

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мацьків Олесь Ігорович

УДК 539.2

ДИСЕРТАЦІЯ
«КІНЕТИКА ФОТОСТИМУЛЬОВАНИХ СТРУКТУРНИХ
ПЕРЕТВОРЕНЬ У ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛАХ
БІОСЕНСОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»

Спеціальність 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали»

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.І. Мацьків

Науковий керівник: Кавецький Тарас Степанович, кандидат фізико-математичних наук, доцент.

Дрогобич – 2026

АНОТАЦІЯ

Мацьків О.І. Кінетика фотостимульованих структурних перетворень у епоксидних полімерних матеріалах біосенсорного призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (10 – Природничі науки). – Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, Дрогобич, 2026.

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, Дрогобич, 2026.

Робота виконана на кафедрі фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка протягом 2022-2026 років.

Дисертація присвячена теоретичному та експериментальному дослідженню кінетики фотополімеризаційних процесів у біополімерних епоксидних системах на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та встановленню взаємозв'язку між кінетичними параметрами фотополімеризації, структурою полімерної сітки та функціональними властивостями матеріалів для біосенсорних застосувань. Дослідження виконувались із застосуванням комплексного спектроскопічного підходу, що поєднує електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ближню інфрачервону спектроскопію (БІЧ) та позитронну анігіляційну спектроскопію (ПАС).

Отримані результати є важливими для розуміння фундаментальних закономірностей формування полімерної сітки під час фотополімеризації та можуть бути використані для оптимізації технологічних режимів виготовлення функціональних біополімерних матеріалів, зокрема наноструктурованих мембран, покриттів та іммобілізаційних матриць для біосенсорів.

Отримані результати ультрананоіндентування (UNHT) демонструють вплив неоднорідності сітки, зумовленої неоднорідним поширенням фронту реакції,

ініційованого ультрафіолетовим світлом, на механічні властивості затверділого полімеру на нанорівні. З'ясовано, що метод наноіндентування з ультрананотвердометром UNHT є потужним інструментом для вивчення фотостимульованих структурних змін у полімерах та виявлення незначних впливів на властивості матеріалу.

Досліджено вплив фотоініціатора на параметри вільного об'єму полімерної сітки на основі AESO з добавками ваніліндиметакрилату (VDM) та ваніліндіакрилату (VDA), AESO:VDM та AESO:VDA. Використовуючи модель Тао-Елдрупа, розраховано розміри вільних об'ємів для досліджуваних зразків при 20°C та -100°C. На основі порівняння об'ємів за цих двох температур виявлено, що зниження температури на 120 K у всіх зразках приводить до зменшення розміру вільних об'ємів приблизно в 2,1-2,5 рази.

Вимірювання часів життя анігіляції позитронів (PALS) залежно від температури (23-150°C) дозволяють визначити температуру склування T_g за перегином на графіках $\tau_3(T)$. Показано, що добавка VDA і VDM до AESO не впливає на розміри вільних об'ємів, тоді як додавання фотоініціатора PI відповідає за зміни розмірів вільних об'ємів вище T_g . Встановлено, що зразки AESO:VDA та AESO:VDM у досліджуваних концентраціях характеризуються подібною морфологією щодо розміру та розподілу вільного об'єму, тоді як додавання фотоініціатора DMPA (3 мол. %) до AESO та сумішей на основі AESO дозволяє суттєво змінити структурну морфологію та вільні об'єми на нанорівні. Отримані результати слід враховувати при конструюванні полімер-базованих біосенсорів відповідно до потреб аналізу.

Розроблена методологія комплексного спектроскопічного моніторингу може бути застосована для оптимізації технологічних параметрів виготовлення фотополімерних матеріалів з контрольованою наноструктурою для біосенсорних застосувань, зокрема: трекових мембран з заданою пористістю та функціоналізованою поверхнею для селективного транспорту іонів; полімерних матриць для іммобілізації біомолекул з оптимізованими механічними та

дифузійними характеристиками; фоточутливих покриттів для мікро- та наноструктурування біосенсорних платформ методами фотолітографії.

Ключові слова: полімери, композит, наноматеріал, дифузія, структура, властивості, опромінення, кінетика, фотоструктурні перетворення, фотополімеризація, електронний парамагнітний резонанс, інфрачервона спектроскопія, позитронна анігіляція, наноіндентування, твердість, біосенсиори.

SUMMARY

Matskiv O.I. Kinetics of photo-stimulated structural transformations in epoxy polymer materials for biosensor applications. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 – Applied Physics and Nanomaterials (10 – Natural Sciences). – Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Drohobych, 2026.

The work was carried out at the Department of Physics and Information Systems of Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University during 2022-2026.

The dissertation is devoted to the theoretical and experimental study of the kinetics of photopolymerization processes in biopolymeric epoxy systems based on acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and to the establishment of the relationship between the kinetic parameters of photopolymerization, the structure of the polymer network and the functional properties of materials for biosensor applications. The studies were performed using a comprehensive spectroscopic approach combining electron paramagnetic resonance (EPR), near-infrared spectroscopy (NIR) and positron annihilation spectroscopy (PAS).

The results obtained are important for understanding the fundamental regularities of polymer network formation during photopolymerization and can be used to optimize the technological modes of manufacturing functional biopolymeric materials, in particular nanostructured membranes, coatings and immobilization matrices for biosensors.

The obtained ultrananoindentation (UNHT) results demonstrate the influence of the network heterogeneity caused by the inhomogeneous propagation of the reaction front initiated by ultraviolet light on the mechanical properties of the cured polymer at the nanoscale. It was found that the nanoindentation method with the UNHT ultrananohardness meter is a powerful tool for studying photostimulated structural changes in polymers and detecting minor effects on material properties.

The effect of the photoinitiator on the free volume parameters of the polymer network based on AESO with vanillin dimethacrylate (VDM) and vanillin diacrylate (VDA) additives, AESO:VDM and AESO:VDA, was investigated. Using the Tao-Eldrup model, the sizes of the free volumes were calculated for the studied samples at 20°C and -100°C. Based on the comparison of the volumes at these two temperatures, it was found that a decrease in temperature by 120 K in all samples leads to a decrease in the size of the free volumes by approximately 2.1-2.5 times.

Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) measurements depending on temperature (23-150°C) allow to determine the glass transition temperature T_g from the inflection in the $\tau_3(T)$ plots. It is shown that the addition of VDA and VDM to AESO does not affect the size of the free volumes, while the addition of the photoinitiator PI is responsible for changes in the size of the free volumes above T_g . It is established that the AESO:VDA and AESO:VDM samples at the studied concentrations are characterized by similar morphology in terms of size and distribution of the free volume, while the addition of the photoinitiator DMPA (3 mol %) to AESO and mixtures based on AESO allows to significantly change the structural morphology and free volumes at the nanoscale. The obtained results should be taken into account when designing polymer-based biosensors according to the needs of the analysis.

The developed methodology of complex spectroscopic monitoring can be applied to optimize the technological parameters of the manufacture of photopolymer materials with a controlled nanostructure for biosensor applications, in particular: track membranes with a given porosity and a functionalized surface for selective ion transport; polymer matrices for immobilization of biomolecules with optimized mechanical and diffusion characteristics; photosensitive coatings for micro- and nanostructuring of biosensor platforms by photolithography methods.

Keywords: polymers, composite, nanomaterial, diffusion, structure, properties, irradiation, kinetics, photostructural transformations, photopolymerization, electron paramagnetic resonance, infrared spectroscopy, positron annihilation, nanoindentation, hardness, biosensors.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. Y.V. Bondaruk, T.S. Kavetskyu, A.O. Vinkovskaya, M. Kushniyazova, D.O. Dyachok, L.I. Pankiv, H.M. Klepach, O.R. Mushynska, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, Y.V. Pavlovskyu, S.Y. Voloshanska, S.S. Monastyrskaya, L.V. Bodnar, A.E. Kiv. Improvement of new electronic materials using computer modelling // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2023. Vol. 26, No. 4. P. 470-474. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*
2. T.S. Kavetskyu, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, M. Stievenard, O. Šauša, H. Švajdlénková, V.M. Soloviev, A.O. Bielinskyi, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. Photopolymerization and photodegradation of polymers after long-term UV light exposure // Physics and Chemistry of Solid State. 2025. Vol. 26, No. 4. P. 718-732. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*
3. D. Fink, A.E. Kiv, T.S. Kavetskyu, D.O. Dyachok, Y.V. Bondaruk, A.O. Vinkovskaya, N.K. Hoivanovych, L.I. Pankiv, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, U.V. Khromiak, Y.Y. Pavlyshak, Y.V. Pavlovskyu, V.M. Senkiv, S.S. Monastyrskaya. Computer modeling of diffusion processes in porous materials // Physics and Chemistry of Solid State. 2026. Vol. 27, No. 1. P. 11-14. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

4. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V.M. Soloviev, A.O. Bielinskyi, A.V. Tuzhykov, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. A correlation between formation of free radicals and double bonds conversion during photopolymerization by EPR and NIR study and complex systems theory approach // Physics and Chemistry of Solid State. 2026. Vol. 27, No. 2, P. 299-309. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V.M. Soloviev, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. Kinetics of photopolymerization of soybean oil-based polymers // Abstracts of Second International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria, 27-29 April 2026), P. 129. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).*

6. T. Kavetskyu, **O. Matskiv**, J. Borc, H. Švajdlenková, O. Šauša. Network inhomogeneity of the cured epoxides probed by nanoindentation // Proceedings of the XIII-th International Scientific and Practical Conference “Actual Problems of Modern Science” (Drohobych, Ukraine, 27-30 April, 2026), P. 109-111. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).*

7. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, J. Ostrauskaite, V.M. Soloviev, A.E. Kiv. A correlation between concentration of free radicals and double bonds conversion during in-situ photopolymerization study // Proceedings of the XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Drohobych, Ukraine, 25-29 May, 2026), P. 25. *(Особистий внесок здобувача: участь у*

формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

8. I. Donchev, D. Fink, A. Vinkovskaya, T. Kavetskyu, M. Kushniyazova, D. Dyachok, Y. Bondaruk, L. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, V. Soloviev, A. Kiv. Simulation of track structures as the basis of biosensors // Acta Carpathica. 2023. Vol. 1(39). P. 66-72. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

9. A. Vinkovskaya, Y. Bondaruk, D. Fink, T. Kavetskyu, D. Dyachok, I. Donchev, L. Pankiv, Y. Kukhazh, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, M. Kravtsiv, R. Leshko, N. Hoivanovych, A. Kiv. Features of chemical etching of track structures // Acta Carpathica. 2023. Vol. 2(40). P. 107-113. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

10. D. Fink, A. Kiv, T. Kavetskyu, V. Soloviev, Y. Bondaruk, N. Hoivanovych, Y. Kukhazh, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, A. Hijaze, O. Šauša. Mechanism for detecting contaminants in the track sensors // Acta Carpathica. 2024. Vol. 2(42). P. 23-29. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

11. D. Fink, A. Vinkovskaya, T. Kavetskyu, N. Hoivanovych, Y. Kukhazh, M. Kravtsiv, **O. Matskiv**, O. Šauša, A. Kiv. Mechanism of oscillations of ion currents in the nanotracks // Acta Carpathica. 2025. Vol. 1(43). P. 81-88. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

12. D. Fink, J. Vacik, T. Bliudnikova, T. Kavetskyu, **O. Matskiv**, Y. Kukhazh, O. Šauša, A. Kiv. Chemical etching of track polymer structures for biosensorics // Acta Carpathica. 2025. Vol. 2(44). P. 96-105. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*
13. B. Zgardzińska, T. Kavetskyu, M. Goździuk-Gontarz, **O. Matskiv**, Y. Kukhazh, O. Šauša, J. Ostrauskaite, K. Yankova, A. Kiv. Nanostructure-based selection of biopolymer matrix for the production of xenobiotic biosensors // Acta Carpathica, 2026, Vol. 1(45). P. 97-115. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ СИСТЕМ ДЛЯ БІОСЕНСОРИКИ	21
1.1. Механізми фотополімеризації епоксидних та епоксиакрилатних систем (катіонний та радикальний механізми)	21
1.1.1. Загальні фізико-хімічні принципи фотостимульованого структурування	21
1.1.2. Біополімерні прекурсори: акрилована епоксидована соєва олія (AESO)	22
1.1.3. Кінетика та хімізм радикальної фотополімеризації	23
1.1.4. Специфіка катіонної фотополімеризації оксиранових кілець	25
1.1.5. Формування гібридних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС)	27
1.2. Кінетика автоприскорення: гель-ефект Троммсдорфа-Норріша та роль дифузійного контролю	28
1.2.1. Фундаментальні відмінності формування тривимірних сіток	28
1.2.2. Наближення стаціонарного стану та його порушення	28
1.2.3. Математичний апарат дифузійного контролю та ефект Смолуховського	29
1.2.4. Феноменологія автоприскорення (Ефект Троммсдорфа-Норріша)	30
1.2.5. Деталізація етапів дифузійного контролю в густозшитих системах	31
1.2.6. Проблематика кінетичного моделювання біополімерних систем (AESO)	33
1.3. Сучасні методи дослідження процесів полімеризації (ЕПР, БІЧ, ПАС, ДСК)	33
1.3.1. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР-спектроскопія)	34
1.3.2. Ближня інфрачервона спектроскопія (БІЧ)	35
1.3.3. Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС/PALS)	37

1.3.4. Фото-диференціальна скануюча калориметрія (Фото-ДСК)	39
1.3.5. Синергія методів та проблема ідентичності протоколів вимірювання	40
1.4. Наноструктуровані полімерні матеріали для біосенсорних застосувань: стан проблеми та невирішені питання	41
1.4.1. Архітектура та принципи функціонування сучасних біосенсорів	41
1.4.2. Фундаментальні вимоги до іммобілізаційних полімерних матриць	42
1.4.3. Технологічний перехід до УФ-затверджуваних систем	44
1.4.4. Фундаментальні невирішені питання та «білі плями»	45
1.4.5. Обґрунтування комплексного підходу	48
1.5. Висновки до розділу 1	48
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	51
2.1. Об'єкти дослідження: композиції на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO), вінілових мономерів та фотоініціатора	51
2.2. Методологія комплексного спектроскопічного моніторингу (ЕПР та БЧ-спектроскопія)	57
2.3. Методика наноіндентування за Олівером-Фарром для дослідження локальних механічних властивостей	61
2.4. Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС) для визначення характеристик вільного об'єму	64
2.5. Висновки до розділу 2	70
РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСНИЙ СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ МОНІТОРИНГ КІНЕТИКИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	72
3.1. Динаміка утворення вільних радикалів та конверсії подвійних зв'язків за ідентичних умов УФ-опромінення	72
3.2. Часова антикореляція кінетичних процесів у системі AESO:VDM	79

3.3. Локалізація переходу від хімічно до дифузійно контрольованого режиму полімеризації	81
3.4. Визначення ефективної константи швидкості розпаду радикалів та аналіз механізму гель-ефекту	83
3.5. Теоретичні моделі та еволюція уявлень про кінетичні ефекти у фотополімеризаційних системах	86
3.6. Висновки до розділу 3	94
РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ СТРУКТУРНОЮ ГЕТЕРОГЕННІСТЮ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ	96
4.1. Вплив градієнтів УФ-опромінення на локальні механічні властивості затверділих епоксидних смол (на прикладі BADGE)	96
4.2. Дослідження просторового розподілу модуля пружності та твердості методом ультрананоіндентування (UNHT)	98
4.3. Оцінка розміру та розподілу вільного об'єму в полімерних матрицях AESO:VDM та AESO:VDA (модель Тао-Елдрупа)	103
4.4. Температурна залежність параметрів вільного об'єму та вплив фотоініціатора на структурну морфологію матеріалів для біосенсорів	124
4.5. Термодинамічні та кінетичні аспекти формування наноструктурної гетерогенності в густозшитих полімерних сітках	126
4.6. Висновки до розділу 4	130
ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	133
ДОДАТОК	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ІЧ – інфрачервона (спектроскопія)

БІЧ – ближня інфрачервона (спектроскопія)

ПАС – позитронна анігіляційна спектроскопія

PALS – спектроскопія часу життя позитронної анігіляції (positron annihilation lifetime spectroscopy)

ВПС – взаємопроникні полімерні сітки

PAG – Photoacid Generator, фотогенератор кислоти

RICFP – радикально-індукована катіонна фронтальна полімеризація

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія

ATR-FTIR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та ослабленим повним відбиттям (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared)

DGEBA – диглікоїдиловий ефір бісфенолу А

AESO – акрилована епоксидована соєва олія

VDM – ваніліндиметакрилат

VDA – ваніліндіакрилат

DMPA – 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон

PI – фотоініціатор

BADGE – дигліцидиловий ефір бісфенолу А

УФ – ультрафіолетове (світло, опромінення)

UNHT – ультрананотвердометр

CSR – метод постійної швидкості деформації

ВСТУП

Актуальність дослідження. Розвиток сучасного матеріалознавства, зокрема у галузі біологічної сенсорики та медичної діагностики, вимагає створення нових функціональних полімерних матеріалів із контрольованою наноструктурою. Останніми роками у світовій науці спостерігається стійка тенденція до переходу від синтетичних полімерів нафтохімічного походження до екологічно безпечних, відновлюваних біобазованих матеріалів. З огляду на це, епоксикарилатні системи на основі епоксидованої соєвої олії (AESO) є надзвичайно перспективними кандидатами для створення іммобілізаційних матриць, наноструктурованих мембран та селективних покриттів біосенсорів завдяки їхній біосумісності та здатності до швидкого затвердіння.

Застосування методів УФ-фотополімеризації для формування таких матеріалів забезпечує низку технологічних переваг: високу швидкість процесу, енергоефективність та можливість точного просторового контролю (зокрема методами фотолітографії). Проте, функціональні характеристики кінцевих виробів (розмір і розподіл вільного об'єму, проникність, локальна механічна міцність) критично залежать від архітектури сформованої полімерної сітки, яка закладається саме на етапі фотостимульованих структурних перетворень.

Незважаючи на широке впровадження фотополімерних технологій, фундаментальні фізичні закономірності формування сітки у складних біополімерних епоксидних системах залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, у сучасній літературі практично відсутні дослідження прямої часової кореляції між генерацією вільних радикалів та рівнем конверсії мономерів у системах на основі AESO. Не з'ясованим повною мірою залишається кінетичний механізм переходу від хімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму полімеризації (гель-ефект Троммсдорфа-Норріша).

Крім того, виникнення градієнтів УФ-опромінення в об'ємі матеріалу призводить до неоднорідного поширення фронту реакції і, як наслідок, до гетерогенності полімерної сітки. Вплив такої наноструктурної неоднорідності на

локальні механічні та транспортні властивості матриць потребує детального вивчення, оскільки розробка ксенобіотичних біосенсорів вимагає прецизійного контролю вільного об'єму для забезпечення селективного іонного потоку та дифузії.

У зв'язку з цим, застосування новітнього комплексного підходу, що поєднує спектроскопічні вимірювання (ЕПР та БІЧ-спектроскопія за єдиним протоколом), позитронну анігіляційну спектроскопію (ПАС) для аналізу нанопорожнин та ультрананоіндентування для локального механічного аналізу, є своєчасним і необхідним.

Отже, встановлення взаємозв'язків між кінетикою фотополімеризації, структурою полімерної сітки та функціональними властивостями епоксидних біоматеріалів є вельми **актуальною науковою проблемою** прикладної фізики, вирішення якої дозволить оптимізувати технологічні режими створення новітніх платформ для біосенсорних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам діяльності кафедри фізики та інформаційних систем, науково-дослідної лабораторії матеріалів твердотільної мікроелектроніки імені професора Володимира Цмоця та кафедри біології та хімії Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

Основні результати дисертантом отримані в рамках виконання таких тем:

1. Кафедральна тема «Отримання та дослідження фізичних властивостей нанокompозитних матеріалів на основі широкозонних напівпровідників» (2022-2025 роки);
2. «Фотополімерні матриці та наноносії при конструюванні біосенсорів для моніторингу стану довкілля та якості питної води» (2021-2023), № державної реєстрації, за рахунок коштів загального фонду державного бюджету МОН України).
3. «Модифікація полімерних композитів за використання методів штучного інтелекту для нових біосенсорів екологічного та біомедичного призначення»

(2025-2027), № державної реєстрації 0125U001054, за рахунок коштів загального фонду державного бюджету МОН України (проект молодих вчених).

Мета роботи – встановлення закономірностей кінетики фотополімеризаційних процесів у біополімерних епоксидних системах на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та виявлення взаємозв'язків між кінетичними параметрами, структурою полімерної сітки і функціональними властивостями отриманих матеріалів для їх подальшого застосування у біосенсоріці.

Завдання роботи у зв'язку з поставленою метою:

1. Розробити та апробувати методологію комплексного спектроскопічного моніторингу (ЕПР та БІЧ-спектроскопія) для одночасної реєстрації утворення вільних радикалів та конверсії подвійних зв'язків за ідентичних умов УФ-опромінення.

2. Дослідити часову кореляцію між концентрацією вільних радикалів і конверсією мономерів в епоксиакрилатних системах та визначити режими фотополімеризації.

3. Визначити залежну від конверсії ефективну константу швидкості розпаду радикалів k та встановити механізм гелі-ефекту на рівні елементарних кінетичних параметрів.

4. Дослідити вплив наноструктурної неоднорідності полімерної сітки, спричиненої градієнтами УФ-опромінення, на локальні механічні властивості (модуль пружності, твердість) затверділих епоксидних смол (на прикладі BADGE) методом ультрананоіндентування.

5. Оцінити вплив складу композицій (додавання вінілових мономерів VDA, VDM та фотоініціатора) та температури на розмір і розподіл вільного об'єму в полімерних матрицях на основі AESO із застосуванням позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС).

Об'єкт дослідження – процеси фотостимульованих структурних перетворень під час полімеризації епоксидних та епоксиакрилатних біополімерних систем.

Предмет дослідження – кінетика фотополімеризації, механізми формування полімерної сітки, параметри вільного об'єму, структурно-морфологічні та фізико-механічні властивості полімерних матеріалів на основі AESO та BADGE.

Методи досліджень: спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), ближня-інфрачервона (БІЧ) спектроскопія, ультрананоіндентування, позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

1. За допомогою комплексного ЕПР/БІЧ підходу за розробленим однаковим протоколом вимірювання та ідентичним УФ-опроміненням встановлено часову кореляцію між утворенням вільних радикалів та конверсією подвійних зв'язків для досліджуваних епоксидних полімерів на основі AESO:VDM з фотоініціатором. Виявлена антикореляція між двома сигналами (ЕПР – вільні радикали) та (БІЧ – конверсія подвійних зв'язків), зокрема характерна особливість поблизу 55 с, є прямим експериментальним підтвердженням переходу від фотохімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму полімеризації.
2. Визначено залежну від конверсії ефективну константу швидкості розпаду радикалів k для епоксиакрилатної системи AESO:VDM, що дозволило кількісно описати перехід від хімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму та встановити механізм гелі-ефекту на рівні елементарної константи швидкості розпаду радикалів.
3. На прикладі епоксидних полімерів на основі BADGE встановлено, що виникнення наноструктурної неоднорідності полімерної сітки визначається конкуренцією між швидкістю генерації радикалів та їх просторовою дифузією, що безпосередньо впливає на механічні характеристики матеріалу. Показано, що зростання модуля пружності та твердості для неоднорідного зразка у порівнянні з однорідним зразком корелює зі збільшенням густини зшивання в мікрообластях швидкої полімеризації за рахунок локального перегріву.

4. Встановлено, що полімерні матриці на основі AESO та їх суміші з VDA та VDM характеризуються подібною морфологією щодо розміру та розподілу вільного об'єму, тоді як додавання фотоініціатора дозволяє суттєво змінити структурну морфологію та вільні об'єми.

Практичне значення отриманих результатів:

Розроблена методологія комплексного спектроскопічного моніторингу може бути застосована для оптимізації технологічних параметрів виготовлення фотополімерних матеріалів з контрольованою наноструктурою для біосенсорних застосувань, зокрема: трекових мембран з заданою пористістю та функціоналізованою поверхнею для селективного транспорту іонів; полімерних матриць для іммобілізації біомолекул з оптимізованими механічними та дифузійними характеристиками; фоточутливих покриттів для мікро- та наноструктурування біосенсорних платформ методами фотолітографії.

Встановлені закономірності «структура-властивості» дозволяють в подальшому цілеспрямовано керувати формуванням полімерної сітки через варіювання інтенсивності УФ-опромінення та концентрації фотоініціатора, що забезпечує відтворюваність функціональних характеристик біосенсорних пристроїв.

Особистий внесок здобувача. Авторіві належить формулювання головних завдань досліджень, аналіз результатів та представлення відповідних висновків. Спільно з науковим керівником, кандидатом фізико-математичних наук, доцентом Кавецьким Т.С., сформульовано основну ідею дисертаційного дослідження, визначено його мету і завдання, розроблено підхід до експериментального моніторингу кінетики фотополімеризації методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ближньої інфрачервоної (БІЧ)-спектроскопії. Здобувачем самостійно виконано аналіз літературних джерел, проведено обробку і фізичну інтерпретацію кінетичних даних [4*, 5*, 7*], виконано узагальнення результатів досліджень, встановлено кореляції між кінетичними параметрами [4*, 5*, 7*], структурною неоднорідністю [6*] та функціональними властивостями сформованих матеріалів [1*, 2*, 3*, 8*, 9*, 10*,

11*, 12*, 13*], а також сформульовано основні наукові положення і висновки роботи. У публікаціях, виконаних у співавторстві, здобувачеві належать постановка окремих задач, обробка експериментальних даних, побудова графічних залежностей, проведення частини розрахунків та участь у підготовці текстів публікацій.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи були представлені на 3 міжнародних наукових конференціях:

- Second International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria, 27-29 April 2026);
- XIII-th International Scientific and Practical Conference “Actual Problems of Modern Science” (Drohobych, Ukraine, 27-30 April, 2026);
- XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Drohobych, Ukraine, 25-29 May, 2026).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, з них 4 наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, 3 матеріалів та тез доповідей на міжнародних наукових конференціях, та 6 статей, які додатково відображають наукові результати дисертації.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (135 найменувань) та 1 додатку. Робота викладена на 151 сторінках, містить 30 рисунків і 5 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ СИСТЕМ ДЛЯ БІОСЕНСОРИКИ

Фотоініційована полімеризація є одним із найбільш інноваційних та енергоефективних методів формування тривимірних полімерних сіток. Завдяки просторовому та часовому контролю, а також можливості проведення реакцій за кімнатної температури без використання летких органічних розчинників, ця технологія набула широкого застосування у мікроелектроніці, 3D-друці та, особливо, у створенні функціональних біоматеріалів. У цьому розділі наведено критичний аналіз сучасних літературних даних щодо механізмів та кінетики формування густозшитих епоксидних і епоксиакрилатних матриць, а також розглянуто фізичні принципи передових методів їх характеристики.

1.1. Механізми фотополімеризації епоксидних та епоксиакрилатних систем (катіонний та радикальний механізми)

1.1.1. Загальні фізико-хімічні принципи фотостимульованого структурування

Фотополімеризація є високотехнологічним процесом, у якому хімічно-фізична реакція ініціюється шляхом опромінення фотоактивних мономерів та олігомерів світлом певного спектрального діапазону. Послідовність стадій цього процесу підпорядковується чіткій квантово-хімічній логіці: молекула фотоініціатора поглинає фотони та переходить у збуджений стан, з якого генерує реакційноздатні активні центри – вільні радикали або катіони. Ці активні центри приєднуються до молекул мономеру, ініціюючи ланцюговий процес росту макромолекули. Результатом є надзвичайно швидке перетворення рідкої (в'язкоплинної) смоли на зшиту нерозчинну полімерну сітку. Такий механізм дозволяє здійснювати прецизійний просторово-часовий контроль над місцем і

моментом формування матеріалу [1-9].

Серед фундаментальних характеристик, що визначають особливу придатність фотополімеризації для виготовлення сучасних функціональних матеріалів, виокремлюють три основні:

1. Бессолвентні рецептури (100% сухий залишок): відсутність летких органічних розчинників мінімізує усадку матеріалу та робить процес екологічно безпечним;
2. Можливість полімеризації за кімнатної температури: це є критично важливою умовою для іммобілізації термолабільних компонентів, зокрема біорозпізнавальних елементів (ферментів, антитіл, ДНК-аптамерів) у матрицях біосенсорів;
3. Висока енергоефективність: УФ-затвердіння потребує лише частки енергії порівняно з традиційними методами термічного затвердіння.

Ці переваги доповнюються здатністю контролювати геометрію зшивання з високою просторовою роздільною здатністю, що відкриває шлях до застосування методів фотолітографії та стереолітографічного 3D-друку [1-9].

Перехід від рідкого мономеру до зшитого склоподібного твердого тіла є за своєю природою нерівноважним процесом. Ступінь конверсії (глибина перетворення функціональних груп) і, відповідно, увесь спектр фізико-механічних та транспортних властивостей кінцевого матеріалу визначаються не термодинамічною рівновагою, а виключно кінетикою реакції, дифузійними обмеженнями та явищем автоприскорення [1-9].

1.1.2. Біополімерні прекурсори: акрилована епоксидована соєва олія (AESO)

Синтез полімерних матеріалів для біосенсорних застосувань вимагає використання прекурсорів, які гарантують не лише високу швидкість затвердіння, але й абсолютну біосумісність та відсутність цитотоксичності. Останніми роками у світовому матеріалознавстві спостерігається зсув парадигми від нафтохімічних смол до біовідновлюваних мономерів. Одним із

найперспективніших кандидатів є акрилована епоксидована соєва олія (AESO) [10-17].

AESO синтезується з природних тригліцеридів соєвої олії, які містять залишки ненасичених жирних кислот (переважно лінолевої та олеїнової). Процес хімічної модифікації відбувається у два етапи: спочатку подвійні зв'язки епоксидуються (утворюючи оксиранові кільця), а потім частина цих кілець розкривається акриловою кислотою. У результаті макромолекула AESO набуває унікальної мультифункціональної структури: вона містить високореакційні акрилові подвійні зв'язки, залишкові епоксидні групи, а також вторинні гідроксильні групи, що забезпечують водневе зв'язування.

Фотостимульоване структурування таких гібридних систем може відбуватися за двома паралельними або послідовними механізмами: радикальним (через розкриття акрилатних і вінілових подвійних зв'язків) та катіонним (через розкриття залишкових оксиранових кілець).

1.1.3. Кінетика та хімізм радикальної фотополімеризації

Радикальна фотополімеризація є найшвидшим і найпоширенішим механізмом затвердіння акрилатних систем. Процес ініціюється поглинанням кванта ультрафіолетового випромінювання молекулою фотоініціатора [18-30]. За механізмом дії фотоініціатори поділяються на два типи, з яких найбільш ефективними для УФ-діапазону є фотоініціатори I типу.

До ініціаторів I типу належить використаний у цьому дослідженні 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA). Під дією УФ-світла (зазвичай з довжиною хвилі 365 нм) молекули DMPA зазнають гомолітичного розщеплення зв'язків. Після переходу молекули у збуджений синглетний стан відбувається швидка інтеркомбінаційна конверсія у довгоживучий триплетний стан, з якого реалізується α -розщеплення за механізмом Норріша I:



де $R_{prim}^{\cdot}$ – первинні вільні радикали (бензоїльний та метилдиметоксильний) з надзвичайно високою реакційною здатністю. Швидкість фотоініціювання W_i є ключовим параметром, що визначає загальну кінетику, і залежить від інтенсивності падаючого світла I_0 , квантового виходу генерації радикалів Φ та молярного коефіцієнта екстинкції ε :

$$W_i = \Phi I_0 (1 - 10^{-\varepsilon [I] l}) \quad (1.2)$$

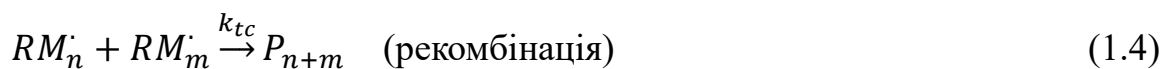
де $[I]$ – поточна концентрація фотоініціатора в системі, l – товщина поглинаючого шару матеріалу.

Первинні радикали миттєво атакують електронно-надлишкові подвійні зв'язки акрилатних груп AESO або доданих вінілових розріджувачів (таких як VDM чи VDA), розкриваючи π -зв'язок та утворюючи новий активний центр на атомі вуглецю. Це ініціює ланцюговий процес. Стадія росту ланцюга (пропагація) описується елементарною реакцією послідовного приєднання макрорадикала до молекули мономера:



де k_p – константа швидкості росту ланцюга. Для акрилатів значення k_p є дуже високим, що забезпечує швидке формування полімерного ланцюга.

