molārā attiecība $\eta_{AA}/\eta_{epoksīds}$, (mol/mol)	Katalizators	Inhibitors	Laiks (h)	T (°C)	Ziņotās reakcijas beigas/iznākums	Ats.
Epoksīdēta sojas pupiņu eļļa	0,250	1,41	TPP, 1 masas %	BHT, 0,03 masas %	6	90–95	AV = 1,15 mg KOH/g sveķu, Oksirāna skābekļa saturs = 0,012 g O/100 g sveķu	[24]
Epoksīdēta sojas pupiņu eļļa	0,425	1,25	Trifenilfosfīna oksīds, 1,5 masas %	4-terc-butilkatehols, 0,15 masas %	6	120	AV = 5 mg KOH/g sveķu, 95 %	[23]
Epoksīdēta sojas pupiņu eļļa	0,288	10	–	HQ	7	110	1,54–2,76 akrilgrupas/molekulā	[17]
Epoksīdēta linsēklu eļļa	0,563	0,89	TPP, 0,059 masas %	HQ, 0,5 masas %	2,3	60–75	–	[25]
Epoksīdēta sojas pupiņu eļļa	0,375	4	TEA, 1 masas %	MEHQ, 0,5 masas %	40	80–110	AV = 10 mg KOH/g sveķu, EV = 0,15 g O ₂ /100 g sveķu	[22]
Epoksīdēta sojas pupiņu eļļa	0,383	0,6	TEA	HQ	15	80	AV = 6,2 mg KOH/g sveķu	[19]

2013. gadā Zhang un līdzautori nāca klajā ar tiešu AA pievienošanas triglicerīda skābju atlikumos esošajām dubultsaitēm $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatora klātbūtnē (1. b att.) [26]. Šīs sintēzes priekšrocības ir laika un atomu ekonomija, salīdzinot ar divpakāpju sintēzi izmantojot epoksidēšanu. Turklāt pēc sintēzes bija iespējams atgūt līdz pat 86 % sākotnējo izejvielu (nereagējušo akrilskābi un katalizatoru). Autori ar ^1H -KMR analīzi pierādīja 3,09 akrilgrupas uz vienu triglicerīda molekulu, kas ir 76 % augsts iznākums, pieņemot 4,08 kā vidējo taukskābju atlikuma dubultsaišu skaitu sojas pupiņu eļļā. Vēlāk, veicot literatūras analīzi par dažādiem karbonilgrupas un alkēnu dubultsaišu reakciju katalizatoriem, šie paši autori sojas pupiņu eļļas tiešai akrilēšanai izmēģināja arī citus katalizatorus [27]. Autori novēroja, ka gan Brensteda, gan Luisa skābēm sojas pupiņu eļļas akrilēšanā bija no skābuma atkarīga katalītiskā aktivitāte šādā secībā: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ un $p\text{TsoH} > \text{MsOH} > \text{Amberlyst 15}$. Augsta katalizatora koncentrācija ne tikai paātrināja reakciju, bet arī nodrošināja augstāku reakcijas iznākumu – līdz pat 3,26 akrilgrupām molekulā. Autori papildus izpētīja reakcijas apstākļus, secinot, ka, temperatūrai palielinoties virs 80 °C, notiek blakusreakcijas, tostarp AA polimerizācija. Vēlāk cita zinātnieku grupa šo sintēzes metodi izmantoja, lai sintezētu dažādus augu eļļu akrilātus, tajā skaitā palmu, olīvu, zemesriekstu, rapšu, kukurūzas un vīnogu kauliņu eļļas akrilātus [28]. Autori novēroja, ka pēc reakcijas akrilgrupu skaits molekulā palielinājās, palielinoties augu eļļu nepiesātinājuma pakāpei, savukārt reakcijas ātrums samazinājās stērisko traucējumu dēļ, kas kavēja tālāku akrilgrupu pievienošanu. Pēc UV cietēšanas eļļas ar augstāku akrilgrupu daudzumu uzrādīja augstāku šķērssaišu blīvumu, kas ir kvantitatīvs lielums un raksturo šķērssasistīto mezglu skaitu polimēra tilpuma vienībā (mol/m^3).

Augstāks šķērssaišu blīvums ietekmēja materiālu termomehāniskās un mehāniskās īpašības, un tā rezultātā palielinājās stiklošanās temperatūra (T_g), sagraušanas robežspriegums (σ_B) un elastības modulis (E). Augstāko T_g (50 °C), stiepes moduli (8,94 MPa) un iznākumu ar 2,17 akrilgrupām uz molekulu pēc ^1H -KMR spektroskopijas uzrādīja akrilēta vīnogu kauliņu eļļa.

Apkopojot, divpakāpju epoksidēšanas-akrilēšanas sintēzes metode laika gaitā ir pilnveidota un plašāk izmantota dažādu augu eļļu modificēšanai. Tomēr tā ietver divus reakcijas soļus. Vienpakāpes augu eļļu akrilēšana nodrošina īsāku sintēzes laiku, taču tās efektivitāte un selektivitāte lielā mērā ir atkarīga no katalizatora izvēles un reakcijas apstākļiem. Līdz ar to izvēle starp šīm pieejām ir atkarīga no vēlamā kompromisa starp procesa vienkāršību un funkcionālo grupu kontroli, jo šie faktori ietekmē iegūto materiālu struktūru, reaģētspēju un piemērotību pielietojumiem.

Līdz ar ilgtspējības koncepta paplašināšanos sveķu formulāciju izstrāde kļūst arvien būtiskāka, jo mūsdienu materiāliem jāatbilst ne tikai ekoloģiskajiem kritērijiem, bet arī progresīvu ražošanas tehnoloģiju prasībām. Strauji attīstoties industriālajiem procesiem, ir nostiprinājusies ceturrtā industriālā revolūcija jeb “Industrija 4.0”, kuras pamatā ir digitālo un automatizācijas tehnoloģiju integrācija ražošanā [29]. Viens no nozīmīgākajiem virzieniem šajā kontekstā ir aditīvā ražošana, kas raksturojama kā trīsdimensionālu (3D) objektu veidošana no digitāla modeļa, pakāpeniski uzklājot materiālu slāņos, izmantojot digitāli vadāmu aprīkojumu. Aditīvās ražošanas tehnoloģijas ietver materiāla ekstrūziju, saistvielas strūklas uzklāšanu, pulveru slāņa sakausēšanu, loksņu laminēšanu, vannas tipa fotopolimerizāciju u. c. [30]. Starp vannas tipa polimerizācijas metodēm plaši lietota ir digitālās gaismas apstrādes (DLP) un stereolitogrāfijas (SLA) 3D druka, kurā UV starojuma inducēta polimerizācija norit slāni pa

slānim, vienlaikus vai punktveidā ar lāzerstaru izgaismojot šķidro sveķu slāni [31]. UV cietējošo sveķu 3D drukas tehnoloģija nodrošina augstu izšķirtspēju, izcilu virsmas kvalitāti, kā arī izejvielu efektīvu izmantošanu, kas padara to piemērotu sarežģītu detaļu ražošanai [32]. Lielākā daļa UV aktīvo sveķu ir akrilātu atvasinājumi, un tie veido aptuveni pusi no 3D drukāšanas polimērmateriālu tirgus [33]. Literatūrā jau publicēti daži raksti, kuros minēts, ka akrilētu augu eļļu saturoši 3D drukāti materiāli mehānisko īpašību ziņā spēj sacensties ar komerciāli pieejamajiem naftas monomeru saturošiem 3D drukātiem materiāliem. Piemēram, 3D drukātam sojas pupiņu eļļas metakrilātam ar 78 % dabas izcelsmes saturu ziņots $\sigma_B = 43,7$ MPa [34]. Savukārt 3D drukāti AESO oligomēri, kas sintezēti vienā solī, uzrādījuši lieliskas termomehāniskās īpašības ar T_g 128–130 °C. Turklāt UV gaismas iespiešanās dziļums bija 0,277 mm, kas ir lielāks nekā plaši izmantotajos komerciālajos sveķos [35]. Šie ir lieliski un reprezentatīvi piemēri augu eļļu pielietošanas potenciālam 3D drukā. Šādas ražošanas tehnoloģijas attīstība būtiski paaugstina prasības pret fotoaktīvo sveķu formulāciju izstrādi un to parametru optimizāciju konkrētiem pielietojumiem, piemēram, viskozitātes, reaģētspējas un galamateriāla mehānisko īpašību pielāgošanu.

Akrilētām augu eļļām raksturīga augsta viskozitāte, kas var pārsniegt pat 17000 mPa·s [36]. Augstā viskozitāte rodas molekulu garo alkilķēžu dēļ, jo iespējama to sapīšanās, kas palielina plūsmas pretestību, kā arī starpmolekulāro mijiedarbības spēku rezultātā, tostarp ūdeņraža saišu veidošanās starp hidroksil-, akrilāta un estera grupām. Augsta viskozitāte ierobežo sveķu apstrādes iespējas gan 3D drukas procesos, gan virsmas pārklājumu izstrādē, jo tajos nepieciešama vienmērīga materiāla plūsma. Šīs problēmas risināšanai UV cietējošajās formulācijās parasti tiek izmantoti reaktīvie atšķaidītāji – zemas viskozitātes monomēri un oligomēri, kas ne tikai samazina sistēmas viskozitāti, bet arī piedalās fotoiniciētā šķērssaistīšanās reakcijā [19]. To lietošana ļauj izvairīties no šķīdinātāju izmantošanas un nodrošina visu komponentu integrāciju polimēru tīklā. Parasti tiek izvēlēti mono-, di- vai daudzfunkcionāli (met)akrilāti, piemēram, izobornilakrilāts (IBOA), tripropilēnglikola diakrilāts (TPGDA), trimetilolpropāna tri(met)akrilāts (TMPT(M)A), 1,6-heksāndiols diakrilāts (HDDA) u. c. [37]. Reaktīvo atšķaidītāju izvēle balstās optimālā līdzsvarā starp viskozitāti, reaģētspēju un UV cietinātā materiāla termomehāniskajām īpašībām, pielāgojot sveķu formulāciju konkrētam pielietojumam. Diemžēl lielākā daļa komerciāli pieejamo reaktīvo atšķaidītāju ir iegūti no naftas, radot bažas par ilgtspējību un toksicitāti. Tāpēc jaunākie pētījumi arvien vairāk koncentrējas uz alternatīvu dabas izcelsmes reaktīvo atšķaidītāju izstrādi. Literatūrā aprakstīta reaktīvo atšķaidītāju sintēze un pielietojums UV cietējošās sistēmās no tādām dabas izcelsmes izejvielām kā ricinolskābe [38], kardanols [39], furāns [40], rīcineļļa [41], eugenols [42] u. c. Literatūrā nereti ziņots arī par iekšējo dubultsaišu saturošu esteru kā reaktīvo atšķaidītāju izmantošanu UV cietējošos sveķos, visbiežāk maleīnskābes un fumarīnskābes atvasinājumu formā [43], [44]. Lai gan iekšējo dubultsaišu reaģētspēja UV cietēšanā ir zemāka par terminālo dubultsaišu reaģētspēju (galvenokārt sterisko, π -elektronu delokalizācijas un blakusesošo elektronakceptoru grupu dēļ), tās tiek plaši lietotas, jo spēj nodrošināt nepieciešamo estera ķēžu integrāciju polimēra tīklā un ietekmēt galaprodukta īpašības. Interesantu pētījumu veica *Northrop* un līdzautori, salīdzinot četrus savienojumus ar iekšējām dubultsaitēm brīvo radikāļu tiol-ēna “klik” reakcijā. Autori novēroja šādu reaģētspēju: norbornēns > fumarāts > maleimīds > krotonāts [45]. Iekšējo dubultsaišu klātbūtne makromolekulā var piešķirt zināmu elastīgumu vai mīkstināšu efektu, tāpēc šādus esterus bieži

kombinē ar citiem akrilātiem, lai paaugstinātu kopējo fotopolimerizācijas ātrumu un polimēra šķērssienu blīvumu [46]. Turklāt, izmantojot dabas izcelsmes esterus, ir iespējams samazināt no naftas iegūto akrilātu īpatsvaru formulācijās. Šī pieeja, kā arī ietekme uz fotopolimerizācijas procesu un šķērssienu materiāla īpašībām tika detalizēti analizēta darba trešajā daļā.

Akrilāti tiek plaši izmantoti arī kā galvenā komponente virsmas aizsargpārklājumos, iegūstot izturīgu un estētisku polimērmateriāla slāni. Turklāt to funkcionalitāte ļauj regulēt pārklājumu īpašības, piemēram, adhēziju, cietību un elastību. Pārklājumu nozarē īpaši turpina pieaugt pieprasījums pēc produktiem ar zemāku VOC, tostarp šķīdinātāju, saturu, jo to izraisītās emisijas ir otrajā vietā aiz automobiļu emisijām kā galvenais gaisa piesārņojuma avots [47]. UV cietējošie pārklājumi parasti tiek formulēti bez šķīdinātājiem, nodrošinot ātru cietēšanu istabas temperatūrā (22 °C), kas ļauj palielināt ražošanas ātrumu, turklāt ietaupot arī vietu ražošanas telpā. Lai gan UV cietējošo pārklājumu tirgus straujākā izaugsme novērojama Āzijā, arī Eiropā un Ziemeļamerikā tā prognozētā izaugsme ir aptuveni 9 % gadā, kas ir ievērojami augstāka nekā tradicionālo pārklājumu industrijas vidējais pieauguma temps [48]. Pielāgojoties arvien pieaugošajām vides normām, biomasas, t. sk. augu eļļu, iekļaušana UV cietējošās pārklājumu formulācijās kļūst arvien populārāka tēma gan zinātnē, gan industrijas sektorā [49]. Literatūrā jau ziņots par augu eļļu atvasinājumu perspektīvu kā UV cietējošu pārklājumu avotu, t. sk. ziņots par rīcineļļas [50], tungas [51], jatrofas un palmu eļļu atvasinājumiem [52]. Tie tiek izmantoti koksnes, metāla, plastmasas un papīra virsmu aizsardzībai no korozijas, ķīmisko vielu un atmosfēras iedarbības [53]. Izmantojot augu eļļas UV cietējošos pārklājumos, iespējams iegūt plašu mehānisko īpašību spektru, ieskaitot augstu cietību, adhēziju, elastību un citus fizikālos parametrus. Šādi pārklājumi pētīti tādiem specifiskiem mērķiem kā antimikrobiāli [54], liesmu slāpējoši [55], augstas veiktspējas [56] un nanokompozītu pārklājumi [57].

UV cietējošo materiālu potenciāls tiek izvērtēts arī strukturālu materiālu sistēmās. Polimēra matricas un stiegrojuma kompozītmateriāli ir būtiska materiālzinātnes joma, nodrošinot īpašību kombinācijas, kas nav sasniedzamas ar katru komponenti atsevišķi. Lai gan visbiežāk lietotie kompozītmateriāli ir ar augstu mehānisko veiktspēju, to ražošana balstās naftas izcelsmes polimēru matricās (epoksīdi, poliestera sveķi) un stikla vai oglekļa šķiedru stiegrojumā, kuru iegūšana ir energoietilpīga [58]. Šādu kompozītmateriālu izmantošana ilgtermiņā ir pretēja aprites ekonomikas principiem. Alternatīvu kompozītmateriālu izstrāde, kas balstās atjaunojamās izejvielās, pēdējā desmitgadē ir kļuvusi par nozīmīgu materiālzinātnes virzienu. Kaņepju šķiedras ir daudzsoļošanas dabiskās šķiedras sintētisko šķiedru aizvietošanā. Tās ir mehāniski izturīgas, ar lielu celulozes saturu, un to iegūšanai nepieciešams ievērojami mazāk enerģijas nekā stikla vai oglekļa šķiedrām – literatūrā ziņots, ka enerģijas ietaupījums var sasniegt līdz pat 80 % [59]. Jāņem vērā tas, ka dabisko šķiedru trūkums, salīdzinot ar sintētiskajām, ir to neviendabība – šķiedru īpašības ievērojami atšķiras atkarībā no audzēšanas apstākļiem, klimata un apstrādes. Šo trūkumu iespējams mazināt, pagatavojot homogēnākas šķiedru struktūras, piemēram, papīru. Nanopapīrs (NP), kas iegūts, fibrillējot celulozes nanoizmēra šķiedras, nodrošina vienmērīgu šķiedru sadalījumu un augstu virsmas laukumu. Šāda struktūra ir labi piemērota matricu impregnācijai, piemēram, ar dabas izcelsmes sveķiem, jo kapilārie efekti un porainība spēj nodrošināt efektīvu sveķu iekļūšanu šķiedru tīklā [60]. NP sagatavošana ir ekonomiski īpaši izdevīga dažādu atkritumproduktu gadījumā, kas satur

dabiskās šķiedras, jo tos iespējams viegli apstrādāt (malt, liet, presēt), izmantojot pārbaudītas un vienkāršas metodes [61]. Kompozītu izstrāde, izmantojot UV cietējošu augu eļļu impregnēšanas pieeju, aplūkota darba ceturtajā daļā.

Neraugoties uz progresu dabas izcelsmes sveķu izstrādē un pielietojumos, būtisks izaicinājums joprojām ir to otrreizējā pārstrāde. Tradicionālie UV cietējošie termoreaktīvie materiāli pēc fotopolimerizācijas veido neatgriezenisku 3D makromolekulāru šķērssaistītu tīklu, kas būtiski ierobežo to plūstamību un pārstrādes potenciālu [62]. Pēdējos gados arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta dinamiski kovalento saišu ieviešanai termoreaktīvajos polimēros, lai izstrādātu otrreizēji pārstrādājamus materiālus [63]. Šādas struktūras, kas pazīstamas kā vitrimēri, apvieno termoreaktīvo polimēru mehānisko un termisko izturību ar termoplastu pārstrādājamību. Vitrimēros dinamiski kovalentās saites paaugstinātā temperatūrā piedalās apmaiņas reakcijās, ļaujot materiālam veikt topoloģiskās pārkārtošanās. Transesterifikācija izceļas kā viena no visplašāk pētītajām apmaiņas reakcijām, pateicoties vieglai esteru un hidroksilgrupu iekļaušanai termoreaktīvajās sistēmās [64], [65]. Visbiežāk ziņots par termiskās cietēšanas procesā izstrādātiem vitrimēriem, kas ir gan energoietilpīgs, gan laikietilpīgs process, un tā cietēšana var aizņemt pat 12 h [66]. Zems enerģijas patēriņš un īsāks apstrādes laiks, kas raksturīgs UV cietēšanas procesam, padara to par efektīvu un ilgtspējīgu metodi vitrimēru izstrādē [67]. Turklāt UV cietējoši vitrimēri ir īpaši perspektīvi modernām ražošanas tehnoloģijām, piemēram, 3D drukai, apvienojot iespēju veidot sarežģītas ģeometrijas un nodrošinot materiālu atkārtotu izmantošanu pēc nolietojuma [68]. Šī pieeja ir īpaši perspektīva dabas izcelsmes polimērmateriālu izstrādē, jo tā nodrošina iespēju apvienot ilgtspējīgas izejvielas ar otrreizēju materiālu pārstrādi.

Veiktais pētījums ir vērsts uz iepriekšminēto problēmu risināšanu, sintezējot un formulējot no atjaunojamām izejvielām iegūtus UV cietējošus sveķus ar mērķtieci pieļāgotu molekulāro struktūru, kas ļauj kontrolēt cietēšanas kinētiku, iegūt materiālus ar pielāgojamām (termo)mehāniskajām īpašībām un nodrošināt materiālu pārstrādes potenciālu. Lai to paveiktu, tika izvirzīti konkrēti soļi UV cietējošo sveķu izstrādes procesā.

Pirmkārt, svarīgākie faktori UV cietējošo sveķu izstrādē ir piemērota izejmateriālu izvēle un to ķīmiskā funkcionalitāte. Šīs īpašības nosaka sveķu reaģētspēju UV cietēšanas procesā un galamateriāla īpašības. Kā atjaunojamās izejvielas tika izvēlētas dažādas augu eļļas – rapšu, linsēku un vīnogu kauliņu eļļa, pamatojoties uz to pieejamību, ķīmisko struktūru un potenciālu pielietojumam ilgtspējīgos UV cietējošos materiālos. Rapšu un linsēklu eļļas ir viegli pieejamas un piemērotas kultivēšanai Latvijas klimata apstākļiem. Savukārt vīnogu kauliņu eļļa, lai gan mazāk pieejama, tika izvēlēta, pateicoties tās augstajam dubultsaišu skaitam molekulā. Šāda izejmateriālu izvēle ļauj novērtēt, kā dubultsaišu daudzums ietekmē akrilēšanas sintēzi un tālāko reaģētspēju UV cietēšanas laikā. Pretstatā zinātniskajā literatūrā plaši pētītajai un jau komercializētajai AESO rapšu eļļas akrilēšana un tās izmantošana UV cietējošos materiālos līdz šim ir minēta tikai dažos pētījumos. Tādējādi šis darbs sniedz jaunu ieguldījumu vietējās augu eļļas pielietojuma izpētē.

Otrkārt, fotoaktīvo grupu ieviešana augu eļļu struktūrā un UV cietēšanas koncepts tika pārņemts uz jau industriāli attīstītu nozari – alkīdiem. Alkīdi tradicionāli tiek izmantoti pārklājumu materiālos to labās adhēzijas un elastības dēļ, tomēr to cietēšana parasti balstās metālu katalizētā oksidatīvā žūšanā, kas ir laikietilpīgs un energoietilpīgs process. Šajā solī alkīdu struktūra tika modificēta, ieviešot noteiktu daudzumu akrilgrupu un nodrošinot

kontrolējamu UV cietēšanas procesu. Šāda pieeja ļauj apvienot alkīdu raksturīgās ekspluatācijas īpašības ar UV cietēšanas tehnoloģijas priekšrocībām.

Treškārt, tika izstrādātas un optimizētas UV cietējošās sveķu formulācijas, izvēloties un kombinējot reaktīvos atšķaidītājus dažādās masas % attiecībās, lai nodrošinātu noteiktas reoloģiskās un mehāniskās īpašības, t. sk. atbilstošu viskozitāti, cietēšanas ātrumu un mehānisko izturību. Monofunkcionāli reaktīvie atšķaidītāji parasti samazina E un uzlabo šķērssaistītā materiāla plastiskumu, veidojot elastīgus materiālus. Savukārt di- un polifunkcionālie reaktīvie atšķaidītāji palielina E un samazina plastiskumu, veidojot trauslus, bet stingrus materiālus. Augstāka reaktīvā atšķaidītāja funkcionalitāte paātrina cietēšanu un nodrošina augstāku šķērssaistītu blīvumu [69]. Piemēram, HDDA un TPGDA ievērojami samazina UV cietējošo formulāciju viskozitāti. TMPTA un TMPTMA, būdami trifunkcionāli monomēri, ievērojami palielina polimēra šķērssaistītu blīvumu un līdz ar to T_g . Tāpat T_g palielina reaktīvie atšķaidītāji ar struktūrā esošu apjomīgu grupu, piemēram, IBOA. Turpretī TPGDA un HDDA, būdami lineāras struktūras monomēri, uzlabo materiālu elastību [70], [71]. Reaktīvo atšķaidītāju izvēle un formulāciju optimizācija nodrošina sveķu piemērotību 3D drukas tehnoloģijai un virsmas pārklājumu izstrādei. Lielākā daļa reaktīvo atšķaidītāju tiek iegūti no naftas produktiem, bet arvien lielāka interese parādās par dažādiem reaktīvajiem atšķaidītājiem, kas iegūti no atjaunojamiem resursiem. Piemēram, fotoaktīvi furāna atvasinājumi, salīdzinot ar naftas atvasināto HDDA, uzrādījuši augstāku cietību E un T_g UV cietējošos pārklājumos [40]. Darba trešajā daļā tika analizēts jauns furāna atvasinājums kā dabas izcelsmes reaktīvais atšķaidītājs.

Ceturtkārt, tika novērtēts sintezēto fotoaktīvo augu eļļu atvasinājumu pielietojums trīs virzienos: (1) koksnes virsmas aizsargpārklājumu izstrādē; (2) nanokompozītu izstrādē, izmantojot akrilētas augu eļļas kā saistvielu; (3) DLP-tipa 3D drukā. Tika analizēts sveķu un iegūto produktu cietēšanas ātrums, adhēzija, cietība, termiskās un (termo)mehāniskās īpašības, kā arī novērtēta materiālu piemērotība katrā pielietojumā.

Piektkārt, formulācijās tika kontrolēts dinamiski kovalento saišu saturs, lai izstrādātu vitrimēru materiālus, kas balstās termiski aktivētā transesterifikācijas reakcijā. Šāda pieeja ļauj materiāliem saglabāt mehānisko un termisko stabilitāti, vienlaikus nodrošinot to pārstrādājamību un struktūras atgūšanu pēc bojājuma, pateicoties kovalento saišu apmaiņas reakcijām paaugstinātā temperatūrā. Apmaiņas reakcijām nepieciešamo funkcionālo grupu ieviešana augu eļļu struktūrā ir pirmais solis ceļā uz UV cietējošu vitrimēru iegūšanu. Līdz ar to izmantotā akrilētā epoksidētā rapšu eļļa (AERO) tika sintezēta izmantojot epoksīda gredzena atvēršanās reakciju, nodrošinot papildu -OH grupas struktūrā, kas veicina vitrimēra pārstrādājamību. Iegūtās vitrimēru sveķu formulācijas tika izmantotas 3D drukas tehnoloģijā, demonstrējot materiāla pielietojumu aditīvajā ražošanā. Tika analizēti būtiski produkta izstrādes parametri, t. sk. katalizatora ietekme un materiālu sprieguma relaksācija, kas ir nozīmīgi galaprodukta veiktspējas un pārstrādes nodrošināšanai. Vitrimēru izstrāde, izmantojot AERO, ļauj novērtēt materiālu otreizējās pārstrādes potenciālu, kas ir būtisks aspekts videi draudzīgu polimērmateriālu izstrādē.

Sintezētajiem un formulētajiem sveķiem un šķērssaistītajiem materiāliem noteiktas plaša spektra īpašības, veicot šādas analīzes un testus: Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektroskopija (FTIR); kodolmagnētiskā rezonanse (KMR); izmēru izslēgšanas

hromatogrāfija (SEC); reoloģija, fotoreoloģija, fotodiferenciāli skenējošā kalorimetrija (foto DSC); skenējošā elektronu mikroskopija (SEM); dinamiski mehāniskā analīze (DMA); mehāniskās izturības tests stiepē; adhēzijas tests; mikrociētības tests; slīdes berzes tests; svārsta cietības tests; iespaiduma dziļuma tests; ultravioletās redzamās gaismas spektroskopija (UV-Vis); termogravimetriskā analīze (TGA); biodegradācija; blīvuma noteikšana; dielektriskā spektroskopija (DS); kontaktleņķa noteikšana; TGA-FTIR kombinētā analīze; optiskā mikroskopija. Ar metožu detalizētiem aprakstiem iespējams iepazīties katras publikācijas metožu sadaļā.

Promocijas darba izstrādē apvienota augu eļļu kā atjaunojamo resursu izmantošana, mūsdienīga un energoefektīva UV cietēšanas tehnoloģija un materiālu struktūras funkcionalitāte, tādējādi radot inovatīvus, videi draudzīgus un otrreizēji pārstrādājamus materiālus. Šāda pieeja ne tikai samazinātu atkarību no neatjaunojamajiem resursiem, bet arī veicinātu aprites ekonomikas principu ieviešanu materiālzinātnē.

Mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt no augu eļļu atvasinājumiem iegūtus polimēru sveķus ar kontrolējamu molekulāro struktūru pielietojumam UV cietējošos termoreaktīvajos materiālos ar pielāgojamām ekspluatācijas un pārstrādes īpašībām.

Promocijas darbam definēti vairāki uzdevumi.

1. Sintezēt akrilēt rapšu, linsēklu un vīnogu kauliņu eļļu atvasinājumus, izmantojot vienpakāpes vai divpakāpes sintēzes metodes, un optimizēt sintēzes reakcijas parametrus atbilstoši ķīmiskās reakcijas mehānismam.
2. Izstrādāt UV cietējošās sveķu formulācijas ar mērķtiecīgi pielāgotu molekulāro struktūru, izmantojot sintezētos augu eļļu akrilātu atvasinājumus, reaktīvos atšķaidītājus un fotoiniciatorus.
3. Izpētīt UV cietēšanas kinētikas un šķērssaistītā polimēra režģa struktūras ietekmi uz termoreaktīvo polimērmateriālu fizikāli mehāniskajām īpašībām, un izpētīt to pielietojumu koksnes pārklājumu izstrādē un 3D drukā.
4. Kontrolēt dinamiski kovalento saišu saturu šķērssaistītā polimēra režģī, izvērtēt iegūtā vitrimēra atkārtotas pārstrādes un struktūras atjaunošanas potenciālu, izpētīt šādu materiālu pielietojumu 3D drukas tehnoloģijai.

Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

1. Mērķtiecīgi pielāgojot sintēzes metodes, reakcijas parametrus un formulāciju sastāvu, iespējams kontrolēt akrilētu augu eļļu atvasinājumu makromolekulāro struktūru, UV cietēšanas kinētiku un šķērssaistītā polimēra režģa blīvumu, tādējādi iegūstot UV cietējošus sveķus ar pielāgojamām galamateriālu īpašībām.
2. UV cietējošās sveķu formulācijas izstrādātas ar pielietojumam atbilstošu viskozitāti un fizikāli mehāniskajām īpašībām, padarot tās piemērotas augsti šķērssaistītu polimēru pārklājumu izveidei.
3. UV cietējošus akrilētas augu eļļas polimērmateriālus var izmantot kā matricas saistvielu dabisko šķiedru kompozītiem, kur iestrādātais celulozes stiegrojums nodrošina uzlabotas fizikāli mehāniskās īpašības.
4. Kontrolējot dinamiski kovalento saišu saturu šķērssaistītā polimēra režģī, iespējams iegūt 3D drukājamus vitrimeru materiālus, kas, balstoties termiski aktivētā transesterifikācijas reakcijas mehānismā, nodrošina atkārtotu pārstrādi un struktūras atjaunošanu.

Zinātniskā novitāte

1. Optimizētas vienpakāpes un divpakāpes rapšu, linsēklu un vīnogu kauliņu eļļas akrilēšanas sintēzes metodes, kas ļauj mērķtiecīgi pielāgot molekulāro struktūru, iegūstot materiālus ar kontrolējamu fotoaktīvo grupu saturu un UV cietēšanas kinētiku.

2. Pierādīts, ka fotoaktīvo grupu ieviešana alkīdu struktūrā bez halogēnu produktu lietošanas apvieno alkīdiem raksturīgās ekspluatācijas īpašības ar UV cietēšanas tehnoloģijas priekšrocībām, nodrošinot ātru un kontrolējamu cietēšanas procesu.
3. Noteiktas sakarības starp molekulāro struktūru, reaktīvo atšķaidītāju daudzumu, cietēšanas kinētiku un fizikāli mehāniskajām īpašībām, ļaujot mērķtiecīgi regulēt UV cietējošo sveķu šķērssaistīšanās blīvumu un pielāgot materiālus konkrētiem pielietojumiem (koksnes pārklājumiem, 3D drukāšanai).
4. Demonstrēta UV cietējošu augu eļļu izmantošana kā matricas saistviela dabisko šķiedru kompozītiem, uzrādot efektīvu matricas-šķiedru mijiedarbību un būtisku (termo)mehānisko īpašību uzlabošanu.
5. Izstrādāti akrilētas augu eļļas vitrimēru materiāli ar kontrolētu dinamiski kovalento saišu saturu, kur vitrimēra sprieguma relaksācijas īpašības balstās termiski aktivētā transesterifikācijas reakcijā, nodrošinot atkārtotu pārstrādi un struktūras atjaunošanu.
6. Kopumā darbs sniedz jaunu zinātnisko ieguldījumu dabas izcelsmes, UV cietējošu un pārstrādājamu polimēru formulāciju izstrādē, apvienojot sintēzes, molekulārā dizaina un cietēšanas kinētikas aspektus un demonstrējot to pielietojumu pārklājumus, 3D drukā un dabisko šķiedru kompozītmateriālos.

Praktiskā nozīme

1. Sintezētos fotoaktīvos rapšu, linsēklu un vīnogu kauliņu eļļas akrilātus var izmantot augsti šķērssaistītu polimēru pārklājumu izveidē, nodrošinot materiālu ātru cietēšanu, pielāgojamu fizikāli mehānisko īpašību profilu un demonstrējot Latvijā iegūstamu augu eļļu potenciālu aizstāt naftas izcelsmes izejvielas.
2. Darba rezultāti demonstrē halogēnu produktu nesaturošu sintēzes ceļu UV cietējošiem linsēklu eļļas izcelsmes alkīdsveķiem, kas palielina materiālu ilgtspēju, samazina vides piesārņojumu un atbilst mūsdienu ilgtspējīgas ražošanas prasībām.
3. UV cietējošie augu eļļu polimērmateriāli kā matricas saistviela dabisko šķiedru kompozītiem uzrāda pielietojumu materiāliem ar uzlabotām (termo)mehāniskajām īpašībām, kas piemēroti kompozītmateriālu tehnoloģijām.
4. Akrilētas augu eļļas vitrimēru materiāli ar kontrolētu dinamiski kovalento saišu saturu sniedz iespēju izveidot pārstrādājamus, atkārtoti lietojamus un struktūru atjaunojošus termoreaktīvos polimērus, kas piemēroti 3D drukas tehnoloģijai.