Обрив ланцюга (термінація) в радикальній полімеризації відбувається шляхом бімолекулярної взаємодії двох зростаючих макрорадикалів із загальною ефективною константою швидкості k_t . Цей процес може відбуватися двома шляхами: рекомбінацією (злиттям двох радикалів у єдину макромолекулу) або диспропорціонуванням (переносом атома водню з утворенням одного насиченого та одного ненасиченого кінця):



Радикальний механізм забезпечує надзвичайно високу початкову швидкість реакції, проте має фундаментальний недолік – сильне інгібування молекулярним киснем. Кисень повітря дифундує в поверхневі шари матеріалу і діє як потужний пастка для радикалів. Бірадикальна молекула O_2 реагує з макрорадикалами зі швидкістю, що на 2-4 порядки перевищує швидкість росту ланцюга:



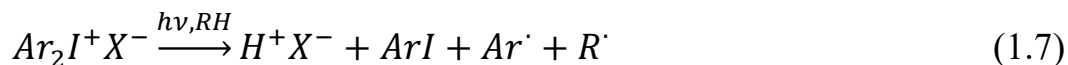
Утворені пероксидні радикали $RM - O - O^{\cdot}$ є занадто стабільними (малоактивними), щоб приєднуватися до подвійних зв'язків мономеру за кімнатної температури. Це не лише різко уповільнює полімеризацію, але й призводить до формування липкого, незатверділого поверхневого шару. Для подолання цього явища на практиці застосовують проведення реакції в атмосфері інертних газів (азот, аргон), збільшення концентрації фотоініціатора або використання фізичних бар'єрних плівок [18-30].

1.1.4. Специфіка катіонної фотополімеризації оксиранових кілець

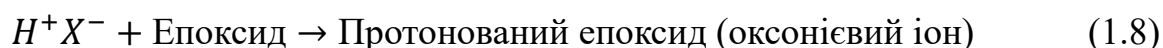
На противагу радикальним процесам, для традиційних епоксидних систем (наприклад, дигліцидилового ефіру бісфенолу А – BADGE, або аліциклічних епоксидів) характерним є катіонний механізм полімеризації з розкриттям кільця [31, 32]. Він ініціюється специфічними фотосенсибілізаторами – онієвими солями (найчастіше це діарилйодонієві або триарилсульфонієві солі з комплексними ненуклеофільними аніонами, такими як SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^-).

Механізм фотоініціювання катіонної полімеризації є складнішим. При поглинанні кванта УФ-випромінювання молекула онієвої солі розпадається з

утворенням реакційноздатних катіон-радикалів та вільних радикалів. Катіон-радикал негайно взаємодіє з молекулами розчинника або мономера (донорами водню, RH), генеруючи суперкислоту Бренстеда:



Саме утворений протон (суперкислота H^+X^-) є справжнім ініціатором полімеризації. Він протонує атом кисню в напруженому оксирановому (епоксидному) кільці:



Протонований епоксид стає високочутливим до нуклеофільної атаки. Наступна молекула епоксидного мономера атакує електронодефіцитний атом вуглецю оксонієвого іона, кільце розкривається, і утворюється поліефірний ланцюг із перенесенням позитивного заряду на кінець зростаючої макромолекули.

Важливою перевагою катіонного механізму є повна відсутність інгібування киснем, оскільки кисень не реагує з катіонними центрами. Крім того, на відміну від вільних радикалів, які швидко рекомбінують і зникають після вимкнення світла, катіонні активні центри (оксонієві іони) не здатні до бімолекулярного обриву один з одним через сили електростатичного відштовхування. Вони мають надзвичайно великий час життя у системі, якщо в ній відсутні сильні нуклеофіли (наприклад, вода або аміни). Це зумовлює унікальне явище «тіньового затвердіння» (dark cure) – реакція полімеризації триває, а міцність матеріалу зростає годинами або навіть днями після припинення УФ-опромінення. Проте варто зазначити, що катіонні системи є надзвичайно чутливими до атмосферної вологи, яка діє як агент передачі або обриву ланцюга.

1.1.5. Формування гібридних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС)

Зважаючи на індивідуальні переваги та недоліки радикальних і катіонних систем, у сучасній науковій літературі активно досліджуються гібридні фотополімерні системи, де обидва механізми реалізуються одночасно. Саме до таких систем належать композиції на основі частково акрилованої епоксидованої соєвої олії (AESO) у комбінації з вініловими мономерами (VDA, VDM). При опроміненні таких гібридних смол сумішшю фотоініціаторів I типу та онієвих солей, дві полімерні сітки (поліакрилатна та поліефірна) формуються паралельно у просторі, утворюючи взаємопроникні полімерні сітки (ВПС). Цей процес супроводжується значними синергетичними ефектами. По-перше, радикальна полімеризація акрилатів є сильно екзотермічною реакцією. Тепло, що виділяється на початкових стадіях радикального процесу (локальний перегрів), різко прискорює кінетику катіонного розкриття епоксидних кілець, яке зазвичай потребує більшої енергії активації. По-друге, формування первинної акрилатної сітки різко підвищує в'язкість системи, що обмежує дифузію молекул кисню вглиб матеріалу, тим самим зменшуючи ефект кисневого інгібування для залишкових радикальних реакцій. Кополімеризація складних тригліцеридів AESO з монофункціональними вініловими розріджувачами відіграє критичну роль у конструюванні матеріалів для біосенсорів. Олігомери AESO утворюють жорсткий, густозшитий наноструктурний каркас, тоді як вінілові мономери (VDA, VDM) діють як внутрішні пластифікатори. Вони модулюють гнучкість сегментів макромолекул, знижують температуру склування T_g системи і дозволяють прецизійно налаштовувати розмір вільного об'єму (нанопорожнин). Це безпосередньо впливає на дифузійні характеристики мембрани та швидкість транспорту іонів або біомолекул через біосенсорний інтерфейс.

Утім, детальна кінетика паралельного протікання цих реакцій, виникнення наноструктурної гетерогенності та точний вплив співвідношення мономерів на морфологію вільного об'єму таких ВПС залишаються об'єктом інтенсивних

наукових дискусій і потребують комплексного дослідження методами *in-situ* спектроскопії.

1.2. Кінетика автоприскорення: гель-ефект Троммдорфа-Норріша та роль дифузійного контролю

1.2.1. Фундаментальні відмінності формування тривимірних сіток

Кінетика формування тривимірних полімерних сіток (густозшитих матриць) принципово відрізняється від класичної полімеризації лінійних полімерів у розведених розчинах. У класичних системах в'язкість середовища зростає відносно повільно, що дозволяє системі підтримувати термодинамічну та кінетичну рівновагу на більшості етапів реакції. Натомість при фотополімеризації багатофункціональних мономерів та олігомерів (таких як акрилована епоксидована соєва олія – AESO) утворюється складна просторова макромолекулярна архітектура.

Головною відмінністю таких процесів є сильна, експоненційна залежність констант швидкостей елементарних хімічних реакцій від мікроскопічної в'язкості середовища, вільного об'єму та молекулярної рухливості, які безперервно та кардинально змінюються в міру збільшення ступеня конверсії подвійних зв'язків X [33-45]. Відповідно, кінетичні константи перестають бути константами у строгому сенсі, а перетворюються на складні функції від конверсії: $k_p = f(X)$ та $k_t = g(X)$.

1.2.2. Наближення стаціонарного стану та його порушення

Загальна швидкість радикальної полімеризації R_p (швидкість споживання мономера) на початкових етапах реакції, в умовах так званого стаціонарного стану (наближення Боденштейна-Семенова, коли швидкість ініціювання

дорівнює швидкості обриву, $W_i = W_t$), описується класичним кінетичним рівнянням:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{W_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

де $[M]$ – концентрація реакційноздатних подвійних зв'язків, k_p – константа швидкості росту ланцюга, W_i – швидкість фотогенерації первинних радикалів, k_t – ефективна константа швидкості бімолекулярного обриву (рекомбінації або диспропорціонування) [33-45].

У міру протікання реакції та утворення розгалужених макромолекул макроскопічна в'язкість системи стрімко зростає. При полімеризації багатофункціональних систем дуже швидко (часто при конверсії $X < 10\%$) досягається критична термодинамічна точка – точка гелеутворення (gel point).

Згідно з теорією Флорі-Стокмайєра [7], у цей момент утворюється нескінченний макромолекулярний кластер (гель-фракція), що пронизує весь об'єм реакційної суміші. Система втрачає плинність, переходячи зі стану в'язкої рідини (золю) у стан високоеластичного твердого тіла (гелю). Макроскопічна в'язкість $\eta \rightarrow \infty$. Трансляційна рухливість (рух центру мас) зростаючих макрорадикалів різко зменшується і практично блокується полімерним каркасом. З цього моменту принцип стаціонарності грубо порушується: радикали генеруються швидше, ніж здатні рекомбінувати.

1.2.3. Математичний апарат дифузійного контролю та ефект Смолюховського

Фізична природа обриву ланцюга вимагає безпосереднього просторового зближення двох активних центрів (макрорадикалів) на відстань хімічної взаємодії (близько 0,3-0,5 нм). Відповідно до теорії дифузійно-контрольованих

реакцій Смолуховського [33-45], ефективна константа швидкості бімолекулярного обриву є функцією коефіцієнтів взаємної дифузії:

$$k_t = 4\pi N_A \sigma D_{rad} \quad (1.10)$$

де N_A – число Авогадро, σ – радіус захоплення (ефективний переріз реакції), D_{rad} – коефіцієнт дифузії взаємодіючих макрорадикалів у реакційному середовищі.

Через сильне екранування радикалів щільною полімерною сіткою та виникнення топологічних переплетень, значення D_{rad} стрімко падає. Це призводить до катастрофічного зменшення константи k_t на 3-5 порядків величини. Водночас рухливість малих молекул мономерів або гнучких бічних груп (які забезпечують реакцію росту з константою k_t) зберігається на значно вищому рівні, оскільки для їх переміщення потрібен значно менший вільний об'єм.

1.2.4. Феноменологія автоприскорення (Ефект Троммсдорфа-Норріша)

Стрімке зменшення знаменника $k_t^{1/2}$ у рівнянні швидкості радикальної полімеризації викликає різке, нелінійне збільшення загальної швидкості процесу R_p . Це кінетичне явище відоме в макромолекулярній хімії як гель-ефект, або ефект автоприскорення Троммсдорфа-Норріша [33-45].

Феноменологічно гель-ефект проявляється у такому каскаді подій:

1. Загибель (обрив) макрорадикалів стає вкрай утрудненою.
2. Концентрація «живих» радикалів $[R\cdot]$ у системі безперервно та експоненційно зростає (вони накопичуються в полімерних «пастках»).
3. Швидкість споживання мономерів R_p стрибкоподібно збільшується.

4. Оскільки реакція розкриття подвійних зв'язків є сильно екзотермічною (ентальпія становить $\Delta H \approx -80$ кДж/моль), швидке протікання реакції генерує значну кількість тепла.
5. Завдяки низькій теплопровідності полімеру, тепло не встигає дисипувати, що викликає локальний термічний перегрів.
6. Підвищення температури тимчасово зменшує локальну в'язкість, ще більше прискорюючи хімічну стадію реакції росту ланцюга.

1.2.5. Деталізація етапів дифузійного контролю в густозшитих системах

Сучасні фізико-хімічні моделі [7-9] розглядають еволюцію полімеризації не як єдиний процес, а як послідовну зміну механізмів дифузійного контролю, які лімітують кінетику. Виділяють чотири фундаментальні етапи:

1. Контроль сегментальної дифузії: На ранніх стадіях обрив ланцюга лімітується не стільки рухом усієї макромолекули, скільки зближенням її активних кінців. Ланцюги переплітаються, і для рекомбінації необхідна зміна конформації сегментів макрорадикала. Цей процес добре описується рептаційною моделлю де Жена, де рух макромолекули розглядається як «плазування» у віртуальній трубці, утвореній сусідніми ланцюгами.

2. Контроль трансляційної дифузії: При досягненні точки гелеутворення трансляційна дифузія (переміщення центру мас) повністю блокується. Макрорадикали міцно фіксуються у вузлах тривимірної сітки. Звичайний бімолекулярний обрив стає фізично неможливим.

3. Реакційна дифузія: Коли фізична міграція радикалів зупинена, обрив залишається можливим лише завдяки хімічному механізму. Радикал «переміщується» в просторі виключно за рахунок послідовного приєднання нових малих молекул мономеру (тобто за рахунок росту ланцюга), доки він випадково не зустріне інший «заморожений» радикал. Відстань, на яку зміщується активний центр за один акт росту, дорівнює довжині зв'язку α . Коефіцієнт реакційної дифузії описується як:

$$D_{RD} = \frac{1}{6} a^2 k_p [M] \quad (1.11)$$

Відповідно, ефективна константа обриву в цьому режимі стає прямо пропорційною швидкості росту:

$$k_t = C_{RD} k_p [M] \quad (1.12)$$

де C_{RD} – константа пропорційності. На цьому етапі кінетика стає надзвичайно складною, оскільки k_t та k_p виявляються жорстко взаємопов'язаними.

4. Склування та колапс вільного об'єму: Найбільш критичний етап для формування кінцевих властивостей сенсорних матриць. Зі збільшенням густини зшивання, температура склування полімеру T_g неперервно зростає. Як тільки локальна $T_g(X)$ перевищує фактичну температуру реакції T_{rxn} , матеріал переходить із вискоеластичного (гелеподібного) стану у склоподібний стан. У склоподібному стані вільний об'єм системи колапсує (падає нижче критичних 2-2,5%). Кооперативна сегментальна рухливість ланцюгів завмирає. Тепер дифузійні бар'єри стають нездоланими навіть для найменших мономерів. Константа k_p стрімко падає до нуля, і реакція повністю припиняється. Це зумовлює явище граничної конверсії X_∞ – навіть за нескінченного часу опромінення полімеризація зупиняється, залишаючи в матриці 15-30% незреагованих подвійних зв'язків та велику кількість «заморожених», але живих макрорадикалів.

1.2.6. Проблематика кінетичного моделювання біополімерних систем (AESO)

Незважаючи на значний розвиток теоретичних моделей, точне кількісне визначення залежної від конверсії константи обриву $k_t(X)$ для гібридних біополімерних систем на основі AESO в режимі реального часу залишається фундаментальним невирішеним завданням. Специфіка AESO полягає у її складній топології: масивні аліфатичні ланцюги тригліцеридів соєвої олії створюють величезні стеричні перешкоди, що робить перехід до дифузійного контролю надзвичайно різким, але при цьому матриця зберігає значну гнучкість завдяки внутрішній пластифікації довгими жирними кислотами. Класичні феноменологічні рівняння часто не здатні адекватно описати момент переходу від хімічного до дифузійного контролю в таких системах. Це критично обмежує можливості інженерної оптимізації їх синтезу для конструювання біосенсорів із заданою пористістю та іонною проникністю, вимагаючи впровадження новітніх інструментальних методів *in-situ* моніторингу.

1.3. Сучасні методи дослідження процесів полімеризації (ЕПР, БІЧ, ПАС, ДСК)

Адекватна характеристика кінетики та структурної еволюції полімерних сіток, особливо у випадку складних гібридних біополімерних матриць типу AESO, вимагає застосування комплексу комплементарних інструментальних методів. Аналіз літератури [46-121] переконливо свідчить, що жоден окремий інструментальний метод не здатен надати вичерпної та однозначної інформації про багатостадійний процес фотополімеризації. З огляду на це, у фізико-хімії полімерів сформувався мультидисциплінарний підхід, який поєднує спектроскопію електронного парамагнітного резонансу, оптичну спектроскопію, методи зондування вільного об'єму та термічний аналіз.

1.3.1. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР-спектроскопія)

Фізичні основи та квантово-механічні принципи ЕПР-спектроскопія (в англomовній літературі – ESR, Electron Spin Resonance) є єдиним існуючим методом, що дозволяє здійснювати пряму безперервну реєстрацію та кількісне детектування вільних радикалів *in-situ* під час полімеризації. Метод базується на ефекті Зеемана – знятті виродження та розщепленні енергетичних рівнів неспареного електрона під дією зовнішнього постійного магнітного поля B .

Електрон володіє власним магнітним моментом, пов'язаним з його спіном ($S = 1/2$). У зовнішньому магнітному полі енергетичний рівень електрона розщеплюється на два підрівні, що відповідають орієнтації магнітного моменту паралельно ($m_s = -1/2$) та антипаралельно ($m_s = +1/2$) вектору магнітної індукції. Різниця енергій між цими станами становить $\Delta E = g\beta B$. Умова резонансного поглинання мікрохвильового випромінювання (зазвичай у Х-діапазоні, з частотою близько 9-10 ГГц) описується фундаментальним рівнянням ЕПР:

$$h\nu = g\beta B \quad (1.13)$$

де h – стала Планка, ν – частота електромагнітного мікрохвильового випромінювання, g – фактор Ланде (g -фактор, спектроскопічний фактор розщеплення, який для вільного електрона дорівнює 2,0023, але змінюється залежно від хімічного оточення неспареного електрона через спін-орбітальну взаємодію), β – магнетон Бора.

Для підвищення співвідношення сигнал/шум у сучасних спектрометрах застосовується високочастотна модуляція магнітного поля (найчастіше 100 кГц) із застосуванням фазочутливого детектора (lock-in amplifier). Через це спектр ЕПР реєструється не як лінія поглинання, а як її перша похідна. Абсолютна кількість неспарених електронів (вільних радикалів) у зразку пропорційна площі під кривою поглинання. Відповідно, для визначення концентрації

макрорадикалів застосовують подвійне інтегрування експериментального сигналу:

$$N_{rad} \propto \int_{B_1}^{B_2} \left(\int \frac{dI}{dB} dB \right) dB \quad (1.14)$$

Калібрування абсолютної кількості спінів проводиться з використанням еталонних зразків із відомою концентрацією парамагнітних центрів (наприклад, 2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозилу – DPPH, або іонів Mn^{2+} у кристалічній ґратці MgO).

У контексті фотополімеризації акрилатних систем ЕПР дозволяє не лише визначати загальну концентрацію радикалів $[R^\cdot]$ у часі, але й ідентифікувати їхню структуру за допомогою аналізу надтонкої взаємодії (НТВ) – розщеплення спектральних ліній на магнітних ядрах (наприклад, протонах $1H$). Хоча метод ЕПР активно використовується у хімії полімерів для дослідження кінетики накопичення радикалів у густозшитих сітках, він має певні обмеження. На початкових етапах реакції (у малов'язких середовищах) швидкість рекомбінації радикалів настільки висока, що їхня стаціонарна концентрація часто лежить нижче межі чутливості приладу (близько 10^{-8} моль/л). Крім того, у переважній більшості наукових робіт вимірювання кінетики радикалів проводяться ізольовано, без паралельного моніторингу конверсії мономерів. Це унеможливорює точний розрахунок залежних від конверсії констант швидкостей обриву k_t та росту k_p , що є критичним недоліком при вивченні гелі-ефекту.

1.3.2. Ближня інфрачервона спектроскопія (БІЧ)

Якщо середня інфрачервона (Mid-IR) спектроскопія фіксує фундаментальні коливання молекул, то ближня інфрачервона спектроскопія (БІЧ, або NIR – Near-Infrared), що охоплює діапазон від 4000 до 12500 cm^{-1} (або від 800 до 2500 нм), фіксує обертони та комбінаційні частоти цих фундаментальних коливань. Поява

обертонів зумовлена ангармонічністю реальних молекулярних коливань. Згідно з квантово-механічною моделлю осцилятора Морзе, правила відбору дозволяють переходи з $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, де $\Delta v = +2$ відповідає першому обертонові, $\Delta v = +3$ – другому і т.д.

Імовірність таких переходів (i , відповідно, молярний коефіцієнт екстинкції ε) є на 1-2 порядки нижчою порівняно з фундаментальними переходами. Це, на перший погляд, здається недоліком, але для дослідження процесів фотополімеризації макроскопічних зразків є величезною перевагою. Завдяки низькому поглинанню, метод БІЧ дозволяє досліджувати оптичні шари товщиною від кількох міліметрів до сантиметрів без явища «зашкалювання» (повного насичення сигналу), тоді як Mid-IR вимагає надтонких плівок (кілька мікрометрів) або застосування методу порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR), який зондує лише поверхневий шар товщиною 1-2 мкм.

Моніторинг конверсії подвійних зв'язків

Для моніторингу кінетики радикальної фотополімеризації акрилатних та вінілових систем (таких як AESO, VDM, VDA) найчастіше використовують смугу першого обертонові валентних асиметричних коливань $=CH_2$ зв'язку. Ця смуга локалізована в області $6172-6160 \text{ cm}^{-1}$ (близько 1620 нм). Під час полімеризації π -зв'язок розкривається, sp^2 -гібридизований атом вуглецю переходить у sp^3 -гібридизований стан, і характеристична смуга $=CH_2$ зникає.

Ступінь конверсії подвійних зв'язків $X(t)$ у будь-який момент часу t розраховується на основі закону Бугера-Ламберта-Бера шляхом визначення зменшення інтегральної площі цієї смуги відносно її початкового значення A_0 :

$$X(t) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1.15)$$

Метод БЧ in-situ дозволяє записувати спектри з високою часовою роздільною здатністю (до кількох спектрів на секунду у режимі Rapid Scan на Фур'є-спектрометрах), що є ідеальним для отримання безперервних кінетичних кривих, визначення швидкості полімеризації $R_p \propto dX/dt$ та фіксації моменту автоприскорення (гель-ефекту).

1.3.3. Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС/PALS)

Класифікація та фізичні принципи методів ПАС

Позитронна анігіляційна спектроскопія є родиною ядерно-фізичних методів, заснованих на взаємодії антиречовини (позитронів) з електронною густиною досліджуваного матеріалу. Техніка ПАС включає в себе три основні класичні методи [54, 55]:

1. Метод кутового розподілу анігіляційних фотонів (КРАФ / ACAR).
2. Метод доплерівського розширення анігіляційної лінії з енергією 0,511 MeV (ДРАЛ / CDB).
3. Метод часового розподілу анігіляційних фотонів (ЧРАФ). В англійській та сучасній вітчизняній літературі він переважно позначається як PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) – спектроскопія часу життя позитронів.

Спектроскопія часу життя (PALS) є унікальним, високочутливим і повністю неруйнівним інструментом для зондування вільного об'єму (нанопорожнин) у полімерах на субнанометровому рівні (від 0,1 до 10 нм). Ці параметри є критично важливими для розуміння транспортних і дифузійних властивостей полімерних мембран біосенсорів.

Джерелом позитронів найчастіше слугує ізотоп ^{22}Na . Під час радіоактивного β^+ -розпаду ядро випромінює позитрон та майже одночасно (за ~ 3 пс) випускає ядерний γ -квант з енергією 1,27 MeV. Цей γ -квант фіксується детектором як «стартовий» сигнал (момент народження позитрона). Позитрон, потрапляючи в полімерну матрицю, швидко втрачає свою кінетичну енергію (термалізується).

Термалізований позитрон може утворити з електроном середовища зв'язану водневоподібну систему – позитроній (Ps). Залежно від взаємної орієнтації спінів частинок утворюється синглетний пара-позитроній (p -Ps, час життя у вакуумі 0,125 нс) або триплетний орто-позитроній (o -Ps, час життя 142 нс). Найдовгоживучий стан – орто-позитроній (o -Ps) – завдяки силам відштовхування локалізується у мікроскопічних ділянках зі зниженою електронною густиною, тобто в порожнинах вільного об'єму полімерної матриці.

У конденсованому середовищі час життя o -Ps різко скорочується (до 1-5 нс). Його анігіляція відбувається переважно за специфічним механізмом «pick-off» – позитрон у складі o -Ps анігілює під час зіткнення зі стінкою пори, захоплюючи «чужий» електрон полімеру, який має протилежний спін. У результаті випромінюються два γ -кванти з енергією по 0,511 MeV, один з яких фіксується як «стоповий» сигнал.

Модель Тао-Елдруса та обробка даних

Отриманий експериментальний спектр часів життя являє собою суму кількох експонент, згорнутих з апаратною функцією роздільної здатності. Після математичної деконволюції (за допомогою спеціалізованого ПЗ, такого як LT або RATFIT) виділяють третю, найдовгоживучу компоненту. Її час життя позначається як τ_3 , а інтенсивність (ймовірність утворення o -Ps) – як I_3 .

Зв'язок між виміряним часом життя τ_3 та середнім радіусом нанопорожнини R (за умови припущення її сферичної геометрії) описується напівемпіричною квантово-механічною моделлю Тао-Елдруса [56, 57]. У цій моделі пора розглядається як потенціальна яма нескінченної глибини зі сферичною симетрією:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (1.16)$$

де $\Delta R = 0,1656$ нм – емпірично визначена ефективна товщина електронного шару стінки порожнини. Знаючи τ_3 , з цього трансцендентного рівняння обчислюють радіус пори R .

Цей метод дозволяє не лише розрахувати середній об'єм одиничної порожнини $v_h = \frac{4}{3}\pi R^3$, але й оцінити фракційну частку вільного об'єму (fractional free volume, $f_v \propto v_h I_3$). Крім того, проведення температурних досліджень PALS (від криогенних температур до нагрівання) дозволяє точно визначити температуру склування полімерів (T_g) за різкою зміною (перегином) на графіку температурної залежності коефіцієнта термічного розширення вільного об'єму.

1.3.4. Фото-диференціальна скануюча калориметрія (Фото-ДСК)

Фото-ДСК (Photo-Differential Scanning Calorimetry) є одним із найбільш розповсюджених макроскопічних методів аналізу кінетики фотополімеризації [73, 78, 79]. Метод базується на реєстрації теплового потоку dH/dt , що виділяється або поглинається зразком під час фазових переходів чи хімічних реакцій порівняно з еталонним зразком. Оскільки реакція розкриття подвійних зв'язків є сильно екзотермічною (наприклад, ентальпія полімеризації одного моля акрилатних груп становить близько 80-86 кДж/моль), прилад фіксує виділення тепла безпосередньо під час опромінення зразка УФ-світлом.

У стані ізотермічного експерименту, прилад компенсує виділене зразком тепло, підтримуючи однакову температуру між робочою та еталонною комірками. Швидкість виділення тепла прямо пропорційна швидкості споживання подвійних зв'язків:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{rxn}} \frac{dH}{dt} \quad (1.17)$$

де α – дробова конверсія (від 0 до 1), ΔH_{rxn} – теоретична або експериментально визначена ентальпія повної полімеризації зразка. Інтегрування площі під екзотермічним піком дає загальну теплоту реакції, з якої можна оцінити кінцевий ступінь конверсії.

Обмеження методу Фото-ДСК

Незважаючи на простоту і надійність, метод дає лише макроскопічну (інтегральну) кінетичну криву [73, 78, 79]. Основні недоліки методу:

1. Термічна інерційність: Через кінцевий час передачі тепла від зразка до датчика (тигеля та термopар), фото-ДСК має значну інерційність. Метод добре придатний для відносно повільних реакцій, у яких час напівконверсії перевищує ~ 15 с. Для надшвидких реакцій зшивання (де полімеризація завершується за 1-2 секунди), ініційованих лазерним або потужним LED-опроміненням, профіль тепловиділення розмивається. Для таких надшвидких процесів перевагу надають ІЧ-спектроскопії з мілісекундним часовим розділенням.

2. Неможливість диференціації реакційних груп: У складних гібридних сумішах (наприклад, суміші акрилатів, вінілових мономерів та епоксидів) фото-ДСК реєструє лише загальний сумарний тепловий потік. Вона не може розрізнити, теплота від реакції якої саме функціональної групи виділяється у конкретний момент часу, що робить цей метод сліпим до складних ефектів кополімеризації у ВПС.

1.3.5. Синергія методів та проблема ідентичності протоколів вимірювання

Проведений розгорнутий огляд літератури [46-121] демонструє критичну проблему сучасного полімерного матеріалознавства: суттєву відсутність комплексних досліджень, у яких би спектроскопічні in-situ методи (зокрема ЕПР та БІЧ) були фундаментально об'єднані єдиним експериментальним протоколом.

Кінетика формування густозшитої полімерної сітки, особливо явище гел-ефекту Троммсдорфа-Норріша, є надзвичайно чутливою до найменших флуктуацій інтенсивності УФ-опромінення, товщини оптичного шару (градієнта поглинання), температури середовища та умов тепловідведення. Якщо спектри ЕПР (накопичення радикалів) та спектри БІЧ (конверсія мономерів) записуються на різних приладах, у різних кюветах, при різній інтенсивності джерел світла, зіставити ці криві на єдиній часовій шкалі стає математично і фізично некоректним.

Потреба у моніторингу генерації макрорадикалів та витрачання подвійних зв'язків за абсолютно ідентичних умов УФ-опромінення є надзвичайно гострою для коректної інтерпретації явища автоприскорення у гібридних біополімерних системах на основі AESO. Саме створення такого синхронізованого протоколу здатне надати точні значення залежної від конверсії константи швидкості розпаду радикалів та розкрити кінетичну природу переходу від хімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму полімеризації.

1.4. Наноструктуровані полімерні матеріали для біосенсорних застосувань: стан проблеми та невирішені питання

1.4.1. Архітектура та принципи функціонування сучасних біосенсорів

Біосенсорика є однією з найважливіших і найбільш динамічних галузей сучасної аналітичної хімії, медичної діагностики, екологічного моніторингу та біотехнології. Сучасний біосенсор являє собою інтегрований аналітичний пристрій, який перетворює біологічний відгук (результат специфічної взаємодії між аналітом та біорецептором) у кількісний вимірюваний електричний або оптичний сигнал.

Ефективність, чутливість, селективність та операційна стабільність будь-якого біосенсора (ферментного, імуносенсора, ДНК-сенсора чи ксенобіотичного) критично залежать від фізико-хімічних властивостей полімерної матриці, що

використовується для іммобілізації біорозпізнавального елемента (наприклад, ферментів оксидаз чи дегідрогеназ) на поверхні фізичного перетворювача (трансдюсера). Полімерна матриця відіграє роль активного інтерфейсу між складною біологічною рідиною (кров, сироватка, слина, стічні води) та неорганічним електродом.

Відповідно, полімерна мембрана виконує не просто пасивну функцію фізичного утримання біомолекул, але й виступає як селективний бар'єр, дифузійний регулятор та мікросередовище, що забезпечує збереження нативної конформації білків. Неправильно підібрана або структурно неоднорідна матриця неминуче призводить до деградації сенсора, втрати чутливості та виникнення хибнопозитивних сигналів.

1.4.2. Фундаментальні вимоги до іммобілізаційних полімерних матриць

Проектування полімерних матеріалів для біосенсорних застосувань є складним інженерним завданням, оскільки до таких мембран висувається низка жорстких і часто взаємовиключних вимог:

Біосумісність, відсутність цитотоксичності та збереження конформації білків

Матеріал матриці не повинен містити функціональних груп або залишкових токсичних мономерів, здатних денатурувати білки (руйнувати їх вторинну та третинну структуру) або перешкоджати клітинній активності. Денатурація ферментів найчастіше відбувається через надмірні гідрофобні взаємодії між розгорнутими поліпептидними ланцюгами та гідрофобними ділянками синтетичного полімеру.

З цієї точки зору, класичні нафтохімічні епоксидні смоли (такі як дигліцидиловий ефір бісфенолу А – BADGE) мають значні обмеження через потенційну токсичність залишкового бісфенолу А, який є відомим ендокринним

руйнівником. Натомість відновлювані олігомери на основі рослинних олій, зокрема акрилована епоксидована соєва олія (AESO), мають беззаперечну перевагу. AESO є похідним природних тригліцеридів, містить довгі аліфатичні ланцюги жирних кислот, що забезпечують оптимальний гідрофільно-гідрофобний баланс, високу біосумісність та здатність до біодеградації. Наявність вторинних гідроксильних груп у структурі AESO сприяє утворенню водневих зв'язків з молекулами води та білками, створюючи сприятливе мікросередовище (так званий «гідратаційний шар»), що запобігає денатурації ферментів.

Механічна стабільність, адгезія та стійкість до набухання

Біосенсиори переважно працюють у водних буферних розчинах або в умовах мікрофлюїдного проточного аналізу. Матриця повинна надійно утримуватися на поверхні електродів (золото, платина, скловуглець), витримуючи постійні гідродинамічні зсувні напруження.

Критичним фактором є ступінь набухання полімеру. Якщо густина зшивання матриці занадто низька, полімер надмірно набухає у воді. Це призводить до катастрофічного збільшення відстані між ферментом та поверхнею електрода (що різко знижує ефективність електронного переносу), вимивання ферменту та медіаторів у навколишнє середовище, а також до механічного відшарування (деламінації) мембрани від підкладки через виникнення внутрішніх напружень. Густозшиті фотополімерні епоксиакрилатні сітки дозволяють мінімізувати ці ризики завдяки формуванню жорсткого тривимірного каркаса.

Оптимальний вільний об'єм та нанопористість

Це найважливіший структурний параметр будь-якої біосенсорної мембрани. Транспорт речовин через неруйнівну полімерну плівку відбувається не через

макропори, а виключно через флуктуаційні нанопорожнини вільного об'єму. Процес дифузії підпорядковується першому закону Фіка:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.18)$$

де J – потік речовини, D – коефіцієнт дифузії, $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації аналіту. Згідно з теорією вільного об'єму Коена-Тернбулла, коефіцієнт дифузії експоненційно залежить від фракційної частки вільного об'єму (f_v) полімеру.

Мембрана повинна виконувати функцію селективної проникності. Вона мусить забезпечувати безперешкодну і швидку дифузію малих молекул цільового аналіту (наприклад, глюкози, пероксиду водню, іонів) та медіаторів електронного переносу до чутливого елемента. Водночас нанопорожнини мають бути достатньо малими, щоб ефективно блокувати проникнення великих макромолекул-перешкод (наприклад, аскорбінової кислоти, сечової кислоти, парацетамолу, альбуміну сироватки крові), які здатні окиснюватися на електроді і створювати хибний фоновий струм (біофоулінг). Саме тому точний контроль розміру нанопорожнин на субнанометровому рівні (0,1-2 нм) є ключовим завданням при синтезі матриць.

1.4.3. Технологічний перехід до УФ-затверджуваних систем

Традиційні методи формування мембран (золь-гель технологія, випаровування розчинників з розчинів полімерів типу Нафіон або ПВХ, термічне зшивання епоксидів) мають суттєві недоліки: вони тривалі у часі, потребують використання токсичних розчинників або високих температур, що обмежує їх застосування для термолабільних білків.

Використання УФ-затверджуваних епоксиакрилатних покриттів є революційним підходом. Фотополімеризація дозволяє перетворити рідку композицію (мономер + фермент + фотоініціатор) на тверду нерозчинну плівку

за лічені секунди при кімнатній температурі. Більше того, застосування фотолітографічних масок дозволяє формувати мікроскопічні сенсорні масиви (мікроелектродні решітки) з надвисокою просторовою роздільною здатністю, що є основою для створення мультиплексних біосенсорів (lab-on-a-chip).

1.4.4. Фундаментальні невідомі питання та «білі плями»

Незважаючи на очевидну перспективність використання біобазованих фотополімерних матриць (зокрема на основі AESO), аналіз сучасного стану проблеми у світовій науковій літературі виявляє низку критичних фундаментальних невідомі питань, що обмежують широке впровадження цієї технології:

Проблема наноструктурної гетерогенності та градієнтів зшивання

Виготовлення сенсорних мембран на практиці часто вимагає формування відносно товстих плівок (від 50 мікрометрів до 1 міліметра) для забезпечення достатньої ємності іммобілізованого ферменту. У таких оптично щільних шарах виникає значний просторовий градієнт інтенсивності УФ-випромінювання. Відповідно до закону поглинання Бугера-Ламберта-Бера, інтенсивність світла експоненційно згасає вглиб зразка:

$$I(z) = I_0 \exp(-\varepsilon[I]z) \quad (1.19)$$

Наслідком цього є вкрай нерівномірна швидкість генерації ініціюючих радикалів по товщині плівки. Верхні шари отримують надлишок енергії, що викликає «вибухову» швидкість полімеризації, тоді як придонні шари (біля поверхні електрода) потерпають від нестачі радикалів.

Крім того, швидка реакція розкриття подвійних зв'язків є сильно екзотермічною. Низька теплопровідність полімерів призводить до неможливості

швидкої дисипації тепла, що викликає локальне акумулювання екзотермічного тепла реакції. Локальна температура у мікрооб'ємах може перевищувати температуру склування, що тимчасово скасовує дифузійні обмеження (гель-ефект) і призводить до надзвичайно високих локальних ступенів конверсії.

Ці конкурентні процеси (градієнт світла, дифузія мономерів, дифузія тепла) генерують мікроскопічні зони з кардинально різною густиною зшивання. Вплив такої наноструктурної гетерогенності на локальні механічні властивості (модуль пружності, контактну твердість на нанорівні) залишається практично недослідженим. Класичні макроскопічні випробування на розтяг чи стиск не здатні зафіксувати ці мікрофлуктуації. Невідомо, як саме неоднорідне поширення фронту реакції позначається на довговічності біосенсора (оскільки гетерогенна сітка схильна до нерівномірного набухання, виникнення внутрішніх мікротріщин та непередбачуваної дифузії аналіту).

Брак прямої кореляції «кінетика-структура-властивості»

У літературі практично відсутні систематичні *in-situ* дані щодо впливу кінетичних режимів фотополімеризації на кінцеву архітектуру вільного об'єму матеріалу. Формування сітки – це кінетично контрольований процес. Кінцева топологія мембрани та розмір її нанопорожнин безпосередньо залежать від того, в який саме момент (при якій конверсії) система пройшла точку гелеутворення і перейшла від хімічного до дифузійного контролю.

Коли реакційна суміш досягає стадії склування, макромолекули втрачають сегментальну рухливість. Система «заморожується» у нерівноважному термодинамічному стані. Розуміння того, як саме «заморожується» вільний об'єм у момент склування і як на це впливає швидкість початкового УФ-опромінення, є критично важливим для цілеспрямованої оптимізації іонного потоку через мембрану. Без точного знання кінетики утворення радикалів (ЕПР) та конверсії мономерів (БІЧ) неможливо прогнозувати параметри нанопорожнин.

Вплив складу суміші, реакційноздатних розріджувачів та домішок на мікроморфологію

Базовий олігомер AESO має високу в'язкість (понад 10 Па·с при 25°C), що ускладнює його нанесення методами спін-коутингу або крапельного лиття. Для зниження в'язкості до рецептури обов'язково вводять реакційноздатні розріджувачі – вінілові або акрилові мономери (наприклад, вініліндіакрилат – VDA, або інші вінілові похідні, ваніліндиметакрилат – VDM). Однак залишається відкритим фундаментальне питання: як саме ці мономери з різною довжиною аліфатичних радикалів та гнучкістю впливають на розмір нанопорожнин після кополімеризації? Чи утворюють вони гомогенну сітку, чи схильні до мікрофазового розшарування?

Ще більш складною та найменш дослідженою є структурна роль залишкових фрагментів молекул фотоініціатора. Більшість авторів розглядає фотоініціатор (наприклад, DMPA) виключно як кінетичний агент – «іскру», що запускає реакцію. Однак фотоініціатор вводиться у значних кількостях (1-5 мол. %). Після розпаду молекули ініціатора перетворюються на вільні радикали, які стають кінцевими групами полімерних ланцюгів. Згідно з теорією вільного об'єму Флорі-Фокса, кінцеві групи створюють навколо себе значно більший вільний об'єм порівняно із середніми сегментами ланцюга. Крім того, незреаговані залишки фотоініціатора та продукти його побічної рекомбінації залишаються в матриці у вигляді низькомолекулярних домішок.

Ігнорування впливу фотоініціатора на морфологію вільного об'єму є серйозною методологічною помилкою. Ці залишки можуть діяти як потужні мікропластифікатори всередині нанопорожнин, знижуючи температуру склування (T_g) матриці і суттєво змінюючи (збільшуючи) проникність мембрани, особливо при температурах вище T_g . Більше того, міграція цих залишків у буферний розчин під час експлуатації біосенсора може призвести до раптового звуження іонних каналів та деградації аналітичного сигналу.

1.4.5. Обґрунтування комплексного підходу

Вирішення окреслених фундаментальних проблем вимагає відмови від ізольованого використання окремих методів. Сучасне матеріалознавство біосенсорів потребує комплексного фізико-хімічного підходу, що поєднує:

- Синхронізований моніторинг молекулярної кінетики реакції (генерації радикалів та витрачання подвійних зв'язків) методами ЕПР та БІЧ-спектроскопії за однакових умов УФ-опромінення.
- Прецизійне просторове картування мікромеханічних властивостей (локального модуля пружності та твердості) методом ультрананоіндентування (UNHT) для оцінки гетерогенності зшивання.
- Неруйнівний аналіз субнанометрової топології вільного об'єму (розміру та розподілу нанопорожнин) методом позитронної анігіляційної спектроскопії (PALS) у широкому температурному діапазоні.

Лише така синергія інструментальних методів дозволить встановити істинні кореляції між умовами фотополімеризації, структурою епоксикарилатних матриць на основі AESO та їхніми транспортними властивостями, що є необхідною передумовою для цілеспрямованого конструювання високоефективних та довговічних амперометричних біосенсорів нового покоління.

1.5. Висновки до розділу 1

Проведений критичний аналіз вітчизняних та зарубіжних наукових літературних джерел, присвячених фізико-хімії фотополімеризаційних процесів та матеріалознавству біосенсорів, дозволяє зробити низку важливих узагальнень і виявити ключові невирішені проблеми, що становлять основу даного дисертаційного дослідження:

1. *Перспективність біобазованих матеріалів та складність їх кінетики.* Встановлено, що перехід від традиційних нафтохімічних епоксидних смол до

біовідновлюваних прекурсорів, зокрема акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO), є стратегічним напрямком створення іммобілізаційних матриць для амперометричних біосенсорів. Формування гібридних полімерних сіток під дією УФ-випромінювання забезпечує високу швидкість затвердіння та біосумісність. Проте фундаментальні закономірності кополімеризації таких складних об'ємних тригліцеридів із монофункціональними вініловими розріджувачами залишаються недостатньо вивченими.

2. Проблематика кінетичного моніторингу та механізм автоприскорення.

У сучасній літературі детальний механізм явища автоприскорення (гель-ефекту Троммсдорфа-Норріша) для біополімерних систем типу AESO практично не пояснений на рівні математичного розрахунку елементарних кінетичних констант. Виявлено критичну методологічну прогалину: відсутність комплексних досліджень, у яких би методи детектування вільних радикалів (ЕПР) та моніторингу конверсії подвійних зв'язків (БІЧ) були об'єднані єдиним синхронізованим протоколом за абсолютно ідентичних умов УФ-опромінення. Це унеможлиблює точне встановлення моменту переходу від хімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму полімеризації.

3. Прихована наноструктурна гетерогенність.

Виготовлення сенсорних мембран неминує супроводжується виникненням просторових градієнтів поглинання УФ-світла та локальних екзотермічних перегрівів. Теоретично ці фактори мають генерувати мікроскопічні зони з різною густиною зшивання, проте вплив такої наноструктурної гетерогенності на локальні механічні властивості матриці практично не досліджувався через обмеження класичних макроскопічних методів. Застосування методу ультрананоіндентування (UNHT) для прецизійного картування таких сіток є об'єктивною необхідністю.

4. Еволюція вільного об'єму та структурна роль домішок.

Ефективність біосенсора критично залежить від розміру нанопорожнин (вільного об'єму) мембрани, що забезпечує селективну проникність для цільових аналітів та блокування макромолекул-перешкод. У літературі бракує систематичних даних щодо просторової топології вільного об'єму, отриманих методом позитронної

анігіляційної спектроскопії (PALS) за різних температур. Зокрема, залишається повністю відкритим питання про вплив складу мономерної суміші та, що найважливіше, залишкових фрагментів молекул фотоініціатора на розмір нанопорожнин в умовах вище та нижче температури склування.

Окреслені «білі плями» у фізиці полімерів підтверджують неефективність ізольованого використання окремих аналітичних методів для розробки сучасних біоматеріалів. Виявлені наукові проблеми безперечно доводять високу актуальність обраного напрямку та слугують фундаментальним базисом для формулювання мети, основних завдань і вибору комплексного спектроскопічного та мікромеханічного підходу у подальших експериментальних розділах дисертаційної

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цьому розділі наведено вичерпну характеристику вихідних речовин, використаних для синтезу біополімерних епоксидних та епоксиакрилатних систем, а також детальний опис унікальної розробленої методології комплексного спектроскопічного моніторингу процесів фотополімеризації. Крім того, висвітлено глибокі теоретичні основи та практичні аспекти експериментальних методів, застосованих для дослідження наноструктурної морфології (позитронна анігіляційна спектроскопія) та локальних механічних властивостей (ультрананоіндентування) сформованих полімерних матриць, призначених для використання у біосенсориці.

Усі експериментальні дослідження були сплановані таким чином, щоб мінімізувати вплив зовнішніх похибок та забезпечити максимальну достовірність отриманих результатів, що підтверджується відтворюваністю даних та їх узгодженістю з сучасними фізико-хімічними моделями.

2.1. Об'єкти дослідження: композиції на основі акрилованої епоксидованої соєвої олії (AESO), вінілових мономерів та фотоініціатора

Створення інноваційних матеріалів для полімер-базованих біосенсорів вимагає використання біосумісних, нетоксичних та структурно-контрольованих прекурсорів. Основним плівкоутворювальним компонентом і базовим олігомером у даній роботі було обрано акриловану епоксидовану соєву олію (AESO).

Вхідні матеріали зразків на основі акрилованої епоксидованої соєвої олії (AESO), ваніліндиметакрилату (VDM) та ваніліндіакрилату (VDA) без та з фотоініціатором (PI) 2,2-диметокси-2-фенілацетофеноном (DMPA) були

отримані у межах наукового співробітництва з кафедрою хімії полімерів та технології Каунаського технологічного університету (м. Каунас, Литва).

Експерименти по фотополімеризації проводили в Інституті фізики Словацької академії наук та Інституті полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина). Із серії зразків для вивчення кінетики фотополімеризації методами ЕПР/БІЧ-спектроскопії, було вибрано зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором PI.

Фотополімеризацію зразка AESO:VDM (1:0,5) + PI проводили за допомогою УФ-світла світлодіодного випромінювання. Для фотополімеризації було використано світлодіодне джерело світла Jaxman U1 в УФ-діапазоні при 365 нм з налаштованим живленням світлодіодів через стабілізоване джерело струму E36106A (Keysight Technologies) для забезпечення постійної інтенсивності світла з часом. Щільність потоку на поверхні зразка становила 22 мВт/см².

Вхідні матеріали – набори з 8-ми в'язких розчинів, що містили AESO та VDM з молярним співвідношенням мономерів: AESO:VDM 1:0, 1:0,25, 1:0,5, 1:1, та з додаванням або без додавання фотоініціатора PI для дослідження кінетики фотополімеризації показано на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Вхідні матеріали – набори з 8-ми в'язких розчинів, що містили AESO та VDM з молярним співвідношенням мономерів: AESO:VDM 1:0, 1:0,25, 1:0,5, 1:1, та з додаванням або без додавання фотоініціатора DMPA.

Використовували 3 моль.% фотоініціатора, розраховані від загальної молярної кількості всіх мономерів. AESO та DMPA були придбані у Sigma-Aldrich. VDM та VDA були придбані у Specific Polymers. Додавання VDM та

VDA до AESO призводить до вищої в'язкості суміші [17]. Хімічні структури AESO, VDM, VDA та DMPA наведено на рис. 2.2.

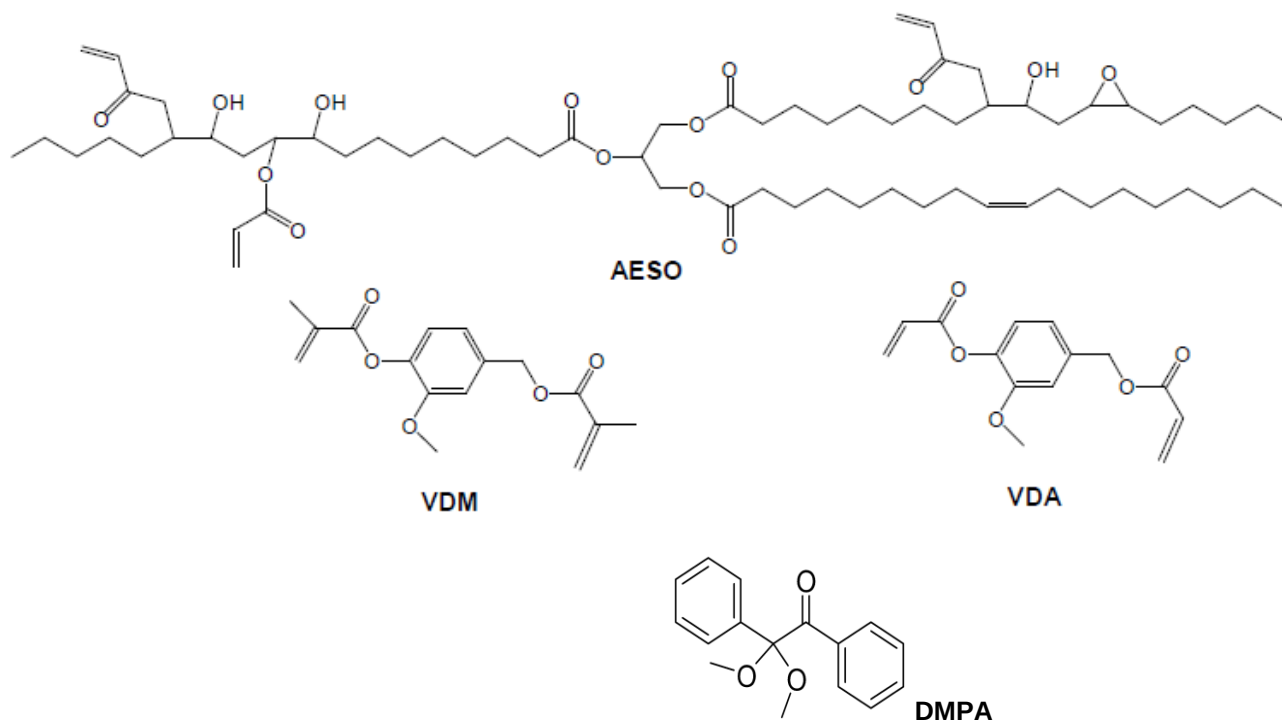


Рис. 2.2. Хімічні структури AESO, VDM, VDA та DMPA.

Зразки на основі AESO, VDM, VDA без та з фотоініціатором PI (DMPA) були підготовлені також для тестування методом PALS у затверділому стані, перелік яких наведено в таблиці 2.1, а їх фотографії зображено на рис. 2.3.

Таблиця 2.1. Перелік зразків біополімерів, обраних для дослідження.

№	Зразок
1	AESO
2	AESO+PI
3	AESO:VDA = 1:0,25 (моль)
4	AESO:VDM = 1:0,25 (моль)
5	AESO:VDM = 1:0,5 (моль)
6	AESO:VDM = 1:1 (моль)
7	AESO:VDA = 1:0,25 (моль) + PI
8	AESO:VDA = 1:0,5 (моль) + PI
9	AESO:VDA = 1:1 (моль) + PI
10	AESO:VDM = 1:0,25 (моль) + PI
11	AESO:VDM = 1:0,5 (моль) + PI
12	AESO:VDM = 1:1 (моль) + PI

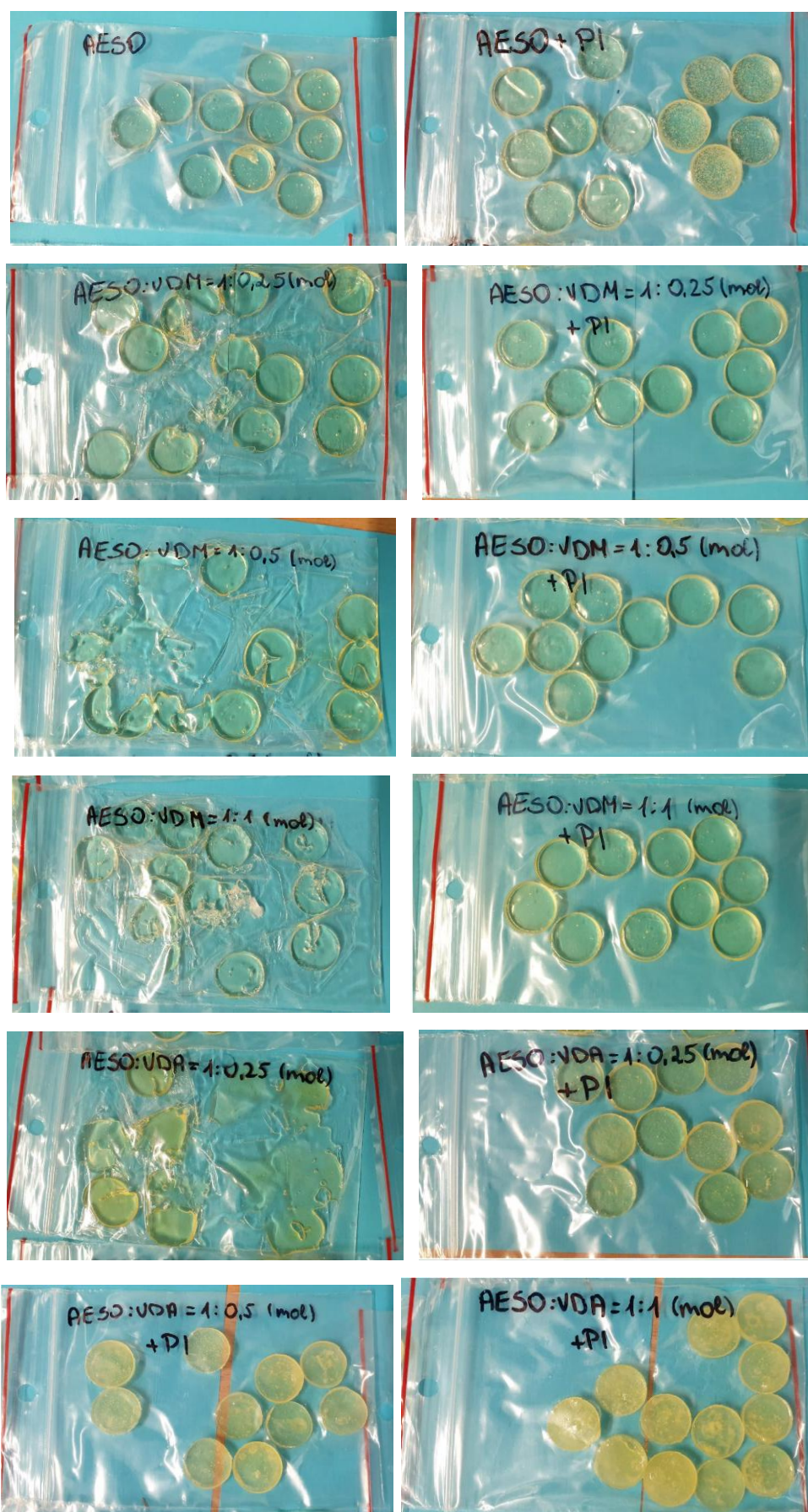


Рис. 2.3. Фотографії затверділих зразків на основі AESO, VDM, VDA без та з фотоініціатором PI (DMPA) для тестування методом PALS.

Хімічна природа та властивості AESO:

AESO являє собою складний тригліцерид, похідний від відновлюваної рослинної сировини – соєвої олії. Процес отримання AESO є багатостадійним:

1. Епоксидування: Взаємодія подвійних зв'язків ненасичених жирних кислот (переважно лінолевої, олеїнової та ліноленової) з пероксидними сполуками (наприклад, пероцтовою або пермурашиною кислотою) з утворенням оксиранових (епоксидних) кілець. Ступінь епоксидування визначає подальшу реакційну здатність.

2. Акрилювання: Розкриття частини епоксидних кілець акриловою кислотою за наявності каталізаторів. В результаті цієї реакції на вуглеводневому ланцюзі формуються високореакційні акрилатні групи та вторинні гідроксильні групи.

Середня кількість акрилатних груп на одну молекулу тригліцериду для використаного в роботі комерційного AESO становить 2,7-3,4. Наявність залишкових епоксидних груп забезпечує додаткову адгезію до підкладок сенсорів та можливість подальшої функціоналізації матриці, а гідроксильні групи сприяють утворенню системи водневих зв'язків, що підвищує когезійну міцність матеріалу. Однак висока молекулярна маса і складна розгалужена структура AESO зумовлюють високу кінематичну в'язкість олігомеру за кімнатної температури, що ускладнює його безпосереднє використання у технологіях тонкоплівкових покриттів та мікрофлюїдиці.

Реакційноздатні розріджувачі (модифікатори):

Для зниження в'язкості реакційної суміші, полегшення дифузії активних центрів та цілеспрямованого регулювання параметрів вільного об'єму до складу композицій вводили монофункціональні вінілові мономери:

- VDA: Мономер з довгим гнучким аліфатичним радикалом. Його введення сприяє пластифікації полімерної сітки, зниженню температури склування T_g та збільшенню рухливості полімерних ланцюгів, що критично важливо для полегшення іонного транспорту в мембранах.

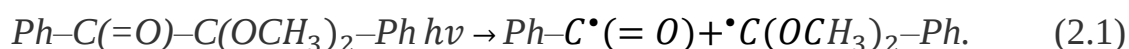
- VDM: Використовувався як альтернативний реакційноздатний розріджувач для оцінки впливу хімічної природи бічної групи на кінетику кополімеризації.

У роботі детально досліджувалися суміші з масовим/мольним співвідношенням базового олігомеру до мономера, зокрема AESO:VDM та AESO:VDA у пропорції 1:0,5. Таке співвідношення було обрано на основі попередніх випробувань [71, 72] як оптимальне для забезпечення необхідної технологічності без втрати механічної стабільності затверділої матриці.

Фотоініціююча система:

Як ініціатор вільнорадикальної фотополімеризації застосовувався 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA). Це фотоініціатор I типу, який характеризується високим квантовим виходом радикалів і широкою смугою поглинання в ближній УФ-області ($\lambda_{\max} \sim 340$ нм), що добре узгоджується зі спектром випромінювання використаного джерела УФ-світла (365 нм).

Під дією кванта світла молекула DMPA переходить у синглетний збуджений стан, а потім через інтеркомбінаційну конверсію – у триплетний стан, де відбувається швидке мономолекулярне α -розщеплення (реакція Норріша I):



Утворені бензоїльний та диметоксибензильний радикали є високоактивними ініціюючими агентами. Концентрація DMPA була 3 моль %.

Еталонні матеріали:

Для порівняльних досліджень впливу градієнтів УФ-опромінення на локальні механічні властивості використовувалася еталонна синтетична епоксидна смола на основі дигліцидилового ефіру бісфенолу А (BADGE) з відповідними катіонними ініціаторами. Вона слугувала моделлю для вивчення мікромеханічної гетерогенності (Розділ 4).

2.2. Методологія комплексного спектроскопічного моніторингу (ЕПР та БІЧ-спектроскопія)

Фундаментальною проблемою дослідження кінетики густозшитих систем є неможливість прямого зіставлення даних, отриманих різними методами у різних експериментальних умовах, оскільки процеси автоприскорення (гель-ефекту) є надзвичайно чутливими до найменших флуктуацій температури та освітленості. Для вирішення цієї проблеми у дисертації розроблено унікальний апаратно-методичний комплекс, що забезпечує синхронну реєстрацію генерації радикалів та конверсії мономерів за абсолютно ідентичних умов.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР-спектроскопія)

Метод ЕПР базується на ефекті Зеємана – розщепленні енергетичних рівнів неспареного електрона у зовнішньому постійному магнітному полі B . Умова резонансного поглинання мікрохвильового випромінювання описується основним рівнянням ЕПР (формула 1.13).

Дослідження проводилися на ЕПР-спектрометрі Х-діапазону, Varian E4, X-band (робоча частота $\nu \approx 9,47$ ГГц). Для вимірювань реакційну композицію поміщали у тонкостінну кварцову ампулу (зовнішній діаметр 4 мм, внутрішній діаметр 3 мм), яка є прозорою як для мікрохвильового, так і для УФ-випромінювання. Ампулу фіксували в центрі циліндричного резонатора спектрометра, де напруженість магнітної складової мікрохвильового поля є максимальною.

УФ-опромінення здійснювали безпосередньо в резонаторі за допомогою оптичної системи, що включала світлодіодне джерело (LED) з довжиною хвилі $\lambda = 365$ нм та волоконно-оптичний світловод. Інтенсивність УФ-світла на поверхні зразка ретельно калібрували за допомогою радіометра.

Оскільки пряма реєстрація спектра поглинання супроводжується значними шумами, у методі ЕПР застосовується високочастотна (100 кГц) модуляція

магнітного поля, внаслідок чого реєструється перша похідна спектра поглинання $I(B) = dA/dB$. Для кількісного визначення абсолютної концентрації радикалів $[R^\bullet]$ використовували метод подвійного інтегрування:

$$N_{rad} \propto \iint_{B_{min}}^{B_{max}} I(B) dB^2. \quad (2.2)$$

Калібрування абсолютної кількості спінів проводили з використанням стабільного радикала DPPH (2,2-дифеніл-1-пікрілгідрозил) або стандарту на основі іонів Mn^{2+} у ґратці MgO, який має відоме значення g -фактора та постійну кількість парамагнітних центрів.

Концентрацію вільних радикалів оцінювали за даними записаних спектрів ЕПР як площу піку.

ЕПР установку, яка використовувалася для реєстрації спектрів ЕПР у межах співпраці з Відділом синтезу та характеристики полімерів, Лабораторія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), Інституту полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина), зображено на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Зображення ЕПР установки, яка використовувалася для реєстрації спектрів ЕПР у межах співпраці з Відділом синтезу та характеристики полімерів, Лабораторія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), Інституту полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина).

Ближня інфрачервона (БІЧ) спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія у ближній області (800-2500 нм або 12500-4000 cm^{-1}) є потужним інструментом для кількісного моніторингу полімеризації, оскільки дозволяє працювати з відносно товстими зразками (одиниці міліметрів) завдяки меншим коефіцієнтам екстинкції обертонів порівняно з фундаментальними коливаннями в середній ІЧ-області.

Залежність між інтенсивністю поглинання та концентрацією функціональних груп описується законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l c, \quad (2.3)$$

де A – оптична густина, I_0 та I – інтенсивності падаючого та пропущеного світла, Σ – молярний коефіцієнт екстинкції, l – оптичний шлях (товщина зразка), c – концентрація подвійних зв'язків.

Для експерименту в ближньому інфрачервоному діапазоні (БІЧ) зразок вимірювали в тримачі кювети BW Tek з оптоволоконним з'єднанням з використанням двох волоконно-оптичних кабелів діаметром 100 мкм, підключених до детектора BW Tek (Sol. 2.2) та джерела світла BPS 2.0 зі спектральним діапазоном (350-2600 нм).

Спектри ближнього інфрачервоного діапазону реєстрували в діапазоні хвильових чисел 4500-9200 cm^{-1} . Інтенсивність смуги поглинання при 6172 cm^{-1} відображає ступінь конверсії подвійного зв'язку (DBC – double bond conversion), тобто споживання мономерів (AESO, VDM), під час фотополімеризації; і таким чином, площа цієї смуги була взята як контрольований параметр, виведений зі спектрів ближнього інфрачервоного діапазону.

БІЧ установку, яка використовувалася для реєстрації БІЧ спектрів у межах співпраці з Відділом синтезу та характеристики полімерів, Лабораторія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), Інституту полімерів Словацької

академії наук (м. Братислава, Словаччина), зображено на рис. 2.5.



Рис. 2.5. Зображення БІЧ установки, яка використовувалася для реєстрації БІЧ спектрів у межах співпраці з Відділом синтезу та характеристики полімерів, Лабораторія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), Інституту полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина).

Забезпечення ідентичності протоколу вимірювань

Для того, щоб дані ЕПР та БІЧ можна було коректно накласти на єдину часову шкалу (що дозволило виявити точку гелеутворення на 55 с), було розроблено таку методологію:

1. *Ідентичні зразки:* Використання двох ідентичних вихідних зразків для ЕПР та БІЧ-вимірювань.

2. *Ідентичне освітлення:* Використовувалося одне і те ж джерело УФ-світла $\lambda = 365$ нм, а відстань від торця світловода до зразка регулювалася за допомогою мікрометричних гвинтів для забезпечення однакової дози випромінювання (22 мВт/см^2).

3. *Ідентичний протокол часу освітлення:* Було обрано періодично повторювані короткі часи експозиції, після чого слідувала темрява з вимірюванням відповідних спектрів (ЕПР та БІЧ). Час, відкладений на осі x (див. рис. 3.1 та 3.4., розділ 3), представляє загальний час експозиції зразка (підсумований). Загальний час освітлення досяг 100 с.

4. *Однаковий температурний режим:* Вимірювання проводилися при кімнатній температурі за однакових умов.

Цей безпрецедентний методичний підхід гарантує високу надійність отриманих кореляційних залежностей.

2.3. Методика наноіндентування за Олівером-Фарром для дослідження локальних механічних властивостей

У макроскопічних зразках епоксидних та епоксиакрилатних смол (зокрема BADGE) внаслідок градієнтів освітленості та температурних полів виникає наноструктурна неоднорідність густини зшивання. Класичні макроскопічні методи (наприклад, випробування на розтяг) дають лише усереднену картину та не здатні виявити локальні флуктуації властивостей. Для вирішення цього завдання було застосовано інструментальне ультрананоіндентування (UNHT).