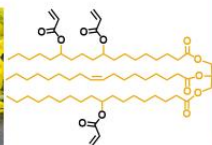
Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs izstrādāts kā zinātnisko publikāciju kopa, kas velīts dabas izcelsmes UV cietējošu sveķu sintēzei, raksturošanai, koksnes pārklājumu, kompozītmateriālu un 3D drukas pielietojuma izpētei, kā arī pārstrādes potenciāla novērtēšanai. Darbs ietver piecas oriģinālās zinātniskās publikācijas, kas publicētas recenzētos zinātniskos (*SCI*) žurnālos. Darba vispārīgā struktūra redzama 2. attēlā.

Sintēze

#1. publikācija

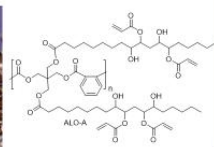
Dabas izcelsmes fotoaktīvu savienojumu sintēze



Formulācija

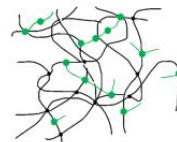
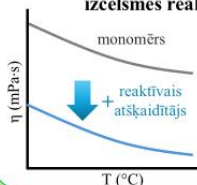
#2. publikācija

UV cietējošu alkādsveķu formulācija



#3. publikācija

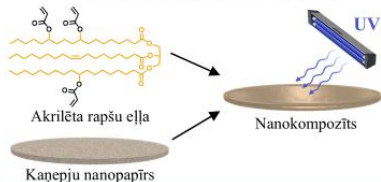
UV cietējošu sveķu formulācijas ar dabas izcelsmes reaktīvo atšķaidītāju



Lietojums bioproduktos un otrreizējā pārstrāde

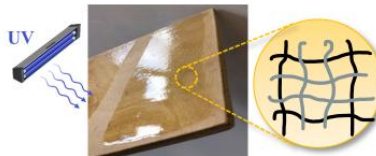
#4. publikācija

UV cietējoši sveķi biokompozītiem



#1. un #2. publikācija

UV cietējoši sveķi pārklājumiem



#5. publikācija

UV cietējoši sveķi 3D drukai un šķērssaistītu polimēru otrreizējā pārstrāde



2. att. Darba vispārīga struktūra.

Publikācijas un promocijas darba aprobācija

Promocijas darbā iegūtie rezultāti un sasniegumi publicēti piecās oriģinālās zinātniskās publikācijās. Promocijas darba izstrādes laikā galvenie rezultāti tika prezentēti piecās zinātniskās konferencēs.

SCI publikācijas

1. Briede, S., Platnieks, O., Barkane, A., Sivacovs, I., Leitans, A., Lungevics, J., & Gaidukovs, S. (2023). Tailored Biobased Resins from Acrylated Vegetable Oils for Application in Wood Coatings. *Coatings*, 13 (3), 657. IF=2.8, Q2.
2. Briede, S., Biemans, T., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2025). Tailored UV-curable acrylated linseed oil-based alkyds: Optimizing crosslinking and coating performance through functionalization and reactive diluent design. *Polymer*, 323, 128227. IF=4.5, Q1.
3. Briede, S., Platnieks, O., Darzina, M., Jirgensons, A., & Gaidukovs, S. (2023). Effect of novel furan-based ester reactive diluent on structure and properties of UV-crosslinked acrylated rapeseed oil. *Journal of Polymer Science*, 61(24), 3318–3328. IF=3.6, Q1.
4. Platnieks, O., Briede, S., Grase, L., Thakur, V., J., & Gaidukovs, S. (2023). Fully Bio-Based Thermoset Composites from UV Curable Prepregs: Vegetable Oil Acrylate Impregnated Hemp Nanopaper. *Polymer Composites*, 44 (9), 5721–5733. IF=4.7, Q1.
5. Greivule, S., Besprozvannaja I., Porcarello M., & Gaidukovs, S. (2026). Reprocessable and Repairable Bio-Based Vitrimers from Acrylated Epoxidized Rapeseed Oil for Additive Manufacturing. *Macromolecular Materials and Engineering*. IF=4.6, Q1, doi: 10.1002/mame.70228. (Pieņemts).

Zinātniskās konferences

1. Briede, S., & Gaidukovs, S. 3D printing and reprocessing of rapeseed oil-based vitrimers. *European Polymer Congress*, Groningen, The Netherlands, June 22–27, 2025.
2. Briede, S., Biemans, T., & Gaidukovs, S. Synthesis of highly functional UV-curable alkyd resins for wood coating application. *European Regional Meeting of the Polymer Processing Society*, Ferrol, Spain, September 30–October 3, 2024.
3. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Rheological behavior of photoactive vegetable oil for extrusion-based UV-assisted 3D printing. *Nordic Rheology conference*, Aarhus, Denmark, May 31–June 2, 2023.
4. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Tailored biobased UV-curable resins from acrylated vegetable oils for application in wood coatings. *Renewable Resources & Biorefineries*, Riga, Latvia, April 12–14, 2023.
5. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Photoactive vegetable oil synthesis for high-performance extrusion UV-light cured 3D printing. *Nordic Polymer Days*, Gothenburg, Sweden, June 1–3, 2022.

Citas zinātniskās publikācijas, kas tapušas promocijas darba izstrādes laikā

1. Platnieks O., Beluns S., Briede S., Jurinovs M., & Gaidukovs S. (2023). Cellulose synergetic interactions with biopolymers: Functionalization for sustainable and green material design. *Industrial Crops and Products*, 204, 117310.
2. Briede, S., Jurinovs, M., Nechausov, S., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2022). State-of-the-art UV-assisted 3D printing via a rapid syringe-extrusion approach for photoactive vegetable oil acrylates produced in one-step synthesis. *Molecular Systems Design & Engineering*, 7 (11), 1434–1448.
3. Briede, S., Barkane, A., Jurinovs, M., Thakur, V. K., & Gaidukovs, S. (2022). Acrylation of biomass: a review of synthesis process–know how and future application directions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 35, 100626.
4. Barkane, A., Jurinovs, M., Briede, S., Platnieks, O., Onufrijevs, P., Zelca, Z., & Gaidukovs, S. (2022). Biobased Resin for Sustainable Stereolithography: 3D Printed Vegetable Oil Acrylate Reinforced with Ultra-Low Content of Nanocellulose for Fossil Resin Substitution. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 10 (6), 1272–1286.
5. Jurinovs, M., Rukavisnikovs, N., Greivule, S., Starkova, O., Kovalovs, A., Brunāvs, J., Macutkevič, J., Juhnevica, I., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2026). Nanostructure-reinforced epoxy-acrylate interpenetrated networks for UV-curable high-performance coatings. *Reactive and Functional Polymers*, 221, 106664.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

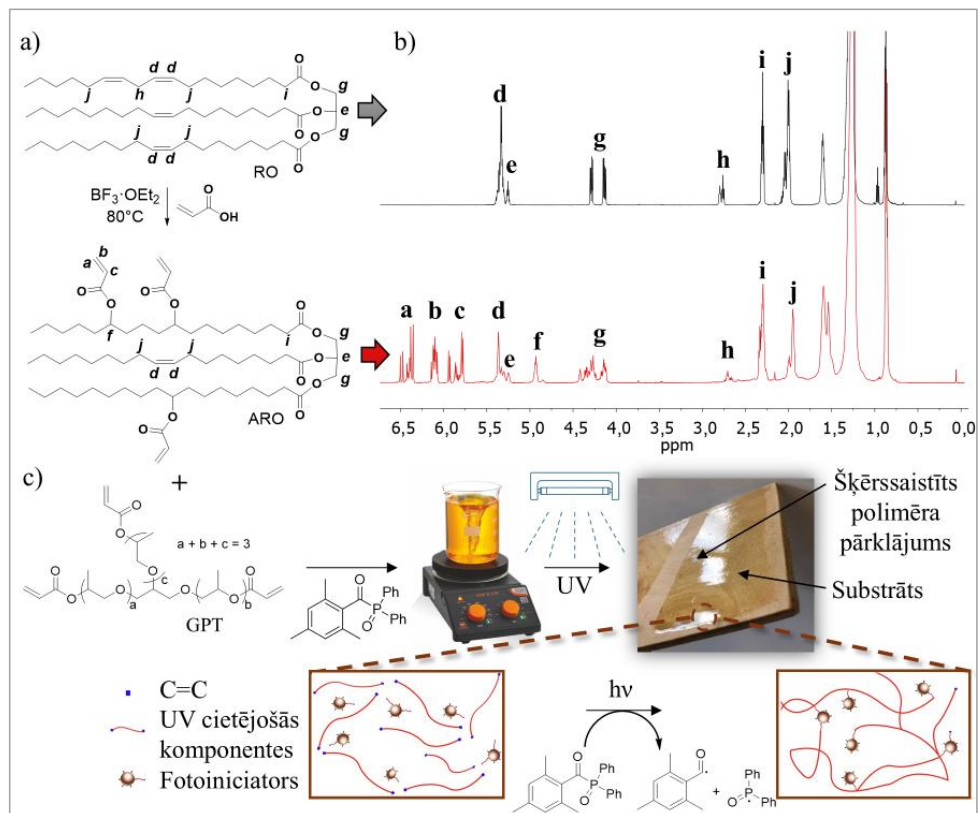
Akrilētu augu eļļu sintēze, fotopolimerizācijas kinētika un pielietojuma izpēte UV cietējošiem koksnes pārklājumiem (1. publikācija)

Lai izpētītu augu eļļu pielietojumu UV cietējošu koksnes pārklājumu sveķu izstrādei, sākotnēji tika akrilētas trīs augu eļļas – Latvijā plaši pieejamā rapšu eļļa un salīdzinājumam divas ar dubultsaitēm bagātās eļļas – linsēkļu eļļa un vīnogu kauliņu eļļa. Akrilētās eļļas tika iegūtas optimizētā vienpakāpes sintēzes procesā, izmantojot $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ kā katalizatoru (3. a att.), kā aprakstīts ievaddaļā un līdzīgi kā 2013. gadā publicētajā sintēzes protokolā [26]. Pēc sintēzes akrilētās eļļas nosauktas attiecīgi – ARO, ALO un AGO. Sintēze laboratorijas apstākļos tika optimizēta līdz noteiktam protokolam – apaļkolbā augu eļļa (1 mol C=C) tika sajaukta ar akrilskābi (AA) (2,1 mol) un lēni pievienots katalizators (0,21 mol). Reakcija tika maisīta un uzturēta 80 °C temperatūrā 5 h, pēc tam atstāta istabas temperatūrā (22 °C) uz nakti. Reakcijas beigās tika pievienots heksāns, lai izšķīdinātu organisko fāzi, kas pēc tam tika mazgāta ar NaHCO_3 un NaCl ūdens šķīdumiem, lai neitralizētu un aizvāktu atlikušo AA un katalizatoru. Organiskā fāze tika žāvēta virs Na_2SO_4 un nofiltrēta, pēc tam pazeminātā spiedienā tika ietvaicēts šķīdinātājs. ARO, ALO un AGO tika iegūti kā viskozi, tumši dzeltenī sveķi. Iegūtie sveķi tika analizēti ar ^1H -KMR spektroskopiju, kā reprezentatīvs piemērs – atšifrēti rapšu eļļas (RO) un ARO spektri (3. b att.).

Vispirms tika noteikti svarīgākie augu eļļas fotopolimerizācijas raksturlielumi, kas apkopoti 3. tabulā [72]. Lai izpētītu sintezēto augu eļļu terminēto akrilgrupu dubultsaišu konversiju (DBC) pēc UV cietēšanas, kā arī fotopolimerizācijas kinētiku, tika izmērīta viskozitāte, uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma (FTIR) spektri dažādos apstārošanas laikos un veikti fotodiferenciāli skenējošās kalorimetrijas (foto DSC) mērījumi. DBC raksturo akrilgrupu dubultsaišu konversijas pakāpi kovalenti saistītā struktūrā UV cietēšanas laikā, norādot tīkla veidošanās efektivitāti. Akrilētu augu eļļu viskozitāte bija robežās no 430 mPa·s līdz 1305 mPa·s (ARO < AGO < ALO) bīdes ātruma robežās no 10 s^{-1} līdz 100 s^{-1} , kas nodrošina optimālu sveķu plūstamību un ir svarīgs parametrs pārklājumu izstrādē [48], [72]. Savukārt DBC bija robežās no 69 % līdz 85 %, ARO uzrādot visaugstāko konversiju, kas korelē ar augstāko reakcijas iznākumu (57 %, 2,14 akrilgrupām molekulā). AGO maksimālais polimerizācijas ātrums tika sasniegts 9,5 s ($t_{\text{max}} \text{ātr.}$) pie 5,1 % konversijas, un tas bija lielākais, kas liecina par ātru sākotnējo reaģētspēju, taču agrīnu difūzijas (molekulu kustības) kontrolētu polimerizāciju, kas kavē turpmāku reakcijas norisi. ARO polimerizācija turpinājās nedaudz ilgāk augstākas akrilātu funkcionalitātes un zemākas viskozitātes dēļ.

Akrilētu augu eļļu raksturlielumi [72]

Akrilētas augu eļļas	Sintēze				UV cietēšana		
	Tauskābes atlikuma dubultsaites (triglicerīdā)	Akrilgrupas molekulā	Reakcijas iznākums (%)	η (mPa·s)	DBC (%)	t_{\max} ātr. (s)	DBC maks. ātrumā (%)
ARO	3,74	2,14	57	430	85	9,8	4,5
ALO	5,99	1,62	28	1305	69	13,1	2,4
AGO	4,56	1,67	38	1140	76	9,5	5,1



3. att. a) ARO vienpakāpes sintēzes shēma; b) RO un ARO sveķu atšifrēti $^1\text{H-KMR}$ spektri [72]; c) UV cietējošu pārklājumu sagatavošanas shematisks attēlojums.

Lai izstrādātu koksnē pārklājumus no sintezētajām eļļām, tika izstrādātas sveķu formulācijas. Šajā darbā ARO, ALO un AGO tika sajauktas ar dabas izcelsmes zemas viskozitātes glicerīna propoksitriakrilātu (GPT) ($\eta = 91 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, bīdes ātrums – no 10 s^{-1} līdz 100 s^{-1}), kas kalpo kā reaktīvais atšķaidītājs un, būdams trifunkcionāls monomērs, nodrošina lielāku polimēra šķērssiastību blīvumu [73]. GPT polaritāte un savietojamība ar akrilētas augu eļļas sveķiem tika noteikta, šķīdinot to istabas temperatūrā dažādās vielās un šķīdinātājos ar pieaugošu polaritāti – rapšu eļļā, akrilētas augu eļļās, etanolā, metanolā, ūdenī. Fotopolimerizācijas ierosināšanai tika pievienots fotoiniciators 2,4,6-trimetilbenzola

difenilfosfina oksīds. Kopā tika sagatavotas deviņas sveķu formulācijas, kurās divas akrilētās augu eļļas tika sajauktas attiecībā viens pret viens: 1) trīs augu eļļu akrilāti (piemēram, ARO/ALO); 2) trīs augu eļļu akrilāti ar pievienotiem 5 masas % GPT (piemēram, ARO/ALO_GPT5); 3) trīs augu eļļu akrilāti ar pievienotiem 20 masas % GPT (piemēram, ARO/ALO_GPT20). Vienkāršota shēma UV cietējošu koksnes pārklājumu sagatavošanai redzama 3. c attēlā.

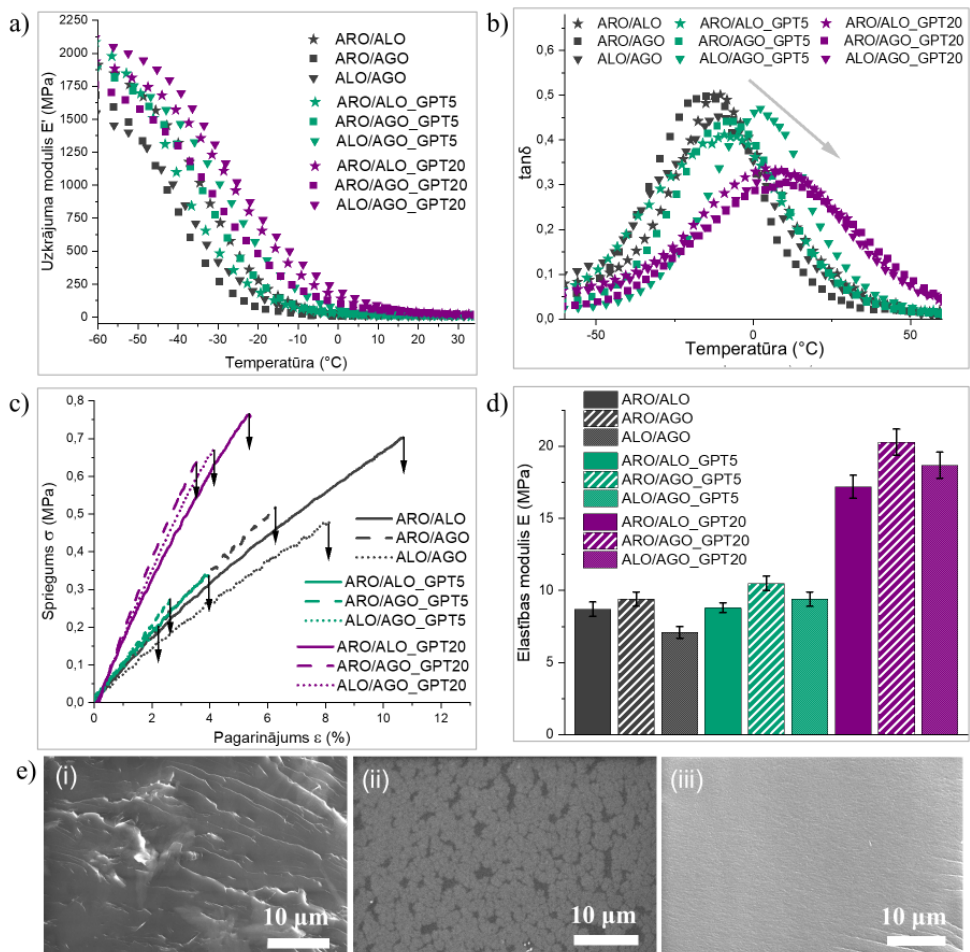
(Termo)mehāniskās īpašības tika noteiktas brīvi stāvošām UV cietējošām sveķu plēvītēm. Šādā veidā apstaroti paraugi sniedz informāciju par šķērssaistītā polimēra tīkla veiktspēju, kas palīdz labāk izprast un prognozēt pārklājuma mehānisko un termomehānisko uzvedību uz substrāta (koksnes). Piemēram, augstāks elastības modulis (E) vai stiklošanās temperatūra (T_g) apstarotās brīvi stāvošās plēvītēs bieži korelē ar lielāku izturību pret skrāpējumiem un lielāku ķīmisko izturību, savukārt elastīgākas plēvītes – ar augstāku triecienizturību un noturību pret plaisu veidošanos [74]. Vispirms, izmantojot dinamiski mehānisko analīzi (DMA), tika noteikts uzkrājuma modulis (E'), kas raksturo, cik daudz enerģijas materiāls spēj uzglabāt elastīgajā deformācijā. E' līkņu vērtības apstarotajiem paraugiem pētītajā temperatūras diapazonā liecināja par stabilu, termiski noturīgu šķērssaistītu polimēra tīku (4. a att.). Pazeminātā temperatūrā, piemēram, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, GPT pievienošana palielināja E' vērtību no 805,5 MPa ARO/ALO paraugam līdz 1182,3 MPa ARO/ALO_GPT20 paraugam. Savukārt istabas temperatūrā šiem paraugiem GPT pievienošana palielināja E' vērtību no 13,7 MPa līdz 34,0 MPa, kas liecina par augstāku polimēra šķērssaistītu blīvumu, stingrību un zemāku molekulu masu starp šķērssaistītēm. Aprēķinātais šķērssaistītu blīvums pēc DMA datiem šiem paraugiem pieauga no $1,5 \cdot 10^3\text{ mol/m}^3$ līdz $2,1 \cdot 10^3\text{ mol/m}^3$. Iegūtās E' vērtības ir raksturīgas šķērssaistītiem UV cietējošiem polimēriem un liecina par materiāla vienlaikus stingro un elastīgo raksturu [75]. Zudumu modulis (E'') raksturo, cik daudz enerģijas materiāls deformācijas laikā zaudē kā siltumu, t. i., materiāla viskozo jeb enerģiju izkliedējošo daļu. Izdalot E'' vērtības ar E' vērtībām, iegūst zudumu faktora ($\tan\delta$) līkni, kas parāda, cik “mobilas” vai “relaksētas” polimēru ķēdes ir noteiktā temperatūrā. Līknes virsotne atspoguļo polimēru ķēžu segmentālās mobilitātes relaksācijas sākumu un bieži vien tiek sasaistīta ar T_g . Tomēr jāpiemin, ka joprojām notiek diskusijas par to, vai T_g precīzāk noteikt no E'' līknes virsotnes vai no $\tan\delta$ līknes virsotnes, jo abi parametri sniedz līdzīgu, bet ne identisku informāciju par polimēra segmentu kustību [76]. $\tan\delta$ grafikā (4. b att.) novērojama līknes virsotnes nobīde uz augstākām temperatūras vērtībām līdz ar GPT pievienošanu, kas liecina par ierobežotu ķēžu mobilitāti un palielinātu polimēra šķērssaistītu blīvumu. Vienlaikus samazinājās arī $\tan\delta$ virsotnes augstums, kas atspoguļo relaksācijas procesa intensitātes samazināšanos jeb mazāku segmentu skaitu, kas deformācijas laikā spēj pārvietoties un liecina par stingrāku polimēra tīklu. Visbeidzot, līdz ar GPT pievienošanu tika novērota $\tan\delta$ līknes platuma palielināšanās, kas atspoguļo šķērssaistītu izvietojuma heterogenitāti. Diemžēl tas var radīt arī nevienmērīgu paraugu mehānisko uzvedību [77].

Tālāk tika analizētas UV cietējošo materiālu sprieguma-deformācijas (σ - ϵ) līknes un aprēķinātās E vērtības (4. c un d att.). GPT pievienošana izraisa nelineāras struktūras – īpašību sakarības. Ir novērojama zināma korelācija starp $\tan\delta$ līknes virsotnes nobīdi uz augstākām temperatūrām/zemāku $\tan\delta$ virsotnes intensitāti (no DMA) un lielāku E /sagraušanas robežsprieguma (σ_B) vērtību, tomēr redzama arī pretruna paraugiem ar 5 masas % GPT, jo to mehāniskās izturības vērtības samazinās. Tas liecina par tīkla nevienmērību, iespējamu fāžu

atdalīšanos, GPT monomēram veidojot atsevišķus domēnus. Tas tika izpētīts ar skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) (4. e att.). Reprezentatīvajā SEM šķērsriezuma attēlā (ii) gadījumā novērojama nevienmērīga mikrostruktūra, kas, iespējams, radusies akrilētu eļļu un GPT fāzu atdalīšanās rezultātā agrīnā cietēšanas stadijā un var būt viens no σ_B samazināšanās iemesliem [78]. Raupja un neviendabīga mikrostruktūra, kas novērojama gan ARO/ALO, gan ARO/ALO_GPT5 paraugos, liecina par iespējamu lokālu sprieguma koncentrēšanos, kur uz fāžu saskares robežām galvenokārt veidojas plaisas. Tas samazina E vērtības, kas šiem paraugiem ir līdzīgas (no 7,1 MPa līdz 10,5 MPa). Savukārt viendabīga morfoloģija ARO/ALO_GPT20 paraugam liecina, ka GPT ir vienmērīgi integrēts polimēra tīklā, nav izteiktu fāžu robežas un stiepes laikā pieliktā slodze netiek lokalizēta. Spriegums tiek sadalīts vienmērīgi visā materiāla tilpumā un līdz ar to, lai iesāktu lūzumu, nepieciešams lielāks spriegums (E līdz 20,3 MPa, σ_B līdz 0,76 MPa).

Lai nodrošinātu efektīvu pārklājuma veikspēju, tika noteikta formulāciju adhēzija uz bērsa saplākšņa. Ņemot vērā to, ka ARO, ALO un AGO dažādo formulāciju ietekme uz (termo)mehāniskajām īpašībām bija mazāk izteikta, datu pārskatāmības un vienkāršības pēc adhēzijas stiprība tika noteikta tikai ARO/ALO formulācijām. Šķidrās sveķu formulācijas tika uzklātas uz saplākšņa un apstarotas, iegūstot 70 % līdz 90 % DBC. Pārklājumu adhēzijas stiprība pakāpeniski palielinājās no 0,56 MPa līdz 1,21 MPa, pieaugot GPT saturam, kas, iespējams, skaidrojams ar starpfāžu saķeres uzlabošanu. Salīdzinot ar literatūru, epoksīda akrilāta un tripropilēnglikola diakrilāts (TPGDA) pārklājumu formulācijas uz koksnes uzrādījušas līdz 1,12 MPa lielu adhēzijas stiprību [79], bet uretāna akrilāta, 1,6-heksāndiola diakrilāts (HDDA), TPGDA un trimetilolpropāna triakrilāts (TMPTA) pārklājumu formulācijas uz polikarbonāta – no 0,52 MPa līdz 2,25 MPa [80]. Jāatzīmē, ka minētie ir mazmolekulāri naftas produkti.

Apkopojot rezultātus, darba pirmajā daļā vienpakāpes sintēzē tika veiksmīgi iegūti rapšu, linsēklu un vīnogu kauliņu eļļas akrilāti, ko iespējams izmantot kā dabas izcelsmes prekursorus UV gaismā cietējošu polimērmateriālu izstrādei. Triglicerīda struktūrā pievienotās akrilgrupas nodrošina pietiekami daudz reakcijas centrus (terminālās dubultsaites), kas ļauj kontrolēt šķērssaisīta polimēra tīkla veidošanos un īpašības. Turklāt akrilētu eļļu viskozitāte ($\eta = 430\text{--}1305 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) nodrošina labu plūstamību pārklājumu formulēšanā ar reaktīvo atšķaidītāju GPT, kas optimālas koncentrācijas gadījumā palielina polimēra šķērssaišu blīvumu, paaugstina T_g , uzlabo mehānisko izturību un stingumu. Šajā darba daļā iegūtie rezultāti demonstrē akrilētu augu eļļu potenciālu koksnes aizsardzības pielietojumos.



4. att. Šķērssaistīto materiālu a) E' līknes; b) $\tan\delta$ līknes; c) σ - ϵ līknes; d) E grafiks; e) lūzuma virsmu mikrostrukturā morfoloģija – SEM attēli: (i) ARO/ALO, (ii) ARO/ALO_GPT5, (iii) ARO/ALO_GPT20.

Linsēklu eļļas alkīdsveķu sintēze un pielietojuma izpēte UV cietējošiem koksnes pārklājumiem (2. publikācija)

Augu eļļu akrilātu sintēze, to UV cietēšanas process un izstrādāto pārklājumu īpašību izpēte ir būtisks solis atjaunojamo izejvielu izmantošanā koksnes pārklājumos, un iepriekšējā darba daļā iegūtie rezultāti uzrādīja plašu materiālu īpašību spektru. Nākamais solis ir šo zināšanu pārnese uz industriāli nozīmīgu koksnes pārklājumu klasi – alkīdiem. Alkīdi ir sveķi, kas jau daudzus gadus ir vieni no visplašāk izmantotajiem virsmu aizsargpārklājumiem, pateicoties to ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Tomēr alkīdsveķu pārklājumi žūst lēni, žūšanas procesā nepieciešami metāla katalizatori, un lielākoties sveķi satur organiskos šķīdinātājus (ksilolu, dearomatizētus vai alifātiskus ogļūdeņražus, izoparāfinus u. c.), kas

padara darbu ar tiem potenciāli riskantu. Šos ierobežojumus iespējams novērst, izmantojot UV cietēšanas tehnoloģiju, kas nodrošina ātru cietēšanu bez metāla katalizatoru un organisko šķīdinātāju lietošanas. Tā vietā UV cietējošās sistēmas izmanto fotoiniciatorus, kas apstarošanas laikā ģenerē brīvos radikāļus, ierosinot šķērssaistīšanās reakciju. Līdz ar to darba otrajā solī tika akrilētas alkīdu struktūrā esošās taukskābju atlikumu dubultsaites, izpētīta fotoaktīvo alkīdsveķu UV cietēšanas kinētika, izstrādātas pārklājumu formulācijas un noteiktas to īpašības. Lai to paveiktu, sākotnēji tika sintezēti linsēklu eļļas alkīdsveķi (LO-A), kas satur 73 % linsēklu eļļas taukskābju atlikumu, nodrošinot pietiekami daudz modificējamās iekšējās dubultsaites. Akrilēšana tika veikta divos soļos, izmantojot ievaddaļā aprakstīto epoksidēšanu, lai izvairītos no halogenētu produktu veidošanas [18] un blakusreakcijām, kas varētu būt iespējamas vienpakāpes sintēzē starp alkīda struktūrā esošajām funkcionālajiem fragmentiem un $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizatoru. Epoksidēšanas un sekojošās akrilēšanas reakcijas tika veiktas dažādos apstākļos, līdz sintēzes tika optimizētas līdz vēlamajiem iznākumiem. LO-A divpakāpju akrilēšanas reakcija shematiski redzama 5. a attēlā.

LO-A sveķu epoksidēšana tika veikta H_2O_2 un HCOOH klātbūtnē. Mainot $\text{C}=\text{C}$ un H_2O_2 molāro attiecību, tika sintezēti divi epoksidēti linsēklu eļļas alkīdsveķi ar atšķirīgu epoksīda saturu – ELO-A (1) un ELO-A (2), lai vēlāk varētu pētīt sekojošo akrilātu UV cietēšanas atšķirības. Pēc sintēzes optimizācijas ELO-A (1) tika noteikta molārā attiecība (mol) bija 1 : 0,4 : 1,8 (taukskābju $\text{C}=\text{C} : \text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2$), savukārt ELO-A (2) molārā attiecība (mol) tika noteikta 1 : 0,4 : 0,9 (taukskābju $\text{C}=\text{C} : \text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2$). LO-A tika samaisīts ar HCOOH un karsēts 60°C apaļkolbā, kas aprīkota ar kondensatoru, pilināmo piltuvi, termopāri un mehānisko maisītāju. 1 h laikā caur pilināmo piltuvi tika lēni pievienots H_2O_2 , lai izvairītos no eksotermas reakcijas blakusefektēm. Reakcija turpinājās 6,5 h, un tās progress tika kontrolēts, tīrējot epoksīda skaitli (EV), kas pakāpeniski palielinājās, un uzņemot FTIR spektrus. FTIR spektros taukskābju atlikumu dubultsaišu vibrācijas pie 3009 cm^{-1} un 1654 cm^{-1} pēc epoksidēšanas izzuda, savukārt jauna absorbcijas josla parādījās pie 821 cm^{-1} , liecinot par epoksīda gredzena veidošanos. Pēc reakcijas beigām maisījums tika izšķīdināts etilacetātā (EtOAc), organiskā fāze tika mazgāta ar NaHCO_3 un NaCl ūdens šķīdumiem, žāvēta virs Na_2SO_4 un nofiltrēta. EtOAc tika atdalīts, destilējot vakuumā. 4. tabulā redzami reakciju iznākumi, ko ietekmē gan izmantoto reaģentu attiecības, gan reakcijas apstākļi. ELO-A (1) un ELO-A (2) tika izmantotas kā izejvielas, lai iegūtu attiecīgi akrilētus linsēklu eļļas alkīdus ALO-A (1) un ALO-A (2).

ELO-A akrilēšana tika veikta AA un katalizatora (1 masas %) klātbūtnē. Eksperimentāli tika salīdzināts reakcijas progress, izmantojot divas dažādas AA molārās attiecības pret epoksīda gredzenu, trietilamīna (TEA) un trifēnilfosfīna (TPP) katalītiskā iedarbība, kā arī ELO-A (1) un ELO-A (2) akrilēšanas reakcijas progress. Lai nodrošinātu kontrolētu reakcijas norisi [21], turpmākajos eksperimentos tika izvēlēta epoksīda un AA molārā attiecība (mol) 1 : 1,3. Par katalizatoru tika izvēlēts TEA, jo tas nodrošināja straujāku reakcijas gaitu nekā TPP. Kā tika paredzēts, akrilēšana noritēja lēnāk epoksīdam ar zemāku EV (ELO-A (2)), bet straujāk – epoksīdam ar augstāku EV (ELO-A (1)). ELO-A (1) un ELO-A (2) ir prekursori, lai iegūtu attiecīgi ALO-A (1) un ALO-A (2). ELO-A, TEA un brīvo radikāļu inhibitori butilēts hidroksitoluols (BHT, 600 ppm) un 4-metoksifenols (MEHQ, 600 ppm) tika sajaukti apaļkolbā, kas aprīkota ar kondensatoru, termopāri, mehānisko maisītāju un pilināmo piltuvi. Maisījums tika uzkaršēts līdz 95°C , kam sekoja AA pievienošana 1 h laikā. Reakcija tika kontrolēta,

titrējot un aprēķinot skābes skaitli (AV). Pēc 18,5 h, kad AV bija mazs vai nemainījās, maisījums tika izšķīdināts EtOAc, organiskā fāze tika mazgāta ar NaHCO₃ un NaCl ūdens šķīdumiem, žāvēta virs Na₂SO₄ un nofiltrēta. EtOAc tika atdalīts, destilējot vakuumā, atstājot sveķus ar aptuveno cietvielas saturu 93 %. Akрилēšanas iznākumi apkopoti 4. tabulā. Jāpiemin, ka akrilēšanas laikā EV samazinājās nedaudz straujāk nekā AV, kas varētu liecināt par nevēlamu blakusreakciju – epoksīda gredzena atvēršanos (hidrolīzi).