Метод полягає у безперервному вдавлюванні твердого індентора відомої геометрії у поверхню матеріалу з одночасною реєстрацією прикладеного навантаження P та глибини занурення h . Використовувався алмазний індентор Берковича (тригранна піраміда з кутом при вершині $65,27^\circ$). Процес включає фазу навантаження, фазу витримки (для оцінки повзучості) та фазу розвантаження.

Розрахунок локальних механічних характеристик здійснювався на основі аналізу кривої розвантаження за алгоритмом Олівера-Фарра (Oliver-Pharr) [122, 123]. Згідно з їхньою теорією, розвантаження є суто пружним процесом, і верхня частина кривої розвантаження апроксимується степеневою функцією:

$$P = \alpha(h-h_f)^m, \quad (2.4)$$

де α та m – константи матеріалу, що визначаються методом найменших квадратів, h_f – залишкова глибина відбитка після повного зняття навантаження.

Етапи розрахунку:

1. Визначення контактної жорсткості (S): Жорсткість системи обчислюється як похідна кривої розвантаження в точці максимального навантаження ($P_{\max}$):

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{\max}}. \quad (2.5)$$

2. Визначення контактної глибини (h_c): Внаслідок пружного прогину матеріалу навколо індентора, реальна глибина контакту h_c є меншою за максимальну глибину занурення $h_{\max}$. Вона розраховується за рівнянням:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2.6)$$

де Σ – геометрична константа індентора, що залежить від його форми (для

індентора Берковича $\Sigma = 0,75$).

3. Функція площі (A_c): Площа проекції контакту є функцією контактної глибини $A_c = f(h_c)$. Для ідеального індентора Берковича $A_c = 24,5h_c^2$. У реальному експерименті застосовується поліноміальне калібрування за еталонним зразком (кварцом):

$$A_c = 24,5 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots, \quad (2.7)$$

де C_i – калібрувальні коефіцієнти.

4. Твердість (H) та зведений модуль пружності (E_r):

Локальна нанотвердість визначається як середній контактний тиск:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}. \quad (2.8)$$

Зведений модуль пружності розраховується на основі контактної жорсткості:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (2.9)$$

де $\beta = 1,034$ – поправка на некругову форму відбитка. Зведений модуль пружності E_r враховує пружні деформації як зразка, так і самого індентора:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (2.10)$$

де E і ν – модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона полімеру, E_i і ν_i – відповідні константи матеріалу індентора (для алмазу $E_i = 1141$ ГПа, $\nu_i = 0,07$).

Вимірювання проводилися при максимальному навантаженні $F = 7$ мН з використанням методу CSR (constant strain rate) при швидкості навантаження $0,01 \text{ с}^{-1}$ [123]. Були розраховані середні значення нанотвердості для 5 відбитків. Стандартне відхилення в діапазоні глибини відбитка або проникнення 400-1200

нм становило 1,6-4,8%. Вимірювання на установці за допомогою ультрананотвердометра (UNHT) з використанням програмного забезпечення CSM Instruments, дозволяють автоматично отримувати всі параметри за методом Олівера-Фарра.

Установку ультрананоіндентування (UNHT) з програмним забезпеченням CSM Instruments, яка використовувалася для дослідження впливу неоднорідності полімерної матриці на механічні властивості затверділого полімеру у межах співпраці з Відділом прикладної фізики Люблінського технічного університету (м. Люблін, Польща), зображено на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Зображення установки ультрананоіндентування (UNHT) з програмним забезпеченням CSM Instruments, яка використовувалася для дослідження впливу неоднорідності полімерної матриці на механічні властивості затверділого полімеру у межах співпраці з Відділом прикладної фізики Люблінського технічного університету (м. Люблін, Польща).

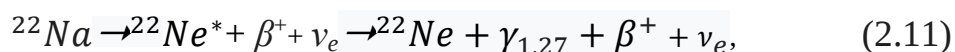
2.4. Позитронна анігіляційна спектроскопія (PALS) для визначення характеристик вільного об'єму

Проникність полімерних мембран у біосенсорах, швидкість дифузії медіаторів та іонна провідність безпосередньо залежать від розміру, розподілу та фракції мікропорожнин (вільного об'єму). Для неруйнівного дослідження цих

параметрів на субнанометровому рівні (0,1-10 нм) застосовувався метод спектроскопії часу життя анігіляції позитронів (PALS).

Фізичні основи методу:

Джерелом позитронів слугував радіоактивний ізотоп ^{22}Na , активністю близько 1 МБк, запечатаний у конверт із тонкої (кілька мікрометрів) каптонової фольги. Схема β -розпаду ізотопу:



Поява γ -кванта з енергією 1,27 МеВ є стартовим сигналом (момент народження позитрона e^+). Позитрон e^+ (β^+) проникає у досліджуваний полімер, де дуже швидко (за $\sim 10^{-12}$ с) втрачає свою кінетичну енергію шляхом непружних зіткнень з електронами середовища (термалізація) [54, 55].

Термалізований позитрон може анігілювати з вільним електроном безпосередньо (вільна анігіляція), або захопити електрон з утворенням зв'язаного водневоподібного стану ($e^+ e^-$) – позитронію (Ps). Залежно від взаємної орієнтації спінів розрізняють:

Пара-позитроній (p-Ps): спіни антипаралельні ($\uparrow\downarrow$), синглетний стан. Власний час життя у вакуумі дуже короткий $\sim 0,125$ нс. Анігілює на два γ -кванти.

Орто-позитроній (o-Ps): спіни паралельні ($\uparrow\uparrow$), триплетний стан. У вакуумі живе ~ 142 нс і розпадається на три γ -кванти.

У конденсованих середовищах, зокрема у полімерах, o-Ps локалізується в областях зі зниженою електронною густиною – **нанопорожнинах вільного об'єму**. Знаходячись у порі, позитрон у складі o-Ps з високою ймовірністю взаємодіє з електроном стінки пори, який має протилежно спрямований spin. Цей процес називається **pick-off анігіляцією**, він призводить до різкого скорочення часу життя o-Ps до значень $I_3 \sim 1-4$ нс. Випромінювання двох γ -квантів з енергією 0,511 МеВ фіксується як стоповий сигнал.

Апаратура та обробка даних:

Експерименти з використанням позитронної анігіляційної спектроскопії часу життя (PALS – positron annihilation lifetime spectroscopy) для досліджуваних AESO-базованих полімерів проводили в Інституті фізики Університету Марії Кюрі-Склодовської (м. Люблін, Польща).

Експериментальна установка являє собою «швидко-швидкий» (fast-fast) спектрометр збігів. Для реєстрації γ -квантів використовувалися сцинтиляційні детектори (на базі монокристалів BaF_2 або пластикових сцинтиляторів), з'єднані з фотоелектронними множниками. Час між стартовим і стоповим імпульсами вимірювався за допомогою перетворювача час-амплітуда (ТАС). Апаратна роздільна здатність типового аналогового спектрометра становить близько 250 пс (FWHM – повна ширина на половині висоти піку).

Для дослідження даної групи зразків використовувався цифровий PALS-спектрометр. Завдяки вищій статистиці отриманих спектрів та кращій роздільній здатності FWHM (повна ширина на половині висоти піку) ~ 190 пс у порівнянні з аналоговим PALS-спектрометром (~ 250 пс), аналіз спектрів за допомогою програми LT 9.2 проводився в припущенні, що всі компоненти вільні.

Кожен отриманий спектр містив не менше $2 \cdot 10^6$ імпульсів збігів (анігіляційних подій). Отримані спектри деконволюювали на декілька експоненційних компонент за допомогою програмного забезпечення LT 9.2:

$$N(t) = \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2.12)$$

де τ_i – час життя i -ї компоненти, I_i – її інтенсивність ($\sum I_i = 100\%$). Для полімерних систем найкраще узгодження (критерій $\chi^2 \approx 1$) досягається при розкладанні на три компоненти ($k = 3$). Третя, найдовгоживуча компонента (τ_3 , I_3), безпосередньо пов'язана з *pick-off* анігіляцією *o*-Ps у вільному об'ємі.

Модель Тао-Елдрупа (Tao-Eldrup Model):

Зв'язок між виміряним часом життя τ_3 та середнім радіусом нанопорожнини R (припускаючи сферичну геометрію пори) описується напівемпіричною квантово-механічною моделлю Тао-Елдрупа [56, 57]. У цій моделі пора розглядається як сферична потенціальна яма нескінченної глибини. o -Ps знаходиться в основному стані. Ймовірність pick-off анігіляції пропорційна ймовірності знаходження o -Ps у тонкому електронному шарі товщиною $\otimes R$ біля стінки пори:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \sin \left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (2.13)$$

де емпіричний параметр ΔR приймається рівним 0,1656 нм (визначений шляхом калібрування на матеріалах з відомими розмірами пор, таких як цеоліти).

Знаючи R , розраховували середній об'єм мікропорожнини

$$V_f = \frac{4\pi R^3}{3}, \quad (2.14)$$

Параметр I_3 (інтенсивність третьої компоненти) пропорційний кількості (концентрації) нанопорожнин у матеріалі. Фракційна частка вільного об'єму f_v може бути оцінена як добуток цих величин з урахуванням емпіричної константи C (параметр, який змінюється в діапазоні 0,001-0,002 залежно від природи матеріалу [67, 124]; наприклад, $C = 0,0014$ для полістиролу [125]):

$$f_v = C \cdot I_3 \cdot V_f. \quad (2.15)$$

Схематичне представлення моделі Тао-Елдрупа для локалізованого орто-позитронію o -Ps у сферичній порі вільного об'єму полімеру представлено на рис. 2.7.

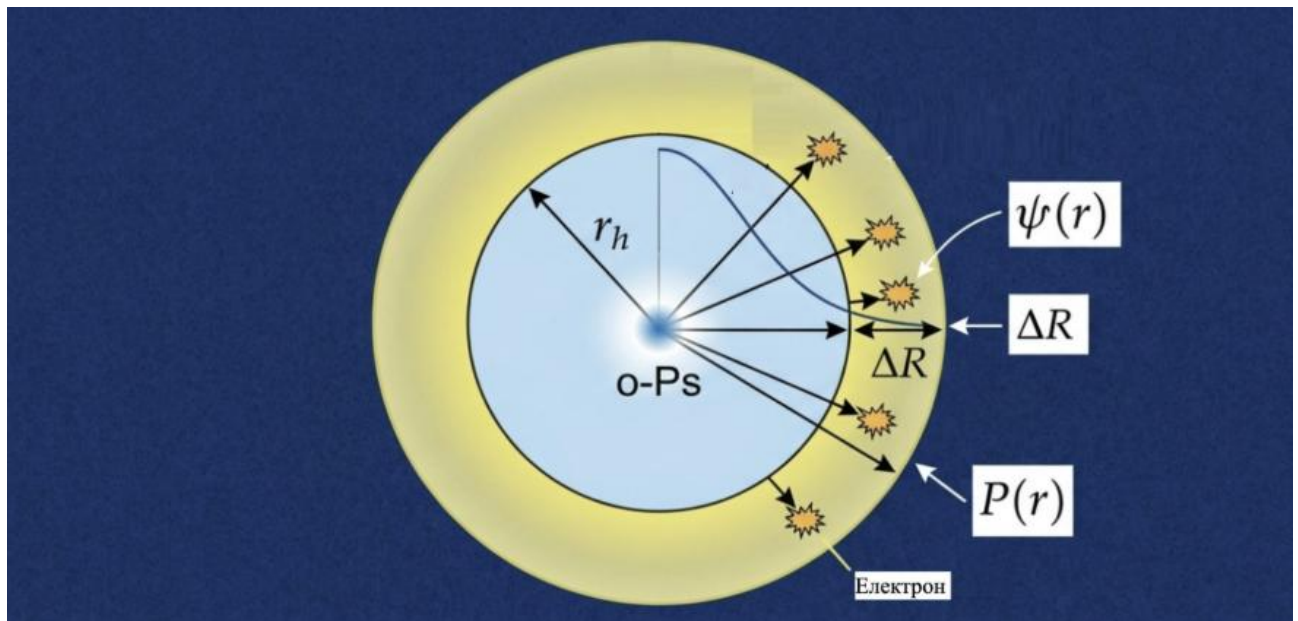


Рис. 2.7. Схематичне представлення моделі Тао-Елдруса для локалізованого орто-позитронію o-Ps у сферичній порі вільного об'єму полімеру, де

- o-Ps (орто-позитроній): Зв'язаний триплетний стан позитрона та електрона зі паралельними спінами, який локалізується в центрі дірки (нанопори) вільного об'єму.
- r_h (радіус пори): Радіус сферичної пори вільного об'єму в полімерній матриці, який необхідно визначити експериментально.
- ΔR (товщина електронного шару): Емпіричний параметр (зазвичай приймається рівним 0,166 нм), що характеризує глибину проникнення хвильової функції позитронію в електронне середовище стінок пори.
- $(r_h + \Delta R)$: Повний радіус модельної квантово-механічної потенціальної ями з нескінченно високими стінками.
- $\psi(r)/P(r)$: Хвильова функція та відповідна їй густина ймовірності знаходження орто-позитронію всередині потенціальної ями. Показує, що частина хвильової функції позитронію проникає в шар ΔR .
- Electrons (електрони стінок пори): Електрони навколишнього середовища (полімерної матриці), які зосереджені в граничному шарі товщиною ΔR .
- τ_3 (час життя): Експериментально вимірюваний параметр, який обернено пропорційний швидкості анігіляції позитрона з «чужими» електронами середовища (процес *pick-off* анігіляції в межах шару ΔR).

Установку спектроскопії часу життя анігіляції позитронів (PALS), яка використовувалася для дослідження вільного об'єму полімерних матеріалів на субнанометровому рівні у межах співпраці з Інститутом фізики Університету Марії Кюрі-Склодовської (м. Люблін, Польща), зображено на рис. 2.8.

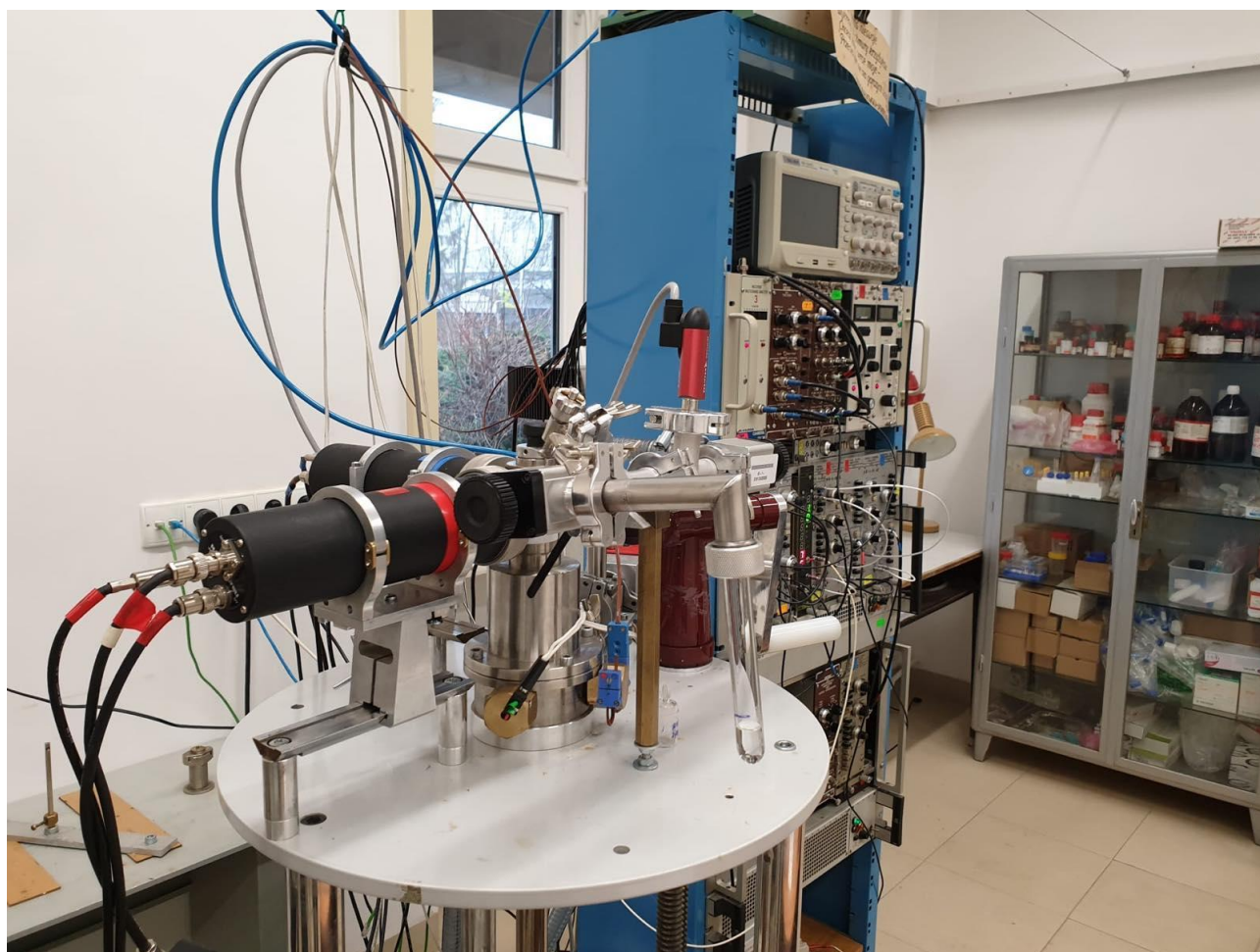


Рис. 2.8. Зображення установки спектроскопії часу життя анігіляції позитронів (PALS), яка використовувалася для дослідження вільного об'єму полімерних матеріалів на субнанометровому рівні у межах співпраці з Інститутом фізики Університету Марії Кюрі-Склодовської (м. Люблін, Польща).

Дослідження температурних ефектів:

Для розуміння динаміки вільного об'єму мембран в умовах експлуатації та зберігання, вимірювання PALS проводилися за різних температур. Джерело та зразки (конструкція «сендвіч») поміщали у спеціально сконструйовану термокамеру/кріостат з програмним керуванням температурою.

- Вимірювання в області низьких температур (до -100°C) здійснювали шляхом продування пари рідкого азоту. Це дозволило оцінити коефіцієнт термічного стиснення вільного об'єму та довести зменшення розміру нанопорожнин у 2,1-2,5 рази.

- Вимірювання при нагріванні (від -120°C до 40°C) дозволяли ідентифікувати температуру склування T_g , оскільки при переході полімеру зі склоподібного у високоеластичний стан коефіцієнт термічного розширення вільного об'єму різко зростає, що фіксується як чіткий перегин на кривій температурної залежності $\tau_3(T)$.

Цей вичерпний спектр методів дозволяє охопити всі масштабні рівні дослідження біополімерних матриць: від молекулярно-кінетичної генерації радикалів (ЕПР) та зміни функціональних груп (БІЧ) до наноструктурної морфології (PALS) та локальних мікромеханічних властивостей (UNHT).

2.5. Висновки до розділу 2

У розділі 2 детально та всебічно обґрунтовано вибір об'єктів дослідження: відновлюваного біобазованого прекурсору AESO, реакційноздатних розріджувачів (VDA, VDM) та фотоініціатора DMPA, які формують основу для створення передових матриць біосенсорів. Деталізовано безпрецедентну для даної галузі методологію комплексного моніторингу процесів фотополімеризації, що базується на строгій ідентичності умов УФ-опромінення для методів ЕПР та БІЧ-спектроскопії. Такий підхід повністю усуває апаратні артефакти при вивченні кінетики густозшитих систем.

Крім того, наведено глибоке теоретичне обґрунтування математичного

апарату та алгоритмів експериментальних методів характеристики полімерних сіток: розрахунку локальної твердості та модуля пружності за моделлю Олівера-Фарра (наноіндентування) та обчислення радіусів нанопорожнин за квантово-механічною моделлю Тао-Елдруса (позитронна анігіляційна спектроскопія).

Обраний і детально описаний комплекс фізико-хімічних та механічних методів є адекватним поставленим завданням, відповідає найвищим сучасним стандартам матеріалознавства, прикладної фізики та наноматеріалів і забезпечує отримання надійних, відтворюваних та науково обґрунтованих результатів, які будуть детально проаналізовані у наступних розділах дисертації.

Матеріали розділу 2 висвітлено у публікаціях [2, 4, 5, 6, 7, 13], які наведено у списку публікацій здобувача за темою дисертації.

РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСНИЙ СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ МОНІТОРИНГ КІНЕТИКИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

У цьому розділі представлено фундаментальні результати експериментальних досліджень та теоретичного моделювання кінетики фотоініційованої полімеризації біополімерних епоксикакрилатних систем. Головним фокусом є вивчення композиції на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) з додаванням модифікуючого вінілового мономера (VDM) у масовому співвідношенні 1:0,5 за присутності 3 мол. % фотоініціатора DMPA.

Завдяки застосуванню розробленої інноваційної методології моніторингу, вперше вдалося отримати прецизійно дані щодо еволюції концентрації вільних макрорадикалів (за допомогою ЕПР-спектроскопії) та зміни кількості реагуючих функціональних груп (за допомогою БЧ-спектроскопії). Отримані результати дозволили кількісно описати механізм автоприскорення (гель-ефекту) на рівні елементарної кінетичної константи швидкості розпаду вільних радикалів.

3.1. Динаміка утворення вільних радикалів та конверсії подвійних зв'язків за ідентичних умов УФ-опромінення

Для адекватного розуміння процесів, що відбуваються під час формування тривимірної полімерної сітки, необхідно розглянути загальну кінетичну схему вільнорадикальної фотополімеризації. Процес розпочинається з фотолізу молекул ініціатора I під дією кванта світла $h\nu$ з утворенням первинних радикалів $R_{prim}^\bullet$:



Швидкість ініціювання W_i залежить від інтенсивності падаючого світла I_0 , квантового виходу радикалів γ та молярного коефіцієнта екстинкції ініціатора Σ :

$$W_i = 2\Phi I_0(1 - e^{-\varepsilon[I]l}), \quad (3.2)$$

де $[I]$ – концентрація фотоініціатора, l – товщина оптичного шару (зразка).

Первинні радикали миттєво взаємодіють з молекулами мономерів (акрилатними групами AESO або подвійними зв'язками VDM), ініціюючи ріст полімерного ланцюга (утворення макрорадикалів $RM^\bullet$):



Згідно з розробленим протоколом, вимірювання методами ЕПР та БІЧ проводилися за абсолютно ідентичних умов УФ-опромінення ($\lambda = 365$ нм), що дозволило усунути будь-які артефакти, пов'язані з неоднаковим тепловим чи оптичним впливом на систему.

Аналіз динаміки ЕПР-сигналів

Для отримання концентрації вільних радикалів здійснювалася реєстрація спектрів ЕПР. До опромінення система була діамагнітною (сигнал відсутній). Після активації УФ-джерела фіксувався інтенсивний багатокомпонентний спектр ЕПР, форма якого (надтонка структура) характерна для вуглецевоцентрованих макрорадикалів акрилатного типу.

Шляхом подвійного інтегрування диференціальних спектрів ЕПР можна отримати абсолютну концентрацію парамагнітних центрів у часі $R^\bullet = f(t)$. Закономірність зміни цієї концентрації є ключовою для розкриття механізму полімеризації густозшитих систем. Було встановлено, що концентрація радикалів продовжує безперервно зростати протягом усього періоду активної полімеризації.

Аналіз даних БІЧ-спектроскопії

Кінетику витрачання акрилатних та вінілових подвійних зв'язків ($C=C$) відстежували за еволюцією смуги поглинання в області першого обертоного валентних коливань групи $=CH_2$ (близько 6172 см^{-1}). До початку опромінення ця смуга мала максимальну інтенсивність. З моментом увімкнення УФ-джерела спостерігалось монотонне зменшення площі смуги поглинання.

Загальна швидкість полімеризації R_p (швидкість витрачання мономера) в класичній теорії описується рівнянням:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][RM^\bullet], \quad (3.4)$$

де k_p – константа швидкості росту ланцюга, $[M]$ – поточна концентрація подвійних зв'язків, $RM^\bullet$ – загальна концентрація макрорадикалів.

Результати експерименту EPR та БІЧ-спектроскопії

Постійна часу розпаду радикалів (часто позначена як τ) виражає, як швидко зменшується концентрація радикалів у системі внаслідок їх розпаду (обриву або рекомбінації). Якщо розглянути простий випадок обриву бімолекулярного радикала:



швидкість розпаду радикалів становить:

$$-d[R^\bullet]/dt = k_t [R^\bullet]^2, \quad (3.6)$$

де $[R^\bullet]$ – концентрація радикалів, k_t – константа швидкості обриву.

Постійна часу визначається як характерний час зменшення концентрації радикалів. Для цієї реакції другого порядку її можна апроксимувати як:

$$\tau \approx 1/(k_t[R^\bullet]_0), \quad (3.7)$$

де $[R^\bullet]_0$ – початкова концентрація радикалів, k_t – константа швидкості обриву.

Позначимо k , виражене в секунду, як константу швидкості розпаду радикалів (тобто псевдопершого порядку константу швидкості для розпаду радикалів). Залежність концентрації вільних радикалів та константи швидкості розпаду радикалів (k) за даними ЕПР для досліджуваного полімеру AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) під час процесу фотополімеризації як функція часу УФ-опромінення представлена на рисунку 3.1.

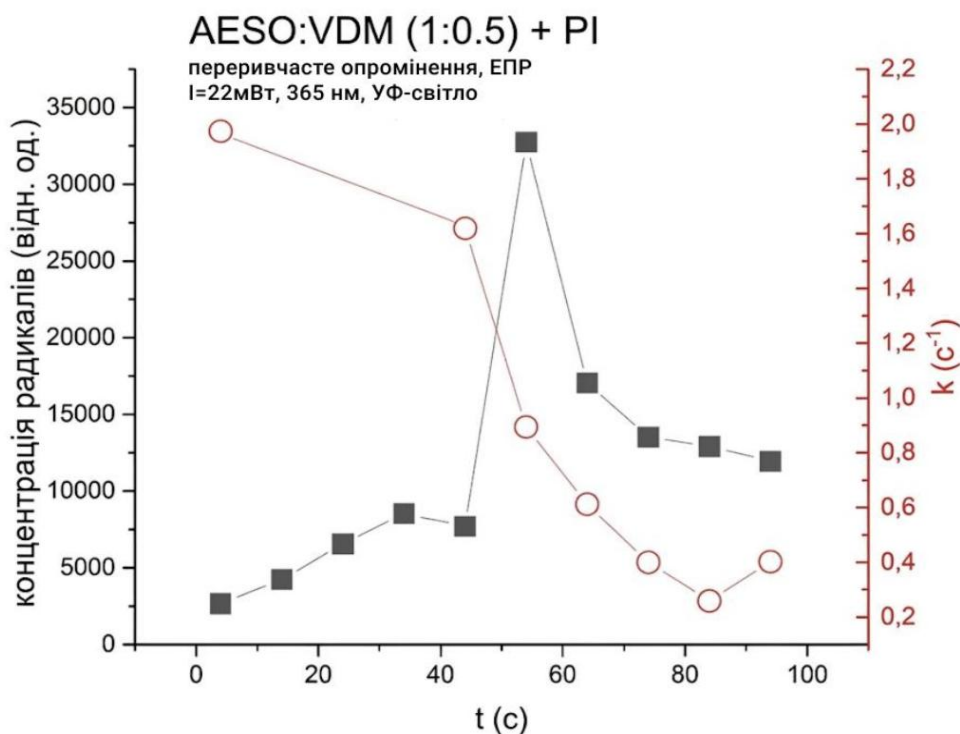


Рис. 3.1. Залежність концентрації вільних радикалів (заповнені квадрати) та константи швидкості розпаду радикалів (k) (заповнені кола) за даними ЕПР для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) під час процесу фотополімеризації як функція часу УФ-опромінення.

Концентрацію вільних радикалів оцінювали за записаними спектрами ЕПР як площу піку, а константу швидкості k розраховували шляхом екстраполяції цієї площі піку як функцію часу (рис. 3.2). Типовий представник виміряного спектру ЕПР показано на рисунку 3.3.

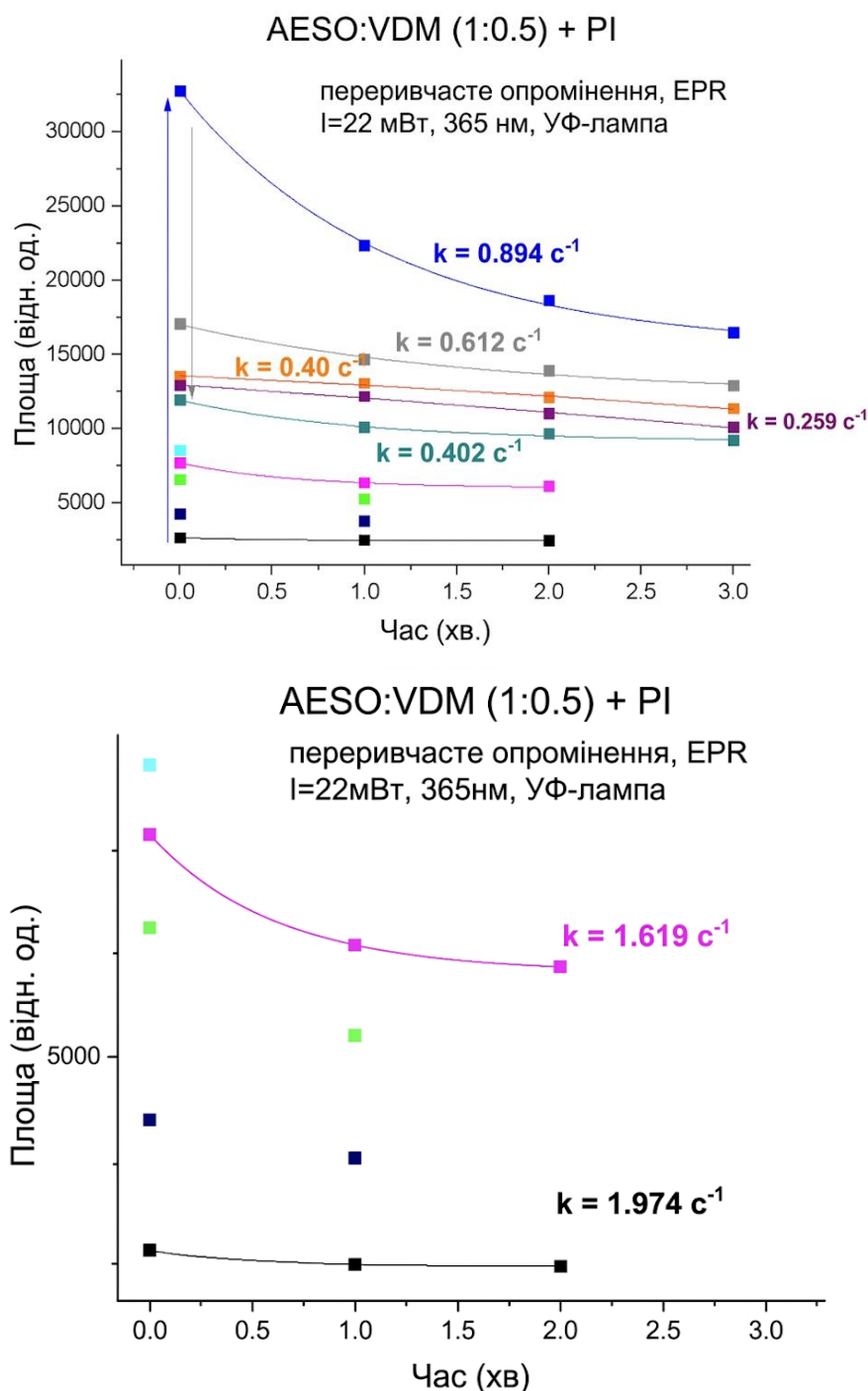


Рис. 3.2. Площі піку за записаними спектрами ЕПР для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) в залежності від часу УФ-опромінення. Константу швидкості розпаду радикалів (k) розраховували шляхом екстраполяції цієї площі піку як функцію часу.