Reprezentējoši ELO-A (1) un ALO-A (1) ¹H-KMR spektri redzami 5. c attēlā. ELO-A (1) spektrā epoksīda gredzena α-pozīcijā esošie metilēnprotoni (-HCOCH-) parādījās pie δ = 3,11 ppm un 2,91 ppm. Metilēnprotoni starp divām epoksīda grupām (-COC-CH₂-COC-) parādījās pie δ = 1,66–1,83 ppm, un protoni epoksīda gredzena β-pozīcijā (-COC-CH₂-) parādījās pie δ = 1,47 ppm. Pēc epoksīdēšanas protonu signāli, kas atbilst LO-A nepiesātināto taukskābju atlikumu dubultsaitēm (-HC=CH-), praktiski izzuda. ALO-A (1) ¹H-KMR spektrā tika novēroti trīs jauni signāli nobīžu robežās δ = 5,80–6,50 ppm, kas atbilst akrilgrupas protoniem H₂C=CH-, savukārt epoksīda signāli izzuda.

4. tabula

Sintezēto LO-A, ELO-A un ALO-A raksturlielumi

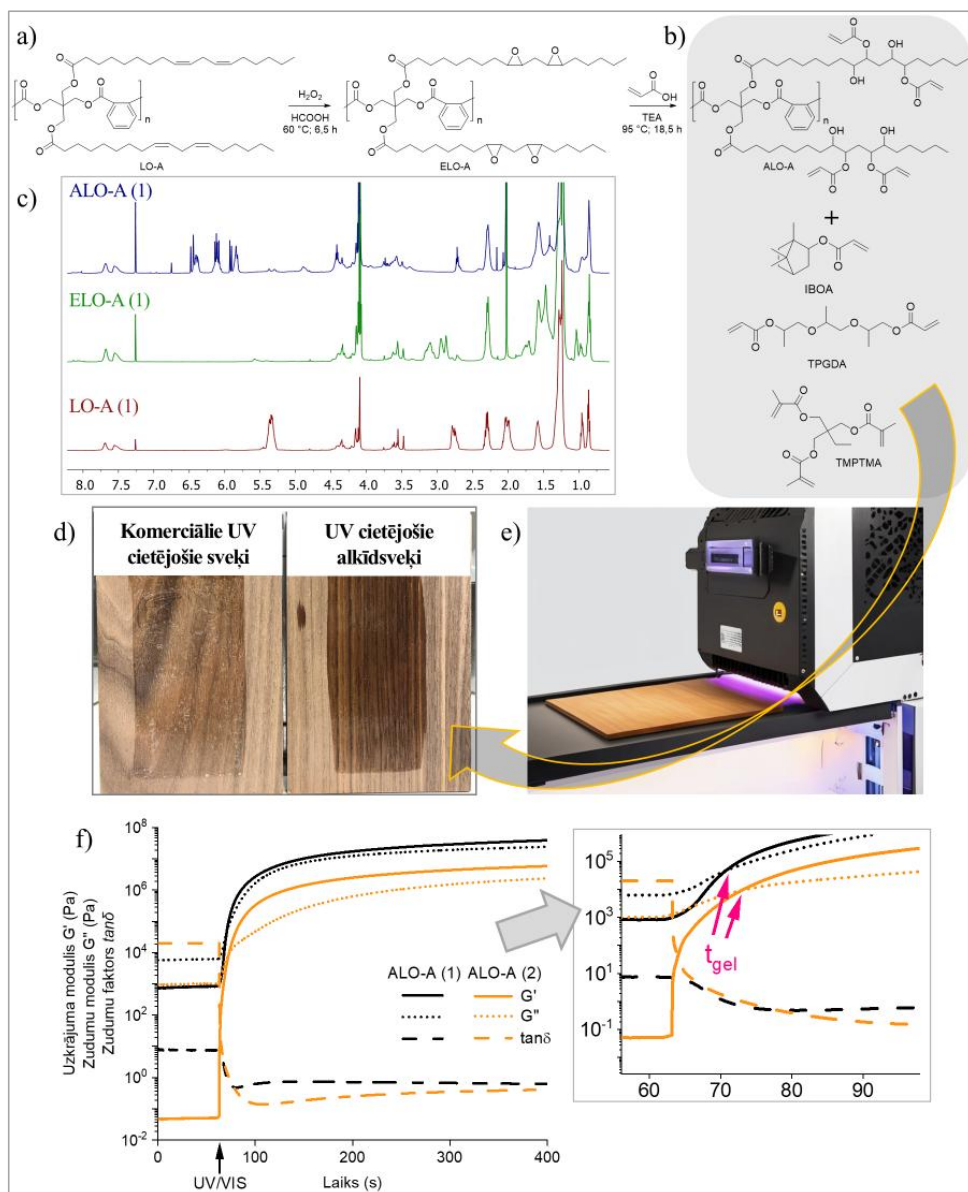
Sveķi	AV (mg KOH/g sveķu)	OH skaitlis (mg KOH/g sveķu)	mmol C=C/g sveķu	EV (mol epoksīda/100 g sveķu)	mol akrilgrupas /100 g sveķu	Iznākums (%)
LO-A	2,3	69	0,49	–	–	–
ELO-A (1)	3,5	93	0,05	0,34	–	69
ELO-A (2)	4,7	90	0,23	0,27	–	55
ALO-A (1)	48,1	217	0,05	0,01	0,23	68
ALO-A (2)	34,9	183	0,23	0,02	0,18	67

Pirms UV cietēšanas ALO-A (1) un ALO-A (2) sveķi tika sajaukti ar trim dažādiem reaktīvajiem atšķaidītājiem – monofunkcionālu izobornilakrilātu (IBOA), bifunkcionālu tripropilēnglikola diakrilātu (TPGDA) un trifunkcionālu trimetilolpropāna tri(met)akrilātu (TMPTMA) (5. b att.) 10 masas %, 20 masas % un 30 masas %, lai samazinātu viskozitāti ($\eta = 5700\text{--}60000$ mPa·s) un uzlabotu mehānisko veiktspēju. Katras formulācijas nosaukums veidots, norādot alkīda masas %, reaktīvā atšķaidītāja masas %, atšķaidītāja nosaukumu un izmantoto alkīdu ALO-A (1) vai (2). Piemēram, “90_10 IBOA (1)” ir formulācija ar 90 masas % ALO-A(1) un 10 masas % IBOA.

Akrilētie alkīdsveķi tika raksturoti ar fotoreoloģijas parametriem – uzkrājuma moduli (G'), zudumu moduli (G'') un tanδ līknes vērtībām UV apstarošanas laikā (5. f att.). ALO-A (1) raksturojās ar lielāku polimēra šķērssaišu blīvumu un ātrāku šķērssaistītā tīkla veidošanos nekā ALO-A (2), kas saistīts ar lielāku akrilgrupu skaitu molekulā. Apstarošanas beigās (400 s), ALO-A (1) sasniedza $3,9 \cdot 10^7$ Pa lielu G', savukārt ALO-A (2) – $0,6 \cdot 10^7$ Pa. Visām formulācijām ar reaktīvajiem atšķaidītājiem gan G', gan G'' pēc UV cietēšanas palielinājās līdz ar reaktīvā atšķaidītāja masas % palielināšanos formulācijā, liecinot par blīvāku un stingrāku šķērssaistītā polimēra tīklu (fotoreoloģijas kinētikas dati formulācijām apkopoti tabulā un apskatāmi 2. pielikumā). To pašu apliecina arī tanδ, kas vairumā formulāciju samazinājās. Tomēr pārāk daudz reaktīva atšķaidītāja var ierobežot radikāļu difūziju un kustību, izraisot

priekšlaicīgu polimerizācijas pārtraukšanos [81]. Tāpat visām formulācijām bija novērojama tendence – jo lielāks reaktīvā atšķaidītāja daudzums, jo ātrāk sveķi sasniedza gelpunktu (t_{gel}). Gelpunktā ($G' = G''$ jeb $\tan\delta = 1$) šķidrie sveķi pāriet nepārtrauktā, elastīgā tīklā, materiāls pārstāj uzvesties kā viskozs šķidrums un sāk uzvesties kā elastīgs, ciets ķermenis.

Pēc alkīdsveķu uzvedības noteikšanas fotopolimerizācijas apstākļos formulācijas tika uzklātas uz koka substrāta un apstarotas zem UV gaismas, laižot cauri konveijera tipa UV lampai (5. e att.). Vizuālā salīdzinājumā ar komerciāli pieejamiem UV cietējošiem sveķiem sintezētie akrilētie alkīdsveķi ALO-A (1) demonstrēja ievērojamu labāku iesūkšanos koksne, izceļot koksnes toni, vienlaikus nemaskējot arī šķiedru redzamību (5. d att.). Alkīdsveķi ir ķīmiski saderīgi ar celulozi un lignīnu, kas uzlabo to spēju saistīties ar koksnes struktūru un nodrošina dziļāku iesūkšanos. Tas veicina pārklājuma aizsargspēju un samazina deformācijas un plaisāšanas riskus temperatūras un mitruma ietekmē, nodrošinot ilgāku kalpošanas laiku [82].

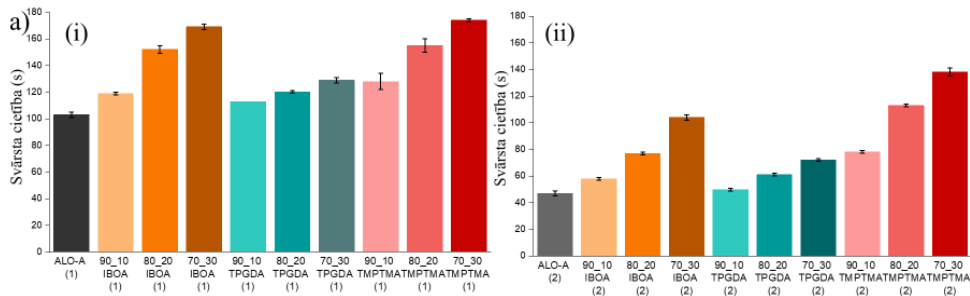


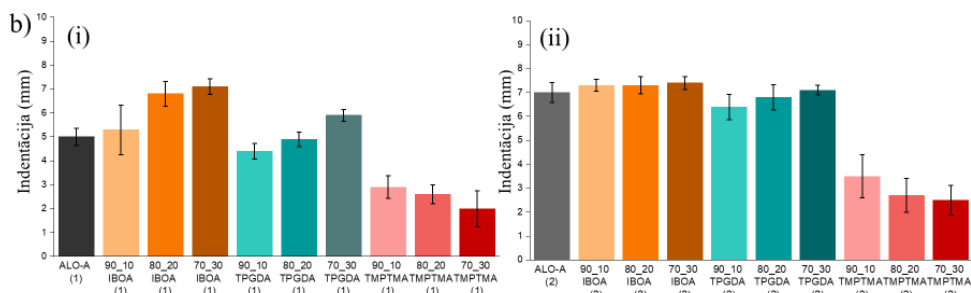
5. att. a) ALO-A sintēze caur epoksidēšanu; b) izmantotie reaktīvie atšķaidītāji; c) LO-A, ELO-A un ALO-A 1H -KMR spektri; d) koksnes nokrāsas efekta salīdzinājums; e) vizualizēts UV cietēšanas process; f) fotoreoloģijas kinētiskās līknes ALO-A (1) un (2) ar pietuvinātu grafiku t_{gel} identificēšanai.

Pēc UV apstarošanas tika noteikta pārklājumu svārsta cietība (6. a (i) un (ii) att.), kas atkarīga no molekulu struktūras, akrilgrupu koncentrācijas un polimēra šķērssienu biezuma [75]. Akrilētie alkīdsveķi ar dažādiem akrilgrupu daudzumiem uzrādīja 2,2 reizi lielu atšķirību cietībā, ALO-A (1) sasniedzot 103 s augstu cietību. Cietību vēl vairāk palielināja dažādas molekulārās struktūras un akrilgrupu daudzuma saturošu reaktīvo atšķaidītāju pievienošana. Tādējādi akrilēto alkīdsveķu funkcionalitāte un reaktīvo atšķaidītāju izvēle ļāva pielāgot cietības vērtības robežās no 47 s līdz 174 s.

Papildus cietības palielināšanai reaktīvie atšķaidītāji ietekmēja arī elastību, kas tika noteikta, izmantojot *Erichsen* indentācijas testu, mērot iespieduma dziļumu (mm) pārklājumiem, kas uzklāti uz alumīnija metāla substrāta (6. b (i) un (ii) att.). ALO-A (2) ar zemāku šķērssienu biezumu nekā ALO-A (1) nodrošināja lielāku polimēra tīkla mobilitāti, un tā rezultātā uzrādīja augstāku elastību ar indentācijas dziļumu 7,0 mm. Reaktīvo atšķaidītāju pievienošana indentācijas dziļumu ietekmēja gan atkarībā no funkcionalitātes, gan atkarībā no struktūras. Monofunkcionālā IBOA struktūrā esošā apjomīgā izobornilgrupa nodrošina brīvu ķēdes kustību, mazina iekšējos spriegumus polimēra matricā un tādējādi palielina elastību. Maksimālais iespīšanās dziļums (7,4 mm) tika novērots paraugam 70_30 IBOA, kas vienlaikus uzrādīja arī augstu svārsta cietību (104 s). Tas apliecina, ka iespējams iegūt pārklājumus ar augstu cietību un elastību vienlaikus bez kompromisa starp šīm īpašībām. Savukārt TPGDA kā bifunkcionāls monomērs nodrošina lielāku polimēra šķērssienu biezumu nekā IBOA, bet struktūrā esošās propilgrupas ļauj saglabāt zināmu ķēdes mobilitāti un līdz ar to – mērenu elastību (6,4–7,1 mm).[71] Izmantojot TMPTMA kā reaktīvo atšķaidītāju, iespīšanās dziļums samazinājās līdz 25 mm, jo kā trifunkcionāls monomērs tas veicina blīvu šķērssienu polimēra tīkla veidošanos, būtiski ierobežojot materiāla spēju deformēties. Iegūtie pārklājuma raksturlielumi liecina, ka, pielāgojot ALO-A funkcionalitāti un izmantojot reaktīvos atšķaidītājus, ir iespējams vienlaikus panākt gan cietības, gan elastības palielināšanos, tādējādi mazinot tradicionāli esošo kompromisu starp mehānisko izturību un elastību [83].

Apkopojot rezultātus, šis darbs demonstrē sistemātisku pieeju no atjaunojamo izejvielu sintēzes līdz galapārklājuma īpašību optimizācijai, izceļot iespēju pielāgot UV cietējošu akrilēto alkīdsveķu struktūru atkarībā no vēlamajām mehāniskajām īpašībām. Formulāciju izpēte ļauj apvienot augstu funkcionalitāti, pielāgojamu mehānisko īpašību spektru un videi draudzīgu tehnoloģiju, piedāvājot risinājumu industriāli nozīmīgam koksnē pārklājumu sektoram.





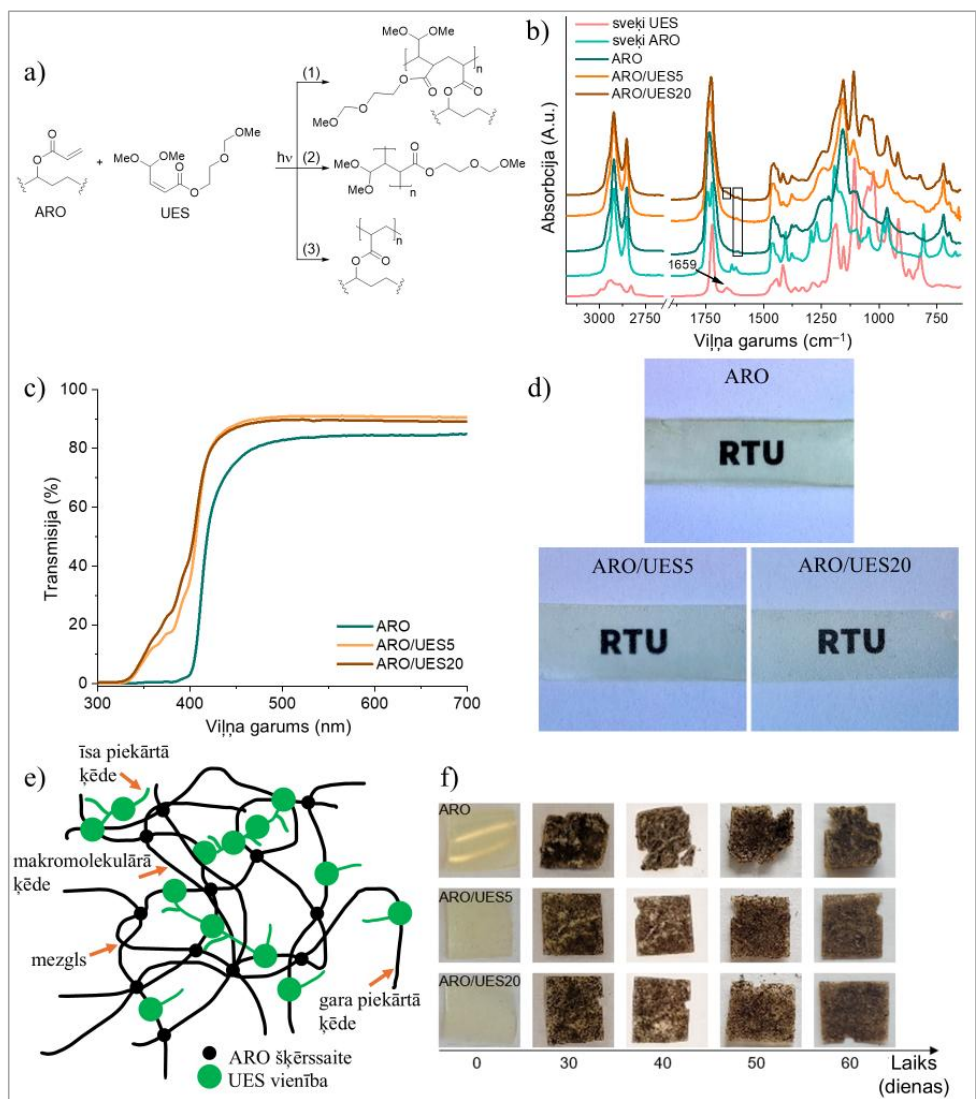
6. att. a) UV cietējošo alkīdsveķu pārklājumu svārsta cietības vērtības, izmantojot (i) ALO-A (1) un (ii) ALO-A (2); b) UV cietējošo alkīdsveķu pārklājumu iespaiduma dziļuma vērtības, izmantojot (i) ALO-A (1) un (ii) ALO-A (2).

Jauna no atjaunojamiem resursiem iegūta UV cietējoša reaktīvā atšķaidītāja īpašību izpēte šķērssaistītā akrilētas rapšu eļļas polimēra tīklā (3. publikācija)

Pirmajās divās darba daļās tika izstrādātas un raksturotas UV gaismā cietējošas formulācijas, kurās izmantotas akrilētas augu eļļas un akrilēti alkīdsveķi ar dažādiem reaktīvajiem atšķaidītājiem. Šie pētījumi izceļ sveķu potenciālu kā videi draudzīgus pārklājuma materiālus. Tomēr lielākā daļa komerciālo reaktīvo atšķaidītāju ir naftas izcelsmes akrilāti, kas samazina dabas izcelsmes savienojumu saturu formulācijās un var potenciāli ietekmēt pārklājumu drošumu un ekoloģisko ietekmi. Līdz ar to pieaug interese par dabas izcelsmes reaktīvajiem atšķaidītājiem. Darba trešajā daļā šī problēma tika risināta, izpētot jaunu iekšējās dubultsaites saturošu furāna atvasinājumu – nepiesātinātu esteri (UES).

UES tika iegūts divos soļos elektrosintēzes procesā no furfūlētā etilēnglikola: vispirms elektroķīmiski pārveidojot to par spirociklu, pēc tam pakļaujot elektroķīmiski inducētai pārkaršanai, veidojot UES. ARO tika iegūts $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizētā vienpakāpes sintēzes reakcijā, kā aprakstīts darba pirmajā daļā. UES tika pievienots ARO kā reaktīvais atšķaidītājs 5 masas % un 20 masas % koncentrācijā (attiecīgi ARO/UES5 un ARO/UES20), samazinot sveķu viskozitāti līdz pat 1,6 reizēm. Tālākā ietekme uz fotopolimerizāciju un šķērssaistītajiem materiāliem tika analizēta ar FTIR un UV redzamās gaismas (UV-Vis) spektroskopiju, stiepes mehānisko analīzi, SEM, DMA un termogravimetrisko analīzi (TGA). Darba beigās tika noteikta materiāla biodegradācijas spēja.

Ir trīs iespējamās reakcijas: (1) šķērssaistīšanās starp ARO un UES; (2) UES homopolimerizācija; (3) ARO homopolimerizācija (7. a att.). Ņemot vērā akrilgrupu reaģētspēju un masas daļu formulācijās, sagaidāms, ka dominē reakcijas, kurās iesaistīts ARO ((1) un (3)), savukārt UES homopolimerizācija (2) ir mazāk ticama. UES pievienošanās ARO polimēra tīklam apstiprināja FTIR spektroskopija, kur pēc UV cietēšanas UES raksturīgā $\text{C}=\text{C}$ dubultsaites absorbcijas josla pie 1659 cm^{-1} praktiski pilnīga izzuda (7. b att.). Papildus to apliecināja arī optiskās caurlaidības palielināšanās līdz pat 90 % izstrādātajiem šķērssaistītajiem materiāliem UV-Vis apgabalā (7. c un d att.), ko var skaidrot ar UV absorbējošo hromoforu atšķaidīšanu un uzlabotu optisko homogēnitāti.



7. att. a) Iespējamās reakcijas starp ARO un UES; b) FTIR spektri ARO, UES un to formulācijām pirms un pēc UV cietēšanas; c) UV-Vis caurejošie spektri šķērssaistītiem ARO un UES materiāliem; d) optiskās materiālu fotogrāfijas; e) ARO un UES šķērssaistīta tīkla vizualizācija; f) optiskās fotogrāfijas ARO un UES šķērssaistītiem materiāliem biodegradācijas laikā.

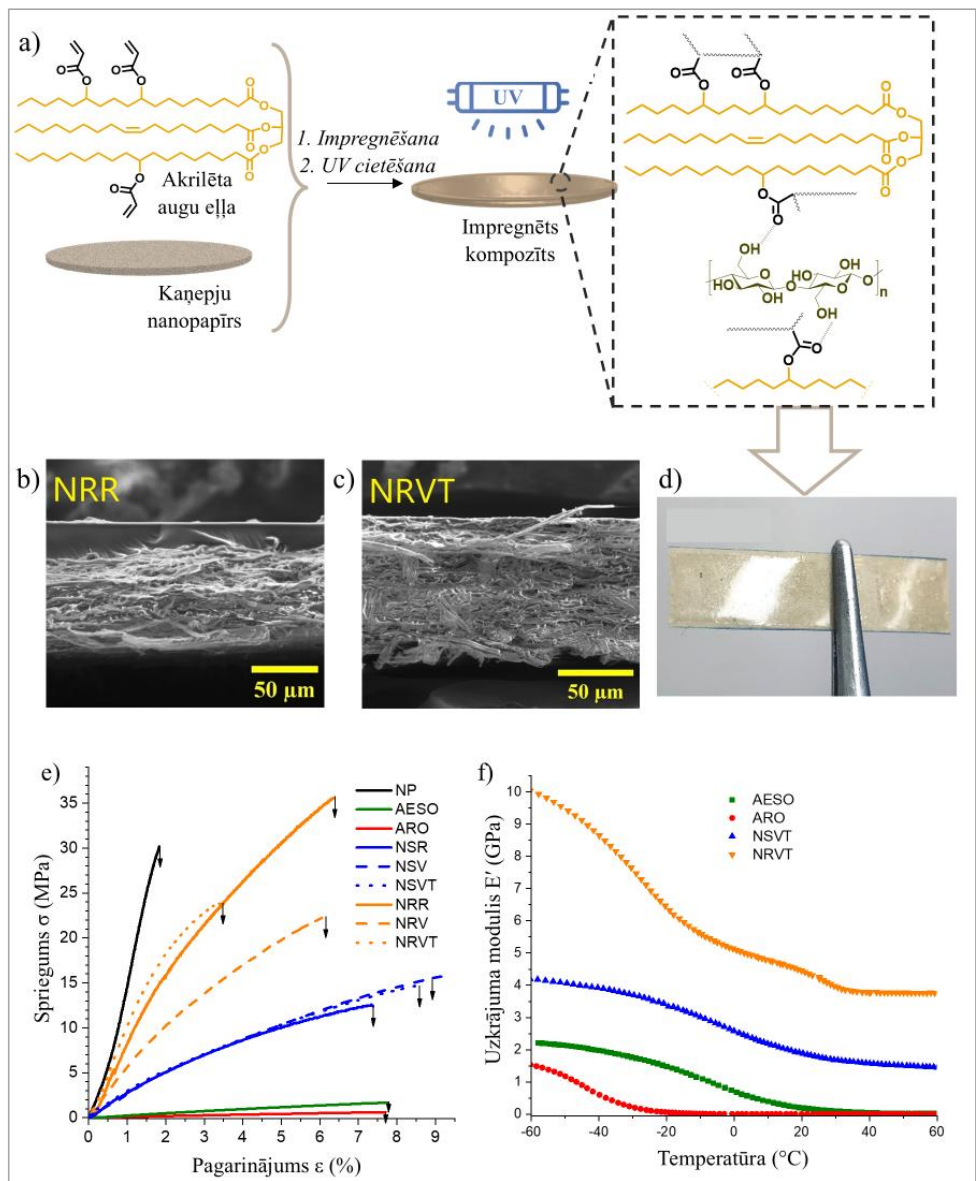
Makromolekulārā tīkla struktūrā triglicerīda alkilķēdes darbojas kā plastifikatori, kas samazina šķērssaistītā materiāla E un σ , savukārt īsās piekārtās UES ķēdes pie lielāka masas % drīzāk palielina materiāla brīvo tilpumu un veicina relaksāciju (7. e att.) [84]. Polimēra šķērssaīsu blīvums palielinājās no $1,07 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$ līdz $1,65 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3$, pievienojot 5 masas % UES. Palielinātais polimēra šķērssaīsu blīvums palielināja polimērmateriāla stiepes izturību (σ_B palielinājās no 0,49 MPa līdz 0,55 MPa) un E' visā temperatūras diapazonā (istabas temperatūrā, 22 °C – no 7,98 MPa līdz 11,8 MPa). Palielinot UES koncentrāciju līdz 20 masas %, stiepes izturība samazinājās, kas liecina par reaktīvā atšķaidītāja pārlieku lielu koncentrāciju; tīkls kļūst pārāk atšķaidīts, trausls un palielinātu segmentu kustīgumu, tāpēc mehāniskā izturība samazinājās.

Papildus priekšrocībai, ka gan ARO, gan UES ir dabas izcelsmes, šajā darbā tika noteikta arī materiālu biodegradācija kontrolētos apstākļos. Paraugu fotogrāfijas pēc izņemšanas no augsnes redzamas 7. f attēlā. Pēc 30 dienu biodegradācijas ARO, ARO/UES5 un ARO/UES20 materiāli uzrādīja 13–15 % materiāla masas zudumu, uzrādot relatīvi stabilu noārdīšanās ātrumu. Nākamo 30 dienu laikā biodegradācijas ātrums samazinājās straujāk ARO šķērssaistītām polimēra tīklam, kas rezultējās kopējā materiāla masas zudumā 18–28 %, pieņemot taukskābju esteru hidrolīzi kā galveno notiekošo reakciju. Biodegradācijas dati uzrāda ļoti labus rezultātus, balstoties literatūrā ziņotajās līdzīgās sistēmās, kur novērots apmēram 14–16 % masas zudums 90 dienu laikā [85]. Turklāt visbiežāk izmantotie reaktīvie atšķaidītāji UV cietējošajos pārklājumos ir naftas produktu atvasinājumi, kuriem biodegradāciju nenovēro [86].

(Termo)mehāniskie testi liecina par iespēju turpmāk pielāgot dabas izcelsmes materiālu mehāniskās īpašības atbilstoši konkrētām prasībām. Materiālu mehāniskās veiktspējas optimizēšanai varētu izmantot vairākas stratēģijas. Piemēram, palielināt T_g un polimēra šķērssaīsu blīvumu, izmantojot polifunkcionālus reaktīvos atšķaidītājus, uzlabojot augu eļļas akrilēšanas pakāpi vai optimizējot pēccietēšanas apstākļus [87]. Turklāt materiālu mehāniskās īpašības varētu pastiprināt, ieviešot stieģrojumu un izstrādājot biokompozītmateriālus, kas aplūkots nākamajā darba nodaļā.

Akrilētas augu eļļas impregnētu UV cietējošu nanokompozītmateriālu īzstrāde un to īpašību izpēte (4. publikācija)

Šajā darbā tika izstrādāti dabas izcelsmes nanopapīra (NP) kompozītmateriāli, izmantojot kaņepju stublājus (lauksaimniecības atkritumprodukts) un salīdzinot divus augu eļļu akrilātus kā saistvielu – komerciāli pieejamo akrilētu sojas pupiņu eļļu (AESO) un vienpakāpes sintēzē iegūto akrilētu rapšu eļļu (ARO), kas raksturots darba pirmajā sadaļā. Kaņepju šķiedru NP tika sagatavots, mehāniski smalcinot kaņepju stublājus un veidojot viendabīgu šķiedru suspensiju, kas tālāk tika fibrilēta, iegūstot nanofibrilētas celulozes suspensiju (diametrs $86 \pm 41 \text{ nm}$). Pēc tam nanofibrilētā suspensija tika ielieta veidnēs, žāvēta kontrolētos apstākļos un presēta, līdz izveidojās blīvs un vienmērīgs NP slānis ($80 \mu\text{m}$). NP veidošanās procesā fibrilas savstarpēji aglomerējas, veidojot nepārtrauktu struktūru. Nanokompozīta sagatavošanas shēma, kas ilustrē mijiedarbību starp celulozi un ARO vai AESO caur ūdeņražā saitēm, kā arī fizisku celulozes šķiedru ieslēgšanu polimēra matricā, redzama 8. a attēlā. Iegūtā nanokompozīta fotogrāfija – 8. d attēlā.



8. att. a) Vienkāršota reprezentējoša shēma dabas izcelsmes nanokompozītmateriālu izstrādei, izmantojot UV cietēšanu; SEM attēli impregnētam NP ar ARO: b) istabas temperatūrā (22 °C); c) 50 °C temperatūrā vakuuma vidē; d) iegūtā nanokompozīta fotogrāfija; e) σ - ϵ līknes NP, šķērssiisītiem ARO un AESO un to nanokompozītiem; f) E' līknes šķērssiisītiem ARO un AESO un to impregnētiem nanokompozītiem paaugstinātā temperatūrā vakuuma apstākļos.

NP impregnēšanas process ar ARO un AESO tika analizēts, nosakot sveķu viskozitāti, slapēšanu uz NP virsmas un temperatūras un vakuuma ietekmi. Kompozīta sastāvs tika noteikts sveķu uzsūkšanās impregnēšanas laikā, un tāā rezultātā tika iegūtas 35/65 masas % NP/AESO un 50/50 masas % NP/ARO attiecības, kas izskaidrojamas ar atšķirībām viskozitātē un slapēšanu. Impregnēta NP paraugiem lietots saīsinājums N; ARO vai AESO impregnētiem paraugiem – R vai S; istabas temperatūrā (22 °C) impregnētiem paraugiem – R; vakuumā impregnētiem paraugiem – V; paaugstinātā temperatūrā impregnētiem paraugiem – T. ARO uzrādīja vairāk nekā 20 reizes zemāku viskozitāti gan istabas temperatūrā, gan paaugstinātā temperatūrā (50 °C) bīdes ātruma robežās no 1 s^{-1} līdz 100 s^{-1} , kā arī labāku slapēšanas spēju uz kaņepju NP virsmas nekā AESO, ko apliecina izmērītie kontaktleņķi. ARO kontaktleņķis uz NP samazinājās no $48,2^\circ$ (5 s) līdz $39,3^\circ$ (90 s) 20 °C temperatūrā un no $46,5^\circ$ (5 s) līdz $33,3^\circ$ (90 s) 50 °C temperatūrā, savukārt AESO kontaktleņķi tādos pašos apstākļos samazinājās attiecīgi no $98,6^\circ$ līdz $43,7^\circ$ un no $83,5^\circ$ līdz $41,1^\circ$. Tas nodrošināja dziļāku un vienmērīgāku NP poru piepildījumu ar ARO sveķiem, samazinot gaisa iesprostošanās risku kompozīta struktūrā un uzlabojot matricas-šķiedru mijiedarbību.

Pēc eļļu impregnēšanas NP struktūrā paraugi tika cietināti UV gaismā, iegūstot kompozītus, kuriem tika raksturota struktūra un fizikālās īpašības. Impregnēšanas dziļums un iegūtā kompozīta mikrostruktūra tika novērtēta ar SEM šķērsgriezumu lūzuma vietās, analizējot atlikušā sveķu slāņa biezumu virs substrāta un nosakot poru aizpildījuma pakāpi. AESO gadījumā sveķu slānis (līdz 188 μm istabas temperatūrā) liecināja par ierobežotu impregnēšanas NP struktūrā, savukārt ARO uzrādīja ievērojami dziļāku impregnēšanas ar minimālu atlikušā slāņa biezumu virspusē un augstu porainās struktūras aizpildījumu, ko vēl vairāk uzlaboja impregnēšanas process paaugstinātā temperatūrā (50 °C) un vakuuma vidē.

8. b un c attēlā un redzams SEM attēlu salīdzinājums impregnētam NP ar ARO: b) istabas temperatūrā (NRR); c) 50 °C temperatūrā vakuuma vidē (NRVT). Temperatūras paaugstināšana un impregnēšana vakuumā palielināja arī mehāniskās un termomehāniskās īpašības (8. e un f att.). Vakuumā un 50 °C temperatūrā impregnēts ARO NP (NRVT) uzrādīja 1,3 GPa lielu E, 26,1 MPa lielu σ_B un 4,4 GPa lielu E' pie 20 °C. Ņemot vērā to, ka ARO un AESO ir salīdzinoši mīksti materiāli, ciklisko slodžu izturību viskozi elastīgajā stāvoklī gandrīz pilnībā nodrošināja NP stiegrojums. Papildus tika veikta dielektriskā spektroskopija (DS), kas atklāja potenciālu izstrādātajiem dabas izcelsmes kompozītiem elektrisko izolatoru pielietojuma jomā, kur dominē epoksīda un papīra sistēmas [88].

Apkopojot rezultātus, šajā pētījumā tika demonstrēta no kaņepju atkritumproduktiem iegūta NP un akrilētas augu eļļas savietojamība, izmantojot UV gaismas cietēšanu. Pētījums parāda perspektīvu virzienu dabas izcelsmes termoreaktīvu kompozītmateriālu attīstībā un akrilētu augu eļļu mehāniskās veiktspējas uzlabošanā, nodrošinot līdzsvaru starp procesu vienkāršību un ilgtspēju.

UV cietējošu akrilētas rapšu eļļas vitrimēru pagatavošana termoreaktīvu materiālu pārstrādei un 3D drukas pielietojumam (5. publikācija)

Balstoties promocijas darba izstrādes gaitā iegūtajos un iepriekšējās darba nodaļās aprakstītajos rezultātos par UV starojumā cietējošām dabas izcelsmes formulācijām, ir redzams, ka šādi materiāli piedāvā plašas pielietojuma iespējas ar daudzveidīgu īpašību spektru. Apskatītie pētījuma virzieni iezīmē vienotu materiālu attīstības ceļu – no atjaunojamo izejvielu ķīmiskās modifikācijas līdz funkcionāliem UV cietējošiem pārklājumiem un kompozītiem. Noslēgumā tika pēfītas iespējas materiālu pārstrādei un atkārtotai izmantošanai, izstrādājot vitrimērus. Paplašinot UV cietēšanas tehnoloģiju pielietojumu, tika veikta arī izstrādāto vitrimēru trīdimentionāla (3D) drukāšana.

Lai vitrimēra struktūrā ieviestu papildu -OH grupas un nodrošinātu ātru transesterifikācijas reakciju, rapšu eļļa tika akrilēta caur epoksīda gredzena atvēršanos, veidojot β -hidroksilestergrupas (9. a att.). Epoksidēšana tika veikta apaļkolbā, kas aprīkota ar mehānisko maisītāju, termometru un pilināmo piltuvi. Rapšu eļļa (1 mol C=C) tika sajaukta ar HCOOH (0,3 mol), un reakcijas maisījums tika uzkaršēts līdz 60 °C, kam sekoja lēna H₂O₂ (1,8 mol) pievienošana. Reakcija turpinājās 7 h. Reakcijas beigās maisījums tika atdzesēts līdz istabas temperatūrai (22 °C) un izšķīdināts EtOAc, lai ekstrahētu organisko daļu. Tālāk organiskais slānis tika mazgāts ar NaHCO₃ un NaCl ūdens šķīdumiem, atbrīvojoties no skābes. Pēc tam organiskā fāze tika žāvēta virs Na₂SO₄, filtrēta un šķīdinātājs tika ietvaicēts pazeminātā spiedienā. Epoksidēta rapšu eļļa (ERO) tika iegūta kā bāli dzelteni sveķi.

ERO akrilēšana tika veikta apaļkolbā, kas aprīkota ar mehānisku maisītāju, termometru un pilināmo piltuvi. ERO (1 mol epoksīda) tika sajaukts ar hidrohinonu (HQ, 300 ppm no AA) kā polimerizācijas inhibitoru un TEA katalizatoru (1 masas % no kopējās sveķu masas), un maisījums tika uzkaršēts līdz 90–95 °C. Pēc tam lēni tika pievienota AA, un reakcijas maisījums tika atstāts uz 18,5 h. Pēc tam tas tika atdzesēts līdz istabas temperatūrai, izšķīdināts EtOAc un mazgāts ar NaHCO₃ un NaCl ūdens šķīdumiem. Organiskā fāze tika žāvēta virs Na₂SO₄ un nofiltrēta, šķīdinātājs tika ietvaicēts pazeminātā spiedienā. Akrilēta epoksidēta rapšu eļļa (AERO) tika iegūta kā tumši dzelteni, viskozi sveķi. ¹H-KMR spektri redzami 9. b attēlā.

Formulācijas tika izstrādātas, izmantojot 10 masas %, 20 masas % vai 30 masas % AERO, 2-hidroksi-3-fenoksipropilakrilātu (HPPA) un glicerīna 1,3-diglicerolāta diakrilātu (GDA), lai nodrošinātu optimālu -COOR un -OH grupu attiecību un transesterifikācijas reakciju (9. f att.). Tika sagatavotas divas paraugu sērijas – ar Zn(acac)₂ transesterifikācijas katalizatoru (10 masas % no kopējās akrilātu masas) un bez tā, lai izvērtētu katalizatora ietekmi uz materiāla īpašībām un pārbaudītu pārstrādes potenciālu vitrimēriem bez katalizatora.

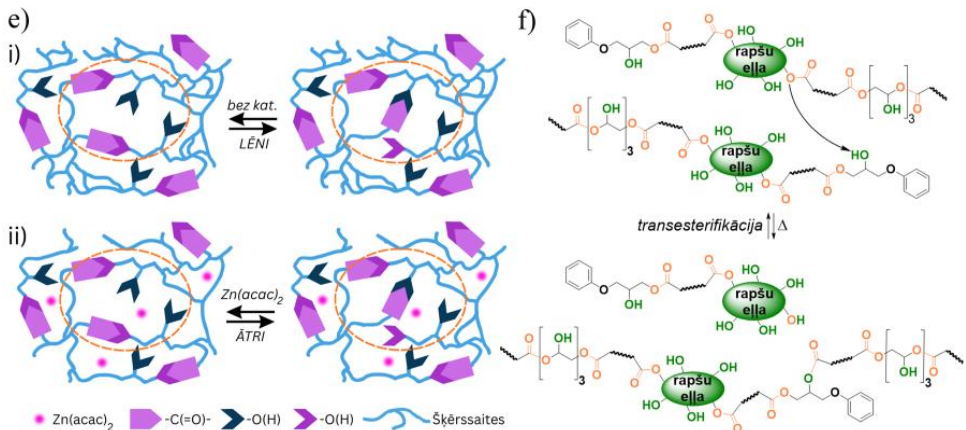
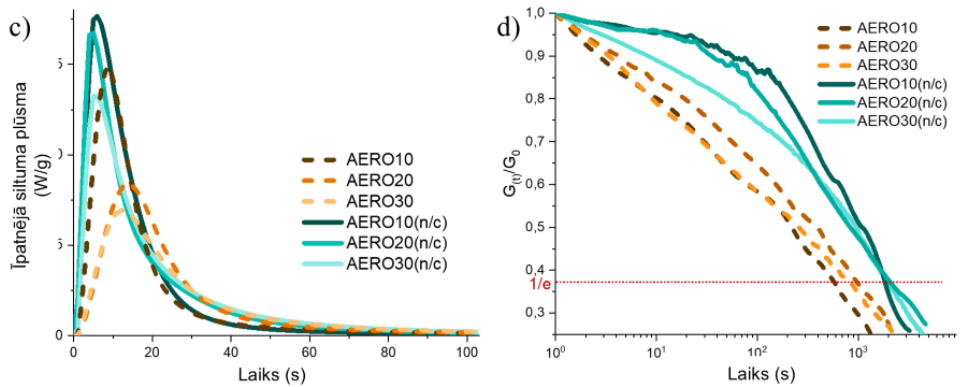
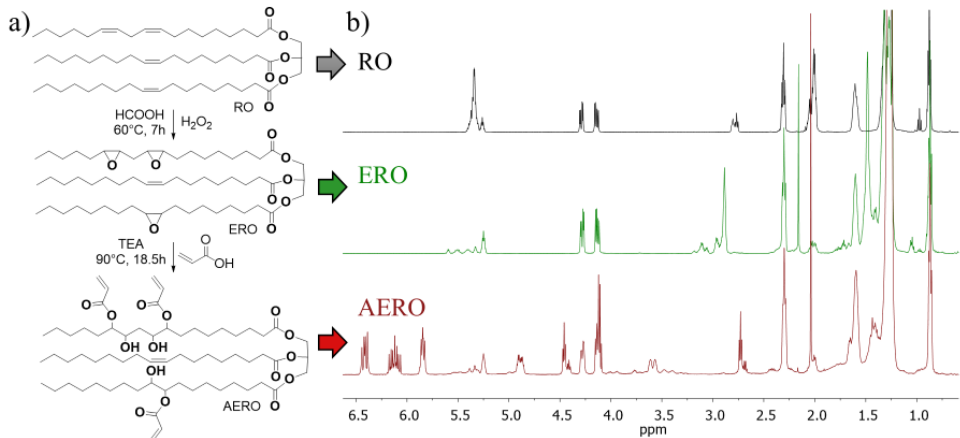
Kopā tika sagatavotas sešas formulācijas, kas satur 70 masas % HPPA un 10 masas %, 20 masas % vai 30 masas % AERO, savukārt GDA saturs bija 10 masas % vai 20 masas %. GDA netika iekļauts formulācijā ar 70 masas % HPPA un 30 masas % AERO. Paraugu sērijām bez katalizatora nosaukumā pievienots saīsinājums “(n/c)”. Paraugu nosaukumos norādīts AERO saturs masas %, kā arī katalizatora klātbūtne. Piemēram, “AERO20(n/c)” satur 70 masas % HPPA, 20 masas % AERO un 10 masas % GDA, bet nesatur Zn(acac)₂ katalizatoru.

Formulāciju UV cietēšanas kinētika tika pētīta ar foto DSC, kas uzrādīja ātrāku un pilnīgāku fotopolimerizācijas reakciju formulācijām bez pievienotā transesterifikācijas katalizatora (9. c att.). Vitrimēri bez katalizatora uzrādīja 235–241 J/g fotopolimerizācijas

entalpijas vērtības un eksotermisko maksimumu aptuveni 5 s. Turpretī katalizatora saturoši vitrimēri uzrādīja 167–203 J/g fotopolimerizācijas entalpijas vērtības un eksotermisko maksimumu aptuveni 12 s. Samazināto fotopolimerizācijas entalpiju $Zn(acac)_2$ klātbūtnē var skaidrot ar optiskiem efektiem, ko izraisa gaismas izkliede pagatavotajā formulācijā, kas bija duļķaina, samazinot gaismas caurlaidību un līdz ar to radikāļu veidošanos. To apliecināja arī zemākas gēla frakcijas, liecinot par mazāk šķērssietau polimēra tīklu. Katalizatora saturošajiem vitrimēriem gēla frakcijas vērtības svārstījās no 73 % līdz 79 %, savukārt vitrimēriem bez katalizatora gēla frakcijas vērtības bija robežās no 85 % līdz 96 %.

UV cietējošo vitrimēru sprieguma relaksācija tika veikta, lai izpētītu, cik efektīvi polimēru tīkls spēj atbrīvot uzkrāto iekšējo spriegumu un pielāgoties termiskajiem apstākļiem. Sprieguma relaksācijas ātrumu vitrimēros ietekmē temperatūra, katalizatora veids un koncentrācija, polimēru tīkla struktūra un šķērssietau blīvums [89]. Savukārt relaksācijas laiks (τ^*) ir laiks, kādā paraugs relaksējas līdz $1/e$ (~ 37 %) no sākotnējā moduļa. Tika novērots, ka sprieguma relaksācijas ātrums palielinājās līdz ar temperatūras palielināšanos termiski aktivēto dinamisko saišu apmaiņas reakciju dēļ. Piemēram, $Zn(acac)_2$ un 30 masas % AERO saturoša vitrimēra sprieguma relaksācijas laiks no 20 min 180 °C samazinājās līdz 14 min 200 °C. Vitrimēri bez katalizatora attiecīgajā temperatūrā uzrādīja 2–3 reizes lēnāku sprieguma relaksāciju. 9. d attēlā salīdzinātas sprieguma relaksācijas līknes paraugiem ar un bez katalizatora 200 °C temperatūrā.

9. e attēls ilustrē dinamiskās -COOR un -OH apmaiņas reakcijas, kur polimēru tīklā: i) pie lielāka šķērssietau blīvuma bez katalizatora notiek lēnāka sprieguma relaksācija; ii) pie mazāka šķērssietau blīvuma $Zn(acac)_2$ paātrina transesterifikācijas reakciju. Literatūrā ziņota gan -COOR, gan -OH grupas pārākuma ietekme uz sprieguma relaksācijas laiku [90], [91]. Atšķirības sprieguma relaksācijas laikā starp paraugiem ar atšķirīgu AERO saturu bija mazāk izteiktas, kas sakrīt ar gēla frakciju, liecinot par minimālām atšķirībām polimēra šķērssietau blīvumā vienas sērijas vitrimēriem.

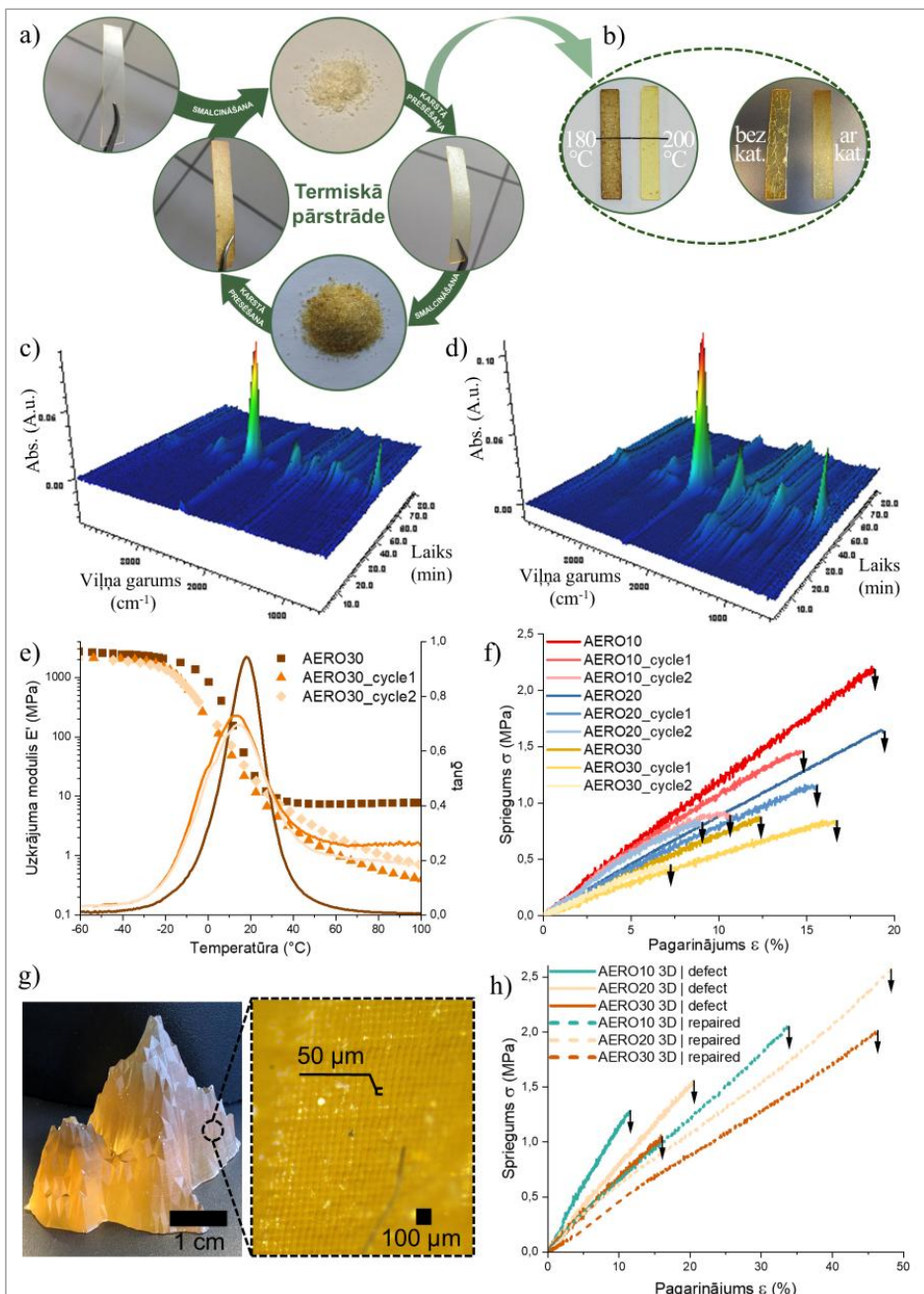


9. att. a) AERO sintēze caur epoksīda gredzena atvēršanās reakciju; b) RO, ERO un AERO ^1H -KMR spektri; c) foto DSC līknes; d) sprieguma relaksācijas līknes; e) sprieguma relaksācijas vizualizācija: i) pie lielāka polimēra šķērssietais blīvuma bez katalizatora; ii) pie mazāka polimēra šķērssietais blīvuma $\text{Zn}(\text{acac})_2$ klātbūtnē; f) viena no iespējamajām termiski ierosinātajām dinamisko saišu apmaiņas reakcijām vitrimēros.

UV cietējošo vitrimēru pārstrādes novērtēšanai abas paraugu sērijas tika sasmalcinātas un sapsētas metāla veidnē (10. a att.). Optimizējot apstākļus, tika noteikts, ka efektīvākā pārstrāde notiek 200 °C temperatūrā 2 h laikā (10. b att.). Šajos apstākļos tika veikti divi secīgi pārstrādes cikli, pēc kuriem tika novērtēta vitrimēru veiktspēja. Pārstrādes laikā vitrimēri saglabāja augstu šķērssaistīšanās pakāpi, par ko liecina sola-gela frakcijas dati (līdz pat 90 %). Tomēr pēc termiskās pārstrādes vitrimēros bez pievienotā katalizatora tika novērotas plaisas, savukārt katalizatora saturošajos paraugos tās neveidojās, apliecinot katalizatora spēju pārkārtot šķērssaistīto tīklu un atjaunot materiāla struktūru (10. b att.). Plaisu veidošanās līdzīgos apstākļos novērota arī citu autoru pētījumos [92]. Pēc termiskās pārstrādes vitrimēru paraugu nosaukumiem tika pievienots pārstrādes cikla kārtas numurs, piemēram, "AERO30_cycle2" apzīmē AERO30 vitrimēru, kas iegūts pēc otrā termiskās pārstrādes cikla.

UV cietējošajiem vitrimēriem tika veikta TGA-FTIR kombinētā analīze, kas vienlaikus nosaka materiāla masas zudumu temperatūras palielināšanās laikā un identificē izdalījušos gāzveida produktus. Iegūtie dati liecināja par pastiprinātu gāzveida produktu izdalīšanos katalizatora saturošiem vitrimēriem, apliecinot atšķirīgus polimēra tīkla pārkārtošanās ceļus paraugiem bez (10. c att.) un ar (10. d att.) katalizatoru. Katalizatora saturošajos vitrimēros gaistošie fragmenti veidojās ievērojami ātrāk dinamisko saišu apmaiņas dēļ un uzrādīja lielāku absorbcijas joslu intensitāti, īpaši CO₂ un C=O reģionos [90]. Līdz ar to katalizatora saturošie vitrimēri uzrādīja zemāku termisko stabilitāti, maksimālajam sadalīšanās ātrumam sasniedzot 370 °C, pretēji vitrimēriem bez katalizatora, kas uzrādīja maksimālo sadalīšanās ātrumu 410 °C temperatūrā. Jāatzīmē, ka termiskā stabilitāte abām vitrimēru sērijām palielinājās ar katru pārstrādes ciklu, kas, visticamāk, saistīts ar mazmolekulāro vai neizreaģējušo komponentu iztvaikošanu termiskās pārstrādes laikā, atstājot materiālu, kas galvenokārt sastāv no stabila šķērssaistīta tīkla.

Tālākie eksperimenti tika veikti katalizatora saturošiem vitrimēriem. Tika novērtēta vitrimēru pārstrādes ietekme uz materiālu (termo)mehāniskajām īpašībām (10. e un f att.). 10. e attēlā redzams, ka E' vērtības pēc pārstrādes samazinājās visā temperatūras diapazonā, kas atspoguļo stingrības zudumu, visticamāk, tīkla pārkārtošanās, novērotās degradācijas un ķēžu šķelšanās dēļ [93]. Tanā virsotnes intensitātes samazināšanās liecināja par mazāku molekulāro mobilitāti pie T_g. Vienlaikus neliela tanā liknes paplašināšanās liecina par lielāku makromolekulārā tīkla heterogenitāti un palielinātu relaksācijas laiku sadalījumu, jo pēc dinamisko saišu apmaiņas reakcijām var veidoties reģioni ar atšķirīgu šķērssaišu blīvumu [94]. Tomēr kopumā vitrimēri pirms un pēc pārstrādes uzrādīja līdzīgu termomehānisko uzvedību, kas liecina, ka materiāls saglabā savas raksturīgākās īpašības. 10. f attēlā redzams, ka mehāniskā izturība pēc pārstrādes pilnībā neatjaunojās, bet tika novērota ievērojama σ_B atgūšana – pēc pirmā cikla 67–98 %, pēc otrā cikla 41–50 % no sākotnējās vērtības. Viens no iemesliem mehāniskās izturības samazinājumam pēc pārstrādes ir kovalentā tīkla bojājumi, kas rodas intensīvas smalcināšanas laikā vitrimēru pārstrādē [95], [96].



10. att. a) AERO vitrimēru termiskās pārstrādes shēma; b) temperatūras un katalizatora ietekme uz AERO vitrimēru karstās presēšanas laikā; c) un d) AERO30(n/c) un AERO30 izdalīto gāzu FTIR spektru 3D grafiki; UV cietināta un pārstrādāta AERO30 vitrimēra: e) uzglabāšanas moduļa un tanδ līknes, f) σ - ϵ līknes; g) AERO vitrimēra 3D drukāšanas validācija, izmantojot DLP tehnoloģiju; h) σ - ϵ līknes 3D drukātiem paraugiem ar bojātu un atjaunotu struktūru.

Visbeidzot, vitrimēri tika 3D drukāti, lai demonstrētu izstrādāto materiālu pielietojumu aditīvajā ražošanā. Drukāšanai tika izvēlēts sastāvs ar augstāko AERO saturu, kas arī nodrošināja zemāko viskozitāti ($\eta = \text{apt. } 663 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bīdes ātruma robežās no 1 s^{-1} līdz 1000 s^{-1}) un ir svarīgs parametrs vannas tipa 3D drukāšanā. 3D drukāšanas procesā tika novērota vienmērīga slāņu adhēzija ar slāņa biezumu $50 \mu\text{m}$ un pēc drukāšanas – augsta izšķirtspēja, dimensiju precizitāte un teicama virsmas kvalitāte (10. g att.).

Tālāk tika pētīta materiāla spēja atjaunot savu struktūru un īpašības pēc mehāniskiem bojājumiem, kas pagarina produktu kalpošanas laiku un var samazināt atkritumu daudzumu rašanos. Turklāt tas nodrošina efektīvāku resursu izmantošanu. Pēdējā darba daļā tas tika analizēts, veicot vitrimēru struktūras atjaunošanu. Tika 3D drukāti stienīši ar atvērumu, kura diametrs bija 5 mm , materiāla vidū (paraugu nosaukumā “*defect*”), simulējot mehānisku bojājumu. Sākotnējos eksperimentos simulētajā bojājumā tika ievietots 3D drukāts apļveida aizpildījums, kam sekoja termiskā apstrāde, lai aktivizētu dinamisko saišu apmaiņu. Tomēr šī pieeja nebija efektīva, jo stiepes testi uzrādīja, ka lūzums notika tieši saskares virsmā starp parauga materiālu un ievietoto 3D drukāto apļveida aizpildījumu, kas liecināja par nepietiekamu saskares laukumu un vāju adhēziju. Otrā pieeja izrādījās efektīvāka – simulētais bojājums pēc drukāšanas tika aizpildīts ar šķidriem sveķiem, UV cietināts un karsēts $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h (paraugu nosaukumā “*repaired*”), lai ierosinātu transesterifikācijas reakciju uz robežvirsmas. σ - ε līkņu rezultāti paraugiem ar atjaunotu struktūru uzrādīja līdz pat $2,0$ reizes lielāku σ_B un līdz pat $2,9$ reizes lielāku deformāciju sagraušanas brīdī (ε_B), salīdzinot ar bojātajiem paraugiem (10. h att.). Atšķirībā no sākotnējās pieejas šajos paraugos lūzums nenotika uz atjaunotās saskares robežvirsmas; tā vietā tas notika parauga nepārtrauktajā materiāla daļā, kas liecina par stipru saskares virsmas izveidošanos, ko nodrošina efektīva dinamisko saišu apmaiņa.

Apkopojot rezultātus, šajā darbā tika demonstrēta pieeja, kas apvieno dabas izcelsmes savienojumu izmantošanu, energoefektīvas tehnoloģijas izmantošanu un materiālu atkārtotu pārstrādi. Pētījumā izstrādātās vitrimēru formulācijas balstītas dinamisko saišu apmaiņas reakcijās, kas nodrošina sprieguma relaksāciju, pārstrādi un struktūras spēju atjaunoties pēc bojājumiem. Optimizējot katalizatora daudzumu, tostarp formulācijas bez katalizatora, iespējams panākt efektīvu tīkla pārkārtošanos, vienlaikus saglabājot labu strukturālo integritāti. Tas ļauj atjaunot vitrimēru mehānisko veiktspēju pat pēc vairākiem pārstrādes cikliem, nodrošinot termoreaktīvo polimēru atgriešanu apritē. Izstrādātie AERO vitrimēri uzrādīja lielisku piemērotību 3D drukas tehnoloģijai, turklāt nodrošinot struktūras atjaunošanu, kas paver plašākas iespējas UV cietējošu vitrimēru pielietojumam. Materiālu spēja atjaunot struktūru un stiepes īpašības pēc bojājumiem apliecina to ilgtspējības potenciālu.

SECINĀJUMI

1. Mērķtiecīgi pielāgojot akrilētu augu eļļu atvasinājumu sintēzes apstākļus un UV cietējošo sveķu formulācijas, ir iespējams kontrolēt fotopolimerizācijas kinētiku, makromolekulāro struktūru un galamateriālu mehāniskās īpašības.
 - 1.1. Optimizēta divpakāpju epoksidēšanas-akrilēšanas sintēzes metode ļauj mērķtiecīgi regulēt akrilgrupu saturu UV cietējošos linsēklu eļļas alkīdsveķos (ALO-A) (0,18 mol akrilgrupas/100 g sveķu vai 0,23 mol akrilgrupas/100 g sveķu). Reaktīvo atšķaidītāju pievienošana nodrošināja papildu iespējas viskozitātes, cietēšanas kinētikas ($t_{gel} < 6,2$ s) un polimēra tīkla struktūras pielāgošanai, sasniedzot vienlaicīgu pārklājuma cietības (104 s) un elastības (7,4 mm) pieaugumu.
 - 1.2. Reaktīvā atšķaidītāja glicerīna propoksitriakrilāta (GPT) pievienošana paātrināja fotopolimerizācijas procesu (< 70 s), palielināja šķērssaišu blīvumu (līdz $2,2 \cdot 10^3$ mol/m³) un uzlaboja materiālu mehānisko veiktspēju (līdz 0,76 MPa). Izstrādātās akrilētu augu eļļu formulācijas demonstrēja pielietojumu kā UV cietējoši koksnes pārklājumi, uzrādot līdz 1,21 MPa adhēziju uz koksnes substrāta.
2. Dabas izcelsmes nepiesātināta furāna estera monomēra (UES) kā reaktīvā atšķaidītāja pievienošana samazināja UV cietējošo ARO sveķu viskozitāti ($\eta = 291$ mPa·s) un uzlaboja strukturālās īpašības (šķērssaišu blīvums = $1,65 \cdot 10^3$ mol/m³), vienlaikus veicinot materiālu biodegradējamību (līdz pat 28 % masas zuduma 60 dienu laikā). Iegūtie rezultāti apliecina dabas izcelsmes monomēru potenciālu kā ilgtspējīgu alternatīvu naftas izcelsmes monomēriem.
3. UV cietējošas akrilētas augu eļļas ir piemērotas izmantošanai kā matricas saistviela dabisko šķiedru kompozītmateriālos. Efektīva matricas-šķiedru mijiedarbība, ko apliecina SEM analīze, nodrošināja uzlabotu spriegumu pārnesi un ekspluatācijas īpašības ($\sigma_B = 35,6$ MPa, $E = 1,3$ GPa), demonstrējot dabas izcelsmes kompozītmateriālu izstrādes potenciālu.
4. Kontrolējot akrilētas epoksidētas rapšu eļļas (AERO) makromolekulārā reģā struktūrā dinamiski kovalento saišu saturu, iespējams izstrādāt UV cietējošus vitrimēru materiālus. Iegūtie vitrimēri demonstrēja termiski aktivētu transesterifikāciju, nodrošinot atkārtotu pārstrādi ar mehāniskās veiktspējas ($\sigma_B = 1,46$ MPa, $E = 12,4$ MPa) atgūšanu līdz pat 98 % pēc pirmā un 50 % pēc otrā cikla. Vitrimēru sveķi demonstrēja 3D drukājamību ar augstu izšķirtspēju un struktūras atjaunošanu, atjaunojot mehānisko izturību (σ_B pieaugums līdz 199 %) un pagarinājumu (ϵ_B pieaugums līdz 288 %) pēc imitēta mehāniska bojājuma.

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 (PhD), the present Doctoral Thesis has been submitted for defence at the open meeting of RTU Promotion Council on 25 May 2026 at 10.00 at the Faculty of Natural Sciences and Technology of Riga Technical University, Paula Valdena iela 3, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Associate Professor Dr. chem. Ingars Reinholds
University of Latvia, Latvia

Professor PhD Marco Sangermano
Polytechnic University of Turin, Italy

Professor PhD Minna Hakkarainen
KTH Royal Institute of Technology, Sweden

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 (PhD) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis has not been submitted to any other university for promotion to a scientific degree.

Sabīne Greivule (signature)

Date:

The Doctoral Thesis is prepared as a thematically unified collection of scientific publications. It includes a summary in Latvian and English and five SCI-indexed publications. The publications are written in English, with the total length of 67 pages.

ANNOTATION

This Doctoral Thesis addresses the problem of the excessive use of petroleum-based products in the polymer materials industry and their insufficient reprocessing. Such reliance contributes to resource depletion, environmental pollution, and increased challenges in waste management due to the limited recyclability of conventional thermosetting polymers. To demonstrate that a transition towards more sustainable solutions is possible, rapeseed, linseed, and grapeseed oils were used as renewable, bio-based resources for polymer material development. Vegetable oils and their polymer derivatives (fatty acid modified polyesters or alkyds) were converted into photoactive compounds by modification with acrylates and investigated under UV light-induced curing, which represents a faster, more energy-efficient, and environmentally friendly alternative to conventional thermal curing.