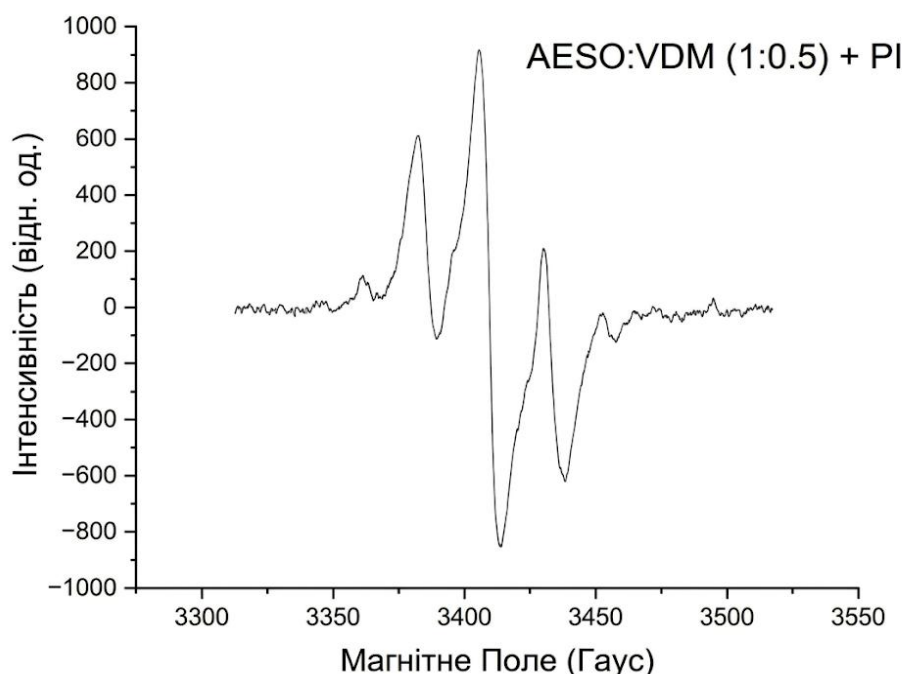


Рис. 3.3. Типовий представник виміряного спектру ЕПР для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI).

Залежність концентрації вільних радикалів за даними ЕПР та площі піку конверсії подвійних зв'язків (DBC) $C=C$ за даними ближнього інфрачервоного спектроскопічного випромінювання для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) під час процесу фотополімеризації як функція часу УФ-опромінення представлена на рисунку 3.4. Виявлено кореляцію між концентрацією вільних радикалів та площею піку конверсії подвійних зв'язків (DBC) як функція часу УФ-опромінення для досліджуваного полімерного композиту. Зокрема, після нульового часу початку реакції спостерігається мінімальна концентрація вільних радикалів та максимальна площа піку DBC. Зі збільшенням часу УФ-опромінення концентрація вільних радикалів збільшується, а площа піку DBC зменшується. Особливість близько 55 с (максимальна концентрація вільних радикалів та плато мінімальної площі піку DBC) може бути пов'язана з ефективним розпадом (термінацією або рекомбінацією) вільних радикалів, що показано швидким зменшенням константи швидкості розпаду радикалів (k) на

рисунку 3.1. Типовий представник виміряного ближнього інфрачервоного (БІЧ) спектру показано на рисунку 3.5.

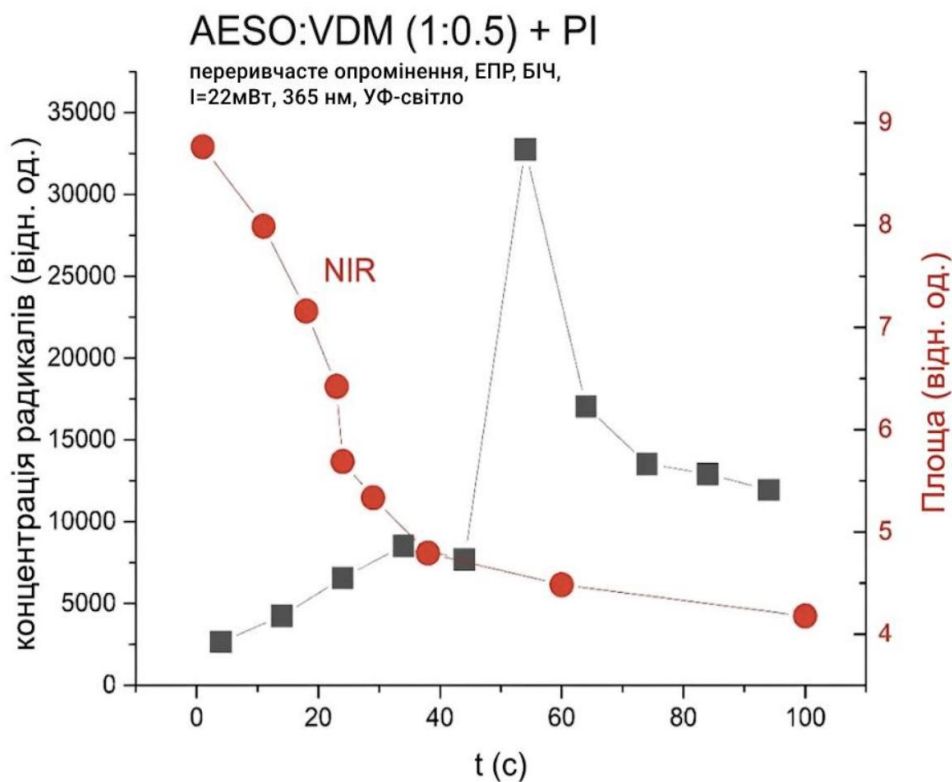


Рис. 3.4. Залежність концентрації вільних радикалів за даними ЕПР та площі піку конверсії подвійних зв'язків $C=C$ за даними ближнього інфрачервоного (БІЧ) спектроскопічного аналізу для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) під час процесу фотополімеризації як функція часу УФ-опромінення.

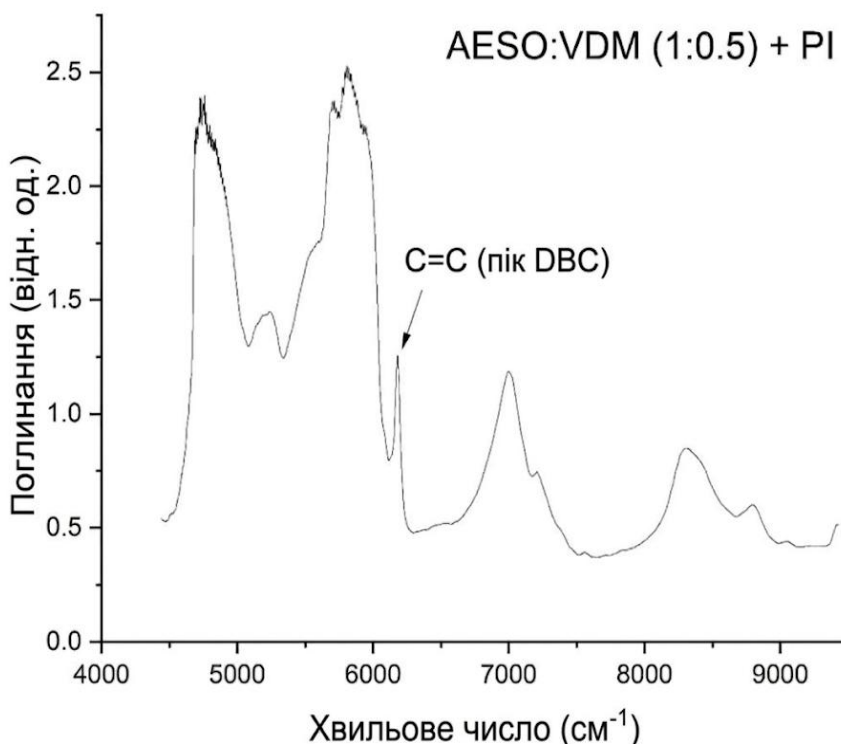


Рис. 3.5. Типовий представник виміряного ближнього інфрачервоного (БІЧ) спектру для AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI).

У дослідженні [126] результати ЕПР показали, що опромінення призводить до максимального утворення радикалів внаслідок активації фотоініціатора, тоді як за відсутності світла радикали поступово розпадаються через реакції полімеризації та термінації, що призводить до зниження концентрації радикалів. Цей висновок тепер підтверджується спостережуваною кореляцією між утворенням вільних радикалів та конверсією подвійних зв'язків під час фотополімеризації.

3.2. Часова антикореляція кінетичних процесів у системі AESO:VDM

Зіставлення кінетичних кривих конверсії подвійних зв'язків та концентрації вільних радикалів на єдиній часовій шкалі виявило критичну закономірність: наявність чітко вираженої часової антикореляції.

Щоб зрозуміти фізичну сутність цієї антикореляції, необхідно звернутися до

рівняння балансу активних центрів. Зміна концентрації макрорадикалів у часі визначається різницею між швидкістю їх утворення (W_i) та швидкістю їх загибелі (бімолекулярного обриву):

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = W_i - 2k_t[R^\bullet]^2, \quad (3.8)$$

де k_t – ефективна константа швидкості обриву ланцюга (рекомбінації або диспропорціонування).

В ідеальних розведених системах дуже швидко досягається стаціонарний стан, при якому швидкість ініціювання дорівнює швидкості обриву ($\frac{d[R^\bullet]}{dt} \approx 0$).

Звідси впливає класичний вираз для стаціонарної концентрації радикалів: $[R^\bullet]_{st} = \left(\frac{W_i}{2k_t}\right)^{1/2}$. За таких умов, за постійного освітлення, концентрація радикалів залишалася б незмінною в часі.

Проте експериментально встановлено, що для системи AESO:VDM з фотоініціатором ця умова грубо порушується. Дані ЕПР свідчать, що загальна концентрація вільних радикалів у системі безперервно зростає від свого мінімального (нульового) значення до значного максимуму. Водночас дані БІЧ показують, що швидкість полімеризації також спочатку зростає (автоприскорення), а кількість незреагованих подвійних зв'язків монотонно зменшується.

Фізичний зміст антикореляції:

Накопичення радикалів (відсутність стаціонарного стану) вказує на те, що реакція бімолекулярного обриву $2k_t[R^\bullet]^2$ різко сповільнюється. Оскільки обрив макрорадикалів у полімерних системах є дифузійно-контрольованим процесом, константа k_t обернено пропорційна макроскопічній в'язкості системи /. У міру зростання конверсії, у системі AESO:VDM формується густа тривимірна сітка

(за рахунок мультифункціональності молекул AESO), що призводить до експоненційного зростання в'язкості.

Макрорадикали втрачають трансляційну рухливість – вони виявляються «замороженими» (або екранованими) в полімерній матриці, що унеможливорює їхнє зближення на відстань, необхідну для рекомбінації (близько 0,3-0,5 нм). Водночас генерація нових радикалів з фотоініціатора триває, а малі та рухливі молекули мономера (VDM) все ще здатні мікродифундувати до екранованих макрорадикалів, продовжуючи реакцію росту. Таким чином, система потрапляє у стан, де радикали утворюються і «живуть» надзвичайно довго, а подвійні зв'язки продовжують споживатися.

3.3. Локалізація переходу від хімічно до дифузійно контрольованого режиму полімеризації

Ретельний математичний та феноменологічний аналіз антикореляційних кривих дозволив виявити надзвичайно важливий кінетичний маркер. Обидва досліджувані процеси (зміна інтенсивності сигналу ЕПР та швидкості витрачання подвійних зв'язків за даними БЧ) досягають характерної кінетичної особливості (точки перегину на диференціальних кривих) поблизу 55 секунди від початку УФ-опромінення.

Ця часово локалізована особливість ($t \sim 55$ с), що відповідає певному критичному значенню конверсії інтерпретується нами як макроскопічний структурний перехід системи – досягнення точки гелеутворення (gel point) або перехід до глибокого дифузійного контролю.

Кінетика до 55-ї секунди (хімічно контрольований режим):

На ранніх стадіях ($t < 55$ с) в'язкість суміші AESO:VDM є відносно низькою. Утворені олігомерні радикали мають достатню сегментальну та трансляційну рухливість. Швидкості елементарних стадій росту (k_p) та обриву (k_t) визначаються переважно хімічною природою реагуючих груп (реакційною

здатністю вінілових та акрилатних радикалів). Енергія активації цих процесів збігається з енергією активації власне хімічної взаємодії. Швидкість полімеризації стрімко зростає через збільшення в'язкості і початковий прояв ефекту Троммсдорфа.

Кінетика на 55-й секунді (структурний перехід):

У цій точці (згідно з теорією Флорі-Стокмайєра) утворюється нескінченний полімерний кластер, що пронизує весь об'єм зразка [7]. Макроскопічна в'язкість системи прямує до нескінченності. Молекулярна маса розгалужених макромолекул сягає критичних значень.

Кінетика після 55-ї секунди (дифузійно контрольований режим):

Після проходження критичної точки динаміка системи сильно змінюється:

1. Дифузійний контроль обриву: Рекомбінація двох зростаючих макрорадикалів стає практично неможливою шляхом їх трансляційного переміщення. Обрив ланцюга може відбуватися лише за механізмом «реакційної дифузії» – коли активний центр переміщується в просторі виключно за рахунок послідовного приєднання нових молекул мономера, доки випадково не зустрінє інший радикал.

2. Дифузійний контроль росту: Із подальшим збільшенням густини зшивання значно зменшується вільний об'єм системи (що підтверджується даними PALS у Розділі 4). Сегментальна рухливість завмирає. Тепер уже й малі молекули мономера (VDM) стикаються зі значними дифузійними бар'єрами на шляху до активних центрів. Константа швидкості росту k_p починає стрімко зменшуватися.

3. Ефект склування: Якщо температура склування T_g полімерної сітки, що формується, перевищує температуру реакції, система переходить у склоподібний стан. Реакція зупиняється (швидкість падає до нуля), незважаючи на наявність

значної кількості незреагованих подвійних зв'язків (явище граничної конверсії) та «живих», але заморожених вільних радикалів, які продовжують фіксуватися на спектрах ЕПР.

Таким чином, виявлена на 55-й секунді особливість є прямим експериментальним підтвердженням різкої зміни лімітуючої стадії реакції – переходу від термодинаміки хімічної взаємодії до законів масопереносу та мікродифузії.

3.4. Визначення ефективної константи швидкості розпаду радикалів та аналіз механізму гелі-ефекту

Для глибокого кількісного опису виявленого феномену та математичного доведення природи автоприскорення необхідно було перейти від феноменологічних спостережень до розрахунку кінетичних параметрів. Найважливішим завданням стало визначення ефективної константи швидкості розпаду (обриву) радикалів k_{eff} як функції від ступеня перетворення X .

Як було показано вище, кінетичне рівняння для концентрації радикалів має вигляд:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = W_i - k_{eff} [R^{\bullet}]^n, \quad (3.9)$$

Для бімолекулярної рекомбінації порядок реакції обриву $n = 2$, і k_{eff} тотожна $2k_t$. Однак в умовах густозшитих матриць механізм загибелі радикалів може ускладнюватися мономолекулярним обривом (захопленням радикала в пастку без рекомбінації), тоді ефективний порядок може відхилятися від 2. У нашому дослідженні для спрощення розрахунків і фокусування на дифузійному аспекті ми розглядаємо узагальнену ефективну константу k (далі по тексті).

Методика розрахунку k :

Оскільки дані ЕПР та БІЧ надають значення $[R^\bullet](t)$ та $X(t)$, швидкість полімеризації R_p можна розрахувати шляхом чисельного диференціювання кривої конверсії: $R_p \propto \frac{dX}{dt}$.

Швидкість ініціювання W_i можна вважати відносно сталою величиною на ранніх та середніх стадіях процесу, оскільки концентрація фотоініціатора (3 мол. %) є достатньо високою, а вигорання молекул ДМРА відбувається поступово. Знаючи швидкість накопичення радикалів $d[R^\bullet]/dt$ (чисельна похідна від кривої ЕПР), значення k для будь-якого моменту часу t (або будь-якої конверсії X) можна обчислити за перетвореним рівнянням:

$$k(X) = \frac{W_i - \frac{d[R^\bullet]}{dt}}{[R^\bullet]^n} . \quad (3.10)$$

Тому, константу швидкості розпаду радикалів (k) розраховували шляхом екстраполяції площі піку, що відображає концентрацію вільних радикалів $[R^\bullet]$, як функцію часу (рис. 3.2).

Результати моделювання та доведення механізму гел-ефекту:

Побудова залежності розрахованої ефективної константи швидкості розпаду радикалів k від конверсії подвійних зв'язків $k = f(X)$ виявила фундаментальні закономірності формування епоксикарилатних матриць .

1. Початкова стадія (низькі конверсії): На початкових етапах полімеризації значення константи k залишається відносно високим і стабільним. Це відповідає режиму, коли макрорадикали ще не досягли значних розмірів, в'язкість суміші AESO:VDM визначається переважно в'язкістю мономерів, і відбувається активна бімолекулярна рекомбінація за класичним хімічно контрольованим механізмом.

2. Зона гелеутворення (Наближення до $t \sim 55$ с): При досягненні критичної

конверсії експериментально продемонстровано різке, стрибкоподібне падіння значення ефективної константи швидкості обриву k на кілька порядків.

3. Глибинні стадії: За високих конверсій k досягає асимптотично малих значень, наближаючись до нуля. Загибель радикалів практично припиняється, що ідеально пояснює експоненційне накопичення $[R^*]$ на кривих ЕПР.

Згідно з теорією дифузійно-контрольованих реакцій Смолуховського [7], константа швидкості зустрічі двох частинок у в'язкому середовищі прямо пропорційна коефіцієнту їх взаємної дифузії D_{rad} :

$$k_t = 4\pi N_A \sigma D_{rad}, \quad (3.11)$$

де N_A – число Авогадро, σ – радіус захоплення (ефективний радіус взаємодії радикалів). Різке падіння k , яке ми зафіксували, математично означає катастрофічне падіння коефіцієнта дифузії макрорадикалів $D_{rad} \rightarrow 0$ внаслідок формування тривимірної сітки.

Саме цей спад константи швидкості загибелі радикалів, за умови, що константа росту k_p (яка залежить від дифузії малих мономерів D_{mon}) залишається на цей момент ще відносно високою, є першопричиною автоприскорення процесу. Рівняння загальної швидкості:

$$R_p \propto \frac{k_p}{k^{1/n}}, \quad (3.12)$$

наочно демонструє: стрімке зменшення знаменника (константи обриву) викликає різке зростання загальної швидкості полімеризації R_p , тобто виділення великої кількості тепла та «вибухоподібне» споживання мономерів.

Таким чином, уперше для біополімерної системи AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором за допомогою проведеного експерименту ЕПР/БІЧ за розробленою методологією було кількісно визначено залежну від конверсії константу швидкості розпаду радикалів k та на рівні елементарних кінетичних

параметрів беззаперечно доведено, що гель-ефект (ефект автоприскорення Троммсдорфа-Норріша) обумовлений виключно переходом системи у дифузійно контрольований режим загибелі активних центрів. Отримані дані є фундаментальною теоретичною базою для цілеспрямованого конструювання наноструктурованих іммобілізаційних матриць з керованою густиною зшивання.

3.5. Теоретичні моделі та еволюція уявлень про кінетичні ефекти у фотополімеризаційних системах

Для коректної інтерпретації результатів комплексного спектроскопічного моніторингу (ЕПР та БІЧ), представлених у даному розділі, необхідно спиратися на фундаментальний теоретичний апарат хімічної кінетики, фізики полімерів та нерівноважної термодинаміки. За останні два десятиліття (2006-2026 рр.) світова макромолекулярна наука здійснила значний перехід від класичних (ідеалізованих) кінетичних моделей до розуміння складних дифузійно-контрольованих ефектів, що виникають у густозшитих матрицях на кшталт біополімерних систем акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO).

Нижче наведено глибокий аналіз можливих ефектів, мікроскопічних реакцій та топологічних переходів, що супроводжують формування таких полімерних сіток.

Фундаментальні кінетичні рівняння та порушення наближення Боденштейна-Семенова

Класична кінетика ланцюгової радикальної полімеризації базується на принципі квазістаціонарності (наближенні Боденштейна-Семенова) [7-9]. Згідно з цією теорією, розробленою для розведених малов'язких розчинів, швидкість генерації вільних радикалів (W_i) дуже швидко зрівнюється зі швидкістю їх біомолекулярної загибелі (рекомбінації або диспропорціонування).

Зміна загальної концентрації макрорадикалів $[R^{\cdot}]$ у часі описується диференціальним рівнянням:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = W_i - 2k_t[R^{\cdot}]^2 \quad (3.13)$$

де k_t – ефективна константа швидкості бімолекулярного обриву.

В умовах ідеального стаціонарного стану $\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} \approx 0$, що дає класичний вираз для постійної стаціонарної концентрації радикалів:

$$[R^{\cdot}]_{st} = \left(\frac{W_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (3.14)$$

Відповідно, загальна швидкість споживання мономерів (швидкість полімеризації R_p) набуває вигляду:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{W_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (3.15)$$

де $[M]$ – концентрація подвійних зв'язків, k_p – константа швидкості росту ланцюга.

Проте дослідження останніх 20 років, проведені науковими групами С. Bowman, К. Anseth, Y. Yagci та іншими, переконливо довели, що для багатофункціональних систем (таких як AESO) принцип квазістаціонарності є фундаментально хибним.

Під час фотополімеризації густозшитих систем константи k_p і, особливо, k_t не є постійними величинами. Вони є складними, нелінійними функціями ступеня конверсії подвійних зв'язків X та вільного об'єму системи. У міру утворення тривимірної сітки макроскопічна в'язкість η прямує до нескінченності. Згідно з теорією дифузійно-контрольованих реакцій

Смолуховського, константа швидкості обриву k_t пропорційна коефіцієнту трансляційної дифузії взаємодіючих макрорадикалів D_{rad} :

$$k_t = 4\pi N_A \sigma D_{rad} \quad (3.16)$$

де N_A – число Авогадро, σ – радіус захоплення (ефективна відстань рекомбінації, зазвичай 0,3-0,5 нм).

У густозшитій системі трансляційна рухливість макрорадикалів падає практично до нуля ($D_{rad} \rightarrow 0$). Відповідно, k_t зменшується на 3–5 порядків. За таких умов рівняння балансу радикалів набуває суворо нерівноважного вигляду:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} \gg 0$$

Це означає, що радикали продовжують генеруватися під дією УФ-світла, але їх рекомбінація заблокована жорстким полімерним каркасом. Система генерує так звані «заморожені» (trapped) радикали. Цей теоретичний висновок ідеально пояснює експериментально зафіксоване методом ЕПР безперервне зростання концентрації парамагнітних центрів, що досліджується в даній роботі.

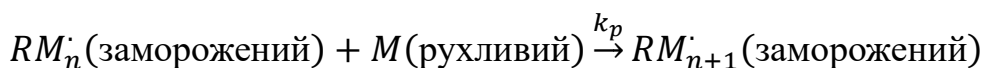
Теоретична природа часової антикореляції кінетичних процесів

У підрозділі 3.2 представлено явище часової антикореляції: концентрація радикалів постійно зростає (сигнал ЕПР), тоді як конверсія подвійних зв'язків монотонно падає (сигнал БЧ). Цей парадокс «живих, але іммобілізованих» радикалів є ключовою особливістю епоксакрилатних ВПС (взаємопроникних полімерних сіток). Щоб пояснити цю антикореляцію, слід розглянути асиметрію дифузійних бар'єрів для різних компонентів системи.

Макрорадикали $RM_n\cdot$ є частиною макромолекулярної сітки. Для їх переміщення потрібна кооперативна сегментальна рухливість десятків атомів, що вимагає великого вільного об'єму (якого у зшитій системі вже немає). Тому їхня загибель зупиняється.

З іншого боку, молекули мономера (у нашому випадку – вінілдеканоат, VDM) або непрореаговані гнучкі бічні акрилатні групи AESO є низькомолекулярними або мають високу локальну рухливість. Вільний об'єм, необхідний для мікродифузії однієї молекули VDM, є мінімальним.

Отже, коефіцієнт дифузії мономера D_{mon} залишається на достатньо високому рівні навіть після проходження точки гелеутворення. Хімічна реакція росту ланцюга:



продовжує безперешкодно протікати. Подвійні зв'язки витрачаються, макромолекула росте, але загальна кількість радикалів у системі не зменшується (а лише зростає за рахунок нових актів фотоініціювання).

Ця асиметрія ($D_{mon} \gg D_{rad}$) і є фізичною основою виявленої антикореляції. Система перебуває у стані, коли термодинаміка диктує продовження реакції (через високий хімічний потенціал незреагованих зв'язків), але кінетика обриву заморожена топологічними обмеженнями.

Локалізація структурного переходу: мікрогелеутворення та топологія AESO

Кінетична особливість, локалізована поблизу 55-ї секунди (перехід від хімічного до дифузійного контролю), вимагає детального аналізу топології системи. Відповідно до класичної теорії гелеутворення Флорі-Стокмайєра [7-9], критична конверсія гелеутворення X_c для багатофункціональних мономерів обчислюється як:

$$X_c = \frac{1}{\bar{f}-1} \quad (3.17)$$

де $\bar{f}$ – середня функціональність мономерної суміші. Молекула AESO (акрилована епоксидована соєва олія) є тригліцеридом, який у середньому містить 2.5–3.5 акрилових подвійних зв'язків на одну макромолекулу (тобто $f \approx$

3). Теоретично, гелеутворення в такій системі мало б відбуватися при конверсії близько 50%.

Проте в реальних акрилатних системах, через надзвичайно високу швидкість росту ланцюга та високу локальну концентрацію подвійних зв'язків на одній молекулі AESO, інтенсивно протікають реакції внутрішньомолекулярної циклізації. Макрорадикал реагує з подвійним зв'язком тієї ж самої молекули олігомеру, утворюючи мікроскопічні щільні клубки – «мікрогелі».

Дослідження останніх 20 років (зокрема роботи W. Cook [23]) показали, що фотополімеризація мультифункціональних акрилатів є мікрогетерогенним процесом. На ранніх стадіях ($t < 55$ с) реакційне середовище являє собою «суп» із рухливих, але щільно зшитих наночастинок (мікрогелів), розсіяних у рідкому мономері VDM. В'язкість системи на цій стадії залишається відносно низькою (хімічно контрольований режим).

Точка на 55-й секунді експерименту відповідає макроскопічному перколяційному переходу. У цей момент концентрація мікрогелів досягає критичної межі, вони починають хімічно зшиватися між собою через молекули VDM (які діють як мікроскопічні містки). Формується нескінченний макроскопічний кластер. Трансляційна рухливість мікрогелів миттєво падає до нуля. Саме цей перколяційний перехід ми фіксуємо експериментально як точку гелеутворення, після якої починається домінування дифузійних обмежень (дифузійно-контрольований режим).

Аналіз механізму гель-ефекту: Модель реакційної дифузії

Найбільш фундаментальним досягненням теоретичної хімії полімерів у вивченні гель-ефекту є впровадження концепції реакційної дифузії. Експериментальний розрахунок ефективної константи швидкості розпаду радикалів k_{eff} , який показав її стрибкоподібне падіння, вимагає застосування саме цієї моделі.

Коли трансляційна дифузія (фізичне переміщення макромолекули) повністю зупинена полімерною сіткою, єдиним шляхом до рекомбінації двох радикалів стає їх «хімічне переміщення». Активний центр (вільний радикал) на кінці ланцюга може зміститися у просторі лише тоді, коли до нього приєднається нова молекула мономера.

Кожен акт росту ланцюга зміщує активний центр на відстань, що дорівнює ефективній довжині двох ковалентних зв'язків (довжині мономерної ланки a). Цей процес нагадує випадкове блукання. Коефіцієнт реакційної дифузії D_{RD} математично описується як:

$$D_{RD} = \frac{1}{6} a^2 \nu \quad (3.18)$$

є ν – частота стрибків, яка в хімічному сенсі дорівнює частоті актів росту ланцюга. Оскільки швидкість росту для одного радикала дорівнює $k_p[M]$, то:

$$D_{RD} = \frac{1}{6} a^2 k_p[M] \quad (3.19)$$

підставляючи цей коефіцієнт реакційної дифузії у загальне рівняння Смолуховського для швидкості рекомбінації, отримуємо фундаментальне співвідношення:

$$k_t \approx k_{RD} = \frac{4\pi N_A \sigma}{6} a^2 k_p[M] = C_{RD} k_p[M] \quad (3.20)$$

де C_{RD} – константа реакційної дифузії.

Наслідки для гелі-ефекту: Це рівняння доводить, що на глибоких стадіях полімеризації константа обриву k_t жорстко «зчіплюється» з константою росту k_p . Будь-який акт росту не лише подовжує ланцюг, але й є єдиним способом

здійснити акт обриву. Якщо $k_t \propto k_p[M]$, то загальна швидкість полімеризації R_p у режимі реакційної дифузії перестає залежати від в'язкості і набуває вигляду:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{W_i}{2C_{RD}k_p[M]} \right)^{1/2} = \left(\frac{k_p[M]W_i}{2C_{RD}} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

Різке падіння ефективної константи швидкості розпаду радикалів k_{eff} біля 55 с, виявлене в експерименті, ілюструє перехід системи від механізму обриву шляхом трансляційної дифузії (де k_t була великою) до механізму обриву виключно шляхом реакційної дифузії (де k_t стає мізерно малою і залежить лише від повільного хімічного росту). Саме ця зміна механізму є першопричиною автоприскорення (ефекту Троммсдорфа-Норріша). Швидкість генерації радикалів W_i залишається постійною, константа загибелі падає на порядки, концентрація радикалів експоненційно зростає, що викликає вибухоподібне прискорення реакції та виділення колосальної кількості тепла.

Вплив термодинамічних ефектів екзотерміки та склування

Аналіз кінетики був би неповним без врахування термодинамічних ефектів. Радикальна полімеризація подвійних зв'язків супроводжується виділенням значної ентальпії (близько $\Delta H \approx -86$ кДж/моль для акрилатів). У густозшитій системі AESO:VDM теплопровідність матриці є дуже низькою (порядку 0,1-0,2 Вт/(м·К)).

Під час гель-ефекту швидкість тепловиділення (dQ/dt) значно перевищує швидкість тепловідведення. Це призводить до локального екзотермічного перегріву (thermal runaway). Закони хімічної кінетики стверджують, що константа росту k_p експоненційно залежить від температури відповідно до рівняння Арреніуса:

$$k_p(T) = A_p \exp\left(-\frac{E_{a,p}}{RT_{local}}\right) \quad (3.22)$$

де $E_{a,p}$ – енергія активації росту, T_{local} – локальна температура в зоні реакції.

Локальний перегрів викликає два ключові ефекти:

1. Хімічна швидкість приєднання мономерів (k_p) ще більше зростає, підсилюючи автоприскорення.
2. Температура системи штучно підтримується вищою за температуру склування полімеру, що утворюється ($T_{local} > T_g(X)$). Це тимчасово «розморожує» мікродифузію мономерів, дозволяючи системі досягти значно вищих ступенів конверсії.

Однак у міру витрачання подвійних зв'язків швидкість тепловиділення падає. Система охолоджується до кімнатної температури (T_{rxn}). Водночас, через високу густину зшивання, локальна температура склування $T_g(X)$ безперервно зростає.

Коли графіки цих температур перетинаються ($T_g(X) \geq T_{rxn}$), настає фінальний структурний перехід – склування.

У скляному стані вільний об'єм системи колапсує (досягаючи мінімального фракційного значення близько 2.5%, як постулює теорія Дуліттла). Сегментальна рухливість ланцюгів завмирає повністю. У цей момент дифузійні бар'єри стають нездоланими навіть для найменших молекул VDM. Константа k_p різко падає до нуля.

Реакція припиняється, незважаючи на те, що в системі можуть залишатися десятки відсотків непрореагованих подвійних зв'язків. Цей феномен називається граничною конверсією (limiting conversion). Експериментальні криві БІЧ, які виходять на плато, є прямим макроскопічним свідченням того, що система досягла стадії склування.

Резюме теоретичного аналізу

Синтезуючи вищенаведені концепції, отримані за останні 20 років розвитку макромолекулярної хімії, можна стверджувати, що фотополімеризація біополімерної системи AESO:VDM є складною послідовністю топологічних і кінетичних переходів. Відхилення від класичних рівнянь Боденштейна-Семенова, масове накопичення іммобілізованих радикалів (що детектується ЕПР), тривала дифузія гнучких мономерів (що детектується БІЧ), а також різке падіння ефективної константи розпаду радикалів k через перехід до режиму реакційної дифузії – всі ці явища утворюють єдину логічну картину. Цей потужний теоретичний каркас дозволяє не лише якісно інтерпретувати, але й кількісно описати результати комплексного спектроскопічного моніторингу, що розглядаються у наступних підрозділах даного розділу.

3.6. Висновки до розділу 3

1. Вперше розроблено за однаковим протоколом вимірювань та ідентичних умов УФ-опромінення та успішно застосовано методологію комплексного спектроскопічного моніторингу (ЕПР/БІЧ) для прецизійного дослідження кінетики фотополімеризації біополімерної системи на основі AESO:VDM. Забезпечення абсолютно ідентичних умов УФ-опромінення дозволило синхронізувати динаміку радикальних центрів та подвійних зв'язків.

2. Встановлено фундаментальну часову антикореляцію між накопиченням парамагнітних центрів та конверсією функціональних груп. Доведено порушення принципу стаціонарності в густозшитих системах: концентрація «живих» макрорадикалів безперервно зростає через їх екранування в полімерній матриці, тоді як кількість мономерів монотонно зменшується.