Photoactive vegetable oil acrylates were synthesized using one-step or two-step synthesis routes by optimizing reaction parameters and evaluating their influence on UV-curing kinetics. At the same time, the incorporation of photoactive acrylate groups was also adapted for linseed oil-based alkyds – materials of industrial importance in the coatings sector – via epoxy ring-opening reactions. This modification significantly accelerated alkyd curing, reduced the need for solvents, and preserved mechanical performance. UV-curable resin formulations containing various reactive diluents, including bio-based ones, were developed to reduce resin viscosity and improve the physical and (thermo)mechanical properties of the crosslinked polymer networks. The suitability of the developed resins for wood coating applications was evaluated by determining adhesion strength, pendulum hardness, and indentation depth. Furthermore, to enhance the mechanical performance of the crosslinked materials, cellulose-reinforced composites were developed while maintaining the renewable origin of the raw materials. Finally, this work demonstrates the development of UV-curable vitrimers based on acrylated epoxidized rapeseed oil, in which the content of dynamic covalent bonds within the network was controlled. The obtained materials were thermally reprocessed, 3D printed, and shown to exhibit structural recovery, significantly expanding their potential for reuse and reprocessing.

The results of this Doctoral Thesis demonstrate the potential of vegetable oil-based acrylates and their derivatives for the development of sustainable, functional, and reprocessable polymer materials, offering an environmentally friendly alternative to petroleum-derived polymers and broadening the practical application scope of UV-curable materials.

ABBREVIATIONS

3D	3-dimensional
A.u.	arbitrary units
AA	acrylic acid
AESO	acrylated epoxidized soybean oil
AERO	acrylated epoxidized rapeseed oil
AGO	acrylated grapeseed oil
ALO-A	acrylated linseed oil alkyd
ALO	acrylated linseed oil
ARO	acrylated rapeseed oil
AV	acid value
BHT	butylated hydroxytoluene
DBC	double bond conversion
DLP	digital light processing
DMA	dynamic mechanical analysis
DS	dielectric spectroscopy
DSC	differential scanning calorimetry
E	tensile modulus
E'	storage modulus (in DMA measurements)
E''	loss modulus (in DMA measurements)
EEW	epoxy equivalent weight
ELO-A	epoxidized linseed oil alkyd
ERO	epoxidized rapeseed oil
EtOAc	ethylacetate
EV	epoxy value
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
G'	storage modulus (in photo-rheology measurements)
G''	loss modulus (in photo-rheology measurements)
$G_{(t)}/G_0$	normalized stress relaxation modulus
GDA	glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate
GPT	glycerol propoxylate triacrylate
h	hours
HDDA	hexanediol diacrylate
HPPA	2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate
HQ	hydroquinone
IBOA	isobornyl acrylate
MEHQ	4-methoxyphenol
NMR	nuclear magnetic resonance
NP	nanopaper
ppm	parts per million
Ref.	reference

RO	rapeseed oil
SEC	size exclusion chromatography
SEM	scanning electron microscopy
SLA	stereolithography
T	temperature
T_g	glass transition temperature
t_{gel}	gelpoint
$\tan\delta$	loss factor
TEA	triethylamine
TGA	thermogravimetric analysis
TMPTMA	trimethylolpropane trimethacrylate
TPGDA	tripropylene glycol diacrylate
TPP	triphenylphosphine
UES	unsaturated ester
UV-Vis	ultraviolet-visible light spectroscopy
VOC	volatile organic compounds
wt%	weight percent
ε	strain
ε_B	elongation at break
η	viscosity
σ	tensile strength
σ_B	maximum strength
τ^*	relaxation time

TABLE OF CONTENTS

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	52
Introduction to State-of-the-Art	52
Aim and Objectives	61
Theses to Defend.....	61
Scientific Novelty.....	62
Practical Significance	62
Structure and Volume of the Thesis	63
Publications and Approbation of the Thesis	65
MAIN RESULTS OF THE THESIS	67
Synthesis of acrylated vegetable oils, photopolymerization kinetics, and application in UV-curable wood coatings (Publication 1).....	67
Synthesis of linseed oil-based alkyd resins for the development of UV-curable wood coatings (Publication 2).....	71
Characterization of a new bio-based UV-curable reactive diluent in a crosslinked acrylated rapeseed oil polymer network (Publication 3)	76
Development and characterization of UV-curable nanocomposite materials impregnated with acrylated vegetable oils (Publication 4)	79
Development of UV-curable acrylated rapeseed oil vitrimers for thermoset reprocessing and 3D printing application (Publication 5).....	81
CONCLUSIONS.....	87
ATSAUCES / REFERENCES	88

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction to State-of-the-Art

Nowadays, the polymer materials industry faces several challenges, primarily related to the excessive use of non-renewable resources and the relatively slow implementation of novel technological processes in industry. In 2019, global production of petroleum-based plastics reached nearly 370 million tons, of which only about 9 % was recycled, indicating significant limitations in the current circular system [1]. Considering the European Union's Green Deal goal to achieve climate neutrality by 2050, the transition to renewable feedstocks becomes crucial to reduce dependence on petroleum products and ensure materials' reprocessing. As a sustainable, renewable source of biopolymers, vegetable oils have been extensively studied in recent years. Interest in using vegetable oils in the polymer materials industry has grown rapidly, and since 2015, the number of publications on their application in biopolymer development has increased by more than 250 %. For example, rapeseed oil, which is suitable for the climate in Latvia, represents an important renewable resource and an available alternative feedstock for polymer material development.

Historically, vegetable oils such as linseed oil have been widely used in the polymer industry, primarily in the production of varnishes and coatings. Over the last few decades, interest in vegetable oils has significantly increased, driven by technological advances and the expansion of biomass applications [2], [3]. Vegetable oils are mainly composed of triglycerides (approximately 95 %); small amounts of mono- and diglycerides, free fatty acids, phospholipids, tocopherols, polyphenols, and other compounds are also present [4]. The reactive centers in the triglyceride molecules – double bonds, ester groups, allylic groups, and bis-allylic groups – provide opportunities for extensive structural modification. Furthermore, the viscosity (η) of vegetable oils makes them suitable for UV-curable resins, providing good flow properties.

To effectively use rapeseed and other vegetable oils in biopolymer production, particular attention is paid to their processing technologies. One of the modern solutions in polymer production is photoinduced or ultraviolet (UV) light-induced curing technology, which, as an alternative to thermal curing, provides faster reactions, lower energy consumption, and reduced volatile organic compound (VOC) emissions. UV curing of vegetable oils is possible after modifying the unsaturated double bonds remaining in the fatty acids by introducing photoactive acrylate groups.

Acrylation of vegetable oils can be achieved using several synthetic pathways, among which the conventional two-step epoxidation-acrylation route is the most widely applied. Alternative approaches, such as direct one-step acrylation of double bonds, have also been reported, although they are less extensively studied. The choice of synthesis method involves trade-offs between reaction conditions, control, and susceptibility to side reactions. The two-step method is well established and allows stepwise control over the formation of functional groups, although it requires precise optimization of both the epoxidation and the subsequent ring-opening reactions. In contrast, direct acrylation of double bonds represents a shorter and more atom-efficient route, but typically requires strong catalysts and may be more sensitive to reaction conditions.

The two-step acrylation of vegetable oils starts with the epoxidation of the double bonds in the triglyceride fatty acid residues, followed by the ring-opening of the oxirane with acrylic acid (AA) (Fig. 1a). Double bond epoxidation, also known as the Prilezhaev reaction via *in situ* generated peracid, has been widely used to obtain epoxidized soybean oil [5]. Under uncontrolled conditions, side reactions such as acid- or water-induced epoxide ring opening and other undesired reactions (e.g., H₂O₂ decomposition) may easily occur in the aqueous phase, oil phase, or at the interface [6]. Literature reports indicate that 60 °C is an optimal temperature for the epoxidation reaction [7]. Kousaalya *et al.* observed that increasing the reaction temperature from 40 °C to 60 °C increased the epoxidation yield from 58 % to 88 %. However, further increase in temperature led to an increase in undesired epoxide ring-opening reactions, as measured by α -glycol values [8]. Turco *et al.* noted that linseed oil should be epoxidized at lower temperatures to avoid epoxide ring-opening. Using a kinetic model, the authors calculated that due to the high linoleic acid content in the triglyceride structure, linseed oil is 1.5 times more reactive than soybean oil; therefore, during epoxidation, the reactivity toward ring-opening was approximately four times higher than for soybean oil [9]. The effect of H₂O₂ addition rate on reaction yield is not widely studied; typically, H₂O₂ is added over 30 minutes to 60 minutes. Santacesaria *et al.* demonstrated that the rate of H₂O₂ addition has a minor effect on double bond conversion and yield compared to the molar ratio of H₂O₂ to double bonds used in the reaction [10]. Formic or acetic acids are most commonly used catalysts. Some authors suggest using H₂SO₄ or adding a solvent, or even additional free fatty acids, to achieve higher epoxidation yields of vegetable oils [11], [12]. Interestingly, unlike most studies reporting that peracid formation is the rate-limiting step of epoxidation, the same author reported that the epoxidation reaction itself is five times slower than peracid formation [13]. Incomplete reaction, leaving unreacted double bonds in the fatty acid residues, can be caused by sterically hindered access to reactive centers, uncontrolled reaction conditions (temperature, time, reactant molar ratios), or, as reported by La Scala *et al.*, differences in fatty acid reactivity [14]. Epoxidation yield is usually reported as the epoxy value (EV, mol epoxy/100 g resin) or epoxy equivalent weight (EEW, g resin/mol epoxide), most commonly determined by titration with *in situ*-generated HBr [15]. Depending on the distribution of fatty acid residues in the triglyceride, the EV typically ranges from 0.250 mol epoxy/100 g resin to 0.613 mol epoxy/100 g resin. The relationship between these characteristic parameters is given by $EV = 100/EEW$. A comparison of epoxidation reactions for different vegetable oils, considering reactant molar ratios and reaction conditions, is summarized in Table 1.

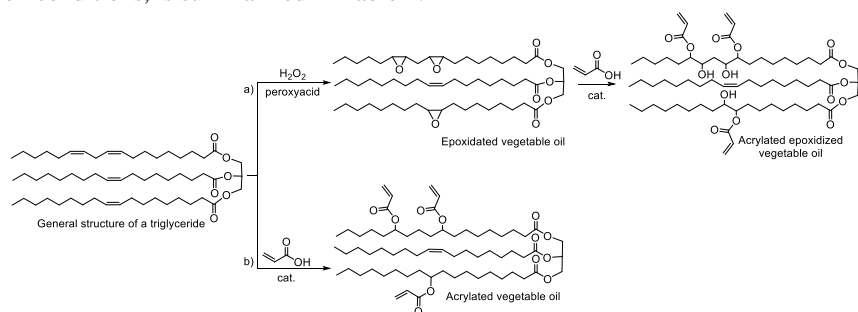


Fig. 1. Synthesis of acrylated vegetable oils: a) two-step route via epoxidation; b) one-step route using a catalyst.

Table 1

Comparison of epoxidation reactions of various vegetable oils based on reactant molar ratios and reaction conditions

Used vegetable oil	Reported iodine value (g I ₂ /100 g product)	Calculated C=C/fatty acid residue	Molar ratio, (mol/mol)		Time (h)	T (°C)	EV (mol epoxy/100 g resin) ^a	Yield, %	Ref.
			n _{H₂O₂} /n _{C=C}	n _{H₂COOH} /n _{C=C}					
Linseed oil	174	2.01	1.4	0.2	5–9	45–60	0.375–0.531 ^b	55–77	[9]
Jatropha oil	105	1.21	4.1	0.2	5–6	60–65	0.252 ^c	61	[16]
Soybean oil	-	1.53 ^d	2.0	0.6	1–7	45–55	0.288–0.481 ^e	55–92	[17]
Soybean oil alkyd	57.63	0.96	3.0	2.9	6	0	0.298 ^f	-	[18]
Soybean oil	-	-	1.8	0.8	7	50	0.383 ^g	-	[19]
Perilla oil	196.9	2.27	10.3	3.4	8	40–60	0.610 ^h	91	[8]

^a For clarity and ease of comparison, the reaction yields are recalculated and presented in the table as EV, where the relationship between the characteristic parameters is as follows: EV = 100/EEW, and EV = Oxirane oxygen content/16.

^b Reported value: Oxirane oxygen content is 6–8.5 g O/100 g resin.

^c Reported value: EEW = 397 g resin/mol epoxide.

^d Reported value: Number of starting double bonds is 4.60.

^e Reported value: 2.4–4.6 epoxy groups/molecule.

^f Reported value: EEW = 335.7 g resin/mol epoxide.

^g Reported value: Oxirane oxygen content = 6.13 %.

^h Reported value: EEW = 164 g resin/mol epoxide.

In 2011, the acrylation of epoxidized soybean oil with AA in the presence of triethylamine (TEA) was reported for the first time, aiming at the development of UV-curable wood coatings [19]. The acrylation reaction of epoxidized soybean oil was carried out at 80 °C for 15 h. The molar ratio of epoxidized vegetable oil to AA reported in the literature ranges from 1:0.165 up to 1:10, depending on the content of fatty acid residues in the triglyceride [20]. A large excess of AA increases the reaction probability; however, there is also a risk of polymerization to polyacrylic acid. Maassen *et al.* observed AA polymerization at 95 °C in three situations: 1) using more than two equivalents of AA (per equivalent of epoxide); 2) performing the reaction for longer than 7 h; 3) scaling the reaction to larger volumes [21]. Furthermore, unreacted AA after synthesis complicates the neutralization step, and its presence in the acrylated vegetable oil resin can affect the final properties of the UV-curable coating. In the literature, the acrylation reaction of epoxidized fatty acid residues is reported at temperatures ranging from 60 °C to 120 °C. It should be noted that 110 °C is considered the “upper limit” for acrylation, as higher temperatures may lead to AA polymerization [22]; conversely, Chu *et al.* reported 120 °C as the optimal temperature for the acrylation of epoxidized soybean oil [23]. Similarly, the reaction time for acrylation varies significantly in the literature, ranging from 2.3 h to 40 h [20]. The quantitative yield of epoxidized vegetable

oil acrylation is mostly not reported. Researchers usually evaluate the reaction progress based on the decrease in EV values or the amount of AA consumed, determined via titration of the acid value with ethanolic KOH solution [24]. Saithai *et al.* determined the quantitative yield of acrylated soybean oil (AESO) using ¹H-NMR spectroscopy, reporting 1.54–2.76 acryl groups per molecule depending on the epoxidation yield of the soybean oil [17]. A comparison of the acrylation reactions of different epoxidized vegetable oils, including both reactant molar ratios and reaction conditions, is summarized in Table 2.

Table 2

Comparison of acrylation reactions of various epoxidized vegetable oils based on reactants and reaction conditions

Used epoxidized vegetable oil	Calculated EV (mol epoxy/100 g resin)	Molar ratio $\frac{n_{AA}}{n_{epoxide}}$, (mol/mol)	Catalyst	Inhibitor	Time (h)	T (°C)	Reported end of the reaction/ yield	Ref.
Epoxidized soybean oil	0.250	1.41	TPP, 1 wt%	BHT, 0.03 wt%	6	90–95	AV = 1.15 mg KOH/g resin, Oxirane oxygen content = 0.012 g O/100 g resin	[24]
Epoxidized soybean oil	0.425	1.25	Triphenylphosphine oxide, 1.5 wt%	4-tert-butylcatechol, 0.15 wt%	6	120	AV = 5 mg KOH/g resin, 95 %	[23]
Epoxidized soybean oil	0.288	10	-	HQ	7	110	1.54–2.76 acrylic groups/ molecule	[17]
Epoxidized linseed oil	0.563	0.89	TPP, 0.059 wt%	HQ, 0.5 wt%	2.3	60–75	-	[25]
Epoxidized soybean oil	0.375	4	TEA, 1 wt%	MEHQ, 0.5 wt%	40	80–110	AV = 10 mg KOH/g resin, Oxirane oxygen content = 0.15 %	[22]
Epoxidized soybean oil	0.383	0.6	TEA	HQ	15	80	AV = 6.2 mg KOH/g resin	[19]

In 2013, Zhang *et al.* reported a direct addition of AA to the double bonds present in the fatty acid residues of triglycerides in the presence of a BF₃·OEt₂ catalyst (Fig. 1b) [26]. This synthesis approach offers advantages in terms of time and atom economy compared to the two-step synthesis via epoxidation. Moreover, after synthesis, it was possible to recover up to 86 % the starting materials (unreacted acrylic acid and catalyst). Using ¹H-NMR, the authors determined 3.09 acryl groups per molecule, corresponding to a 76 % yield assuming an average of 4.08 double bonds in the fatty acid residues of soybean oil. Subsequently, based on a literature analysis of catalysts for carbonyl and alkene double bond reactions, the same authors tested other catalysts for the direct acrylation of soybean oil [27]. They observed that, for both Brønsted and Lewis acids, the catalytic activity in soybean oil acrylation depended on acidity

in the following order: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ and $p\text{TsOH} > \text{MsOH} > \text{Amberlyst 15}$. High catalyst concentrations not only accelerated the reaction but also ensured higher yields of up to 3.26 acryl groups per molecule. The authors further investigated the reaction conditions, concluding that temperatures above 80 °C led to side reactions, including AA polymerization. Later, another research group applied this synthesis method to produce acrylates from various vegetable oils, including palm, olive, peanut, rapeseed, corn, and grapeseed oils [28]. They observed that the number of acryl groups per molecule increased with the degree of unsaturation of the vegetable oil, while the reaction rate decreased due to steric hindrance, limiting further acryl group addition. After UV curing, vegetable oils with higher acryl group content exhibited higher crosslinking density, which is a quantitative measure describing the number of crosslinked nodes per unit volume of the polymer (mol/m^3). Higher crosslinking density influenced the thermomechanical and mechanical properties of the materials, resulting in increased glass transition temperature (T_g), maximum strength (σ_B) and tensile modulus (E). Among the oils studied, acrylated grapeseed oil exhibited the highest T_g (50 °C), E (8.94 MPa), and a yield of 2.17 acryl groups per molecule, as determined by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

Overall, the two-step epoxidation-acrylation synthesis route remains the most established over time and is more widely applied for the modification of various vegetable oils. However, it involves two reaction steps. One-step acrylation of vegetable oils provides a more straightforward synthetic route with reduced reaction time, although its efficiency and selectivity depend strongly on catalyst choice and reaction conditions. Consequently, the choice between these approaches depends on the desired balance between process simplicity and control over functional groups, as these factors influence the structure, reactivity, and suitability of the resulting materials for applications.

With the expansion of the sustainability concept, the development of resin formulations has become increasingly important, as modern materials must meet not only ecological criteria but also the requirements of advanced manufacturing technologies. The rapid development of industrial processes has led to the consolidation of the Fourth Industrial Revolution, or Industry 4.0, which is based on the integration of digital and automation technologies in manufacturing [29]. One of the most significant trends in this context is additive manufacturing, characterized by the layer-by-layer formation of three-dimensional (3D) objects from a digital model using digitally controlled equipment. Additive manufacturing technologies include material extrusion, binder jetting, powder layer fusion, sheet lamination, and vat photopolymerization [30]. Among vat photopolymerization methods, digital light processing (DLP) and stereolithography (SLA) 3D printing are widely used, in which UV-induced polymerization occurs layer by layer, either uniformly or pointwise, by irradiating a liquid resin layer with a laser [31]. UV-curable resins for 3D printing provide high resolution, excellent surface quality, and efficient use of raw materials, making them suitable for the production of complex parts [32]. Most UV-active resins are acrylate derivatives, which account for approximately half of the polymer materials used in 3D printing [33]. Several studies have already reported that 3D-printed materials containing acrylated vegetable oils can achieve mechanical properties comparable to commercially available 3D-printed materials based on petroleum-derived monomers. For example, 3D-printed soybean oil methacrylate with 78 % bio-based content exhibited a σ_B of 43.7 MPa [34]. Meanwhile, one-step synthesized AESO

oligomers showed excellent thermomechanical properties with T_g values of 128–130 °C. In addition, the UV light penetration depth reached 0.277 mm, which is higher than that of widely used commercial resins [35]. These examples clearly demonstrate the potential of vegetable oils for 3D printing. The development of such manufacturing technologies significantly increases the demands on the formulation of photoactive resins and the optimization of their parameters for specific applications, including viscosity, reactivity, and the mechanical properties of the final material.

Acrylated vegetable oils are characterized by high viscosity, which can exceed 17 000 mPa·s [36]. The high viscosity arises from the long alkyl chains of the molecules due to the possibility of entanglements, which increase the resistance to flow, as well as intermolecular interactions, including hydrogen bonding between hydroxyl, acrylate, and ester groups. High viscosity limits the processability of resins in both 3D printing and surface coating applications, as these processes require uniform material flow. To address these issues, UV-curable formulations typically incorporate reactive diluents – monomers and oligomers with low viscosity that not only reduce the system's viscosity but also participate in photoinitiated crosslinking reactions [19]. The use of reactive diluents eliminates the need for conventional solvents and ensures integration of all components into the polymer network. Common choices include mono-, di-, or multifunctional (meth)acrylates such as isobornyl acrylate (IBOA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), trimethylolpropane tri(meth)acrylate (TMPT(M)A), and 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) [37]. The selection of reactive diluents is based on optimizing the balance between viscosity, reactivity, and the thermomechanical properties of the UV-cured material, tailoring the resin formulation for specific applications.

Unfortunately, most commercially available reactive diluents are derived from petroleum, raising sustainability and toxicity concerns. Consequently, recent research has increasingly focused on developing alternative bio-based reactive diluents. The literature describes the synthesis and application of reactive diluents in UV-curable systems from renewable feedstocks such as ricinoleic acid [38], cardanol [39], furan derivatives [40], castor oil [41], and eugenol [42], among others. There are also reports on the use of esters containing internal double bonds as reactive diluents in UV-curable resins, most commonly as maleate or fumarate derivatives [43], [44]. Although internal double bonds exhibit lower reactivity in UV curing compared to terminal double bonds – mainly due to steric hindrance, π -electron delocalization, and the presence of neighboring electron-withdrawing groups – they are widely used because they enable the incorporation of ester chains into the polymer network and influence the properties of the final product. An interesting study by Northrop *et al.* compared four compounds with internal double bonds in a free-radical thiol-ene “click” reaction, observing the following reactivity order: norbornene > fumarate > maleimide > crotonate [45]. The presence of internal double bonds in the macromolecule can impart flexibility or a plasticizing effect, and such esters are therefore often combined with other acrylates to enhance overall photopolymerization rates and the crosslinking density of the polymer [46]. Furthermore, the use of bio-based esters allows for a reduction in the proportion of petroleum-derived acrylates in the formulation. This approach, as well as its influence on the photopolymerization process and the properties of the crosslinked material, is discussed in detail in the third chapter of this Thesis.

Acrylates are also widely used as the main component in surface protective coatings, forming durable and aesthetically appealing polymer layers. Their functionality enables the tuning of coating properties such as adhesion, hardness, and flexibility. In the coatings industry, there is a growing demand for products with lower VOC content, including reduced solvent content, as solvent emissions are the second-largest source of air pollution after automobile emissions [47]. UV-curable coatings are typically formulated solvent-free, enabling rapid curing at room temperature, which increases production throughput and saves floor space in manufacturing facilities. Although the fastest growth of the UV-curable coatings market is observed in Asia, projected growth in Europe and North America is approximately 9 % per year, significantly higher than the average growth of the traditional coatings industry [48]. In response to increasingly stringent environmental regulations, the inclusion of biomass, including vegetable oils, in UV-curable coating formulations has become an increasingly popular topic in both scientific research and industry [49]. The literature has reported the potential of vegetable oil derivatives as sources for UV-curable coatings, including derivatives of castor oil [50], tung oil [51], jatropha oil, and palm oil [52]. These are used to protect wood, metal, plastic, and paper surfaces from corrosion, chemicals, and atmospheric exposure [53]. Using vegetable oils in UV-curable coatings enables a wide range of mechanical properties, including high hardness, adhesion, flexibility, and other physical parameters. Such coatings have been investigated for specialized applications such as antimicrobial [54], flame-retardant [55], high-performance [56], and nanocomposite coatings [57].

The potential of UV-curable materials is also being evaluated in structural material systems. Polymer matrices and fiber-reinforced composites represent a critical area of materials science, providing combinations of properties that cannot be achieved with individual components alone. Although commonly used composites exhibit high mechanical performance, their production relies on petroleum-based polymer matrices (epoxides, polyester resins) and glass or carbon fiber reinforcement, the production of which is energy-intensive [58]. The long-term use of such composites is contrary to the principles of a circular economy. The development of alternative composites based on renewable feedstocks has become an important field in materials science over the past decade. Hemp fibers are a promising natural fiber substitute for synthetic fibers. They are mechanically strong, have a high cellulose content, and require significantly less energy for production compared to glass or carbon fibers – literature reports indicate energy savings of up to 80 % [59].

It should be noted, however, that natural fibers are less homogeneous than synthetic ones, as their properties vary considerably depending on growth conditions, climate, and processing methods. This limitation can be mitigated by producing more uniform fiber structures, such as paper. Nanopaper (NP), obtained by fibrillating cellulose nanofibers, provides a uniform fiber distribution and a high surface area. Such a structure is well-suited for matrix impregnation, for example, with bio-based resins, as capillary effects and porosity enable efficient resin infiltration into the fiber network [60]. The preparation of NP is particularly economically advantageous when using various waste products containing natural fibers, as they can be easily processed (ground, pulped, pressed) using established and simple methods [61]. The development of composites using a UV-curable vegetable oil impregnation approach is discussed in the fourth chapter of this Thesis.

Despite advances in the development and application of bio-based resins, a significant challenge remains their reprocessability. Traditional UV-curable thermosetting materials form irreversible 3D crosslinked networks upon photopolymerization, which severely limit their flowability and reprocessing potential [62]. In recent years, increasing attention has been directed toward introducing dynamic covalent bonds into thermosetting polymers to develop reprocessable materials [63]. Such structures, known as vitrimers, combine the mechanical and thermal resistance of thermosets with the reprocessability of thermoplastics. In vitrimers, dynamic covalent bonds undergo exchange reactions at elevated temperatures, allowing topological rearrangement of the material. Transesterification is one of the most extensively studied exchange reactions due to the ease of incorporating ester and hydroxyl groups into thermosetting systems [64], [65]. Most reported vitrimers are developed via thermal curing, which is both energy-intensive and time-consuming, often requiring up to 12 h for complete curing [66]. The low energy consumption and short processing time characteristic of UV curing make it an efficient and sustainable method for vitrimer development [67]. Moreover, UV-curable vitrimers are particularly promising for modern manufacturing technologies, such as 3D printing, combining the ability to produce complex geometries with the possibility of reusing materials after end-of-life [68]. This approach is especially relevant for the development of bio-based polymer materials, as it enables the integration of sustainable feedstocks with reprocessability.

The present study aims to address the aforementioned challenges by synthesizing and formulating UV-curable resins from renewable feedstocks with deliberately tailored molecular structures. This approach enables the control of curing kinetics, the development of materials with tunable (thermo)mechanical properties, and the potential for material reprocessability. To achieve this, specific steps were followed in the development of UV-curable resins.

First, the selection of appropriate starting materials and their chemical functionality is crucial in designing UV-curable resins, as these factors determine resin reactivity during UV curing and the final material properties. Various vegetable oils – rapeseed, linseed, and grapeseed oils – were chosen as renewable feedstocks based on their availability, chemical structure, and potential for application in sustainable UV-curable materials. Rapeseed and linseed oils are readily available and suitable for cultivation under Latvian climatic conditions, whereas grapeseed oil, although less abundant, was selected due to its high content of double bonds per molecule. This selection allows the evaluation of how double-bond content influences acrylation efficiency and subsequent UV-curing reactivity. Unlike the widely studied and commercialized AESO, the acrylation of rapeseed oil and its application in UV-curable materials have so far been reported in only a few studies, making this work a novel contribution to the exploration of locally sourced vegetable oils.

Second, the introduction of photoactive groups into vegetable oil structures and the UV-curing concept was extended to the industrially established alkyd resins. Alkyds are traditionally used in coatings due to their good adhesion and flexibility, but their curing typically relies on metal-catalyzed oxidative drying, which is time- and energy-intensive. In this step, the alkyd structure was modified by incorporating a controlled number of acrylate groups, enabling a controllable UV-curing process. This approach combines the functional advantages of alkyds with the benefits of UV-curing technology.

Third, UV-curable resin formulations were developed and optimized by selecting and combining reactive diluents in various weight percentages (wt%) to achieve specific rheological and mechanical properties, including appropriate viscosity, curing rate, and mechanical strength. Monofunctional reactive diluents generally reduce the E and increase the plasticity of the crosslinked material, producing flexible materials. In contrast, di- and multifunctional reactive diluents increase E and reduce plasticity, yielding stiff but brittle materials. Higher functionality of reactive diluents accelerates curing and ensures higher crosslink density [69]. For example, HDDA and TPGDA significantly reduce the viscosity of UV-curable formulations, while trifunctional monomers such as TMPTA and TMPTMA considerably increase the polymer's crosslink density and, consequently, T_g . Similarly, bulky diluents such as IBOA raise T_g , whereas linear monomers like TPGDA and HDDA improve material flexibility [70], [71]. The careful selection and optimization of reactive diluents ensures resin suitability for 3D printing and coating applications. While most commercially available reactive diluents are petroleum-derived, there is growing interest in renewable alternatives. For example, photoactive furan derivatives have demonstrated higher hardness, E, and T_g in UV-cured coatings compared to petroleum-derived HDDA [40]. The third chapter of this Thesis analyzes a new furan derivative as a bio-based reactive diluent.

Fourth, the application of the synthesized photoactive vegetable oil derivatives was evaluated in three areas: (1) wood surface protective coatings, (2) nanocomposite development using acrylated vegetable oils as binders, and (3) DLP-type 3D printing. Resin and product curing rates, adhesion, hardness, thermal and (thermo)mechanical properties were analyzed, and the suitability of the materials for each application was assessed.

Fifth, the content of dynamic covalent bonds in the formulations was controlled to develop vitrimer materials based on thermally activated transesterification reactions. This approach enables the materials to retain mechanical and thermal stability while providing reprocessability and structural recovery after damage through covalent bond exchange at elevated temperatures. The introduction of the necessary functional groups into the vegetable oil structure is the first step toward obtaining UV-curable vitrimers. Consequently, the acrylated epoxidized rapeseed oil (AERO) used in this study was synthesized via epoxide ring opening, introducing additional -OH groups to enhance vitrimer reprocessability. The resulting vitrimer resin formulations were applied in 3D printing, demonstrating their utility in additive manufacturing. Key product development parameters, including catalyst influence and stress relaxation, were analyzed to ensure final material performance and reprocessability. The development of vitrimers using AERO allows assessment of the material's reprocessability potential, an essential aspect of environmentally friendly polymer materials.

The synthesized and formulated resins, as well as the crosslinked materials, were characterized for a wide range of properties using the following analyses and tests: Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), size-exclusion chromatography (SEC), rheology, photorheology, photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC), scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA), tensile testing, adhesion testing, microhardness testing, slip friction testing, pendulum hardness testing, indentation depth testing, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA), biodegradation studies, density measurement, dielectric spectroscopy (DS),

TGA-FTIR coupled analysis, and optical microscopy. Detailed descriptions of these methods can be found in the respective publications.

The Doctoral Thesis combines the use of vegetable oils as renewable resources, modern energy-efficient UV-curing technology, and material structural functionality, resulting in innovative, environmentally friendly, and reprocessible materials. This approach not only reduces reliance on non-renewable resources but also promotes the implementation of circular economy principles in materials science.

Aim and Objectives

The Doctoral Thesis aims to develop polymer resins derived from vegetable oils with a controllable molecular structure for application in UV-curable thermosetting materials with tunable performance and reprocessing properties.

To achieve this aim, the following objectives were defined.

1. To synthesize acrylated derivatives of rapeseed, linseed, and grapeseed oils using one-step or two-step synthesis routes, and to optimize the synthesis reaction parameters in accordance with the chemical reaction mechanisms.
2. To develop UV-curable resin formulations with a deliberately tailored molecular structure using the synthesized vegetable oil acrylate derivatives, reactive diluents, and photoinitiators.
3. To investigate the influence of UV-curing kinetics and crosslinked polymer network structure on the physical-mechanical properties of thermosetting polymer materials, and to evaluate their application in wood coatings and 3D printing.
4. To control the content of dynamic covalent bonds within the crosslinked polymer network, to assess the reprocessability and structural recovery potential of the resulting vitrimer materials, and to investigate their applicability in 3D printing technologies.

Theses to Defend

1. By deliberately tailoring synthesis methods, reaction parameters, and formulation composition, it is possible to control the macromolecular structure of acrylated vegetable oil derivatives, UV-curing kinetics, and crosslinked polymer network density, thereby obtaining UV-curable resins with tunable final material properties.
2. UV-curable resin formulations can be developed with application-specific viscosity and physical-mechanical properties, making them suitable for the formation of highly crosslinked polymer coatings.
3. UV-curable acrylated vegetable oil-based polymer materials can be used as matrix binders for natural fiber composites, where incorporated cellulose reinforcement provides enhanced physical-mechanical properties.
4. By controlling the content of dynamic covalent bonds in the crosslinked polymer network, it is possible to obtain 3D-printable vitrimer materials which, based on a thermally activated transesterification reaction mechanism, enable reprocessability and structural recovery.

Scientific Novelty

1. Optimized one-step and two-step acrylation synthesis methods for rapeseed, linseed, and grapeseed oils were developed, enabling controlled tailoring of molecular structure to obtain materials with controlled photoactive group content and UV-curing kinetics.
2. It was demonstrated that the introduction of photoactive groups into alkyd structures, without the use of halogenated products, combines the characteristic performance properties of alkyds with the advantages of UV-curing technology, providing a fast and controllable curing process.
3. Relationships between molecular structure, reactive diluent content, curing kinetics, and physical-mechanical properties were established, allowing targeted regulation of crosslinking density in UV-curable resins and adaptation of materials for specific applications (wood coatings, 3D printing).
4. The use of UV-curable vegetable oil-based resins as matrix binders for natural fiber composites was demonstrated, showing effective matrix-fiber interaction and significant improvements in (thermo)mechanical properties.
5. Acrylated vegetable oil-based vitrimer materials with controlled dynamic covalent bond content were developed, where vitrimer stress relaxation behavior is governed by a thermally activated transesterification reaction, enabling reprocessability and structural recovery.
6. Overall, this Thesis provides a novel scientific contribution to the development of bio-based, UV-curable, and reprocessable polymer formulations by integrating synthesis, molecular design, and curing kinetics, and by demonstrating their application in coatings, 3D printing, and natural fiber composite materials.

Practical Significance

1. The synthesized photoactive acrylates of rapeseed, linseed, and grapeseed oils can be used for the production of highly crosslinked polymer coatings, providing rapid curing, a tunable profile of physical-mechanical properties, and demonstrating the potential of vegetable oils obtainable in Latvia to replace petroleum-based raw materials.
2. The results of this study demonstrate a halogen-free synthesis route for UV-curable alkyd resins derived from linseed oil, which enhances material sustainability, reduces environmental pollution, and complies with modern requirements for sustainable manufacturing.
3. UV-curable vegetable oil-based polymer materials used as matrix binders for natural fiber composites exhibit applicability in materials with improved (thermo)mechanical properties, making them suitable for composite material technologies.
4. Acrylated vegetable oil-based vitrimer materials with a controlled content of dynamic covalent bonds enable the development of reprocessable, reusable, and repairable thermosetting polymers suitable for 3D printing technologies.

Structure and Volume of the Thesis

The Doctoral Thesis is prepared as a summary of scientific publications dedicated to the synthesis and characterization of bio-based UV-curable resins, the investigation of their application in wood coatings, composite materials, and 3D printing, as well as the evaluation of their reprocessing potential. The Thesis includes five original scientific publications published in peer-reviewed scientific (SCI) journals. The overall structure of the Thesis is graphically illustrated in Fig. 2.

Synthesis

Publication #1

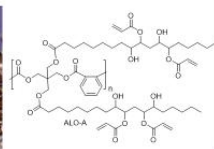
Synthesis of bio-based photoactive compounds



Formulation

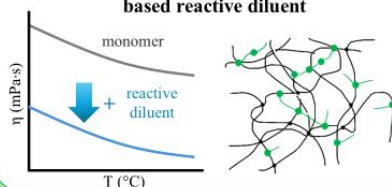
Publication #2

UV-curable alkyd formulation



Publication #3

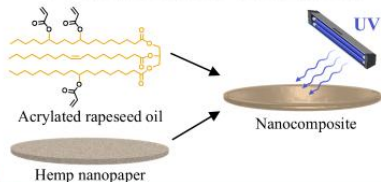
UV-curable resin formulation with bio-based reactive diluent



Application in bioproducts and reprocessing

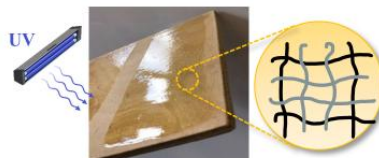
Publication #4

UV-curable resin for biocomposites



Publication #1. and #2.

UV-curable resin for coatings



Publication #5

UV-curable resin for 3D printing, and reprocessing of crosslinked polymers



Fig. 2. General structure of the Thesis.

Publications and Approbation of the Thesis

The results and achievements obtained in the Doctoral Thesis have been published in five original scientific publications. During the development of the Doctoral Thesis, the main results were presented at five scientific conferences.

SCI publications

1. Briede, S., Platnieks, O., Barkane, A., Sivacovs, I., Leitans, A., Lungevics, J., & Gaidukovs, S. (2023). Tailored Biobased Resins from Acrylated Vegetable Oils for Application in Wood Coatings. *Coatings*, 13(3), 657. IF = 2.8, Q2.
2. Briede, S., Biemans, T., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2025). Tailored UV-curable acrylated linseed oil-based alkyds: Optimizing crosslinking and coating performance through functionalization and reactive diluent design. *Polymer*, 323, 128227. IF = 4.5, Q1.
3. Briede, S., Platnieks, O., Darzina, M., Jirgensons, A., & Gaidukovs, S. (2023). Effect of novel furan-based ester reactive diluent on structure and properties of UV-crosslinked acrylated rapeseed oil. *Journal of Polymer Science*, 61(24), 3318–3328. IF = 3.6, Q1.
4. Platnieks, O., Briede, S., Grase, L., Thakur, V., J., & Gaidukovs, S. (2023). Fully Bio-Based Thermoset Composites from UV Curable Prepregs: Vegetable Oil Acrylate Impregnated Hemp Nanopaper. *Polymer Composites*, 44(9), 5721–5733. IF = 4.7, Q1.
5. Greivule, S., Besprozvannaja, I., Porcarello, M., & Gaidukovs, S. (2026). Reprocessable and Repairable Bio-Based Vitrimers from Acrylated Epoxidized Rapeseed Oil for Additive Manufacturing. *Macromolecular Materials and Engineering*. IF = 4.6, Q1, doi: 10.1002/mame.70228. (Accepted).

Scientific conferences

1. Briede, S., & Gaidukovs, S. 3D printing and reprocessing of rapeseed oil-based vitrimers. *European Polymer Congress*, Groningen, The Netherlands, June 22–27, 2025.
2. Briede, S., Biemans, T., & Gaidukovs, S. Synthesis of highly functional UV-curable alkyd resins for wood coating application. *European Regional Meeting of the Polymer Processing Society*, Ferrol, Spain, September 30 – October 3, 2024.
3. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Rheological behavior of photoactive vegetable oil for extrusion-based UV-assisted 3D printing. *Nordic Rheology conference*, Aarhus, Denmark, May 31 – June 2, 2023.
4. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Tailored biobased UV-curable resins from acrylated vegetable oils for application in wood coatings. *Renewable Resources & Biorefineries*, Riga, Latvia, April 12–14, 2023.
5. Briede, S., Jurinovs, M., & Gaidukovs, S. Photoactive vegetable oil synthesis for high-performance extrusion UV-light cured 3D printing. *Nordic Polymer Days*, Gothenburg, Sweden, June 1–3, 2022.

Other scientific publications produced during the preparation of the Doctoral Thesis

1. Platnieks O., Beluns S., Briede S., Jurinovs M., & Gaidukovs S. (2023). Cellulose synergetic interactions with biopolymers: Functionalization for sustainable and green material design. *Industrial Crops and Products*, 204, 117310.
2. Briede, S., Jurinovs, M., Nechausov, S., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2022). State-of-the-art UV-assisted 3D printing via a rapid syringe-extrusion approach for photoactive vegetable oil acrylates produced in one-step synthesis. *Molecular Systems Design & Engineering*, 7(11), 1434–1448.
3. Briede, S., Barkane, A., Jurinovs, M., Thakur, V. K., & Gaidukovs, S. (2022). Acrylation of biomass: a review of synthesis process – know-how and future application directions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 35, 100626.
4. Barkane, A., Jurinovs, M., Briede, S., Platnieks, O., Onufrijevs, P., Zelca, Z., & Gaidukovs, S. (2022). Biobased Resin for Sustainable Stereolithography: 3D Printed Vegetable Oil Acrylate Reinforced with Ultra-Low Content of Nanocellulose for Fossil Resin Substitution. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 10(6), 1272–1286.
5. Jurinovs, M., Rukavisnikovs, N., Greivule, S., Starkova, O., Kovalovs, A., Brunāvs, J., Macutkevič, J., Juhneviča, I., Platnieks, O., & Gaidukovs, S. (2026). Nanostructure-reinforced epoxy-acrylate interpenetrated networks for UV-curable high-performance coatings. *Reactive and Functional Polymers*, 221, 106664.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

Synthesis of acrylated vegetable oils, photopolymerization kinetics, and application in UV-curable wood coatings (Publication 1)

To investigate the application of vegetable oils in the development of UV-curable wood coating resins, three vegetable oils were initially acrylated: rapeseed oil, which is widely available in Latvia, and, for comparison, two oils rich in double bonds – linseed oil and grapeseed oil. The acrylated oils were obtained via an optimized one-step synthesis process using $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ as a catalyst (Fig. 3 a)), as described in the introduction and following a synthesis protocol similar to that published in 2013 [26]. After synthesis, the acrylated oils were named as ARO, ALO, and AGO, respectively.

The synthesis was optimized under laboratory conditions to a defined protocol: vegetable oil (1 mol $\text{C}=\text{C}$) was mixed with acrylic acid (AA) (2.1 mol) in a round-bottom flask, followed by the slow addition of the catalyst (0.21 mol). The reaction mixture was stirred and maintained at 80 °C for 5 h, after which it was left at room temperature overnight. At the end of the reaction, hexane was added to dissolve the organic phase, which was then washed with aqueous NaHCO_3 and NaCl solutions to neutralize and remove residual AA and catalyst. The organic phase was dried over Na_2SO_4 , filtered, and the solvent was evaporated under reduced pressure. ARO, ALO, and AGO were obtained as viscous, dark yellow resins. The obtained resins were analyzed by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy; as a representative example, the spectra of rapeseed oil (RO) and ARO are shown in Fig. 3 b).

First, the key photopolymerization characteristics of the vegetable oils were determined and are summarized in Table 3 [72]. To study the double-bond conversion (DBC) of the terminal acrylate groups of the synthesized vegetable oils after UV curing, as well as the photopolymerization kinetics, viscosity was measured, Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded at different irradiation times, and photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC) measurements were performed. DBC represents the extent of conversion of reactive acrylate carbon double bonds into a covalently bonded structure during UV curing, reflecting the efficiency of network formation. The viscosity of the acrylated vegetable oils ranged from 430 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ to 1305 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ($\text{ARO} < \text{AGO} < \text{ALO}$) at shear rates from 10 s^{-1} to 100 s^{-1} , ensuring optimal resin flowability and representing an important parameter for coating development [48], [72].

The DBC ranged from 69 % to 85 %, with ARO exhibiting the highest conversion, which correlates with the highest reaction yield (57 %, 2.14 acrylate groups per molecule). The maximum polymerization rate of AGO was reached at 9.5 s ($t_{\text{max rate}}$) at 5.1 % conversion and was the highest among the samples, indicating rapid initial reactivity but early diffusion-controlled (molecular mobility-controlled) polymerization, which hinders further reaction progress. In contrast, ARO polymerization proceeded slightly longer due to its higher acrylate functionality and lower viscosity.

Table 3

Characteristics of acrylated vegetable oils [72]

Acrylated vegetable oils	Synthesis				UV curing		
	Fatty acid residue double bonds (in the triglyceride)	Acryl groups in the molecule	Reaction yield (%)	η (mPa·s)	DBC (%)	$t_{\max \text{ rate}}$ (s)	DBC at max. rate (%)
ARO	3.74	2.14	57	430	85	9.8	4.5
ALO	5.99	1.62	28	1305	69	13.1	2.4
AGO	4.56	1.67	38	1140	76	9.5	5.1

To develop wood coatings from the synthesized oils, resin formulations were prepared. In this study, ARO, ALO, and AGO were mixed with a bio-based, low-viscosity glycerol propoxy triacrylate (GPT) ($\eta = 91$ mPa·s at shear rates from 10 s^{-1} to 100 s^{-1}), which serves as a reactive diluent and, being a trifunctional monomer, provides a high polymer crosslink density [73]. The polarity of GPT and its compatibility with acrylated vegetable oil resins were evaluated by dissolving it at room temperature in various substances and solvents of increasing polarity: rapeseed oil, acrylated vegetable oils, ethanol, methanol, and water. To initiate photopolymerization, the photoinitiator 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide was added. In total, nine resin formulations were prepared, in which two acrylated vegetable oils were mixed in a one-to-one ratio: (1) three vegetable oil acrylate formulations (e.g., ARO/ALO); (2) three vegetable oil acrylate formulations with 5 wt% GPT (e.g., ARO/ALO_GPT5); and (3) three vegetable oil acrylate formulations with 20 wt% of GPT (e.g., ARO/ALO_GPT20). A simplified scheme of the preparation of UV-curable wood coatings is shown in Fig. 3 c).

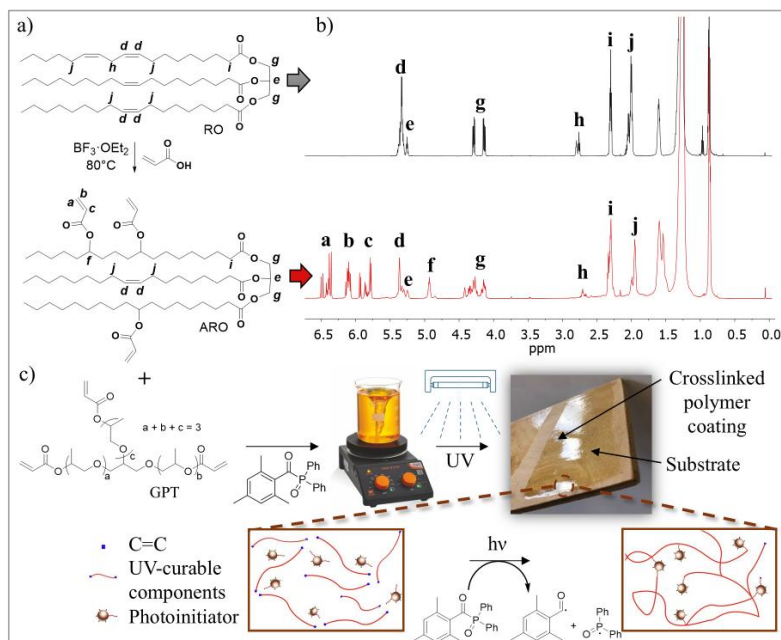


Fig. 3. a) One-step synthesis scheme of ARO; b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of RO and ARO resins [72]; c) schematic illustration of the preparation of UV-curable coatings.

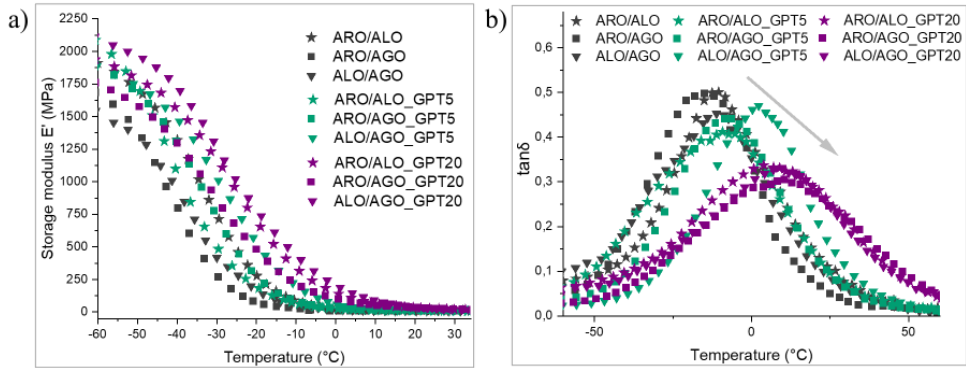
The (thermo)mechanical properties were determined for free-standing UV-cured resin films. Samples cured in this manner provide information on the performance of the crosslinked polymer network, which helps to better understand and predict the mechanical and thermomechanical behavior of the coating on a substrate (wood). For example, a higher elastic modulus (E) or glass transition temperature (T_g) in irradiated free-standing films often correlates with higher scratch resistance and improved chemical resistance, whereas more flexible films are associated with higher impact resistance and resistance to crack formation [74]. First, the storage modulus (E') was determined using dynamic mechanical analysis (DMA), which characterizes how much energy the material can store under elastic deformation. The E' curves of the irradiated samples within the investigated temperature range indicated a stable, thermally resistant crosslinked polymer network (Fig. 4 a)). At lower temperatures, for example, -30 °C, the addition of GPT increased the E' value from 805.5 MPa for the ARO/ALO sample to 1182.3 MPa for the ARO/ALO_GPT20 sample. At room temperature (20 °C), the addition of GPT increased the E' value from 13.7 MPa to 34.0 MPa for these samples, indicating a higher polymer crosslink density, increased stiffness, and lower molecular weight between crosslinks. The crosslink density calculated from DMA data for these samples increased from $1.5 \cdot 10^3$ mol/m³ to $2.1 \cdot 10^3$ mol/m³. The obtained E' values are characteristic of crosslinked UV-curable polymers and indicate a balanced combination of stiffness and elasticity [75]. The loss modulus (E'') characterizes how much energy is dissipated as heat during deformation, i.e., the viscous or energy-dissipating component of the material. By dividing E'' values by E' values, the loss factor ($\tan\delta$) curve is obtained, which shows how “mobile” or “relaxed” the polymer chains are at a given temperature. The peak of this curve reflects the onset of segmental mobility relaxation of polymer chains and is often associated with T_g . However, it should be noted that there is still debate as to whether T_g is more accurately determined from the peak of the E'' curve or from the peak of the $\tan\delta$ curve, as both parameters provide similar but not identical information about polymer segmental motion [76]. In the $\tan\delta$ plot (Fig. 4 b)), a shift of the peak toward higher temperatures is observed with increasing GPT content, indicating restricted chain mobility and increased polymer crosslink density. At the same time, the height of the $\tan\delta$ peak decreased, reflecting a reduction in relaxation intensity, i.e., a smaller number of segments capable of moving during deformation, and indicating a stiffer polymer network. Finally, with the addition of GPT, a broadening of the $\tan\delta$ curve was observed, reflecting heterogeneity in crosslink distribution. Unfortunately, this may also result in non-uniform mechanical behavior of the samples [77].

Next, the stress-strain (σ - ϵ) curves of the UV-curable materials and the calculated E values were analyzed (Fig. 4 c) and d)). The addition of GPT leads to nonlinear structure-property relationships. A certain correlation is observed between the shift of the $\tan\delta$ peak to higher temperatures/lower $\tan\delta$ peak intensity (from DMA) and higher E /maximum strength (σ_B) values; however, a contradiction is evident for samples with 5 wt% GPT, as their mechanical strength values decrease. This indicates network inhomogeneity and possible phase separation, with the GPT monomer forming domains. This was investigated using scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 4 e)). In the representative SEM cross-sectional image (ii), a heterogeneous microstructure is observed, which likely results from phase separation between acrylated oils and GPT at an early stage of curing and may be one of the reasons for the decrease in σ_B [78]. The rough and heterogeneous microstructure observed in both ARO/ALO and

ARO/ALO_GPT5 samples indicates possible local stress concentration, where cracks mainly initiate at phase boundaries. This reduces the E values, which are similar for these samples (from 7.1 MPa to 10.5 MPa). In contrast, the homogeneous morphology of the ARO/ALO_GPT20 sample indicates that GPT is uniformly integrated into the polymer network, with no pronounced phase boundaries, and the applied tensile load is not localized. Stress is distributed uniformly throughout the material volume, and therefore, a higher stress is required to initiate fracture (E up to 20.3 MPa, σ_B up to 0.76 MPa).

To ensure effective coating performance, the adhesion of the formulations to birch plywood was evaluated. Considering that the influence of different formulations of ARO, ALO, and AGO on the (thermo)mechanical properties was less pronounced, for the sake of data clarity and simplicity, adhesion strength was determined only for ARO/ALO formulations. The liquid resin formulations were applied to plywood and irradiated, achieving 70–90 % DBC. The adhesion strength of the coatings gradually increased from 0.56 MPa to 1.21 MPa with increasing GPT content, which may be explained by improved interfacial adhesion. For comparison with literature, epoxy acrylate and tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) coating formulations on wood have shown adhesion strength up to 1.12 MPa [79], while urethane acrylate, 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), TPGDA, and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) coating formulations on polycarbonate have shown values from 0.52 MPa to 2.25 MPa [80]. It should be noted that these are low-molecular-weight petroleum-derived products.

In summary, in the first chapter of the Thesis, rapeseed, linseed, and grapeseed oil acrylates were successfully obtained via one-step synthesis and can be used as bio-based precursors for the development of UV-curable polymer materials. The acryl groups introduced into the triglyceride structure provide a sufficient number of reactive centers (terminal double bonds), enabling control over the formation and properties of the crosslinked polymer network. In addition, the viscosity of the acrylated oils ($\eta = 430\text{--}1305 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) ensures good flowability in coating formulations with the reactive diluent GPT, which at optimal concentration increases polymer crosslink density, raises T_g , and improves mechanical strength and stiffness. The obtained results in this section demonstrate the potential of acrylated vegetable oils for wood protection applications.



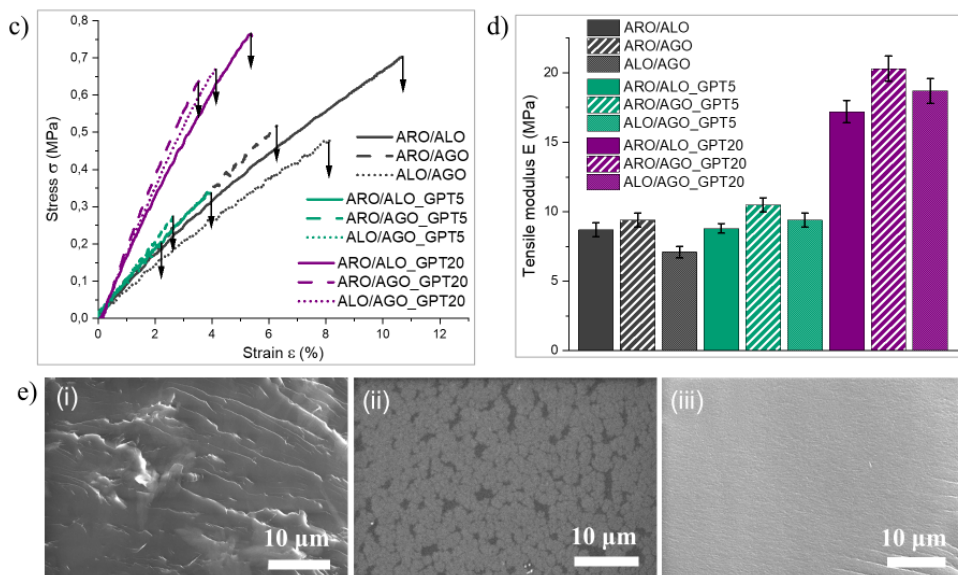


Fig. 4. Crosslinked materials: a) E' curves; b) $\tan\delta$ curves; c) σ - ϵ curves; d) E graph; e) fracture surface microstructure morphology – SEM images: (i) ARO/ALO, (ii) ARO/ALO_GPT5, (iii) ARO/ALO_GPT20.

Synthesis of linseed oil-based alkyd resins for the development of UV-curable wood coatings (Publication 2)

The synthesis of vegetable oil acrylates, their UV curing process, and the investigation of the properties of the developed coatings are essential steps in the use of renewable raw materials in wood coatings, and the results obtained in the previous chapter of the Thesis demonstrated a broad spectrum of material properties. The next step is to transfer this knowledge to an industrially significant class of wood coatings – alkyds. Alkyds are resins that, for many years, have been among the most widely used surface protective coatings due to their chemical and physical properties. However, alkyd resin coatings dry slowly; during the drying process, metal catalysts are required, and resins often contain organic solvents (xylene, dearomatized or aliphatic hydrocarbons, isoparaffins, etc.), making them potentially hazardous to work with. These limitations can be overcome by UV-curing technology, which enables rapid curing without the need for metal-based drying catalysts or organic solvents. Instead, UV-curable systems rely on photoinitiators that generate reactive species upon irradiation to initiate crosslinking. Therefore, in the second step of the study, the double bonds of fatty acid residues present in the alkyd structure were acrylated, the UV curing kinetics of photoactive alkyd resins were studied, coating formulations were developed, and their properties were determined. To achieve this, linseed oil alkyd resins (LO-A) were first synthesized, containing 73 % linseed oil fatty acid residues, thus providing a sufficient number of modifiable internal double bonds. Acrylation was carried out in two steps via epoxidation, as described in the introductory chapter, in order to avoid the formation of halogenated products [18] and side reactions that could be possible in a one-step synthesis between functional fragments present in the alkyd structure and

the $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ catalyst. The epoxidation and subsequent acrylation reactions were performed under various conditions until the syntheses were optimized to the desired yields. The two-step acrylation reaction of LO-A is schematically shown in Fig. 5 a).

Epoxidation of LO-A resins was carried out in the presence of H_2O_2 and HCOOH . By varying the molar ratio of $\text{C}=\text{C}$ and H_2O_2 , two epoxidized linseed oil alkyd resins with different epoxy contents were synthesized – ELO-A (1) and ELO-A (2) – in order to subsequently study differences in the UV curing of the corresponding acrylates. After synthesis optimization, the molar ratio (mol) for ELO-A (1) was 1 : 0.4 : 1.8 (fatty acid $\text{C}=\text{C}$: HCOOH : H_2O_2), whereas the molar ratio (mol) for ELO-A (2) was 1 : 0.4 : 0.9 (fatty acid $\text{C}=\text{C}$: HCOOH : H_2O_2). LO-A was mixed with HCOOH and heated to $60\text{ }^\circ\text{C}$ in a round-bottom flask equipped with a condenser, dropping funnel, thermocouple, and mechanical stirrer. H_2O_2 was slowly added within 1 h, through the dropping funnel, to avoid side effects of an exothermic reaction. The reaction continued for 6.5 h, and its progress was monitored by titrating the epoxy value (EV), which gradually increased, and by recording FTIR spectra. In the FTIR spectra, vibrations of fatty acid residue double bonds at 3009 cm^{-1} and 1654 cm^{-1} disappeared after epoxidation, while a new absorption band appeared at 821 cm^{-1} , indicating the formation of an epoxy ring. After completion of the reaction, the mixture was dissolved in ethyl acetate (EtOAc), the organic phase was washed with aqueous NaHCO_3 and NaCl solutions, dried over Na_2SO_4 , and filtered. EtOAc was removed by distillation under vacuum. The reaction yields, influenced by both the ratios of the used reagents and the reaction conditions, are shown in Table 4. ELO-A (1) and ELO-A (2) were used as starting materials to obtain the corresponding acrylated linseed oil alkyds ALO-A (1) and ALO-A (2).

Acrylation of ELO-A was carried out in the presence of AA and a catalyst (1 % by mass). The reaction progress was compared using two different molar ratios of AA relative to the epoxy ring, the catalytic activity of triethylamine (TEA) and triphenylphosphine (TPP), as well as the acrylation reaction progress of ELO-A (1) and ELO-A (2). To ensure a controlled reaction course [21], the epoxy to AA molar ratio (mol) of 1 : 1.3 was selected for further experiments. TEA was chosen as a catalyst because it provided a faster reaction rate than TPP. As expected, acrylation proceeded more slowly for the epoxy with lower EV (ELO-A (2)) and faster for the epoxy with higher EV (ELO-A (1)). ELO-A (1) and ELO-A (2) are precursors for obtaining ALO-A (1) and ALO-A (2), respectively. ELO-A, TEA, and free-radical inhibitors butylated hydroxytoluene (BHT, 600 ppm) and 4-methoxyphenol (MEHQ, 600 ppm) were mixed in a round-bottom flask equipped with a condenser, thermocouple, mechanical stirrer, and dropping funnel. The mixture was heated to $95\text{ }^\circ\text{C}$, followed by the addition of AA over 1 h. The reaction was monitored by titrating and calculating the acid value (AV). After 18.5 h, when AV was low or no longer changed, the mixture was dissolved in EtOAc, the organic phase was washed with aqueous NaHCO_3 and NaCl solutions, dried over Na_2SO_4 , and filtered. EtOAc was removed by distillation under vacuum, leaving resins with an approximate solid content of 93 %. Acrylation yields are reported in Table 4. It should be noted that during acrylation, EV decreased slightly faster than AV, which could indicate an undesired side reaction – epoxy ring opening (hydrolysis).

Representative $^1\text{H-NMR}$ spectra of ELO-A (1) and ALO-A (1) are shown in Fig. 5 c). In the ELO-A (1) spectrum, the methylene protons located at the α -position of the epoxy ring ($-\text{HCOCH}-$) appeared at $\delta = 3.11$ and 2.91 ppm. The methylene protons between two epoxy

groups (-COC-CH₂-COC-) appeared at $\delta = 1.66\text{--}1.83$ ppm, while the protons at the β -position of the epoxy ring (-COC-CH₂-) were observed at $\delta = 1.47$ ppm. After epoxidation, the proton signals corresponding to the double bonds of unsaturated fatty acid (-HC=CH-) residues in LO-A practically disappeared. In the ¹H-NMR spectrum of ALO-A (1), three new signals were observed in the chemical shift range $\delta = 5.80\text{--}6.50$ ppm, corresponding to the acrylate group protons H₂C=CH-, while the epoxy-related signals disappeared.

Table 4

Characteristics of the synthesized LO-A, ELO-A, and ALO-A resins

Resins	AV (mg KOH/g resin)	OH value (mg KOH/g resin)	mol C=C/100 g resin	EV (mol epoxy/100 g resin)	mol acryl groups/100 g resin	Yield (%)
LO-A	2.3	69	0.49	-	-	-
ELO-A (1)	3.5	93	0.05	0.34	-	69
ELO-A (2)	4.7	90	0.23	0.27	-	55
ALO-A (1)	48.1	217	0.05	0.01	0.23	68
ALO-A (2)	34.9	183	0.23	0.02	0.18	67

Before UV curing, ALO-A (1) and ALO-A (2) resins were mixed with three different reactive diluents – monofunctional isobornyl acrylate (IBOA), bifunctional tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), and trifunctional trimethylolpropane tri(meth)acrylate (TMPTMA) (Fig. 5 b)) at 10 wt%, 20 wt%, and 30 wt%, in order to reduce viscosity ($\eta = 5700\text{--}60000$ mPa·s) and improve mechanical performance. The name of each formulation was formed by indicating the wt% of the alkyd, the wt% of the reactive diluent, the name of the diluent, and the used alkyd – ALO-A (1) or (2). For example, 90_10 IBOA (1) corresponds to a formulation containing 90 wt% ALO-A (1) and 10 wt% IBOA.

The acrylated alkyd resins were characterized by photorheological parameters – storage modulus (G'), loss modulus (G''), and $\tan\delta$ values – during UV curing (Fig. 5 f)). ALO-A (1) exhibited a higher polymer crosslink density and a faster formation of the crosslinked network than ALO-A (2), which is associated with a higher number of acrylate groups per molecule. At the end of curing (400 s), ALO-A (1) reached $G' = 3.9 \cdot 10^7$ Pa, whereas ALO-A (2) $G' = 0.6 \cdot 10^7$ Pa. For all formulations containing reactive diluents, both G' and G'' increased after UV curing with increasing wt% of the reactive diluent in the formulation, indicating the formation of a denser and stiffer crosslinked polymer network (photorheological kinetic data for the formulations are summarized in a table and presented in Appendix 2). This trend is also reflected by $\tan\delta$, which decreased in most formulations. However, an excessive amount of reactive diluent can restrict radical diffusion and mobility, leading to premature termination of polymerization [81]. In addition, all formulations exhibited a general trend whereby a higher content of reactive diluent resulted in a shorter time to reach the gel point (t_{gel}). At the gel point ($G' = G''$, i.e., $\tan\delta = 1$), the liquid resin transforms into a continuous, elastic network; the material ceases to behave as a viscous liquid and begins to behave as an elastic solid.

After evaluating the behavior of the alkyd resins under photopolymerization conditions, the formulations were applied onto a wooden substrate and cured under UV light using a conveyor-type UV lamp (Fig. 5 e)). In visual comparison with commercially available UV-curable resins, the synthesized acrylated alkyd resins ALO-A (1) demonstrated significantly

better penetration into the wood, enhancing the wood tone while preserving the visibility of the wood grain (Fig. 5 d). Alkyd resins are chemically compatible with cellulose and lignin, which improves their ability to interact with the wood structure and enables deeper penetration. This enhances the protective performance of the coating and reduces the risk of deformation and cracking under the influence of temperature and humidity, thereby ensuring a longer service life [82].