3. Експериментально виявлено та локалізовано кінетичну особливість поблизу 55 с процесу УФ-опромінення, яка є макроскопічним маркером точки гелеутворення. Це доводить різкий перехід полімеризаційної системи від режиму

інтенсивної хімічної взаємодії до режиму, що повністю лімітується дифузійними обмеженнями та мікромасопереносом.

4. На основі експериментальних даних розраховано ефективну константу швидкості розпаду радикалів k як функцію від ступеня конверсії. Виявлене різке стрибкоподібне падіння k у зоні гелеутворення є прямим кількісним підтвердженням природи гел-ефекту (Троммсдорфа-Норріша) і дозволяє здійснювати керований синтез наноструктурних епоксакрилатних матеріалів.

Матеріали розділу 3 висвітлено у публікаціях [2, 4, 5, 7], які наведено у списку публікацій здобувача за темою дисертації.

РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ СТРУКТУРНОЮ ГЕТЕРОГЕННІСТЮ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ

У цьому розділі фокус дослідження зміщується з динаміки кінетичних процесів (розглянутих у Розділі 3) на вивчення просторової структури та макроскопічних властивостей кінцевих затверділих полімерних матриць. Оскільки матеріали на основі епоксидних та епоксиакрилатних смол (зокрема AESO та BADGE) розглядаються як перспективні кандидати для створення іммобілізаційних мембран полімер-базованих амперометричних біосенсорів, критично важливим є глибоке розуміння їхньої наноструктурної морфології. У розділі детально проаналізовано вплив градієнтів УФ-опромінення на локальні механічні характеристики матеріалу, а також наведено вичерпні дані щодо еволюції параметрів вільного об'єму залежно від температури, складу мономерної суміші та концентрації фотоініціатора.

4.1. Вплив градієнтів УФ-опромінення на локальні механічні властивості затверділих епоксидних смол (на прикладі BADGE)

Формування ідеально однорідної тривимірної полімерної сітки під час фотоініційованої полімеризації макроскопічних зразків (товщиною понад кілька десятків мікрометрів) є практично недосяжним завданням. Фундаментальна причина цього полягає у фізиці взаємодії електромагнітного випромінювання з поглинаючим середовищем.

Оптичні градієнти та експоненційне загасання

Під час експозиції зразка ультрафіолетовим світлом молекули фотоініціатора (PI), що знаходяться у верхніх шарах, інтенсивно поглинають

фотони. Відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера, інтенсивність світла $I(z)$, що проникає на глибину z від опромінюваної поверхні, експоненційно зменшується:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (4.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла на поверхні ($z = 0$), α – лінійний коефіцієнт поглинання, який прямо залежить від молярного коефіцієнта екстинкції та поточної концентрації фотоініціатора.

Через це у верхніх шарах зростає швидкість генерації первинних радикалів W_i є на порядки вищою, ніж у глибинних. Це створює первинний просторовий градієнт швидкості полімеризації.

Екзотермічні ефекти та локальний перегрів

Реакція розкриття епоксидних кілець (для системи BADGE) та полімеризація подвійних зв'язків є процесами з високим екзотермічним ефектом [31, 32]. У мікрообластях, де інтенсивність світла висока (верхні шари), швидкість реакції є максимальною. Отже, швидкість тепловиділення dQ/dt у цих зонах значно перевищує швидкість тепловідведення завдяки низькій теплопровідності полімерної матриці.

Це призводить до явища локального перегріву. Температура у таких мікрообластях може локально перевищувати температуру склування T_g системи, що формується. Згідно з кінетичним аналізом (Розділ 3), підвищення температури «розморожує» дифузійний контроль, збільшує трансляційну рухливість молекул і дозволяє реакції досягти значно глибших ступенів конверсії X . В результаті, у зонах локального перегріву формується аномально густа полімерна сітка з високою щільністю зшивання. Натомість сусідні мікрообласті, куди тепло не встигло поширитися, або де інтенсивність світла була нижчою, застигають на стадії раннього дифузійного контролю (менша густина зшивання).

Таким чином, конкуренція між швидкістю фотогенерації радикалів,

дифузією тепла та швидкістю хімічної реакції неминуче призводить до формування наноструктурної неоднорідності (гетерогенності) полімерної сітки, яка має вирішальний вплив на кінцеві функціональні властивості матеріалу.

4.2. Дослідження просторового розподілу модуля пружності та твердості методом ультрананоіндентування (UNHT)

Для експериментального підтвердження та кількісної оцінки описаної вище гетерогенності було застосовано метод ультрананоіндентування (UNHT) за алгоритмом Олівера-Фарра. Класичні макроскопічні випробування на розтяг чи стиск не підходять для цієї мети, оскільки вони дають усереднені (інтегральні) значення по всьому об'єму зразка. Натомість UNHT дозволяє картувати поверхню або поперечний зріз матеріалу з просторовою роздільною здатністю у кілька мікрометрів.

Дослідження проводили на затверділих епоксидних смолах на основі дигліцидилового ефіру бісфенолу А (BADGE). Зразки були приготовані у Відділі синтезу та характеристики полімерів Інституту полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина) [31, 32] і надані нам для досліджень їх механічних властивостей методом ультрананоіндентування (UNHT). Вимірювання проводилися у межах співпраці з Відділом прикладної фізики Люблінського технічного університету (м. Люблін, Польща).

Були надані для дослідження два типи зразків:

1. Однорідний зразок: Синтезований у вигляді масивного блоку (товщиною понад 2 мм), ініційованого при 80°C за допомогою УФ-світла, для якого не спостерігалось спонтанного локального перегріву, про що свідчили дані 5-ти термопар, прикладені вздовж стінок зразка.

2. Неоднорідний (градієнтний) зразок: Синтезований у вигляді масивного блоку (товщиною понад 2 мм), ініційованого при 80°C за допомогою УФ-світла, для якого спостерігався спонтанний локальний перегрів в певних областях, про що свідчили дані 5-ти термопар, прикладені вздовж стінок зразка.

Отже, у дисертаційній роботі вперше досліджується вплив неоднорідного поширення фронту реакції на механічні властивості дигліцидилового ефіру бісфенолу А (BADGE), ініційованого при 80°C за допомогою УФ-світла, методом наноіндентування з ультрананотвердометром (UNHT). Передумовою для наших вимірювань було здійснене мікроструктурне дослідження затверділих епоксидів BADGE за допомогою позитронної анігіляційної спектроскопії часу життя (PALS) у поєднанні з термопарами (TC) та тепловізійною камерою в роботі [32].

Були записані та проаналізовані температурний профіль вздовж фронту самопоширення та властивості вільного об'єму затверділого полімеру, що наведено на рисунку 4.1 [32].

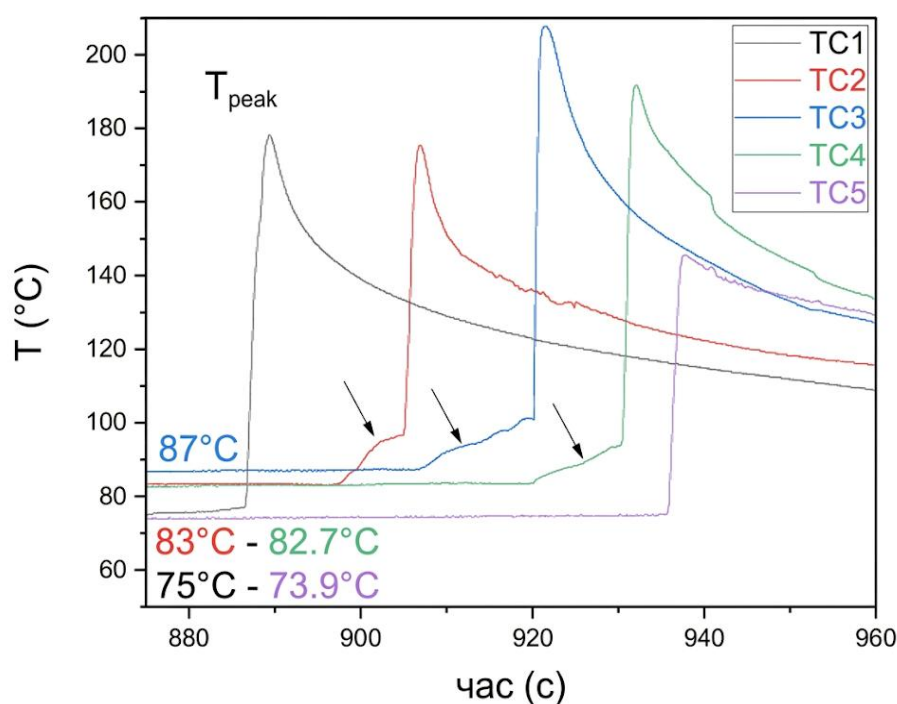


Рис. 4.1. Залежності від часу та температури 5 термопар ТС (TC1 – TC5) для нерівномірно нагрітої реакційної суміші вздовж канавки форми, де температура коливалася від 73,9°C до 87°C. Чорні стрілки вказують на додаткове нагрівання мономерної суміші перед початком основної фронтальної реакції [32].

На основі положення термопар ТС та запису тепловізійної камери було досліджено час життя орто-позитронія (*o*-Ps) та комплексну інтенсивність,

пов'язані з локальним вільним об'ємом та ймовірністю утворення Ps, як функцію тестованого положення (рис. 4.2 [32]). Результати PALS показали незначні зміни розміру вільного об'єму (τ_{o-Ps}) та значне зменшення I -комплексної компоненти в областях прискорення фронтальної хвилі 35-40 мм та 60-80 мм, спричинене локальним перегрівом.

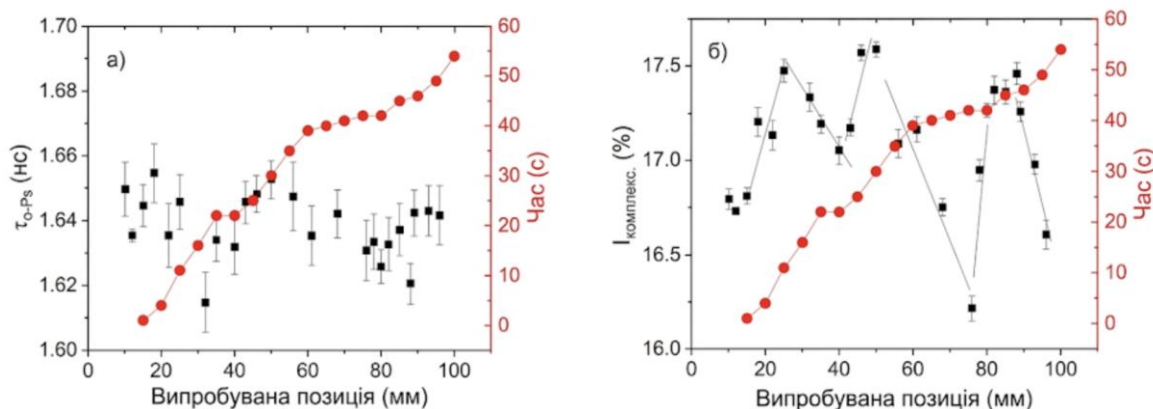


Рис. 4.2. Залежність часу життя o -Ps (а) та комплексної інтенсивності $I_{\text{комплекс}}$ (б) від тестованого положення затверділого зразка BADGE (тестове положення – це точка, де фронтальна хвиля локалізувалася в часі від початку реакції) [32].

У [31, 32] було висловлено припущення, що наявність додаткової локальної фронтальної реакції, яка прискорює фронтальну полімеризацію, призводить до зміни зшивання та формування щільнішої структури через менші локальні вільні об'єми.

На рисунках 4.3 та 4.4 показано залежність твердості, модуля пружності та максимальної глибини проникнення при вимірюваннях наноіндентування з UNHT від тестованого положення затверділих однорідних та неоднорідних зразків BADGE. Спостерігається значна різниця в тестованому положенні затверділого неоднорідного зразка в області 20 мм та області прискорення фронтальної хвилі 60-80 мм (середня частина зразка), спричинена локальним перегрівом, аналогічно результатам PALS.

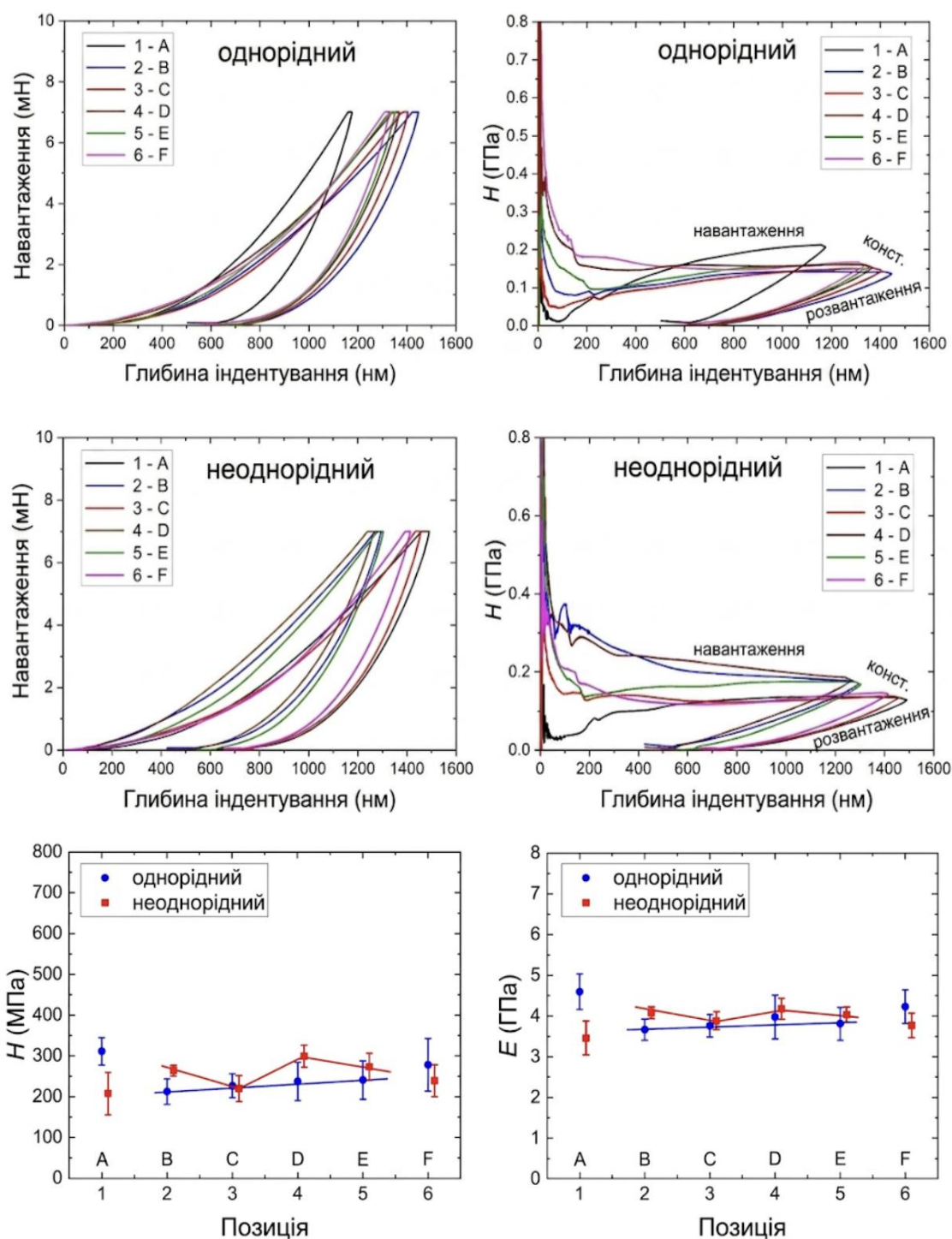


Рис. 4.3. Залежність твердості та модуля пружності, отримані з використанням програмного забезпечення CSM Instruments при вимірюваннях наноіндування за допомогою ультрананотвердометра (UNHT) від положення тестування затверділих однорідних та неоднорідних зразків BADGE (положення тестування: 1-A – 10 мм, 2-B – 20 мм, 3-C – 40 мм, 4-D – 60 мм, 5-E – 80 мм та 6-F – 100 мм – це точка, де фронтальна хвиля локалізувалася в часі від початку реакції).

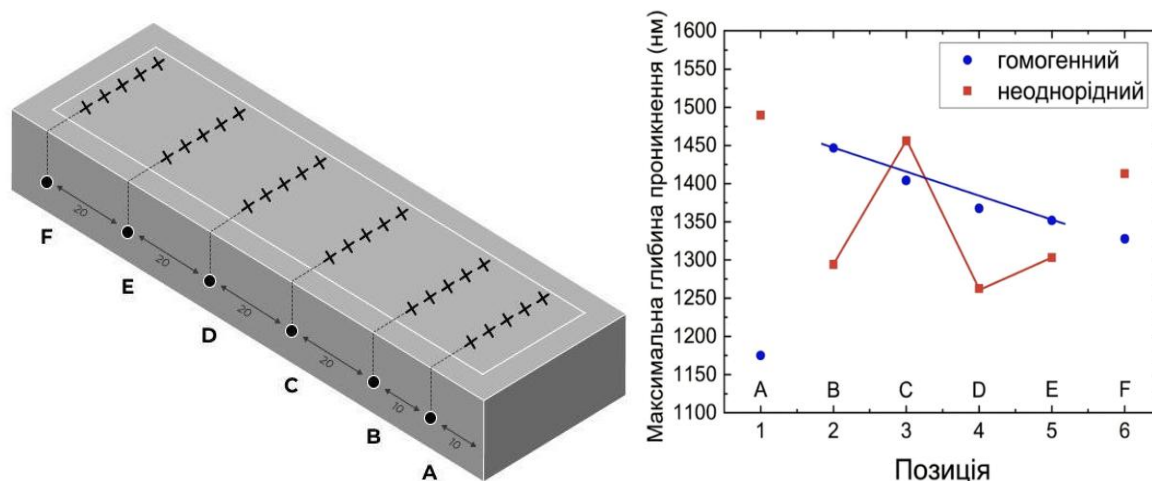


Рис. 4.4. Залежність максимальної глибини проникнення при вимірюваннях наноіндентування за допомогою ультрананотвердометра (UNHT) від положення тестування затверділих однорідних та неоднорідних зразків BADGE (положення тестування: 1-A – 10 мм, 2-B – 20 мм, 3-C – 40 мм, 4-D – 60 мм, 5-E – 80 мм та 6-F – 100 мм – це точка, де фронтальна хвиля локалізувалася в часі від початку реакції).

Дослідження з використанням ультрананоіндентування (UNHT) проводилося в прогресивному багатоцикловому режимі, що раніше було перевірено на зразках іонно-імплантованого поліметилметакрилату (PMMA) [127, 128]. Вимірювання наноіндентації проводилися за допомогою алмазного індентора Берковича з використанням методу постійної швидкості деформації (CSR), що базується на нелінійній залежності навантаження від глибини, що є більш підходящим методом для пружно-пластичних матеріалів [122, 123]. Вимірювання проводилися при максимальному навантаженні $F = 7$ мН з використанням методу CSR зі швидкістю навантаження $0,01 \text{ с}^{-1}$. Були розраховані середні значення нанотвердості для 5 відбитків, що є цілком достатньо для прецизійного тесту методом ультрананоіндентування. Перед здійсненням наноіндентації поверхню зразків шліфували, поступово змінюючи зернистість від 200 до 3000 для видалення шорсткості. Стандартне відхилення в діапазоні глибини відбиття або проникнення до 1500 нм становило 1,6-4,8%.

Отримані результати UNHT демонструють вплив неоднорідності сітки, зумовленої неоднорідним поширенням фронту реакції, ініційованого ультрафіолетовим світлом, на механічні властивості затверділого полімеру на нанорівні. Примітно, що вища швидкість поширення фронту фотоіндукованої фронтальної полімеризації в області 60-80 мм призводить до зшитої структури з сильнішими водневими зв'язками та вищою об'ємною щільністю, як показано за допомогою ATR-FTIR спектроскопії та вимірювання щільності [31].

Отже, експериментально підтверджено, що зростання модуля пружності та твердості в мікрообластях неоднорідного зразка безпосередньо корелює зі збільшенням густини зшивання, спричиненим фронтальною полімеризацією та локальним екзотермічним перегрівом. Дані UNHT надійно довели, що навіть в умовах візуально прозорості і гомогенної смоли на макрорівні, її наноструктура залишається глибоко гетерогенною.

Таким чином, метод наноіндентування з UNHT, що доповнює PALS та ATR-FTIR, є потужним інструментом для вивчення фотостимульованих структурних змін у полімерах та виявлення незначних впливів на властивості матеріалу.

4.3. Оцінка розміру та розподілу вільного об'єму в полімерних матрицях AESO:VDM та AESO:VDA (модель Тао-Елдрупа)

Якщо для конструкційних матеріалів критичною є макроскопічна міцність, то для полімерних матриць, які застосовуються у біосенсориці (іммобілізація ферментів, селективні мембрани), вирішальним фактором є наявність та розподіл мікропорожнин, або вільного об'єму. Вільний об'єм визначає проникність мембрани, селективний транспорт іонів та швидкість дифузії субстратів і медіаторів електронного переносу.

Для прямого неруйнівного вивчення параметрів вільного об'єму на субнанометровому рівні було застосовано позитронну анігіляційну спектроскопію (PALS). Досліджувалися біополімерні композиції на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) з додаванням різних вінілових

мономерів: ваніліндіакрилату (VDA) та ваніліндиметакрилату (VDM).

Математичний апарат оцінки вільного об'єму

Основним вимірюваним параметром у PALS є час життя найдовгоживучої компоненти – орто-позитронію τ_3 , який утворюється всередині нанопорожнин матеріалу. Скорочення часу його життя зумовлене “pick-off” анігіляцією – процесом захоплення позитроном електрона протилежного спіну зі стінки порожнини. Квантово-механічний зв'язок між τ_3 та середнім радіусом порожнини R встановлюється напівемпіричною моделлю Тао-Елдрупа [56, 57] (формула 1.16).

Результати PALS

Експерименти з використанням позитронної анігіляційної спектроскопії часу життя (PALS – positron annihilation lifetime spectroscopy) для досліджуваних AESO-базованих полімерів проводили в Інституті фізики Університету Марії Кюрі-Склодовської (м. Люблін, Польща).

На рисунку 4.5 показано режим вимірювання AESO-базованих полімерних матриць. Усі 12 зразків (див. табл. 2.1) були виміряні в заданому діапазоні температур, потім отримані результати були проаналізовані та визначені розміри вільних об'ємів.

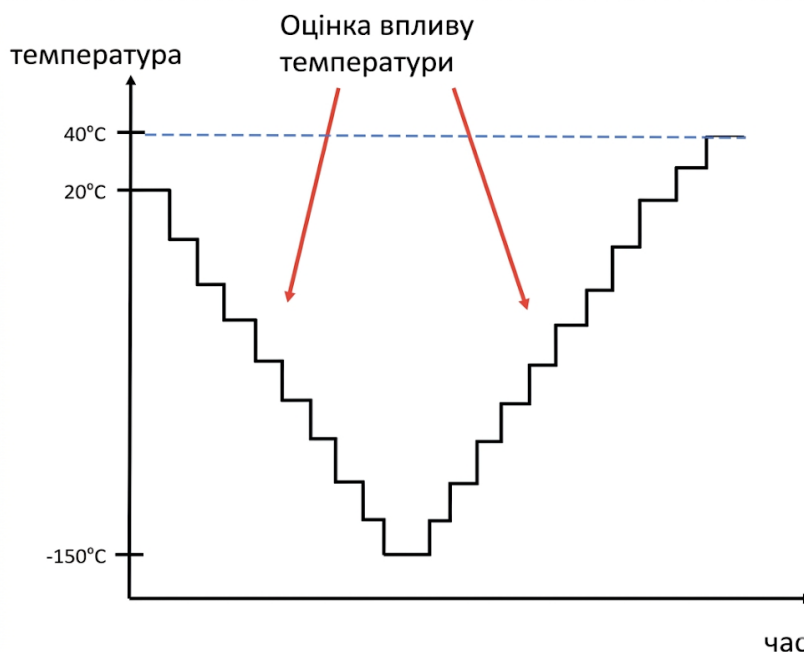


Рис. 4.5. Режим вимірювання AESO-базованих полімерних матриць.

На рисунку 4.6 показано результати вимірювань усіх зразків за температури 20°C, де точки, позначені темним кольором, вказують на початкове вимірювання, виконане на свіжих зразках, одразу після розміщення їх у вимірювальній камері, тоді як точки, позначені тим самим символом, але світлішим кольором, – на вимірювання, виконане на зразку після циклу зміни температури до -150°C та повторного нагрівання до 20°C.

Опорною точкою на графіку є результати, отримані для чистого зразка AESO (сині квадрати). Вимірний час життя o -Ps τ_3 становить $\sim 2,57$ нс, а інтенсивність o -Ps I_3 становить $\sim 26,5\%$. У зразках, що містять AESO та VDM у різних пропорціях (зелені порожні квадрати, порожні ромби та суцільні трикутники), вимірні часи життя та інтенсивності подібні до тих, що отримані для чистого AESO, а напруження, викликане зниженням температури, суттєво не впливає на ці параметри. Подібність між отриманими результатами помітна для чистого AESO та AESO:VDA (1:0,25) (помаранчеві квадрати). На основі вищезазначених результатів можна зробити перший висновок, що додавання VDM та VDA до чистого AESO не змінює суттєво значень вимірних часів життя та інтенсивностей o -Ps.

Додавання фотоініціатора (PI) до чистого AESO призводить до скорочення часу життя o -Ps до 2,35 нс, що супроводжується збільшенням інтенсивності на 0,5% порівняно з чистим AESO. Це означає, що PI вносить зміни в матрицю на нанорівні. Тільки для зразка AESO:VDM=1:1 (моль)+PI, додавання PI відновлює τ_3 до значень, близьких до отриманих у чистому AESO, але водночас значно (понад 2%) знижує значення інтенсивності I_3 . У решти зразків, що містять PI та VDA або VDM, вимірюються часи життя o -Ps, близькі до значень чистого AESO+PI.

Зі зменшенням частки VDM у групі зразків, що містять AESO та PI, спостерігається середній час життя o -Ps $\sim 2,35$ нс та інтенсивність між 25% та 26%. У свою чергу, у групі зразків з різною концентрацією VDA, у зразках, що містять AESO та PI, виміряні часи життя залишаються на рівні 2,33 нс, але зі збільшенням концентрації VDM спостерігається зменшення інтенсивності o -Ps з 25,5% до 23%.

За допомогою моделі Тао-Елдрупа було розраховано розміри вільних об'ємів для всіх цих зразків (рис. 4.7).

Для п'яти зразків з більшими вільними об'ємами при 20°C (AESO, AESO:VDA=1:0.25 (моль), AESO:VDM=1:1 (моль), AESO:VDM=1:0.5 (моль), AESO:VDM=1:0.25 (моль)) було проведено порівняння розмірів вільних об'ємів при різних температурах. Крім того, у всіх протестованих зразках було перевірено розміри вільних об'ємів при -100°C (рис. 4.8).

На основі порівняння об'ємів за цих двох температур було виявлено, що зниження температури на 120 К у всіх зразках приводить до зменшення розміру вільних об'ємів приблизно в 2,1-2,5 рази.

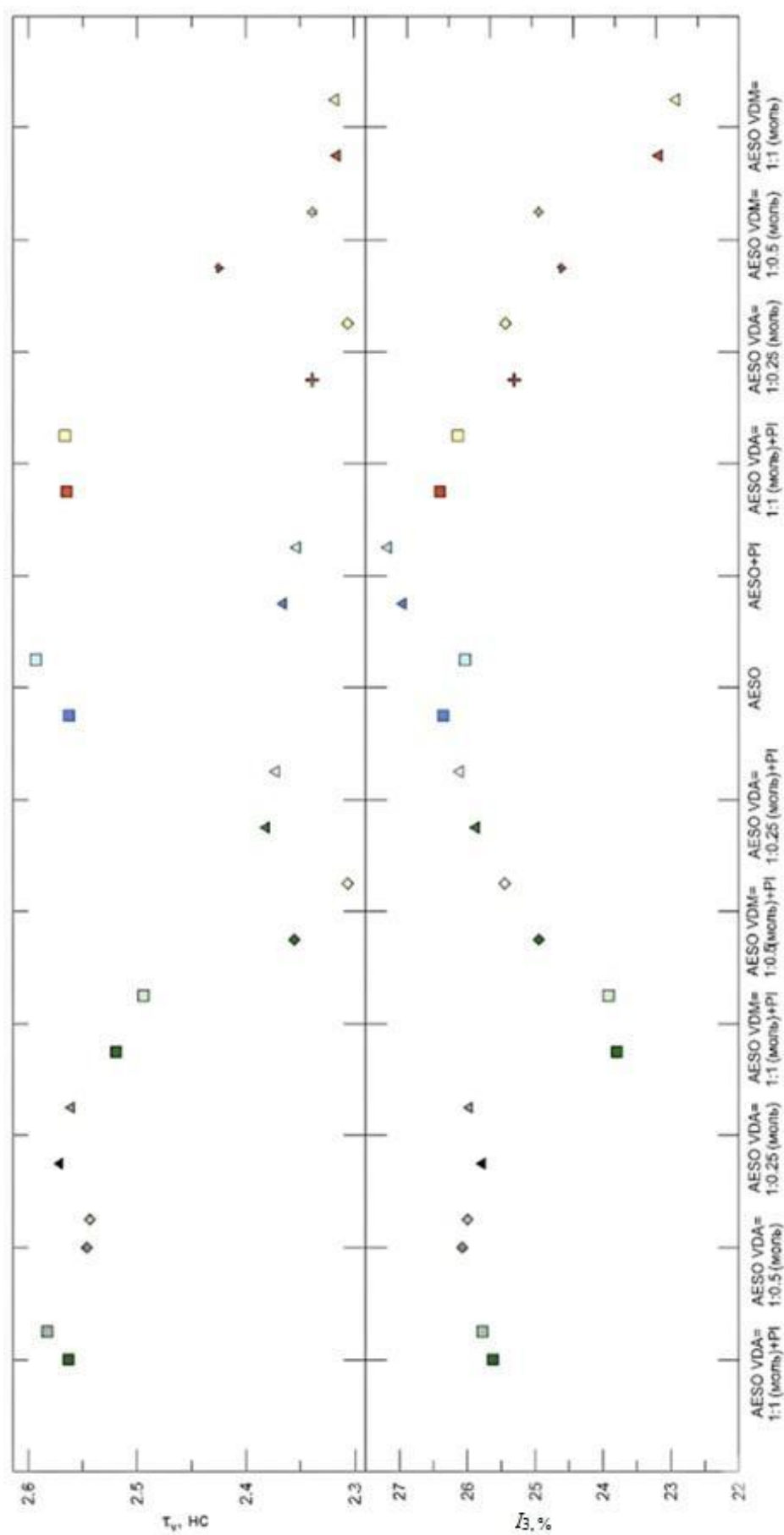


Рис. 4.6. Порівняння значень часу життя та інтенсивностей o-Ps при 20 °C.

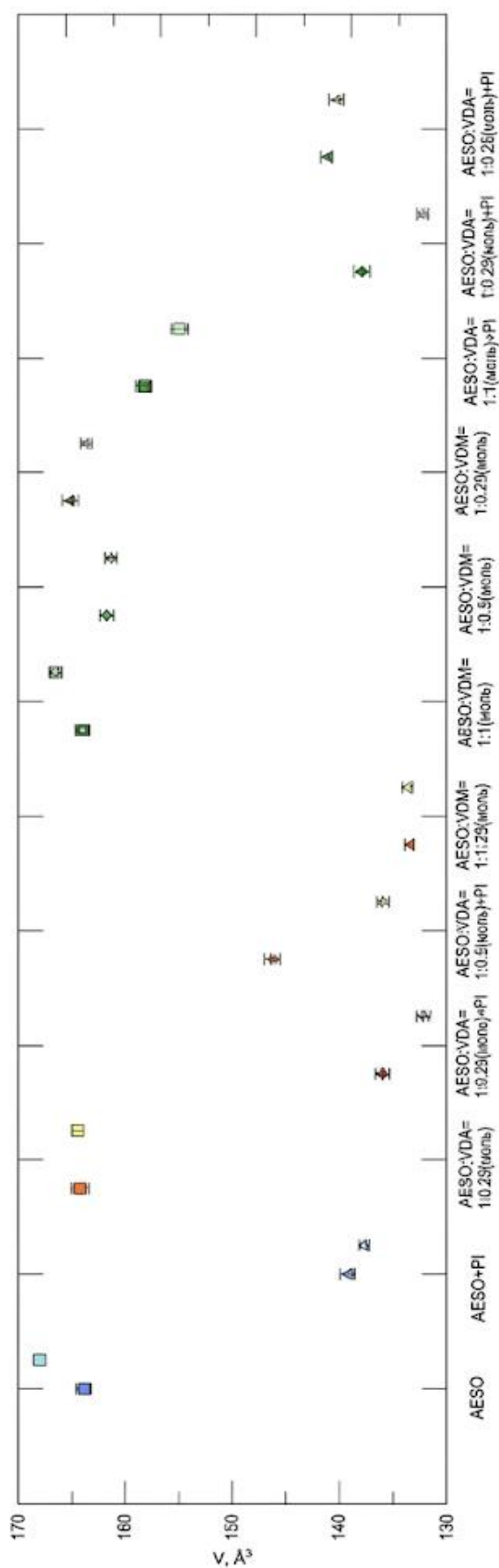


Рис. 4.7. Розміри вільних об'ємів зразків при 20 °C (ліворуч).