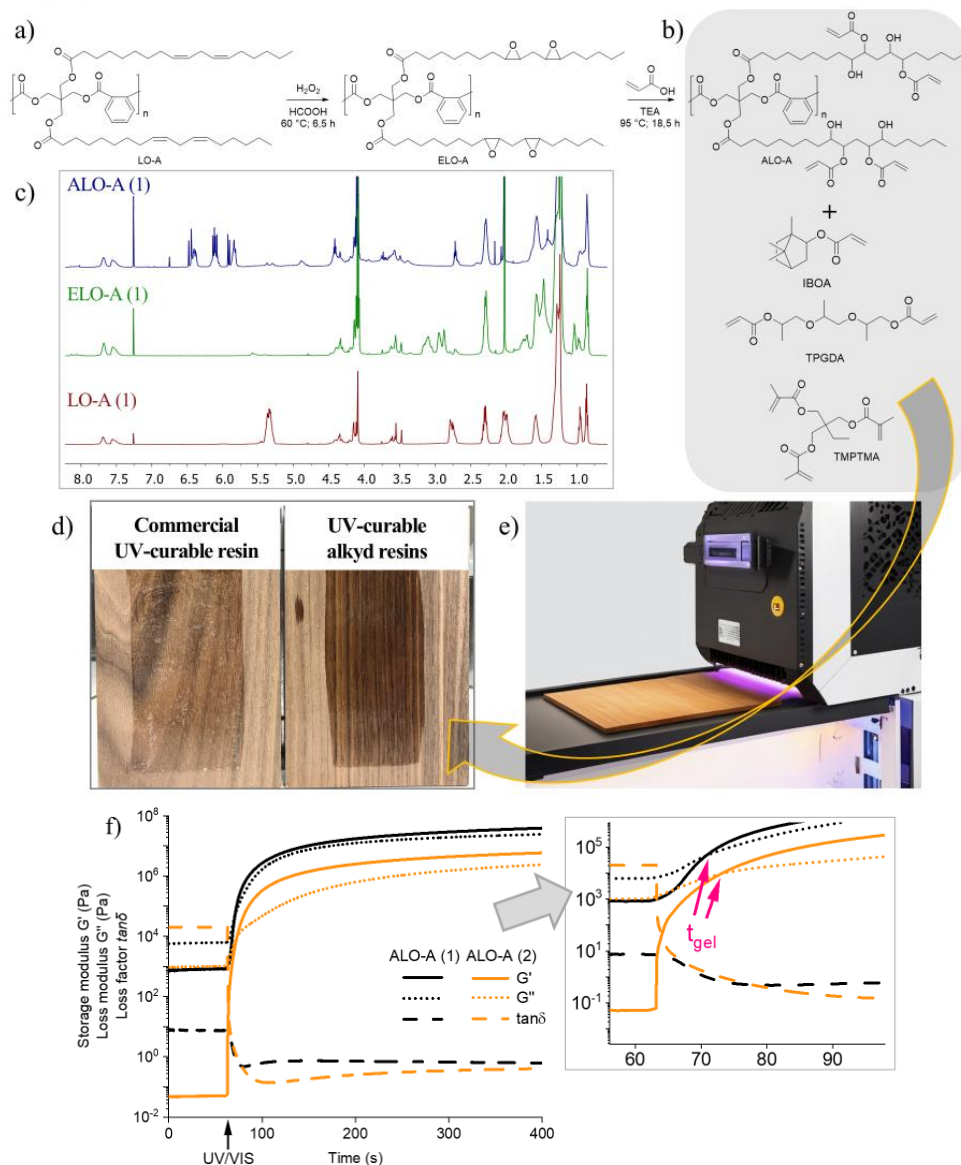


Fig. 5. a) Synthesis of ALO-A via epoxidation reaction; b) used reactive diluents; c) $^1\text{H-NMR}$ spectra of LO-A, ELO-A, and ALO-A; d) comparison of the wood tone enhancement effect; e) visualized UV curing process; f) photoreological kinetic curves of ALO-A (1) and (2) with an enlarged graph for identification of t_{gel} .

After UV irradiation, the pendulum hardness of the coatings was determined (Fig. 6 a) (i) and (ii)), which depends on molecular structure, acrylate group concentration, and polymer crosslink density [75]. Acrylated alkyd resins with different acrylate group contents exhibited a 2.2-fold difference in hardness, with ALO-A (1) reaching a high hardness value of 103 s. The hardness was further increased by adding reactive diluents with different molecular structures and acrylate group contents. Thus, the functionality of the acrylated alkyd resins and the choice of reactive diluents enabled tuning of hardness values in the range from 47 s to 174 s.

In addition to increasing hardness, reactive diluents also influenced elasticity, which was evaluated using the Erichsen cupping test by measuring indentation depth (mm) of coatings applied to an aluminum metal substrate (Fig. 6 b) (i) and (ii)). ALO-A (2), with a lower crosslink density than ALO-A (1), provided higher polymer network mobility and consequently exhibited higher elasticity, with an indentation depth of 7.0 mm. The effect of reactive diluents on indentation depth depended on both their functionality and molecular structure. The bulky isobornyl group present in the monofunctional IBOA structure enables free chain movement and reduces internal stresses in the polymer matrix, thereby increasing elasticity. The maximum indentation depth (7.4 mm) was observed for the 70_30 IBOA sample, which simultaneously exhibited high pendulum hardness (104 s). This demonstrates that it is possible to obtain coatings with both high hardness and high elasticity without a compromise between these properties. In contrast, TPGDA, as a bifunctional monomer, provides a higher polymer crosslink density than IBOA, while the propyl groups in its structure allow retention of some chain mobility and thus moderate elasticity (6.4–7.1 mm) [71]. When TMPTMA was used as the reactive diluent, the indentation depth decreased to 2.5 mm, because as a trifunctional monomer, it promotes the formation of a dense crosslinked polymer network, significantly limiting the material's ability to deform. The obtained coating characteristics indicate that by tailoring the functionality of ALO-A and selecting appropriate reactive diluents, it is possible to simultaneously increase hardness and elasticity, thereby reducing the traditionally existing trade-off between mechanical strength and flexibility [83].

In summary, this study demonstrates a systematic approach from the synthesis of renewable raw materials to the optimization of final coating properties, highlighting the possibility to tailor the structure of UV-curable acrylated alkyd resins according to the desired mechanical properties. The investigation of formulations enables the combination of high functionality, a tunable range of mechanical properties, and environmentally friendly technology, offering a solution for the industrially significant wood coating sector.

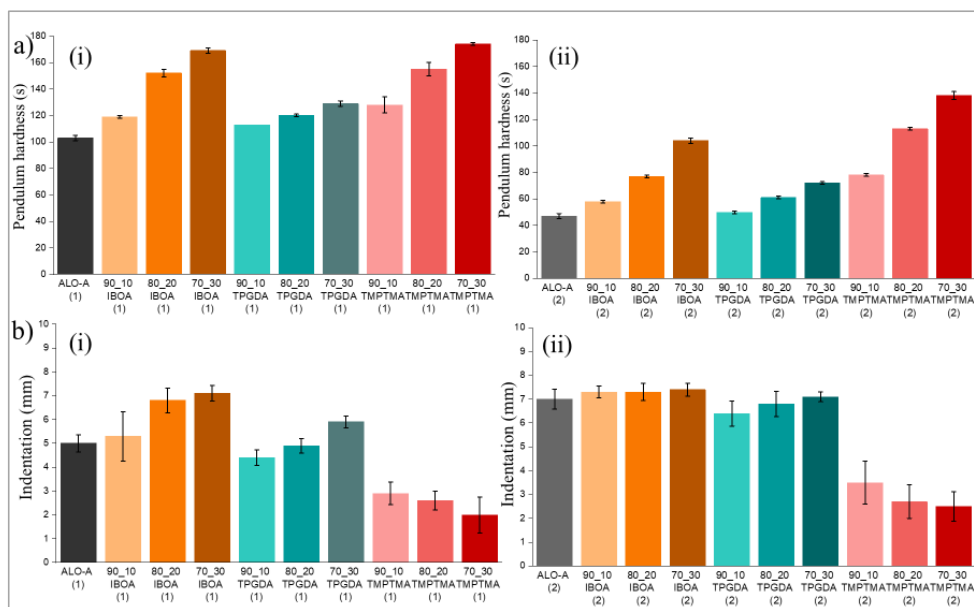


Fig. 6. UV-curable alkyd coatings: a) pendulum hardness values for (i) ALO-A (1) and (ii) ALO-A (2); b) indentation depth values for (i) ALO-A (1) and (ii) ALO-A (2).

Characterization of a new bio-based UV-curable reactive diluent in a crosslinked acrylated rapeseed oil polymer network (Publication 3)

In the first two chapters of this Thesis, UV-curable formulations were developed and characterized, containing acrylated vegetable oils and acrylated alkyd resins with various reactive diluents. These studies highlight the potential of the resins as environmentally friendly coating materials. However, most commercial reactive diluents are petroleum-derived acrylates, which reduce the content of bio-based compounds in formulations and can potentially affect the safety and ecological impact of the coatings. Consequently, there is a growing interest in bio-based reactive diluents. In the third chapter of the Thesis, this issue was addressed by investigating and characterizing a new internal double bond containing unsaturated ester (UES) derived from furan.

UES was obtained in two steps via an electrosynthesis process from furfurylated ethylene glycol: first, by electrochemically converting it to a spirocycle, and then subjecting it to electrochemically induced rearrangement to form UES. ARO was obtained via a $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -catalyzed one-step synthesis reaction, as described in the first chapter of the Thesis. UES was added to ARO as a reactive diluent at 5 wt% and 20 wt% (ARO/UES5 and ARO/UES20, respectively), reducing the resin viscosity up to 1.6 times. A further effect on photopolymerization and crosslinked materials was analyzed using FTIR and UV-visible (UV-Vis) light spectroscopy, mechanical analysis, SEM, DMA, and thermogravimetric analysis (TGA). Finally, the biodegradability of the material was evaluated.

Three potential reaction pathways can be considered: (1) crosslinking between ARO and UES, (2) homopolymerization of UES, and (3) homopolymerization of ARO (Fig. 7 a).

Considering the reactivity of acryl groups and their mass fraction in the formulations, reactions involving ARO ((1) and (3)) are expected to dominate, whereas UES homopolymerization (2) is less likely. The incorporation of UES into the ARO polymer network was confirmed by FTIR spectroscopy, where the characteristic C=C double bond absorption band of UES at 1659 cm^{-1} almost completely disappeared after UV curing (Fig. 7 b)). This is further supported by the increase in optical transmittance up to 90 % in the UV-Vis region for the developed crosslinked materials (Fig. 7 c) and d)), which can be explained by the dilution of UV-absorbing chromophores and improved optical homogeneity.

In the macromolecular network structure, the triglyceride alkyl chains act as plasticizers, reducing the E and σ of the crosslinked material, whereas the short pendant UES chains at higher wt% rather increase the free volume of the material and promote relaxation (Fig. 7 e)) [84]. The polymer crosslink density increased from $1.07 \cdot 10^3\text{ mol/m}^3$ to $1.65 \cdot 10^3\text{ mol/m}^3$ upon the addition of 5 wt% UES. The increased polymer crosslink density enhanced the mechanical strength of the polymer material (σ_B increased from 0.49 MPa to 0.55 MPa) and E' across all temperature range (at room temperature, $20\text{ }^\circ\text{C}$: from 7.98 MPa to 11.8 MPa). Increasing the UES concentration to 20 wt% led to a decrease in mechanical strength, indicating excessive reactive diluent concentration; the network becomes too diluted, thus reducing mechanical strength.

In addition to the advantage that both ARO and UES are bio-based, the biodegradation of the materials under controlled conditions was also determined. Photographs of the samples after removal from the soil are shown in Fig. 7 f). After 30 days of biodegradation, the ARO, ARO/UES5, and ARO/UES20 materials exhibited 13–15 % material mass loss, showing a relatively stable degradation rate. Over the next 30 days, the biodegradation rate decreased more rapidly for the ARO crosslinked polymer network, resulting in a total material mass loss of 18–28 %, assuming hydrolysis of fatty acid esters as the main ongoing reaction. The biodegradation data show very good results, based on similar systems reported in the literature, which observed approximately 14–16 % mass loss over 90 days [85]. Moreover, most commonly used reactive diluents in UV-curable coatings are petroleum-derived, which do not exhibit biodegradation [86].

(Thermo)mechanical tests indicated the possibility of further tailoring the mechanical properties of bio-based materials. Several strategies could be employed to optimize the mechanical performance of the materials. For example, increasing T_g and polymer crosslink density using multifunctional reactive diluents, improving the acrylation degree of vegetable oils, or optimizing post-curing conditions [87]. Additionally, the mechanical properties of the materials could be enhanced by introducing reinforcement and developing composite materials, which is discussed in the next section of the Thesis.

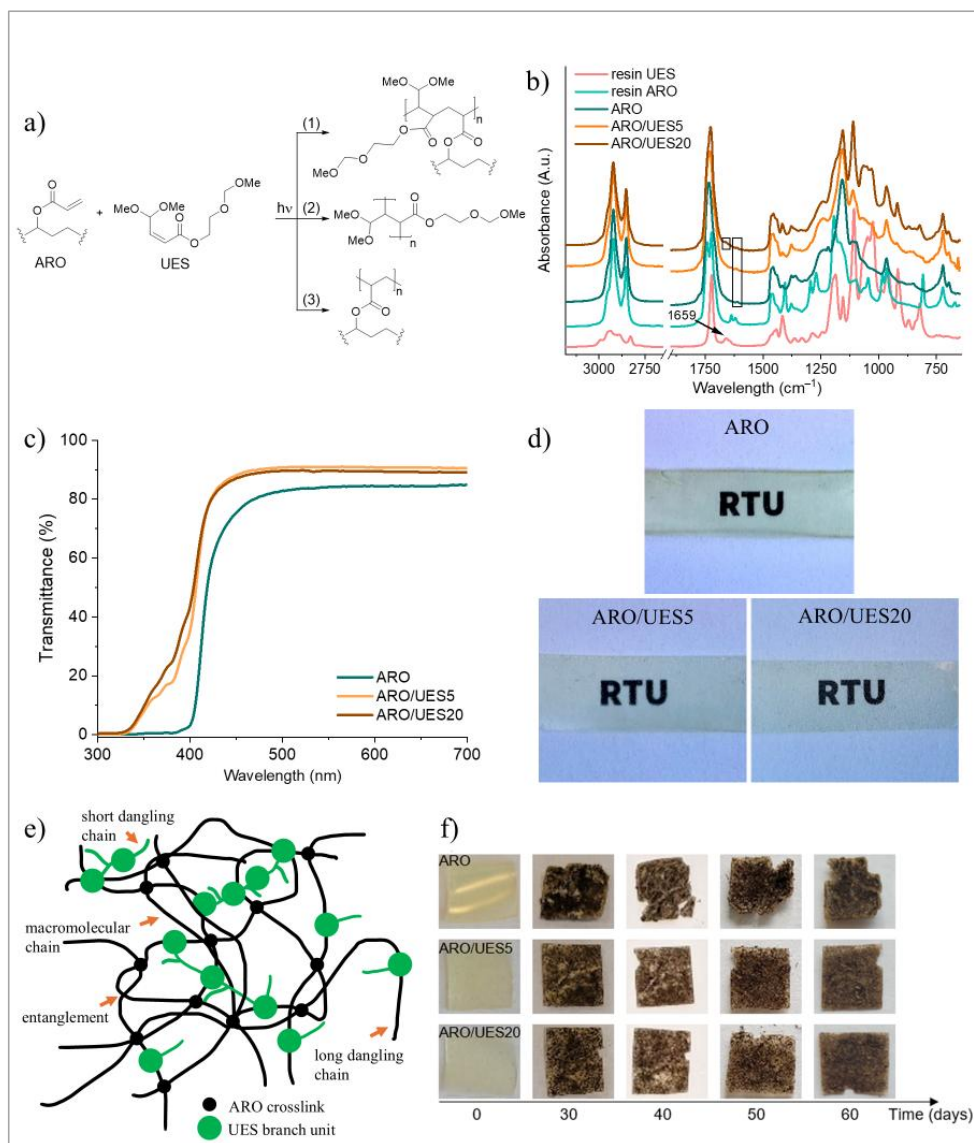


Fig. 7. a) Possible reactions between ARO and UES; b) FTIR spectra of ARO, UES and their formulations before and after UV curing; c) UV-Vis transmittance spectra of crosslinked ARO and UES materials; d) photographs of the materials; e) visualization of the crosslinked network of ARO and UES; f) photographs of crosslinked ARO and UES materials during biodegradation.

Development and characterization of UV-curable nanocomposite materials impregnated with acrylated vegetable oils (Publication 4)

In this study, bio-based nanopaper (NP) composites were developed using hemp stalks (an agricultural waste product) and compared with two vegetable oil acrylates as binders: commercially available acrylated soybean oil (AESO) and ARO obtained via one-step synthesis, as characterized in the first section of the study. Hemp fiber NP was prepared by mechanically grinding the hemp stalks to form a homogeneous fiber suspension, which was then fibrillated to obtain a nanofibrillated cellulose suspension (diameter 86 ± 41 nm). The nanofibrillated suspension was subsequently poured into molds, dried under controlled conditions, and pressed to form a dense and uniform NP layer ($80 \mu\text{m}$). During NP formation, the fibrils agglomerated with each other, forming a continuous structure. A schematic representation of the nanocomposite preparation, illustrating the interaction between cellulose and ARO or AESO via hydrogen bonding, as well as the physical confinement of cellulose fibers within the polymer matrix, is shown in Fig. 8 a). A photograph of the obtained nanocomposite is presented in Fig. 8 d).

The NP impregnation process with ARO and AESO was analyzed by determining the resin viscosity, wetting on the NP surface, and the influence of temperature and vacuum. The composite composition was governed by resin uptake during impregnation, resulting in 35/65 wt% NP/AESO and 50/50 wt% NP/ARO due to differences in viscosity and wetting behavior. The abbreviation N was used for impregnated NP samples; for ARO- or AESO-impregnated samples – R or S; for samples impregnated at room temperature – R; vacuum-impregnated samples – V; and samples impregnated at elevated temperature – T. ARO exhibited more than 20 times lower viscosity both at room temperature ($20\text{ }^\circ\text{C}$) and elevated temperature ($50\text{ }^\circ\text{C}$) within shear rate ranging from 1 s^{-1} to 100 s^{-1} , as well as better wetting ability on the hemp NP surface than AESO, as evidenced by measured contact angles. The ARO contact angle on NP decreased from 48.2° (5 s) to 39.3° (90 s) at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and from 46.5° (5 s) to 33.3° (90 s) at $50\text{ }^\circ\text{C}$, while the AESO contact angles under the same conditions decreased from 98.6° to 43.7° and from 83.5° to 41.1° , respectively. This ensured deeper and more uniform filling of NP pores with ARO resin, reducing the risk of air entrapment in the composite structure and improving matrix-fiber interaction.

After oil impregnation into the NP structure, the samples were UV-cured to obtain composites, whose structure and physical properties were characterized. The impregnation depth and the resulting composite microstructure were evaluated using SEM at fracture cross-sections by analyzing the residual resin layer above the substrate and the degree of pore filling. In the case of AESO, a resin layer (up to $188\text{ }\mu\text{m}$ at room temperature) indicated limited penetration into the NP structure, whereas ARO exhibited significantly deeper penetration, with a minimal residual surface layer and a high degree of filling of the porous structure, further enhanced by impregnation at elevated temperature ($50\text{ }^\circ\text{C}$) and under vacuum.

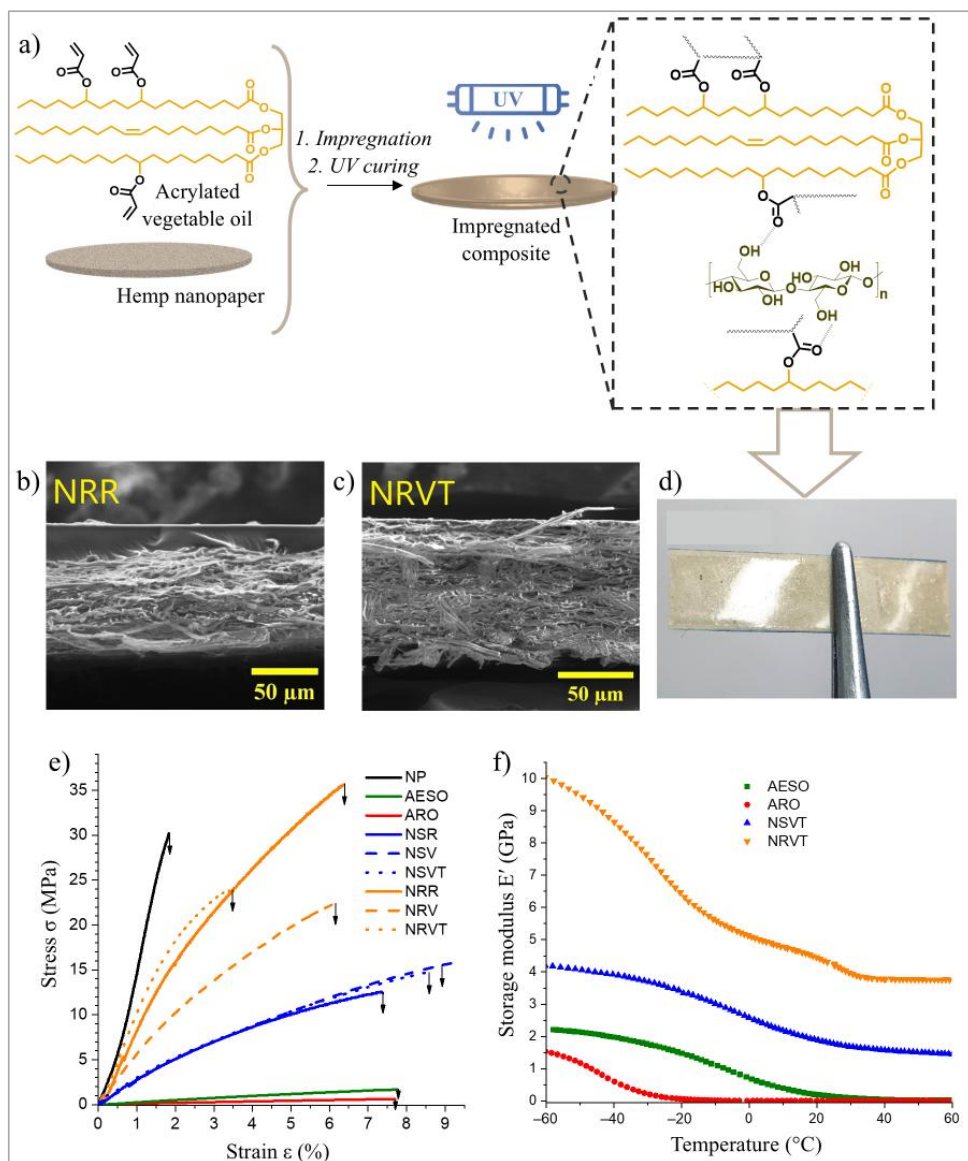


Fig. 8. a) Representative scheme for the preparation of bio-based UV-curable nanocomposites; SEM images of NP impregnated with ARO: b) at room temperature, c) at 50 °C under vacuum; d) photograph of the obtained nanocomposite; e) σ - ϵ curves of NP, crosslinked ARO and AESO, and their nanocomposites; f) E' curves of crosslinked ARO and AESO and their nanocomposites impregnated at elevated temperature under vacuum.

Figure 8 b) and c) demonstrate SEM image comparisons of NP impregnated with ARO: b) at room temperature (NRR) and c) at 50 °C under vacuum (NRVT). Temperature increase and vacuum impregnation also enhanced the mechanical and thermomechanical properties (Fig. 8 e) and f)). The impregnated NP with ARO in vacuum and at 50 °C (NRVT) exhibited an E of 1.3 GPa, σ_B of 26.1 MPa, and E' of 4.4 GPa at 20 °C. Considering that ARO and AESO are relatively soft materials, the cyclic load-bearing capacity in the viscoelastic state was almost fully ensured by NP reinforcement. Additionally, dielectric spectroscopy (DS) was performed, revealing the potential of the developed bio-based composites for electrical insulator applications, where epoxy-paper systems dominate.

In summary, this study demonstrates the compatibility of NP obtained from hemp waste with acrylated vegetable oils using UV curing. The research highlights a promising direction for the development of bio-based thermosetting composites and the enhancement of the mechanical performance of acrylated vegetable oils, achieving a balance between process simplicity and sustainability.

Development of UV-curable acrylated rapeseed oil vitrimers for thermoset reprocessing and 3D printing application (Publication 5)

Based on the results obtained in the previous chapters of this Thesis on UV-curable bio-based formulations, it is evident that such materials offer broad application possibilities with a diverse property spectrum. The research directions considered outline a unified materials development pathway – from the chemical modification of renewable feedstocks to functional UV-curable coatings and composites. As the final step, the possibilities for material reprocessing and reuse were investigated through the development of vitrimers. Expanding the application of UV-curing technology, three-dimensional (3D) printing of the developed vitrimers was also performed.

To introduce additional -OH groups into the vitrimer structure and ensure rapid transesterification reactions, rapeseed oil was acrylated via epoxide ring opening, forming β -hydroxyester groups (Fig. 9 a)). The epoxidation was carried out in a round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer, thermometer, and dropping funnel. Rapeseed oil (1 mol C=C) was mixed with HCOOH (0.3 mol), and the reaction mixture was heated to 60 °C, followed by slow addition of H₂O₂ (1.8 mol). The reaction proceeded for 7 h. At the end of the reaction, the mixture was cooled to room temperature and dissolved in EtOAc to extract the organic fraction. The organic layer was then washed with NaHCO₃ and NaCl aqueous solutions to remove acids. Subsequently, the organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered, and the solvent was evaporated under reduced pressure. Epoxidized rapeseed oil (ERO) was obtained as a pale yellow resin.

Acrylation of ERO was performed in a round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer, thermometer, and dropping funnel. ERO (1 mol epoxy) was mixed with hydroquinone (HQ, 300 ppm of AA) as a polymerization inhibitor and TEA (1 wt% of total reactant mass) as a catalyst, and the mixture was heated to 90–95 °C. Then AA (2 mol) was slowly added, and the reaction mixture was left for 18.5 h. Afterwards, it was cooled to room temperature, dissolved in EtOAc, and washed with NaHCO₃ and NaCl aqueous solutions. The organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered, and the solvent was evaporated under reduced pressure.

Acrylated epoxidized rapeseed oil (AERO) was obtained as dark yellow, viscous resin. The $^1\text{H-NMR}$ spectra are shown in Fig. 9 b).

Formulations were prepared using 10 wt%, 20 wt%, or 30 wt% AERO, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate (HPPA), and glycerol 1,3-diglycerolate diacrylate (GDA) to ensure an optimal -COOR to -OH group ratio and transesterification reaction (Fig. 9 f)). Two sample series were prepared – with (10 wt% of total acrylate mass) and without $\text{Zn}(\text{acac})_2$ as the transesterification catalyst – to evaluate the effect of the catalyst on material properties and to assess the reprocessing potential of vitrimers without a catalyst.

A total of six formulations were prepared, containing 70 wt % HPPA and 10 wt%, 20 wt%, or 30 wt % AERO, while the GDA content was 10 wt% or 20 wt %. GDA was not included in the formulation with 70 wt % HPPA and 30 wt % AERO. The sample series without a catalyst are named with the abbreviation (n/c). Sample names indicate the AERO content in wt% and the presence of the catalyst. For example, AERO20(n/c) contains 70 wt% HPPA, 20 wt% AERO, and 10 wt % GDA, but no $\text{Zn}(\text{acac})_2$ catalyst.

The UV-curing kinetics of the formulations were studied by photo-DSC, showing a faster and more complete photopolymerization reaction for formulations without the transesterification catalyst (Fig. 9 c)). Vitrimers without the catalyst exhibited photopolymerization enthalpy values of 235–241 J/g and an exothermic maximum around 5 s. In contrast, catalyst-containing vitrimers showed photopolymerization enthalpies of 167–203 J/g and an exothermic maximum around 12 s. The reduced photopolymerization enthalpy observed in the presence of $\text{Zn}(\text{acac})_2$ may be attributed to optical effects due to scattering in the opaque formulation, which reduces light penetration and radical generation. This was also confirmed by lower gel fractions, indicating a less crosslinked polymer network. Gel fraction values for catalyst-containing vitrimers ranged from 73 % to 79 %, whereas vitrimers without a catalyst had gel fractions between 85 % and 96 %.

Stress relaxation of the UV-curable vitrimers was performed to investigate how efficiently the polymer network can release accumulated internal stress and adapt to thermal conditions. The stress relaxation rate in vitrimers is influenced by temperature, type and concentration of catalyst, polymer network structure, and crosslink density. The relaxation time (τ^*) is defined as the time required for the sample to relax to $1/e$ (~ 37 %) of the initial modulus. It was observed that the stress relaxation rate increased with temperature due to thermally activated dynamic bond exchange reactions. For example, the relaxation time of a vitrimer containing $\text{Zn}(\text{acac})_2$ and 30 wt% AERO decreased from 20 min at 180 °C to 14 min at 200 °C. Vitrimers without a catalyst exhibited 2–3 times slower stress relaxation at the respective temperatures. Stress relaxation curves for samples with and without a catalyst at 200 °C are compared in Fig. 9 d).

Figure 9 e) illustrates the dynamic -COOR and -OH exchange reactions in the polymer network, showing that i) at higher crosslink density without catalyst, stress relaxation occurs more slowly, and ii) at lower crosslink density, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ accelerates the transesterification reaction. Literature reports also indicate the effect of -COOR and -OH group excess on the stress relaxation time. Differences in relaxation times between samples with varying AERO content were less pronounced, consistent with gel fraction data, indicating minimal differences in polymer crosslink density within a series of vitrimers.

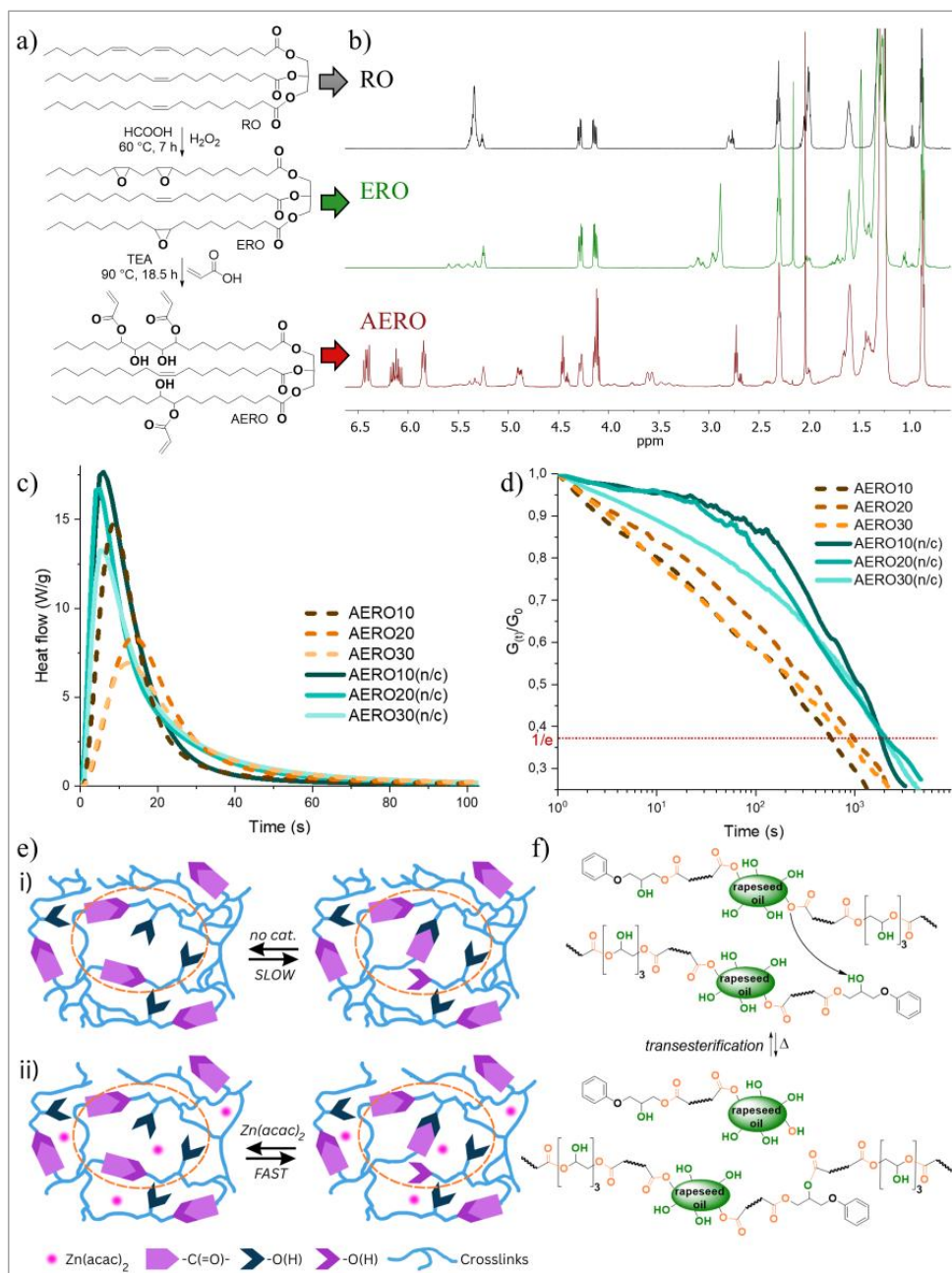


Fig. 9. a) Synthesis of AERO via epoxy ring-opening reaction; b) ¹H-NMR spectra of RO, ERO, and AERO; c) photo-DSC curves; d) stress relaxation curves; e) stress relaxation visualization: i) at higher polymer crosslink density without a catalyst, and i) at lower polymer crosslink density in the presence of Zn(acac)₂; f) a possible thermally activated dynamic bond exchange reaction in vitrimers.