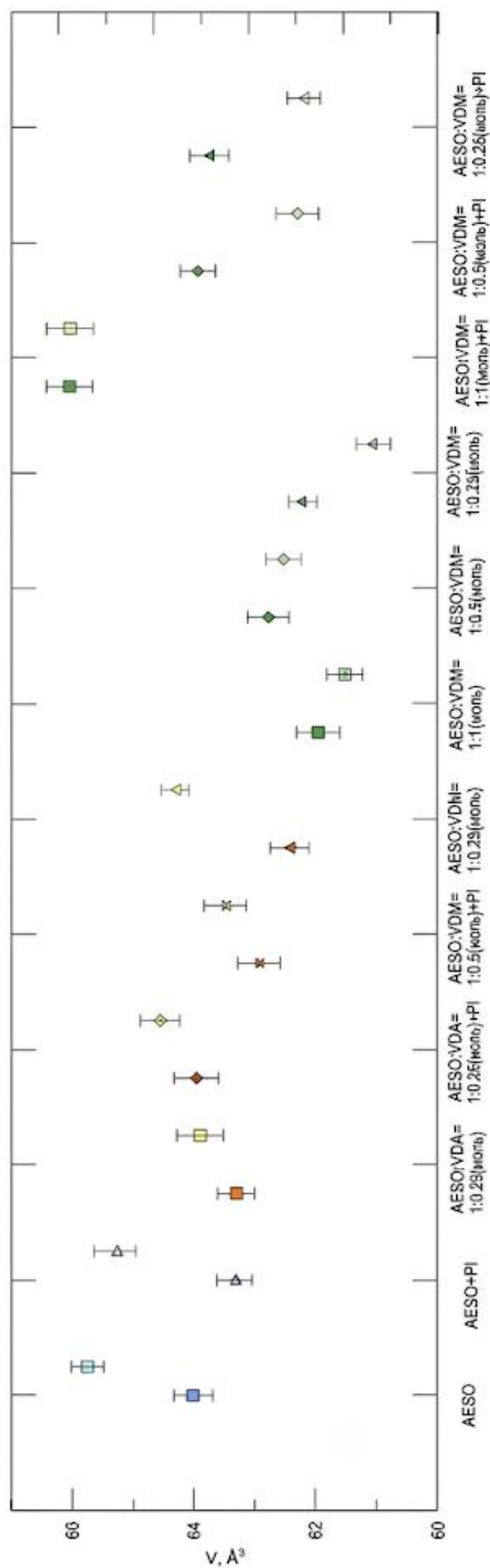


Рис. 4.8. Розміри вільних об'ємів зразків при -100 °C (праворуч).

Вимірювання як функції температури проводилися в аналогічному режимі, починаючи зі зниження температури з початкової температури 20°C до -150°C. Температуру також знижували з кроком 10°C, і вимірювання при кожній температурі тривало 3 години. Потім температуру підвищували з тим самим кроком до 40°C. Результати вимірювань зразків AESO та AESO+PI як функції температури показано на рис. 4.9.

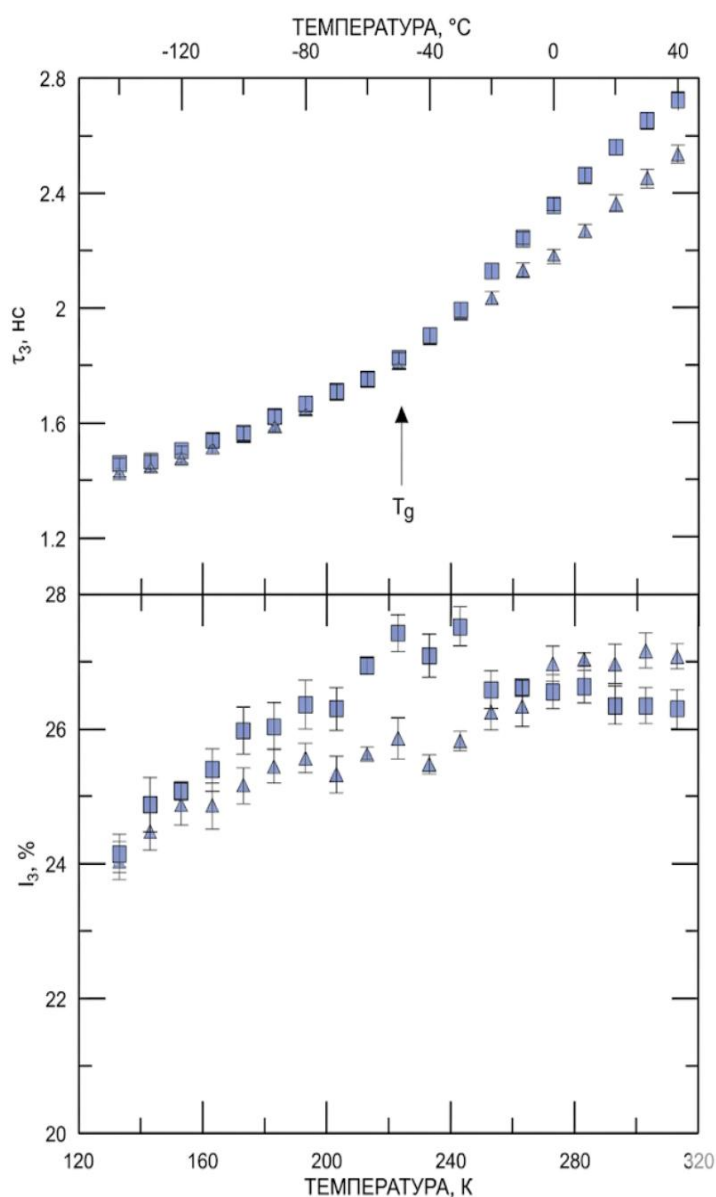


Рис. 4.9. Залежність часу життя та інтенсивності *o*-Ps від підвищення температури для зразків AESO – сині квадрати та AESO+PI – сині трикутники. Стрілка вказує на температуру фазового переходу T_g .

На основі діаграми залежності $\tau_3(T)$ було визначено температури фазового переходу в AESO та AESO+PI (таблиця 2). Виходячи з отриманих результатів, існує незначна різниця в температурах фазового переходу, визначених для матриці AESO+PI, як функція підвищення та зниження температури, чого не відбувається у зразку AESO. Нижче температур фазового переходу час життя о-Рs в обох зразках однаковий, але вище T_g значення τ_3 в AESO довші, ніж в AESO+PI. Додавання PI також впливає на інтенсивність о-Рs. У випадку матриці AESO значення ІЗ збільшується до температури фазового переходу від 24% до 27%, а потім падає до ~25,8%. Матриця AESO+PI характеризується приблизно лінійним зростанням значення ІЗ в діапазоні 23% – 27%.

Табл. 4.1. Температури фазових переходів у зразках AESO та AESO+PI під час вимірювань залежно від підвищення та зниження температури.

Зразок	AESO	AESO+PI
Збільшення температури	221,5 K	213 K
Зменшення температури	221 K	220 K
Середня температура	221,25 K	216,5 K

Результати розрахунків розмірів вільного об'єму та його відносної долі для матриць AESO та AESO+PI показано на рис. 4.10. Отримані результати вказують на те, що додавання PI модифікує матрицю в пластичній фазі, оскільки як розміри вільного об'єму, так і їх відносні долі нижче T_g в обох зразках однакові. Вище T_g в AESO+PI є вільні об'єми менших розмірів, ніж у зразку AESO.

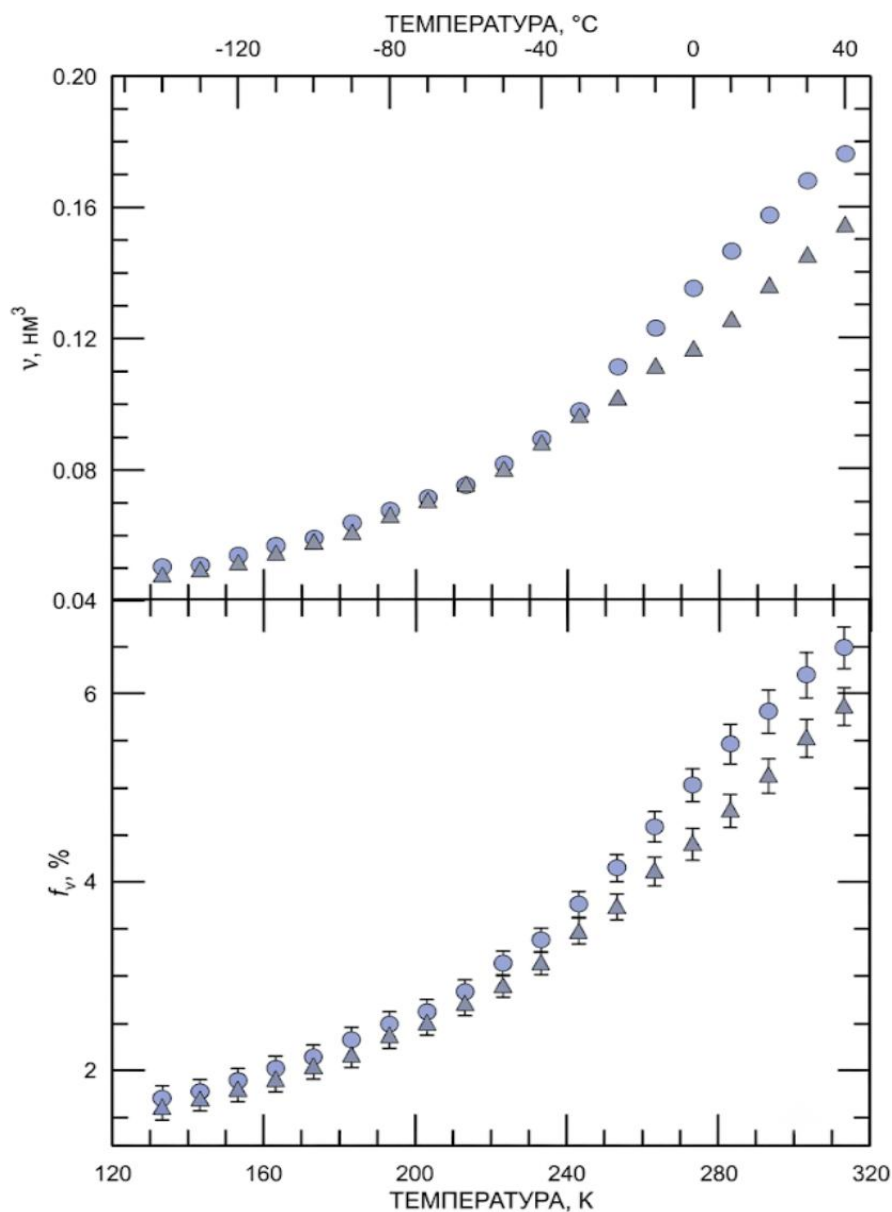


Рис. 4.10. Розміри вільних об'ємів та їхні частки як функція температури (AESO – сині точки; AESO+PI – сині трикутники).

На наступному етапі було протестовано матриці, що містять VDA в різних концентраціях. Час життя τ_3 та інтенсивність I_3 , отримані під час вимірювань цих матриць порівняно з основними матрицями (тобто AESO та AESO+PI), показано на рис. 4.11. Час життя o-Ps має подібні значення для обох матриць, що не містять PI (AESO та AESO/VDA). Додавання VDA призводить до зниження значення I_3 лише нижче T_g у чистому AESO, а при найнижчих температурах ця різниця сягає 1,5%. Тенденція змін $I_3(T)$ подібна в обох зразках – нижче T_g спостерігається поступове збільшення інтенсивності o-Ps, а вище неї – незначне зниження.

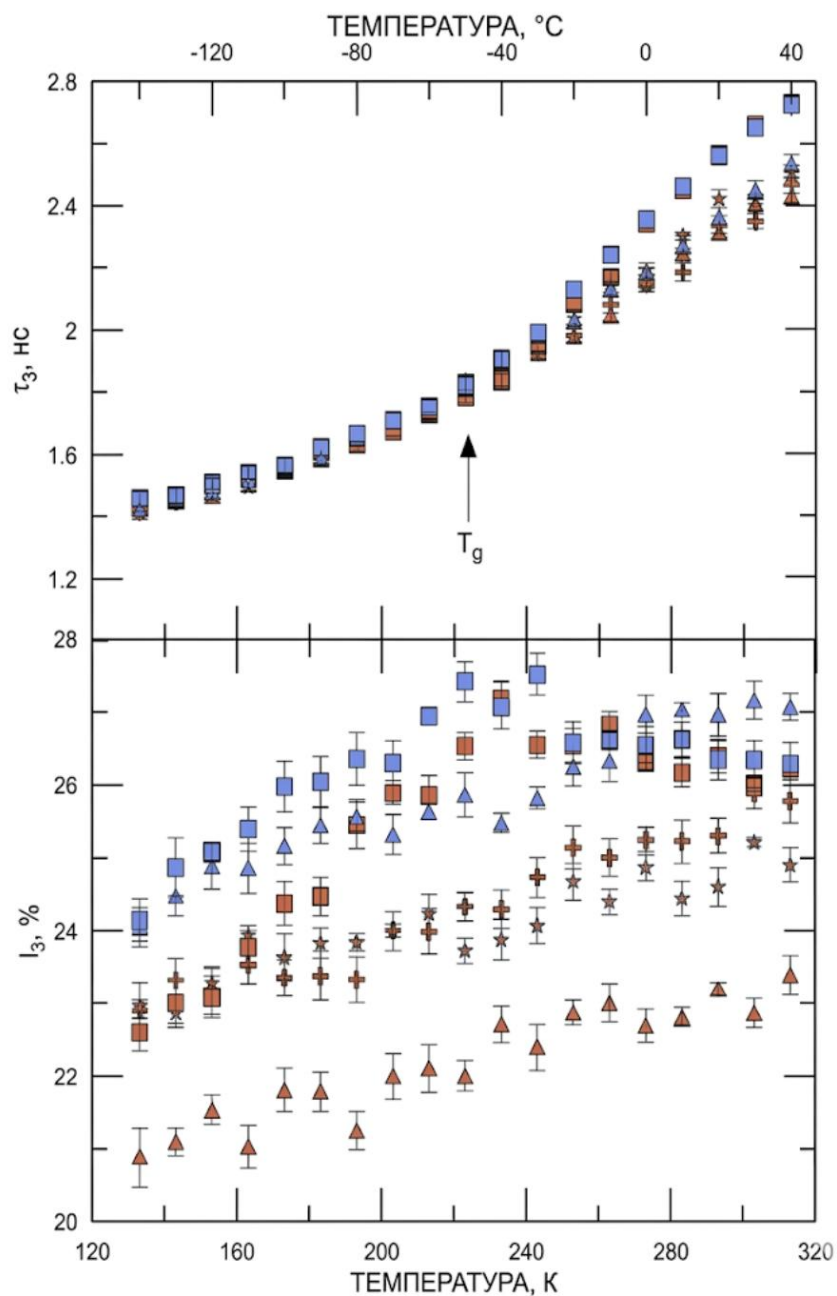


Рис. 4.11. Залежність часу життя та інтенсивності o-Ps від підвищення температури для AESO – сині квадрати; AESO+PI – сині трикутники; AESO:VDA=1:0,25 (моль) – помаранчеві квадрати; AESO:VDA=1:0,25 (моль)+PI – помаранчеві хрестики; AESO:VDA = 1:0,5 (моль) + PI – помаранчеві зірочки; AESO:VDA=1:1 (моль)+PI – помаранчеві трикутники. Стрілка вказує на температуру фазового переходу T_g у чистому AESO.

У свою чергу, значення часу життя $o\text{-Ps}$ у зразках, що містять AESO+VDA+PI, близькі до значень, отриманих у зразку AESO+PI. Ця конвергенція відбувається для всіх матриць, що містять PI, незалежно від концентрації VDA. Водночас значення τ_3 нижче T_g у групі зразків, що містять та не містять PI, є подібними. Розбіжність у значеннях часу життя $o\text{-Ps}$ у матрицях, що не містять PI, та тих, що містять PI, відбувається вище T_g . Значення I_3 у всіх трьох матрицях, що містять VDA та фотоініціатор PI, значно нижчі, ніж у зразку AESO+PI. Значення інтенсивності в матрицях AESO:VDA=1:0,25 (моль)+PI та AESO:VDA=1:0,5 (моль)+PI мають подібні значення, а найнижчі інтенсивності спостерігаються в матриці AESO:VDA=1:1 (моль)+PI. Отже, можна зробити висновок, що присутність VDA у зразку призводить до зниження значення інтенсивності $o\text{-Ps}$.

Відповідно до прийнятої та описаної вище процедури, температури фазових переходів були визначені в матрицях, що містять VDA, і їх зведення представлено в таблиці 4.2. Результати показують, що в жодному зі зразків ефект гістерезису не спостерігався.

Табл. 4.2. Температури фазових переходів, визначені з графіків $\tau_3(T)$ для зразків, що містять VDA.

Зразок	AESO:VDA=1:0,25 (моль)	AESO:VDA=1:0,25 (моль)+PI	AESO:VDA=1:0,5 (моль)+PI	AESO:VDA=1:1 (моль)+PI
Збільшення температури	227,8 K	223 K	212,1 K	227,2 K
Зменшення температури	226,2 K	234,5 K	222 K	222,8 K
Середня температура	227 K	228,75 K	215,05 K	225 K

Розміри вільних об'ємів та їх відносні долі для матриць, що містять VDA, порівняно з матрицями без цієї речовини показано на рис. 4.12. Розміри вільних об'ємів V у всіх зразках нижче температури T_g однакові, тоді як вище T_g вони

групуються навколо двох груп значень: і) отриманих для зразка, що не містить PI, та (ii) отриманих для зразка, що містить PI.

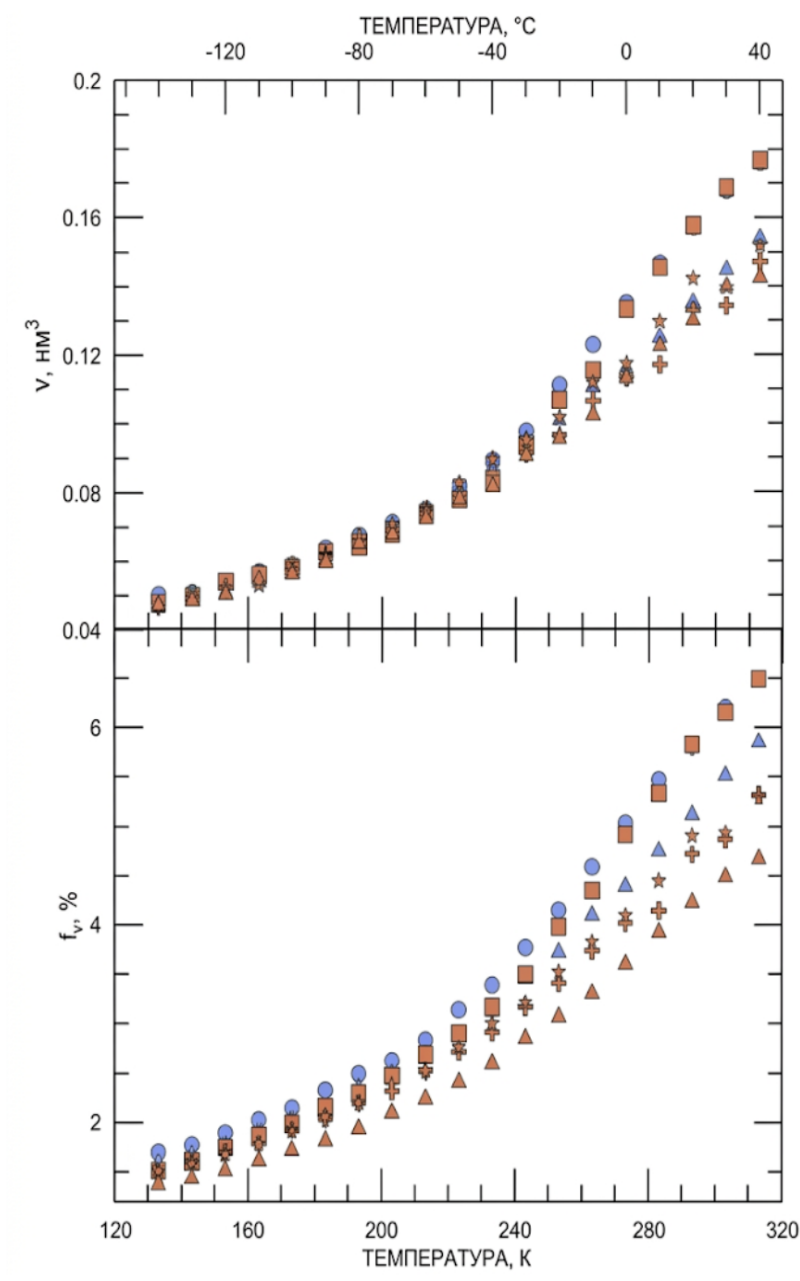


Рис. 4.12. Розміри вільних об'ємів та їхні частки як функція температури (AESO – сині точки; AESO+PI – сині трикутники; AESO:VDA=1:0,25 (моль) – помаранчеві квадрати; AESO:VDA=1:0,25 (моль)+PI – помаранчеві хрестики; AESO:VDA=1:0,5 (моль)+PI – помаранчеві зірочки; AESO:VDA=1:1 (моль)+PI – помаранчеві трикутники).

Виходячи з вищезазначених результатів, можна зробити висновок, що додавання VDA не впливає на розміри вільних об'ємів, тоді як додавання PI відповідає за зміни розмірів вільних об'ємів вище T_g .

Частки вільного об'єму в тестованих зразках варіюються від 1,5% за найнижчої вимірної температури до 6,5% за $+40^\circ\text{C}$. Найвищі значення f_v спостерігаються для матриць, синтезованих без використання фотоініціатора PI. Значення частки вільного об'єму в матрицях AESO:VDA=1:0,25 (моль)+PI та AESO:VDA=1:0,5 (моль)+PI мають подібні значення, а найменшу кількість фракцій можна спостерігати в матриці AESO:VDA =1:1 (моль)+PI.

Останньою групою тестованих зразків були зразки, що містили VDM. Через велику кількість зібраних експериментальних даних було вирішено представити ці результати у двох пакетах: зразки AESO+VDM та зразки AESO+VDM+PI.

Результати, отримані під час вимірювань матриць, що містили VDM у різних концентраціях, порівняно з вихідною матрицею AESO, показані на рис. 4.13.

Значення τ_3 , отримані для всіх протестованих матриць, досягають однакових значень, знижених не більше ніж на 60 пс відносно часу τ_3 , виміряного в чистому AESO. Однак значення інтенсивності o-Ps дещо нижчі (до 1%) у випадку матриць, що містять VDM.

Температури фазового переходу матриць, що містять VDM, представлені в таблиці 4.3. У жодній з протестованих матриць немає значного ефекту гістерезису.

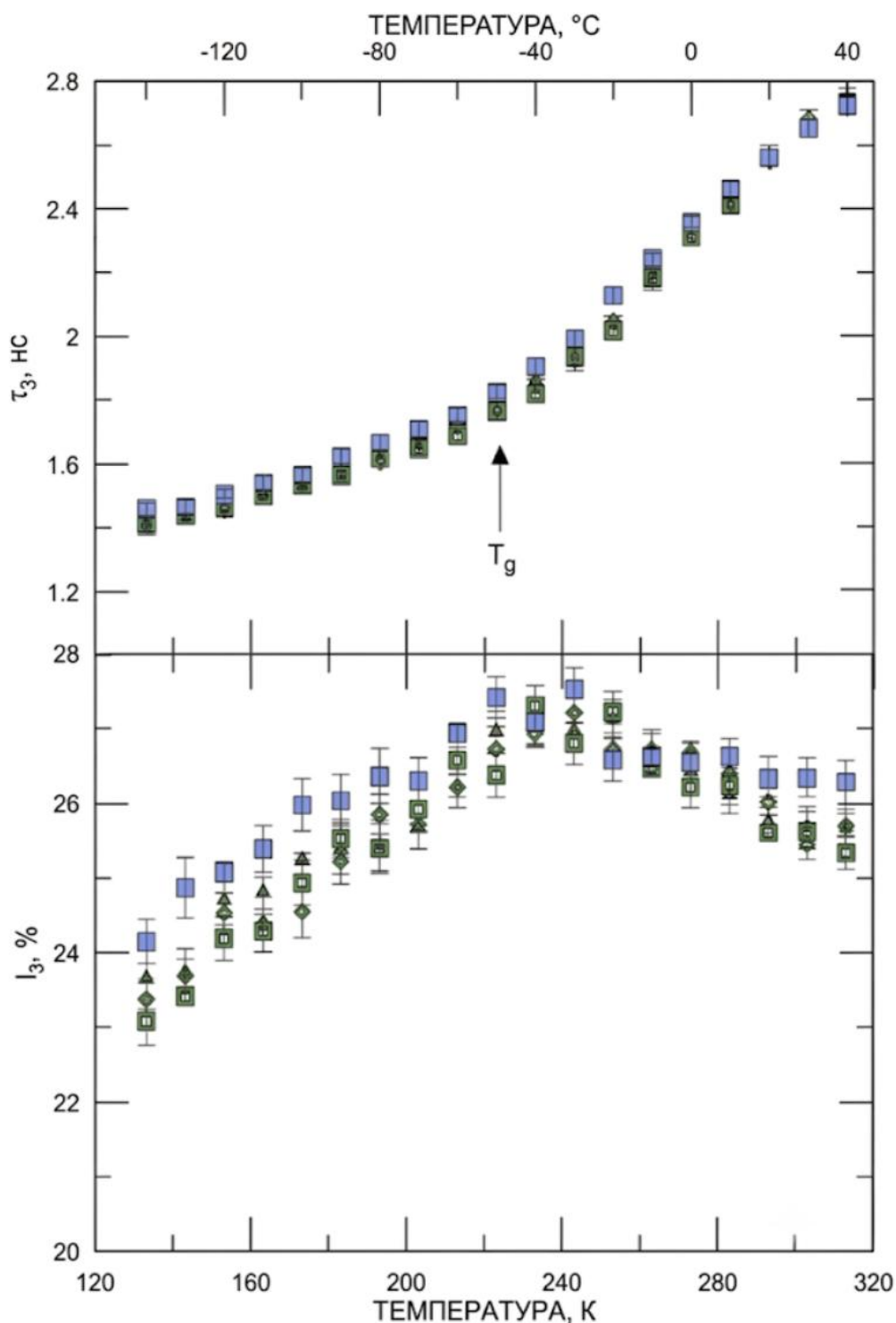


Рис. 4.13. Залежність часу життя та інтенсивності *o*-Ps від підвищення температури (AESO – сині квадрати; AESO:VDM=1:0,25 (моль) – темно-зелені порожні трикутники; AESO:VDM=1:0,5 (моль) – темно-зелені порожні ромби; AESO:VDM=1:1 (моль) – темно-зелені порожні квадрати. Стрілка вказує на температуру фазового переходу T_g .

Табл. 4.3. Температури фазових переходів, визначені з графіків $\tau_3(T)$ для зразків, що містять VDA.

Зразок	AESO:VDM= 1:0,25 (моль)	AESO:VDM= 1:0,5 (моль)	AESO:VDM= 1:1 (моль)
Збільшення температури	231 К	234 К	233 К
Зменшення температури	230,3 К	238 К	235 К
Середня температура	230,65 К	236 К	234 К

Розміри вільних об'ємів та їх відносні долі, визначені для матриць, що містять VDM, проілюстровано на рис. 4.14. Значення розмірів вільних об'ємів у всій групі цих матриць подібні до значень, отриманих у чистому AESO, тоді як значення f_V дещо нижче, ніж у випадку зразка матриці AESO.

Результати, отримані під час вимірювань матриць, що містять VDM та PI, порівняно з вихідною матрицею AESO+PI, показано на рис. 4.15. Значення τ_3 , отримані для всіх тестованих матриць (крім AESO:VDM=1:1 (моль)+PI), досягають тих самих значень, що й виміряні в AESO+PI. Лише у вищезгаданому відмінному зразку виміряні часи життя o-Ps, які завищені не більше ніж на 180 пс порівняно з часами життя τ_3 , виміряними в AESO+PI. Цей зразок також показує найнижчі значення інтенсивності o-Ps у цій групі, нижчі на 2-3% порівняно зі значеннями, виміряними в AESO+PI. Значення інтенсивності o-Ps двох інших зразків, що містять PI, дещо нижчі за значення, виміряні в AESO+PI.

На основі залежності $\tau_3(T)$ було визначено температури фазового переходу (табл. 4.4).

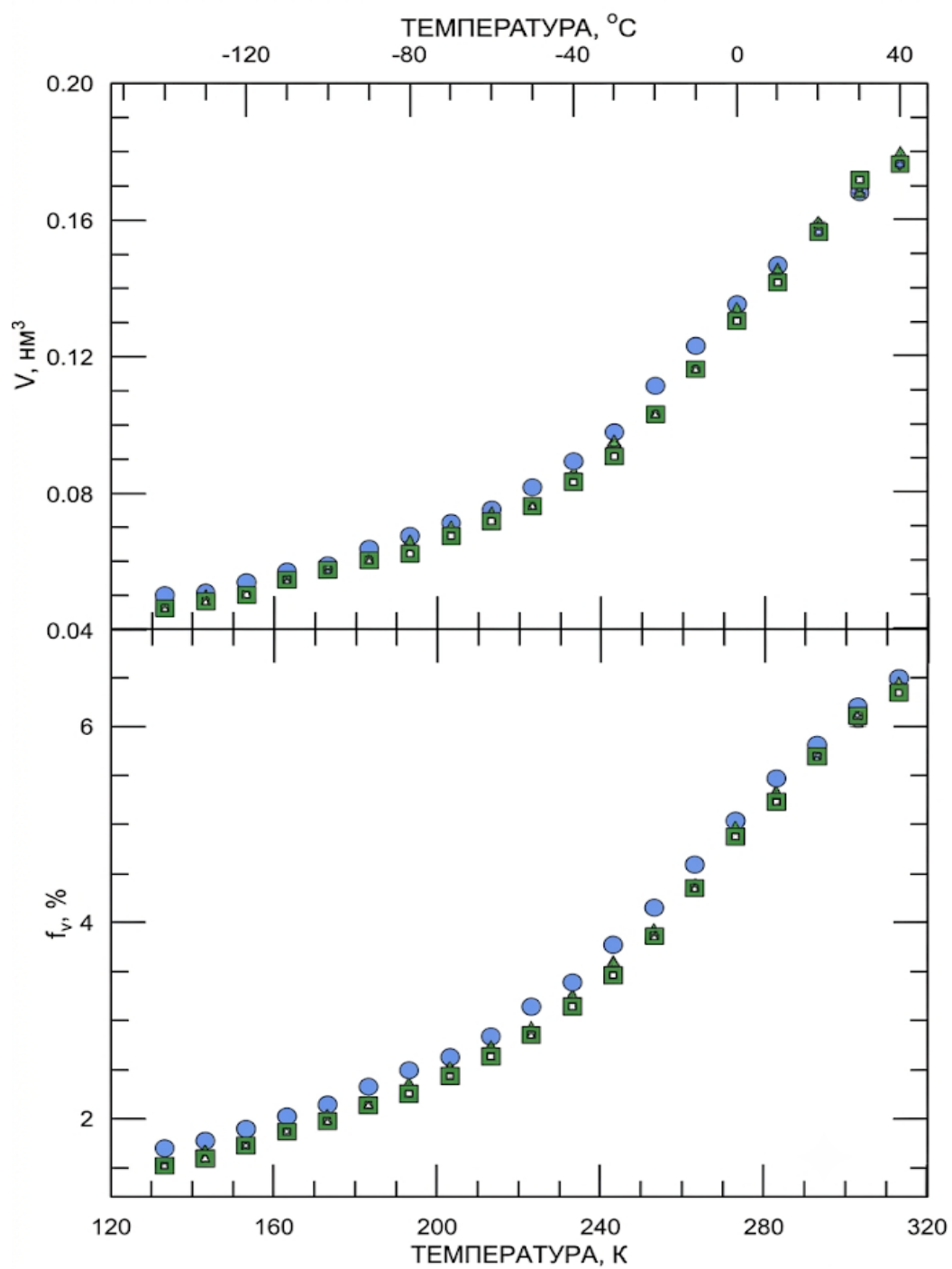


Рис. 4.14. Розміри вільних об'ємів та їх часток як функція температури (AESO – сині крапки; AESO:VDM=1:0,25 (моль) – темно-зелені трикутники порожні всередині; AESO:VDM=1:0,5 (моль) – темно-зелені ромби порожні всередині; AESO:VDM=1:1 (моль) – темно-зелені квадрати порожні всередині).