To evaluate the reprocessability of UV-curable vitrimers, both sample series were ground and hot-pressed in a metal mold (Fig. 10 a)). By optimizing the processing conditions, it was determined that the most efficient reprocessing occurred at 200 °C for 2 h (Fig. 10 b)). Under these conditions, two consecutive reprocessing cycles were performed, after which the vitrimer performance was evaluated. During reprocessing, the vitrimers maintained a high degree of crosslinking, as evidenced by sol-gel fraction values of up to 90 %. However, after thermal reprocessing, cracks were observed in vitrimers without the added catalyst, whereas no cracks formed in catalyst-containing samples, confirming the catalyst's ability to rearrange the crosslinked network and restore the material structure (Fig. 10 b)). Crack formation under similar conditions has also been reported in studies by other authors [92]. After thermal reprocessing, the vitrimer samples were named, including the reprocessing cycle number; for example, AERO30_cycle2 denotes an AERO30 vitrimer obtained after the second thermal reprocessing cycle.

UV-curable vitrimers were further analyzed using combined TGA-FTIR, which simultaneously determines mass loss during heating and identifies evolved gaseous products. The obtained data indicated enhanced release of gaseous products from catalyst-containing vitrimers, confirming different polymer network rearrangement pathways for samples without (Fig. 10 c)) and with (Fig. 10 d)) catalyst. In catalyst-containing vitrimers, volatile fragments formed significantly faster due to dynamic bond exchange and exhibited higher absorption band intensities, particularly in the CO₂ and C=O regions [90]. Consequently, catalyst-containing vitrimers exhibited lower thermal stability, with the maximum decomposition rate occurring at 370 °C, compared to vitrimers without a catalyst, which showed a maximum decomposition rate at 410 °C. It should be noted that the thermal stability of both vitrimer series increased with each reprocessing cycle, most likely due to the evaporation of low-molecular-weight or unreacted components during thermal reprocessing, leaving a material composed predominantly of a stable crosslinked network.

Subsequent experiments were conducted on catalyst-containing vitrimers. The effect of reprocessing on the (thermo)mechanical properties of the materials was evaluated (Fig. 10 e) and f)). As shown in Fig. 10 e), E' values decreased over the entire temperature range after reprocessing, reflecting a loss of stiffness, most likely due to network rearrangement, observed degradation, and chain scission [93]. The reduction in $\tan\delta$ peak intensity indicated lower molecular mobility at T_g . At the same time, slight broadening of the $\tan\delta$ curve suggested increased macromolecular network heterogeneity and a wider distribution of relaxation times, as regions with different crosslink densities may form after dynamic bond exchange reactions [94]. Nevertheless, overall, the prepared vitrimers exhibited similar thermomechanical behavior before and after reprocessing, indicating that the material retains its key characteristic properties. Fig. 10 f) shows that mechanical strength was not fully restored after reprocessing; however, significant recovery of σ_B was observed: 67–98 % after the first cycle and 41–50 % after the second cycle relative to the initial values. One of the reasons for the reduction in mechanical strength after reprocessing is damage to the covalent network caused by intensive grinding during vitrimer reprocessing [95], [96].

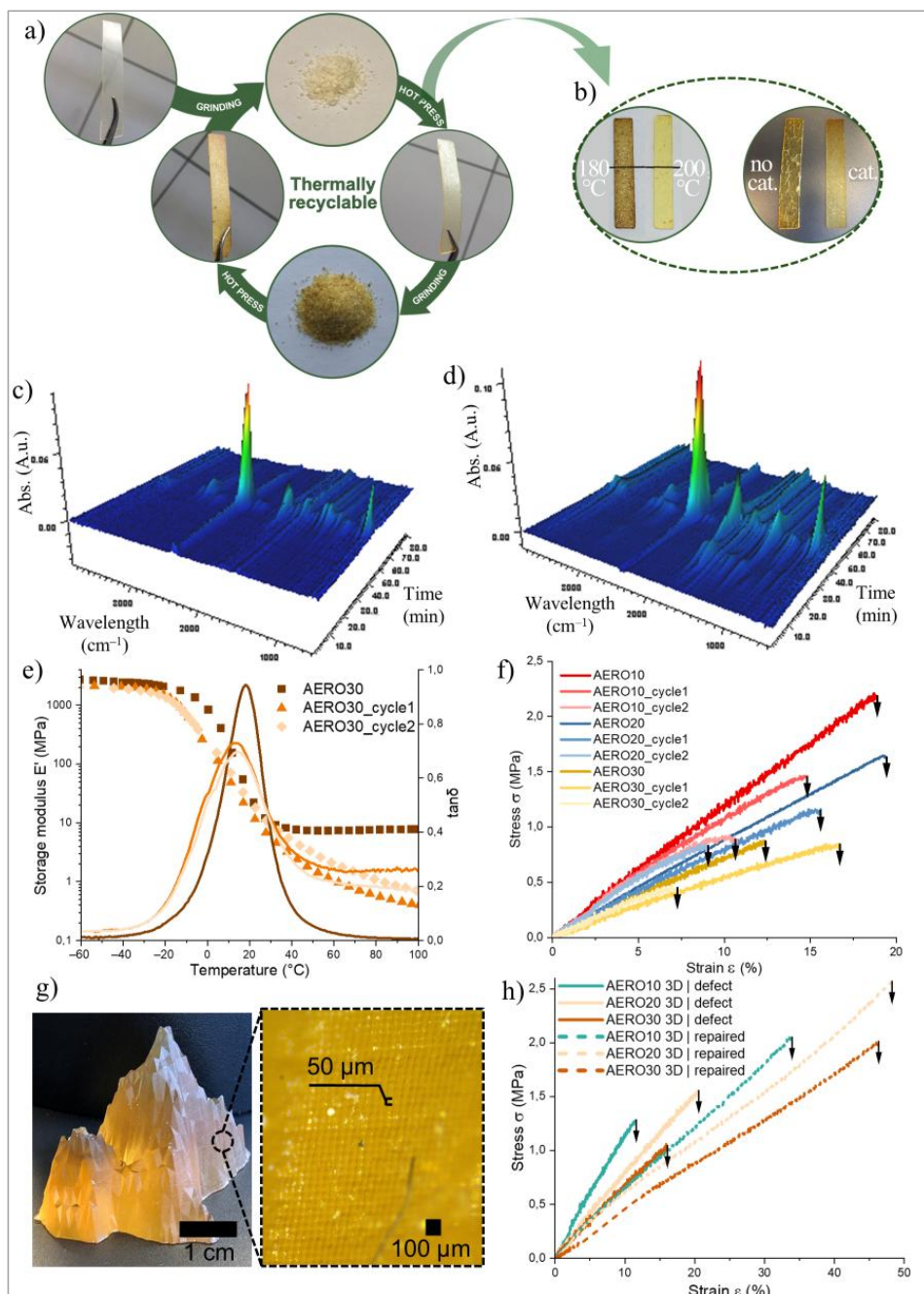


Fig. 10. a) Scheme of thermal reprocessing of AERO vitrimers; b) effect of temperature and catalyst on AERO vitrimer hot pressing; c) and d) 3D FTIR spectra of gases released from AERO30(n/c) and AERO30; e) storage modulus and $\tan\delta$ curves; f) σ - ϵ curves of UV-cured and reprocessed AERO30 vitrimer; g) validation of AERO vitrimer 3D printing using DLP technology; h) σ - ϵ curves of 3D printed defected and repaired samples.

Finally, vitrimer resins were 3D printed to demonstrate their applicability in additive manufacturing. The formulation with the highest AERO content was selected for printing, as it also exhibited the lowest viscosity ($\eta \approx 663 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ at shear rates from 1 s^{-1} to 1000 s^{-1}), which is a critical parameter for vat-based 3D printing. During the printing process, uniform layer adhesion was observed with a layer thickness of $50 \text{ }\mu\text{m}$, while the printed objects exhibited high resolution, dimensional accuracy, and excellent surface quality (Fig. 10 g)).

Subsequently, the material's ability to restore its structure and properties after mechanical damage was investigated, as this can extend product lifetime and reduce waste generation while enabling more efficient resource utilization. In the final chapter of the Thesis, vitrimer reparability was analyzed. 3D-printed rods containing a 5 mm diameter opening in the center of the material (denoted as "defect" in the sample name) were fabricated to simulate mechanical damage.

In early repair trials, a 3D printed circular insert was placed into the opening, followed by thermal treatment to activate the dynamic bond exchange. However, this approach was not effective, as tensile testing showed that fracture occurred at the interface between the original material and the inserted part, indicating insufficient interfacial contact and weak adhesion. A second approach proved more effective – fresh liquid resin was poured into the opening, then UV-cured and heated at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h to activate transesterification reactions at the interface (denoted as "repaired" in the sample name). The σ - ϵ curves of samples with restored structure showed up to 2.0-fold increase in σ_B and up to 2.9-fold increase in strain at break (ϵ_B) compared to damaged samples (Fig. 10 h)). In contrast to the insert-based repair, these samples did not fail at the repaired interface; instead, fracture occurred in the adjacent bulk material, indicating the formation of a strong interfacial bond, which is attributed to efficient dynamic bond exchange.

In summary, this study demonstrates an approach that combines the use of bio-based compounds, energy-efficient technologies, and material reprocessing. The vitrimer formulations developed in this study are based on dynamic bond exchange reactions, which enable stress relaxation, reprocessing, and structural recovery after damage. By optimizing catalyst content, including catalyst-free formulations, effective network rearrangement can be achieved while maintaining good structural integrity. This allows recovery of vitrimer mechanical performance even after multiple reprocessing cycles, enabling thermoset polymers to be returned to the materials life cycle. The developed AERO vitrimers exhibited excellent suitability for 3D printing technology while also providing structural reparability, opening broader application opportunities for UV-curable vitrimers. The ability of these materials to restore structure and tensile properties after damage confirms their strong sustainability potential.

CONCLUSIONS

1. By deliberately adjusting the synthesis conditions of acrylated vegetable oil derivatives and UV-curable resin formulations, it is possible to control photopolymerization kinetics, macromolecular structure, and the mechanical properties of the final materials.
 - 1.1. An optimized two-step epoxidation-acrylation synthesis method enables targeted regulation of the acryl group content in UV-curable linseed oil alkyd resins (ALO-A) (0.18 mol or 0.23 mol acryl groups/100 g resin). The addition of reactive diluents provided additional possibilities for adjusting viscosity, curing kinetics ($t_{\text{gel}} < 6.2$ s), and polymer network structure, achieving a simultaneous increase in coating hardness (104 s) and flexibility (7.4 mm).
 - 1.2. The addition of the reactive diluent glyceryl propoxy triacrylate (GPT) accelerated the photopolymerization process (< 70 s), increased crosslink density (up to $2.2 \cdot 10^3$ mol/m³), and improved the mechanical performance of the materials (up to 0.76 MPa). The developed acrylated vegetable oils formulations demonstrated applicability as UV-curable wood coatings, exhibiting adhesion to wood substrates of up to 1.21 MPa.
2. The addition of a bio-based unsaturated furan ester monomer (UES) as a reactive diluent reduced the viscosity ($\eta = 291$ mPa·s) and improved structural properties (crosslink density = $1.65 \cdot 10^3$ mol/m³) of UV-curable ARO resins, while simultaneously promoting material biodegradability (up to 28 % mass loss over 60 days). The obtained results confirm the potential of bio-based monomers as sustainable alternatives to petroleum-based monomers.
3. UV-curable acrylated vegetable oils are suitable for use as matrix binders in natural fiber composite materials. Effective matrix-fiber interaction, confirmed by SEM analysis, ensured improved stress transfer and mechanical performance ($\sigma_B = 35.6$ MPa, $E = 1.3$ GPa), demonstrating the potential for the development of bio-based composite materials.
4. By controlling the content of dynamic covalent bonds in acrylated epoxidized rapeseed oil (AERO) macromolecular network structure, it is possible to develop UV-curable vitrimer materials. The obtained vitrimers demonstrated thermally activated transesterification, enabling reprocessing with recovery of mechanical performance ($\sigma_B = 1.46$ MPa, $E = 12.4$ MPa) of up to 98 % after the first and 50 % after the second cycle. The vitrimer resins demonstrated 3D printability with high resolution and structural repairability, restoring mechanical strength (σ_B increase up to 199 %) and elongation (ϵ_B increase up to 288 %) after simulated mechanical damage.

ATSAUCES / REFERENCES

- [1] L. E. P. Real, "Plastics Statistics: Production, Recycling, and Market Data," in *Recycled Materials for Construction Applications*, no. PlasticsEurope 2020, Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 103–113.
- [2] R. Saraswat, A. Dhir, A. S. S. Balan, S. Powar, and M. Doddamani, "Synthesis and application of sustainable vegetable oil-based polymers in 3D printing," *RSC Sustain.*, vol. 2, no. 6, pp. 1708–1737, 2024.
- [3] S. Kumar, S. Krishnan, and K. Prabakaran, "Renewable resource-based epoxy vitrimer composites for future application: A comprehensive review," *ACS Sustain. Resour. Manag.*, vol. 1, no. 9, pp. 2086–2107, 2024.
- [4] F. D. Gunstone, "Vegetable oils," *Bailey's Ind. Oil Fat Prod.*, 2005.
- [5] K. Saremi, T. Tabarsa, A. Shakeri, and A. Babanalbandi, "Epoxidation of Soybean Oil," *Scholars Research Library Annals of Biological Research*, vol. 3, no. 9, pp. 4254–4258, 2012, [Online]. Available: <http://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>.
- [6] Z. Wu *et al.*, "Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 94, no. 8, pp. 1576–1582, 2016, doi: 10.1002/cjce.22526.
- [7] C. Song, D. Gao, S. Li, L. Liu, X. Chen, and Y. Jiang, "Determination and quantification of fatty acid C=C isomers by epoxidation reaction and liquid chromatography-mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1086, pp. 82–89, 2019, doi: 10.1016/j.aca.2019.08.023.
- [8] A. B. Kousaalya, S. D. Beyene, V. Gopal, B. Ayalew, and S. Pilla, "Green epoxy synthesized from *Perilla frutescens*: A study on epoxidation and oxirane cleavage kinetics of high-linolenic oil," *Ind. Crops Prod.*, vol. 123, no. June, pp. 25–34, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.06.047.
- [9] R. Turco, R. Tesser, V. Russo, T. Cogliano, M. Di Serio, and E. Santacesaria, "Epoxidation of Linseed Oil by Performic Acid Produced in Situ," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 46, pp. 16607–16618, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02212.
- [10] E. Santacesaria, A. Renken, V. Russo, R. Turco, R. Tesser, and M. Di Serio, "Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in continuous reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 26, pp. 8760–8767, 2012, doi: 10.1021/ie2016174.
- [11] X. Zhang, J. Burchell, and N. S. Mosier, "Enzymatic Epoxidation of High Oleic Soybean Oil," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 7, pp. 8578–8583, Jul. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00884.
- [12] V. V. Goud, N. C. Pradhan, and A. V. Patwardhan, "Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 7, pp. 635–640, Jul. 2006, doi: 10.1007/s11746-006-1250-7.
- [13] E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, and D. Verde, "A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 1, pp. 198–209, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.018.
- [14] J. La Scala and R. P. Wool, "Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 79, no. 4, pp. 373–378, Apr. 2002,

doi: 10.1007/s11746-002-0491-9.

- [15] W. Gong, X. Liu, X. G. Zhao, H. Lv, and X. X. Yao, "Epoxy Value Measurement of Epoxy Resin TDE-85 by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Titration Methods," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2460, no. 1, 2023, doi: 10.1088/1742-6596/2460/1/012127.
- [16] P. Gogoi, M. Boruah, S. Sharma, and S. K. Dolui, "Blends of epoxidized alkyd resins based on jatropha oil and the epoxidized oil cured with aqueous citric acid solution: A green technology approach," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 261–268, 2015, doi: 10.1021/sc500627u.
- [17] P. Saithai, J. Lecomte, E. Dubreucq, and V. Tanrattanakul, "Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer," *Express Polym. Lett.*, vol. 7, no. 11, pp. 910–924, 2013, doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.89.
- [18] S. Walther, B. Strehmel, and V. Strehmel, "Functionalization of an alkyd resin with (meth)acrylate groups for photoinitiated polymerization," *Prog. Org. Coatings*, vol. 125, no. April, pp. 316–324, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.028.
- [19] F. Habib and M. Bajpai, "Synthesis and Characterization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil for UV-Cured Coatings," *Chem. Chem. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 317–326, 2011, doi: 10.23939/chcht05.03.317.
- [20] Y. H. Ho, A. Parthiban, M. C. Thian, Z. H. Ban, and P. Siwayanan, "Acrylated Biopolymers Derived via Epoxidation and Subsequent Acrylation of Vegetable Oils," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/6210128.
- [21] W. Maaßen, S. Oelmann, D. Peter, W. Oswald, N. Willenbacher, and M. A. R. Meier, "Novel Insights into Pressure-Sensitive Adhesives Based on Plant Oils," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 216, no. 15, pp. 1609–1618, 2015, doi: 10.1002/macp.201500136.
- [22] M. S. Ibrahim, N. G. Kandile, H. M. Said, and I. M. Moussa, "Development of radiation curable surface coating based on soybean oil. Part II. Evaluation of the prepared acrylated resin as surface coatings by using EB or UV sources for radiation curing applications," no. November, pp. 1–16, 2005.
- [23] X. M. Chu, S. J. Liu, and Z. Feng-Qing, "Preparation of acrylated epoxidized soybean oil with excellent properties," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 662, pp. 7–10, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.662.7.
- [24] D. Behera and A. K. Banthia, "Synthesis, characterization, and kinetics study of thermal decomposition of epoxidized soybean oil acrylate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2583–2590, Aug. 2008, doi: 10.1002/app.28350.
- [25] A. R. Mahendran, G. Wuzella, N. Aust, A. Kandelbauer, and U. Müller, "Photocrosslinkable modified vegetable oil-based resin for wood surface coating application," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 4, pp. 697–704, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.09.027.
- [26] P. Zhang and J. Zhang, "One-step acrylation of soybean oil (SO) for the preparation of SO-based macromonomers," *Green Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 641–645, 2013, doi: 10.1039/c3gc36961g.
- [27] P. Zhang, J. Xin, and J. Zhang, "Effects of Catalyst Type and Reaction Parameters on One-Step Acrylation of Soybean Oil," 2014.

- [28] Y. Su, S. Zhang, Y. Chen, T. Yuan, and Z. Yang, "One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings," vol. 148, no. June 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119869.
- [29] M. Ghobakhloo, "Industry 4.0, digitization, and opportunities for sustainability," *J. Clean. Prod.*, vol. 252, p. 119869, 2020.
- [30] W. Piedra-Cascón, V. R. Krishnamurthy, W. Att, and M. Revilla-León, "3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review," *J. Dent.*, vol. 109, p. 103630, 2021.
- [31] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie, and X. Zhu, "Photo-curing 3D printing technique and its challenges," *Bioact. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 110–115, 2020.
- [32] C. Mendes-Felipe, J. Oliveira, I. Etxebarria, J. L. Vilas-Vilela, and S. Lanceros-Mendez, "State-of-the-art and future challenges of UV curable polymer-based smart materials for printing technologies," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 3, p. 1800618, 2019.
- [33] V. S. D. Voet, J. Guit, and K. Loos, "Sustainable photopolymers in 3D printing: a review on biobased, biodegradable, and recyclable alternatives," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, p. 2000475, 2021.
- [34] J. Guit *et al.*, "Photopolymer resins with biobased methacrylates based on soybean oil for stereolithography," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 949–957, 2020.
- [35] G. Zhu *et al.*, "High-performance 3D printing UV-curable resins derived from soybean oil and gallic acid," *Green Chem.*, vol. 23, no. 16, pp. 5911–5923, 2021.
- [36] L. Feng, G. Ma, R. Li, J. Luo, and J. Qu, "Preparation of high-performance modified acrylated epoxy soybean oil for 3D printing," *Mater. Today Commun.*, vol. 44, p. 111865, 2025.
- [37] A. Barkane *et al.*, "UV-Light Curing of 3D Printing Inks from Vegetable Oils for Stereolithography," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 8, p. 1195, Apr. 2021, doi: 10.3390/polym13081195.
- [38] G. Phalak, D. Patil, V. Vignesh, and S. Mhaske, "Development of tri-functional biobased reactive diluent from ricinoleic acid for UV curable coating application," *Ind. Crops Prod.*, vol. 119, pp. 9–21, 2018.
- [39] Y. Su, S. Zhang, X. Zhou, Z. Yang, and T. Yuan, "A novel multi-functional bio-based reactive diluent derived from cardanol for high bio-content UV-curable coatings application," *Prog. Org. Coatings*, vol. 148, p. 105880, 2020.
- [40] J. Wu, Y. Qian, C. A. Sutton, J. J. La Scala, D. C. Webster, and M. P. Sibi, "Bio-based furanic di (meth) acrylates as reactive diluents for UV curable coatings: synthesis and coating evaluation," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 46, pp. 15537–15544, 2021.
- [41] Y. Hu *et al.*, "Low volume shrinkage, high bio-based, and UV-curable coatings from castor oil-based reactive diluent via a one-step reaction," *Ind. Crops Prod.*, vol. 209, p. 117951, 2024.
- [42] Q. He *et al.*, "Eugenol-based multi-functional monomer as reactive diluent for high bio-content UV-curable coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 200, p. 109079, 2025.
- [43] B. T. White, V. Meenakshisundaram, K. D. Feller, C. B. Williams, and T. E. Long, "Vat photopolymerization of unsaturated polyesters utilizing a polymerizable ionic

- liquid as a non-volatile reactive diluent,” *Polymer (Guildf)*., vol. 223, p. 123727, 2021.
- [44] H. Wei *et al.*, “Characterization and photopolymerization of divinyl fumarate,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 17, pp. 6172–6180, 2007.
- [45] B. H. Northrop and R. N. Coffey, “Thiol–ene click chemistry: computational and kinetic analysis of the influence of alkene functionality,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 33, pp. 13804–13817, 2012.
- [46] H. Esen, S. Küsefoğlu, and R. Wool, “Photolytic and free-radical polymerization of monomethyl maleate esters of epoxidized plant oil triglycerides,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 626–633, 2007.
- [47] F. N. Jones, M. E. Nichols, and S. P. Pappas, *Organic coatings: science and technology*. John Wiley & Sons, 2017.
- [48] R. Schwalm, *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. Elsevier, 2006.
- [49] Q. Wu *et al.*, “High-performance soybean-oil-based epoxy acrylate resins: ‘Green’ synthesis and application in UV-curable coatings,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 7, pp. 8340–8349, 2018.
- [50] M. Black and J. W. Rawlins, “Thiol–ene UV-curable coatings using vegetable oil macromonomers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 5, pp. 1433–1441, 2009.
- [51] N. Thanamongkollit, K. R. Miller, and M. D. Soucek, “Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil-based alkyd,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 73, no. 4, pp. 425–434, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.02.003.
- [52] M. M. Aung, Z. Yaakob, L. C. Abdullah, M. Rayung, and W. J. Li, “A comparative study of acrylate oligomer on Jatropha and Palm oil-based UV-curable surface coating,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 77, pp. 1047–1052, 2015.
- [53] C. Decker, “New developments in UV radiation curing of protective coatings,” *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans.*, vol. 88, no. 1, pp. 9–17, 2005.
- [54] P. Bednarczyk *et al.*, “UV curable coatings based on urethane acrylates containing eugenol and evaluation of their antimicrobial activity,” *Coatings*, vol. 11, no. 12, p. 1556, 2021.
- [55] X. Yang *et al.*, “Highly transparent acrylate epoxidized soybean oil based UV–curable silicone–modified coatings with good thermal stability and flame retardancy,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 165, p. 106769, 2022.
- [56] Y. Hu *et al.*, “Synthesis and application of UV-curable phosphorous-containing acrylated epoxidized soybean oil-based resins,” *J. Bioresour. Bioprod.*, vol. 4, no. 3, pp. 183–191, 2019.
- [57] B. Dong, Y. Yuan, J. Luo, L. Dong, R. Liu, and X. Liu, “Acryloyl-group functionalized graphene for enhancing thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized soybean oil UV-curable based coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 118, pp. 57–65, 2018.
- [58] M. Rani, P. Choudhary, V. Krishnan, and S. Zafar, “A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades,” *Compos. part B Eng.*, vol. 215, p. 108768, 2021.
- [59] Y. S. Song, J. R. Youn, and T. G. Gutowski, “Life cycle energy analysis of fiber-

- reinforced composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 8, pp. 1257–1265, 2009.
- [60] A. Mautner, W. M. F. W. Nawawi, K.-Y. Lee, and A. Bismarck, “High porosity cellulose nanopapers as reinforcement in multi-layer epoxy laminates,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 131, p. 105779, 2020.
- [61] P. Khawas, A. J. Das, and S. C. Deka, “Production of renewable cellulose nanopaper from culinary banana (*Musa ABB*) peel and its characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 86, pp. 102–112, 2016.
- [62] W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, and R. J. I. Knoop, “A review on the potential and limitations of recyclable thermosets for structural applications,” *Polym. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 359–388, 2020.
- [63] T. Maeda, H. Otsuka, and A. Takahara, “Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 581–604, 2009.
- [64] A. Adjaoud, A. Trejo-Machin, L. Puchot, and P. Verge, “Polybenzoxazines: a sustainable platform for the design of fast responsive and catalyst-free vitrimers based on trans-esterification exchanges,” *Polym. Chem.*, vol. 12, no. 22, pp. 3276–3289, 2021, doi: 10.1039/D1PY00324K.
- [65] S. Lemouzy *et al.*, “Understanding the Reshaping of Fluorinated Polyester Vitrimers by Kinetic and DFT Studies of the Transesterification Reaction,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 28, no. 48. 2022, doi: 10.1002/chem.202201135.
- [66] Y. Yang *et al.*, “Green and ultrastrong polyphenol lignin-based vitrimer adhesive with photothermal conversion property, wide temperature adaptability, and solvent resistance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 477, p. 147216, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.147216.
- [67] D. Ahn, L. M. Stevens, K. Zhou, and Z. A. Page, “Rapid High-Resolution Visible Light 3D Printing,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 1555–1563, Sep. 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c00929.
- [68] H. Li *et al.*, “Solvent-Free Upcycling Vitrimers through Digital Light Processing-Based 3D Printing and Bond Exchange Reaction,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 28, pp. 1–11, 2022, doi: 10.1002/adfm.202111030.
- [69] S. Kaewpirom and D. Kunwong, “Curing behavior and cured film performance of easy-to-clean UV-curable coatings based on hybrid urethane acrylate oligomers,” *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 11, p. 9995, 2012.
- [70] P. Kardar, M. Ebrahimi, S. Bastani, and M. Jalili, “Using mixture experimental design to study the effect of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins,” *Prog. Org. coatings*, vol. 64, no. 1, pp. 74–80, 2009.
- [71] P. Chittavanich, K. Miller, and M. D. Soucek, “A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 73, no. 4, pp. 392–400, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.02.005.
- [72] S. Briede, M. Jurinovs, S. Nechausov, O. Platnieks, and S. Gaidukovs, “State-of-the-art UV-assisted 3D printing via a rapid syringe-extrusion approach for photoactive vegetable oil acrylates produced in one-step synthesis,” *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 7, no. 11, pp. 1434–1448, 2022, doi: 10.1039/D2ME00085G.

- [73] A. Olivier *et al.*, “Static and Dynamic Mechanical Behavior of Electron Beam-Cured Monomer and Monomer/Liquid Crystal Systems,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, no. 12, pp. 1047–1052, 2004.
- [74] A. Hermann *et al.*, “Understanding indentation, scratch and wear behavior of UV-cured wood finishing products,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 161, p. 106504, 2021.
- [75] S. Tasic, B. Bozic, and B. Dunjic, “Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 51, no. 4, pp. 320–327, 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.021.
- [76] D. Dunson, “Characterization of polymers using dynamic mechanical analysis (DMA),” *EAG Appl Note*, pp. 1–8, 2017.
- [77] V. A. Kong, T. A. Staunton, and J. E. Laaser, “Effect of cross-link homogeneity on the high-strain behavior of elastic polymer networks,” *Macromolecules*, vol. 57, no. 10, pp. 4670–4679, 2024.
- [78] K. S. Worthington, C. Bagueard, B. S. Forney, and C. A. Guymon, “Photopolymerization kinetics in and of self-assembling lyotropic liquid crystal templates,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 471–489, 2017, doi: /10.1002/polb.24296.
- [79] S. Pellerin, F. Samyn, S. Duquesne, and V. Landry, “Preparation and characterisation of UV-curable flame retardant wood coating containing a phosphorus acrylate monomer,” *Coatings*, vol. 12, no. 12, p. 1850, 2022.
- [80] G. Mashouf, M. Ebrahimi, and S. Bastani, “UV curable urethane acrylate coatings formulation: experimental design approach,” *Pigment Resin Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 61–68, 2014.
- [81] K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, “Kinetic evidence of reaction diffusion during the polymerization of multi(meth)acrylate monomers,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 650–655, Jan. 1994, doi: 10.1021/ma00081a004.
- [82] R. S. Williams, “Finishing of Wood,” *Wood as an Eng. Mater.*, vol. 1, pp. 15–37, 1999.
- [83] R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, “Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 32, no. 1–4, pp. 191–196, 1997, doi: 10.1016/S0300-9440(97)00060-X.
- [84] D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, “Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 6, pp. 703–717, 2011.
- [85] J. Chen, H. Liu, W. Zhang, L. Lv, and Z. Liu, “Thermosets resins prepared from soybean oil and lignin derivatives with high biocontent, superior thermal properties, and biodegradability,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 26, p. 48827, 2020.
- [86] Y. Bao, N. Paunović, and J. Leroux, “Challenges and opportunities in 3D printing of biodegradable medical devices by emerging photopolymerization techniques,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 15, p. 2109864, 2022.
- [87] M. Lebedevaite, V. Talacka, and J. Ostrauskaite, “High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 16, p. 50233, 2021.
- [88] N. S. Jyothi, T. S. Ramu, and M. Mandlik, “Temperature distribution in resin impregnated paper insulation for transformer bushings,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr.*

Insul., vol. 17, no. 3, pp. 931–938, 2010.

- [89] H. Matsubara, A. Yoshida, H. Ohtani, and S. Tsuge, “Compositional analysis of UV-cured acrylic ester resins by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 64, no. 2. pp. 159–175, 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00028-1.
- [90] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, and L. Leibler, “Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 18, pp. 7664–7667, 2012, doi: 10.1021/ja302894k.
- [91] U. Shaukat, E. Rossegger, and S. Schlögl, “Thiol–acrylate based vitrimers: From their structure–property relationship to the additive manufacturing of self-healable soft active devices,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 231, p. 124110, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124110.
- [92] P. Wu, L. Liu, and Z. Wu, “A transesterification-based epoxy vitrimer synthesis enabled high crack self-healing efficiency to fibrous composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 162, no. May, 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.107170.
- [93] L. Li, X. Chen, K. Jin, and J. M. Torkelson, “Vitrimeres Designed Both to Strongly Suppress Creep and to Recover Original Cross-Link Density after Reprocessing: Quantitative Theory and Experiments,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 15. pp. 5537–5546, 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00922.
- [94] G. Capiel, E. Hernández, N. E. Marcovich, and M. A. Mosiewicki, “Stress relaxation behavior of weldable crosslinked polymers based on methacrylated oleic and lauric acids,” *Eur. Polym. J.*, vol. 132, no. March, p. 109740, 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109740.
- [95] Y. You, W. L. Peng, P. Xie, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and D. Liu, “Topological rearrangement-derived homogeneous polymer networks capable of reversibly interlocking: From phantom to reality and beyond,” *Mater. Today*, vol. 33, pp. 45–55, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2019.09.005.
- [96] H. Hinsken, S. Moss, J. R. Pauquet, and H. Zweifel, “Degradation of polyolefins during melt processing,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 34, no. 1–3. pp. 279–293, 1991, doi: 10.1016/0141-3910(91)90123-9.



Sabīne Greivule dzimusi 1997. gadā Talsos. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2020) un maģistra grādu ķīmijā un ķīmijas tehnoloģijā (2022). Strādājusi un praktizējusies RTU Organiskās ķīmijas tehnoloģijas institūta, SIA *"Tenax Panel"*, *Worlée-Chemie GmbH* (Lauenburga, Vācija), *WKI Fraunhofer* (Brunsvika, Vācija) laboratorijās. Kopš 2022. gada strādā RTU Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūtā, ieņemot zinātniskā asistenta amatu, patlaban ir šī institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar akrilātu sintēzi un fotopolimerizācijas procesu izpēti.

Sabīne Greivule was born in 1997 in Talsi. She obtained a Bachelor's degree in Chemical Technology (2020) and a Master's degree in Chemistry and Chemical Technology (2022) from Riga Technical University (RTU). She has worked and completed internships in the laboratories of the Institute of Technology of Organic Chemistry, SIA *"Tenax Panel"*, *Worlée-Chemie GmbH* (Lauenburg, Germany), and *Fraunhofer WKI* (Braunschweig, Germany). Since 2022, she has been working at the RTU Institute of Chemistry and Chemical Technology, initially as a Scientific Assistant and currently as a Researcher. Her scientific interests are focused on acrylate synthesis and the study of photopolymerization processes.