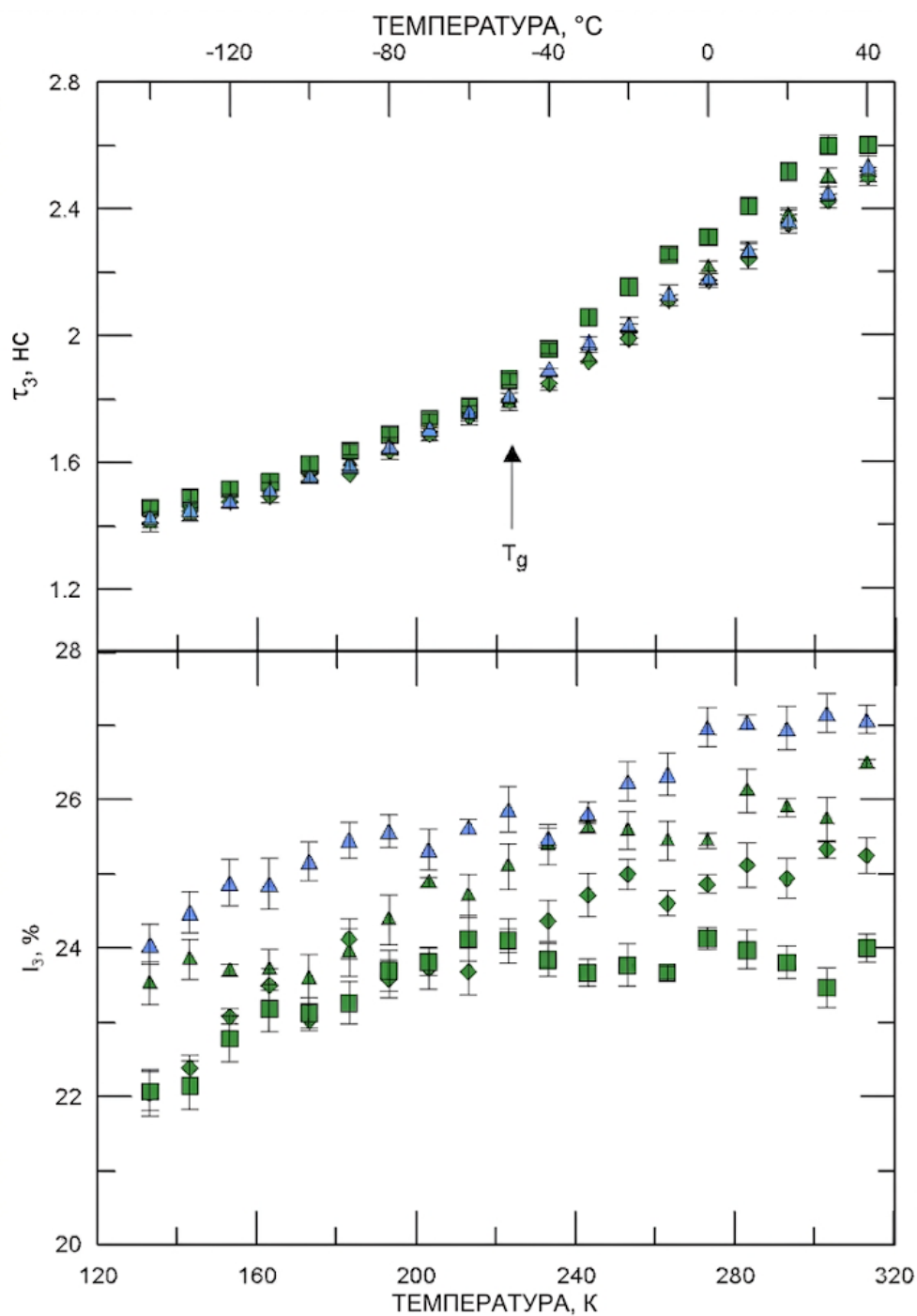


Рис. 4.15. Залежність часу життя та інтенсивності *o*-Ps від температури при її підвищенні (AESO+PI – сині трикутники; AESO:VDM=1:0,25 (моль)+PI – темно-зелені трикутники; AESO:VDM=1:0,5 (моль)+PI – темно-зелені ромби; AESO:VDM=1:1 (моль)+PI – темно-зелені квадрати). Стрілка вказує температуру фазового переходу T_g .

Табл. 4.4. Температури фазових переходів, визначені з графіків $\tau_3(T)$ для зразків, що містять VDA.

Зразок	AESO:VDM= 1:0.25 (моль)+PI	AESO:VDM= 1:0.5 (моль)+PI	AESO:VDM= 1:1 (моль)+PI
Збільшення температури	230,2 К	225,2 К	210,6 К
Зменшення температури	215,6 К	223,2 К	217,8 К
Середня температура	222,9 К	224,2 К	214,2 К

Також у цій групі зразків було визначено розміри вільних об'ємів та їх відносні долі (рис. 4.16 та 4.17), але жоден з цих параметрів не відрізнявся від тих, що були визначені для зразка AESO+PI. Спостерігається дуже висока схожість у розмірах вільних об'ємів та їх відносних долях у зразках AESO:VDM=1:0,5 (моль)+PI та AESO:VDM=1:1 (моль)+PI.

На основі вищезазначених результатів можна зробити висновок, що подібно до добавок VDA, додавання VDM не впливає на розміри вільних об'ємів, тоді як додавання PI відповідає за зміни розмірів вільних об'ємів вище T_g .

Таким чином, зразки AESO:VDA та AESO:VDM у досліджуваних концентраціях характеризуються подібною морфологією щодо розміру та розподілу вільного об'єму, тоді як додавання фотоініціатора DMPA (3 моль %) до сумішей AESO та на основі AESO дозволяє суттєво змінити структурну морфологію та вільні об'єми на нанорівні. Отримані результати слід враховувати для конструювання полімер-базованих амперометричних біосенсорів відповідно до потреб аналізу.

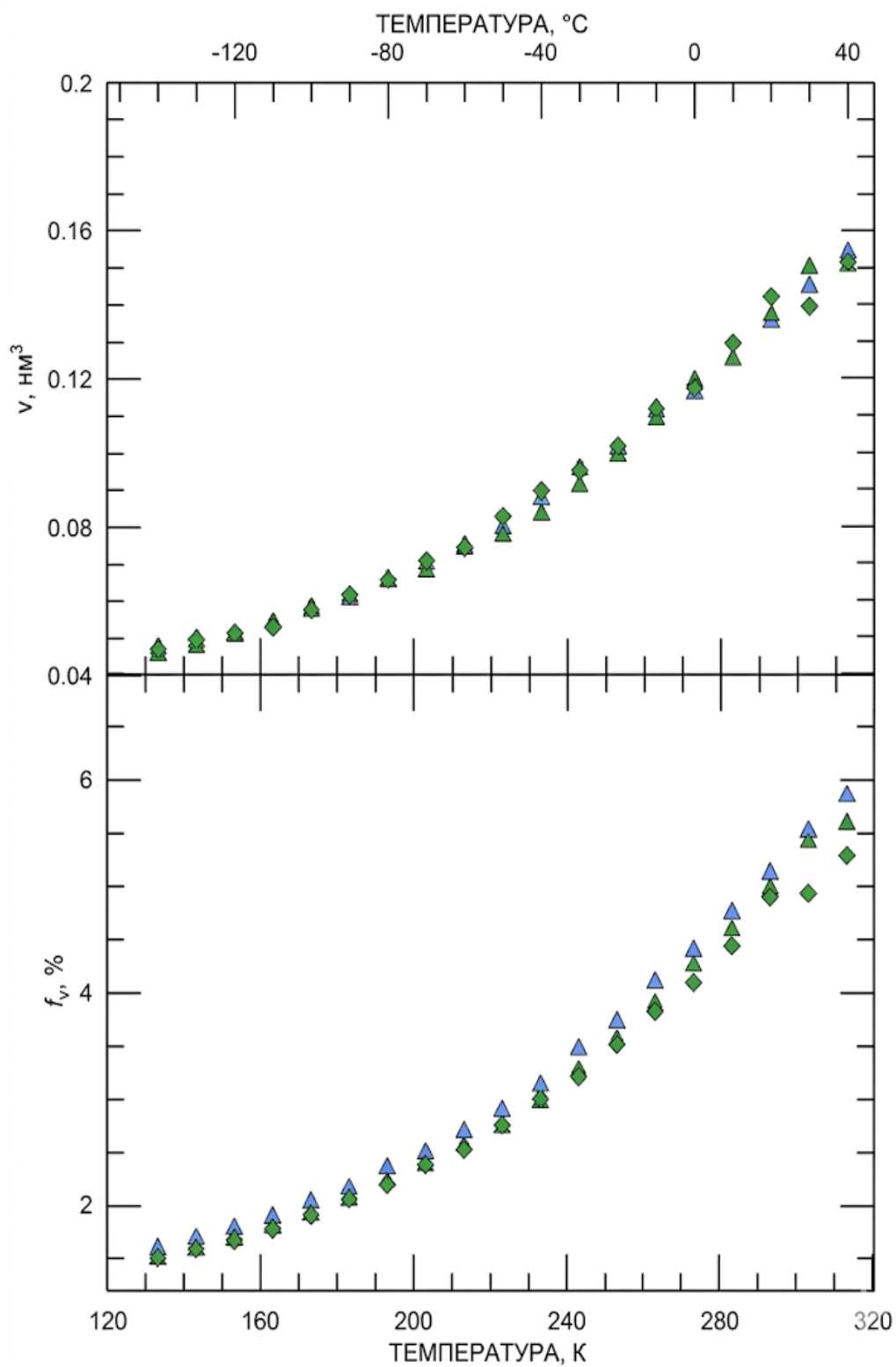


Рис. 4.16. Розміри вільних об'ємів та їх відносні долі як функція температури (AESO+PI – сині трикутники; AESO:VDM=1:0,25 (моль)+PI – темно-зелені трикутники; AESO:VDM=1:0,5 (моль)+PI – темно-зелені ромби).

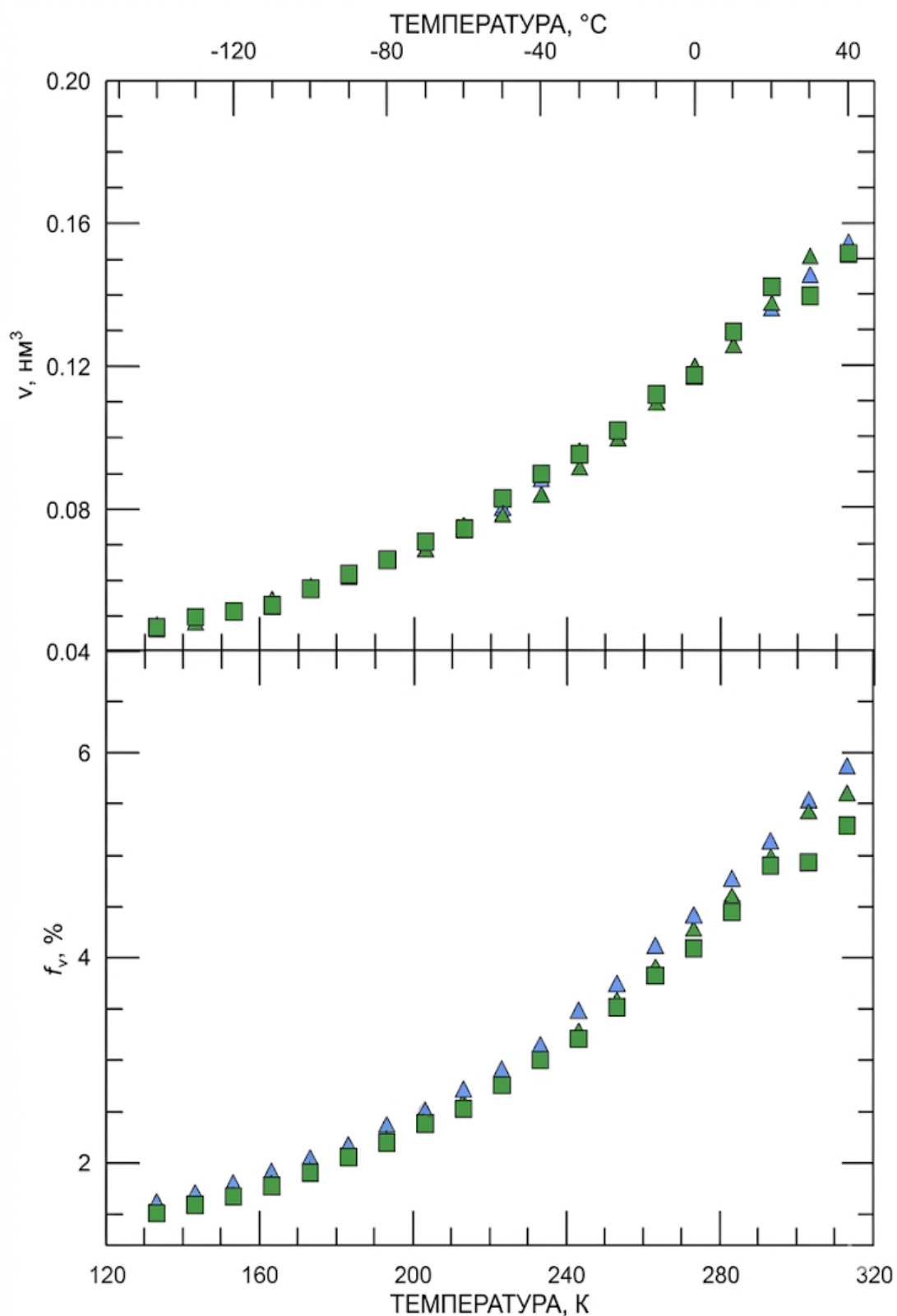


Рис. 4.17. Розміри вільних об'ємів та їх відносні долі як функція температури (AESO+PI – сині трикутники; AESO:VDM=1:0,25 (моль)+PI – темно-зелені трикутники; AESO:VDM=1:1 (моль)+PI – темно-зелені квадрати).

Вплив природи мономера на вільний об'єм при 20°C

Порівняльний аналіз масивів даних PALS для зразків AESO:VDA та AESO:VDM (при температурі 20°C) виявив цікаву закономірність: незважаючи на різну хімічну природу бічних груп вінілових розріджувачів, параметри λ_3 (а отже, і розраховані розміри радіусів порожнин R) виявилися статистично близькими.

Це свідчить про те, що обидві суміші характеризуються подібною морфологією щодо розміру та розподілу вільного об'єму за кімнатної температури. Добавки VDA і VDM виконують переважно технологічну функцію – знижують макроскопічну в'язкість на стадії нанесення, але після полімеризації вони інтегруються у загальний тривимірний каркас AESO, не викликаючи кардинальної перебудови топології нанопорожнин. Основний «каркас» вільного об'єму формується саме громіздкими і розгалуженими тригліцеридними ланцюгами соєвої олії.

Термічне стиснення в умовах глибокого охолодження

Щоб дослідити динаміку полімерного каркасу та пружність утвореної сітки, було проведено кріогенні вимірювання PALS при температурі -100°C. Охолодження матеріалу нижче температури склування призводить до «заморожування» сегментальної рухливості макромолекул, що викликає закономірне термічне стиснення.

Порівняння об'ємів порожнин, розрахованих як $V_f = 4/3 \pi R^3$, за цих двох температур показало суттєву редукцію. Зниження температури на 120 K (від кімнатної до -100°C) призвело до зменшення розміру вільних об'ємів у всіх досліджуваних зразках AESO приблизно в 2,1-2,5 рази. Такий високий коефіцієнт термічного стиснення вільного об'єму підтверджує значну гнучкість аліфатичних ланцюгів AESO та свідчить про те, що транспортні характеристики таких біосенсорних матриць будуть надзвичайно чутливими до температурних

умов експлуатації: охолодження сенсора призведе до різкого падіння швидкості дифузії аналіту через звуження іонних каналів.

4.4. Температурна залежність параметрів вільного об'єму та вплив фотоініціатора на структурну морфологію матеріалів для біосенсорів

Для повноцінного проектування ксенобіотичних біосенсорів необхідно знати не лише статичні параметри мембран, а й їхню поведінку під час нагрівання. Особливо важливим є визначення температури склування T_g – критичної точки, в якій аморфний полімер переходить із твердого склоподібного стану у високоеластичний.

Визначення T_g та аналіз температурних залежностей

Вимірювання PALS проводилися в режимі покрокового охолодження-нагрівання в діапазоні від 23°C до -150°C . Дані наносилися на графік у координатах τ_3 від T . Відповідно до теорії вільного об'єму, термічне розширення матеріалу нижче T_g відбувається повільно, переважно за рахунок збільшення амплітуди ангармонічних коливань атомів (коефіцієнт термічного розширення α_{f1}) [129-133]. При досягненні T_g активізується кооперативна сегментальна рухливість полімерних ланцюгів, що вимагає створення значно більшого вільного об'єму (коефіцієнт термічного розширення у високоеластичному стані $\alpha_{f2} > \alpha_{f1}$).

Цей фазовий перехід другого роду чітко фіксується як різкий перегин на графіках $\tau_3(T)$ [129-133]. Визначені таким чином значення T_g для чистих матриць AESO та їх сумішей дозволяють спрогнозувати робочий температурний діапазон майбутнього біосенсора.

Парадоксальний вплив фотоініціатора (PI)

Найбільш інтригуючим та науково значущим результатом цього етапу стало виявлення критичної ролі фотоініціатора DMPA у формуванні структурної морфології.

Як було показано раніше, реакційноздатні розріджувачі (VDA, VDM) майже не впливають на розміри нанопорожнин. Натомість експерименти довели, що додавання фотоініціатора PI (у концентрації 3 мол. %) до AESO та сумішей на основі AESO призводить до суттєвих змін у структурі вільного об'єму. Особливо яскраво цей вплив проявляється в області температур вище T_g .

Значення для полімер-базованих амперометричних біосенсорів

Отримані результати не є лише суто теоретичними. Конструювання полімер-базованих амперометричних біосенсорів вимагає надзвичайно точного налаштування селективності мембрани: вона повинна пропускати молекули цільового аналіту, але ефективно блокувати великі молекули-перешкоди (наприклад, аскорбінову кислоту, сечову кислоту в біологічних рідинах).

Дослідження показало, що інженери можуть прецизійно змінювати структурну морфологію та розмір іонних каналів на нанорівні не шляхом складної хімічної модифікації основного мономера, а просто варіюючи концентрацію фотоініціатора DMPA та температурні режими полімеризації і відпалу.

4.5. Термодинамічні та кінетичні аспекти формування наноструктурної гетерогенності в густозшитих полімерних сітках

Формування тривимірних полімерних сіток під дією УФ-випромінювання на основі багатофункціональних олігомерів (таких як AESO та BADGE) є класичним прикладом суворо нерівноважного термодинамічного процесу. Інтерпретація експериментальних даних, отриманих методами ЕПР, БІЧ, ПАС та наноіндентування, вимагає відмови від ідеалізованих моделей гомогенного середовища та залучення апарату фізики неупорядкованих систем.

Перехід від вивчення макроскопічної кінетики (Розділ 3) до аналізу просторової архітектури та локальних властивостей полімерних матриць (Розділ 4) вимагає залучення складнішого фізико-хімічного апарату. За останні два десятиліття парадигма полімерного матеріалознавства зазнала суттєвих змін: ідеалізовані уявлення про гомогенні (однорідні) тривимірні сітки були повністю спростовані. Сучасні дослідження доводять, що фотополімеризація неминуче генерує складну нано- та мікроструктурну гетерогенність, яка визначає кінцеві функціональні властивості матеріалів (особливо мембран для біосенсорів).

Нижче наведено теоретичний аналіз фізичних ефектів, що зумовлюють цю гетерогенність, та сучасних методів її математичного опису.

Релаксаційна динаміка та число Дебори у процесі зшивання

Перехід системи з рідкого (золь) у вискоеластичний і, згодом, склоподібний стан визначається конкуренцією між двома часовими масштабами: часом хімічної реакції τ_{rxn} (який обернено пропорційний швидкості полімеризації R_p) та часом кооперативної сегментальної релаксації макромолекул τ_{rel} .

У фізико-хімії полімерів це співвідношення описується безрозмірним критерієм – числом Дебори (De) [134]:

$$De = \frac{\tau_{rel}}{\tau_{rxn}} \quad (4.2)$$

На початкових стадіях фотополімеризації (до точки гелеутворення) в'язкість системи є відносно низькою. Сегменти макромолекул встигають релаксувати та приймати термодинамічно вигідні конформації швидше, ніж відбувається приєднання нових мономерних ланок ($\tau_{rel} \ll \tau_{rxn}$, $De \ll 1$). Реакція протікає в хімічно контрольованому режимі.

Однак, внаслідок високої швидкості фотоініціювання та мультифункціональності AESO, час реакції τ_{rxn} є надзвичайно малим (частки секунди). Водночас, зі зростанням густини зшивання, час релаксації τ_{rel} експоненційно зростає і прямує до нескінченності. Система швидко переходить у режим $De \gg 1$. Це означає, що полімерна сітка фізично не встигає релаксувати. Топологія, конформаційні напруження та вільний об'єм «заморожуються» у нерівноважному стані. Саме цей кінетичний фактор є першопричиною виникнення залишкових внутрішніх напружень та формування наноструктурної гетерогенності, яка згодом фіксується методом ультрананоіндентування (UNHT).

Еволюція вільного об'єму

Функціональні властивості біосенсорних матриць (іонна провідність, дифузія аналіту) визначаються динамікою вільного об'єму, еволюція якого нерозривно пов'язана з кінетикою автоприскорення.

Зв'язок між макроскопічною в'язкістю системи η та фракційною часткою вільного об'єму f_v описується напівемпіричним рівнянням:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \quad (4.3)$$

де A і B — константи матеріалу (зазвичай $B \approx 1$).

У міру конверсії подвійних зв'язків (X) ковалентні радіуси замінують довші ван-дер-ваальсові відстані, що призводить до загальної полімеризаційної усадки. Фракційний вільний об'єм падає. Згідно з рівнянням (4.3), зменшення f_v викликає

різке, нелінійне зростання в'язкості. Коли фракційний вільний об'єм досягає критичного мінімуму (близько 2,5% згідно з теорією склування), настає ефект склування. Константа швидкості росту ланцюга k_p стає функцією виключно від вільного об'єму i , згідно з теорією вільного об'єму (модифіковане рівняння WLF - Williams-Landel-Ferry [135]), стрімко падає до нуля. Це явище пояснює ефект граничної конверсії – зупинку реакції до повного вичерпання мономерів, що фіксується БІЧ-спектроскопією, та колапс нанопорожнин, який детектується методом PALS.

Термокінетичний зворотний зв'язок та формування мікрогелів

Ключовим фактором, що трансформує гомогенну суміш у гетерогенну матрицю, є екзотермічний характер полімеризації акрилатних груп ($\Delta H \approx -86$ кДж/моль). Локальне виділення тепла Q описується рівнянням:

$$\frac{dQ}{dt} = -\Delta H \cdot R_p \quad (4.4)$$

Оскільки органічні олігомери мають дуже низьку теплопровідність, тепло не дисипує миттєво. У зонах із локально вищою концентрацією фотоініціатора або вищою інтенсивністю УФ-світла виникає мікроскопічний термічний перегрів ($T_{loc} > T_{bulk}$). Згідно з рівнянням Арреніуса, локальне підвищення температури експоненційно збільшує константу k_p , що призводить до подальшого зростання швидкості R_p і, відповідно, ще більшого виділення тепла.

Цей позитивний зворотний зв'язок (термокінетичний вибух на мікрорівні) призводить до утворення мікрогелів – наноскопічних доменів із надзвичайно високою густиною зшивання. Ці щільні кластери утворюються на ранніх стадіях і згодом «зшиваються» між собою гнучкішими та менш щільними полімерними ланцюгами (VDM або довгими аліфатичними залишками AESO).

Саме ця кластерна мікрогелева модель полімеризації, підсилена термічними флуктуаціями та оптичними градієнтами, є теоретичним підґрунтям для інтерпретації просторового розкиду модуля пружності E_r та контактної твердості H , які ви фіксуєте при скануванні поперечних зрізів полімеру методом UNHT.

Узагальнення для аналізу результатів

Запропонована теоретична база дозволяє звести розрізнені експериментальні дані до єдиного знаменника:

- Анतिकореляція (ЕПР та БІЧ): Є наслідком нерівноважного стану ($De \gg 1$), коли мікрогелі вже сформовані (фіксуючи радикали), але малі мономери ще здатні дифундувати через залишковий вільний об'єм.
- Падіння константи розпаду k : Математично відображає колапс трансляційної дифузії внаслідок вичерпання вільного об'єму.
- Механічна гетерогенність (UNHT): Є прямим наслідком автотермічного позитивного зворотного зв'язку, що створює просторові градієнти густини зшивання.

Морфологія нанопорожнин (PALS): Відображає кінцевий «заморожений» топологічний стан вільного об'єму після склування системи, де залишки фотоініціатора діють як дефекти сітки, збільшуючи локальний f_v .

4.6. Висновки до розділу 4

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що процеси фотополімеризації епоксидних та епоксикарилатних смол неминуче супроводжуються формуванням наноструктурної гетерогенності, зумовленої конкуренцією градієнтів УФ-освітленості та локальних термічних полів.

2. Метод ультрананоіндентування (UNHT) довів свою високу ефективність для просторового картування полімерних сіток (на прикладі BADGE). Встановлено пряму кореляцію між локальним екзотермічним перегрівом,

підвищенням густини зшивання та відповідним локальним зростанням модуля пружності E і твердості H .

3. За допомогою позитронної анігіляційної спектроскопії (модель Тао-Елдрупа) встановлено, що додавання реакційноздатних мономерів VDA та VDM до біобазового олігомеру AESO суттєво не змінює архітектуру та розміри нанопорожнин за кімнатної температури.

4. Досліджено поведінку вільного об'єму в широкому температурному діапазоні (-150°C до 40°C). Охолодження матриць від кімнатної температури до -100°C (на 120 K) призводить до термічного стиснення нанопорожнин у 2,1-2,5 рази. З іншого боку, нагрівання від -100°C до 40°C дозволяє зафіксувати температуру склування T_g .

5. Уперше показано визначальну роль фотоініціатора (DMPA, 3 мол. %) в архітектурі вільного об'єму вище температури T_g . Фрагменти ініціатора виступають як структурні модифікатори на рівні кінцевих груп і впливають на релаксаційну здатність полімеру. Ці закономірності є фундаментальним інструментом для цілеспрямованої оптимізації іонної проникності та дифузійних характеристик матриць для сучасних полімер-базованих амперометричних біосенсорів.

Матеріали розділу 4 висвітлено у публікаціях [1, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13], які наведено у списку публікацій здобувача за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено теоретичне узагальнення та нове вирішення наукового завдання, що полягає у встановленні взаємозв'язків між кінетикою фотополімеризації, структурою та властивостями епоксидних полімерних матеріалів біосенсорного призначення. За результатами проведених досліджень зроблено такі висновки:

1. За допомогою розробленого протоколу комплексного ЕПР/БІЧ моніторингу вперше виявлено часову антикореляцію для системи AESO:VDM (з фотоініціатором). Доведено, що поблизу 55-ї секунди УФ-опромінення відбувається різкий перехід від фотохімічно контрольованого до дифузійно контрольованого режиму полімеризації, коли інтенсивна фотогенерація активних центрів змінюється їх ефективною загибеллю та рекомбінацією.

2. Вперше визначено ефективну константу швидкості розпаду радикалів k , що залежить від конверсії. Зафіксоване різке падіння k у зоні гелеутворення є прямим експериментальним підтвердженням механізму гелі-ефекту (ефекту Троммсдорфа-Норріша).

3. На прикладі систем BADGE встановлено, що конкуренція між швидкістю генерації радикалів та їх дифузією призводить до формування наноструктурної неоднорідності полімерної сітки. Дані ультрананоіндентування підтверджують, що в мікрообластях швидкої полімеризації (через локальний перегрів) зростає густина зшивання, що прямо корелює з локальним підвищенням модуля пружності та твердості.

4. Аналіз за методом PALS показав, що додавання мономерів VDA та VDM не здійснює вирішального впливу на розміри вільних об'ємів, тоді як введення фотоініціатора суттєво модифікує структурну морфологію на нанорівні вище температури склування T_g . Також підтверджено, що зниження температури на 120 К (до -100°C) зумовлює зменшення розміру вільних об'ємів у 2,1-2,5 рази для всіх досліджених зразків.

5. Запропонований комплексний підхід та отримані дані щодо контролю наноструктури (вільного об'єму, пористості, локальної твердості) створюють базу для оптимізації технологічних режимів виготовлення високоселективних біосенсорних елементів, зокрема трекових мембран, іммобілізаційних матриць та фоточутливих покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C. Decker. Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromolecular Rapid Communications*, 2003. Vol. 23, No. 18. P. 1067-1093.
2. M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, P. Fuchs. A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization, *Polymers*, 2022. Vol. 14. No. 10. P. 2074.
3. E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Progress in Polymer Science*, 2001. Vol. 26. No. 4. P. 605-665.
4. C.N. Bowman, C.J. Kloxin. Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions, *AIChE Journal*, 2008. Vol. 54. No. 11. P. 2775-2795.
5. J.G. Kloosterboer. Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics, *Advances in Polymer Science*, 1988. Vol. 84. P. 1-61.
6. K.S. Anseth, C.N. Bowman, N.A. Peppas. Polymerization kinetics and volume relaxation behavior of photopolymerized multifunctional monomers producing highly crosslinked networks, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994. Vol. 32. No. 1. P. 139-147.
7. G. Odian. *Principles of Polymerization*. 4th ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004. P. 812.
8. J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 546 p.
9. J. Guillet. *Polymer Photophysics and Photochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 410 p.
10. J. Lu, S. Khot, R.P. Wool. New sheet molding compound resins from soybean oil, *Polymer*, 2005. Vol. 46, No. 1. P. 71-80.
11. Y. Xia, R.C. Larock. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chemistry*, 2010. Vol. 12, No. 11. P. 1893-1909.

12. C. Mendes-Felipe, I. Isusi, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, S. Prieto-Fernandez, L. Ruiz-Rubio, M. Sangermano, J.L. Vilas-Vilela. One-step method for direct acrylation of vegetable oils: a biobased material for 3D printing, *Polymers*, 2023. Vol. 15. No. 14. P. 3136.
13. S. Grauzeliene, A.-S. Schuller, C. Delaite, J. Ostrauskaite. Biobased vitrimer synthesized from 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate and acrylated epoxidized soybean oil for digital light processing 3D printing, *European Polymer Journal*, 2023. Vol. 198. P. 112424.
14. S. Grauzeliene, B. Kazlauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite. Photocuring and digital light processing 3D printing of vitrimer composed of 2-hydroxy-2-phenoxypropyl acrylate and acrylated epoxidized soybean oil, *Express Polymer Letters*, 2023. Vol. 17. No. 1. P. 54-68.
15. M. Lebedevaitė, V. Talacka, J. Ostrauskaitė. High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. Vol. 138. No. 16. P. e50233.
16. M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite. Influence of photoinitiator and temperature on photocross-linking kinetics of acrylated epoxidized soybean oil and properties of the resulting polymers, *Industrial Crops and Products*, 2021. Vol. 161. P. 113210.
17. M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas. Photoinitiator free resins composed of plant-derived monomers for the optical μ -3D printing of thermosets, *Polymers*, 2019. Vol. 11. P. 116
18. F. Habib, M. Bajpai. Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings, *Chemistry Central Journal*, 2011. Vol. 5, No. 1. P. 1-9
19. G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*. 2013. Vol. 16, No. 9. P. 337-343.
20. J. La Scala J., R.P. Wool. Property analysis of triglyceride-based thermosets, *Polymer*, 2005. Vol. 46, No. 1. P. 61-70.

21. T. Scherzer, U. Decker. Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of photopolymerization of UV-curable resins, *Vibrational Spectroscopy*, 1999. Vol. 19. No. 2. P. 385-398.
22. J.G. Leprince, G. Leprince, J. Devaux, G. Leloup. Free radical mechanisms in photopolymerization of dental resins, *Dental Materials*, 2013. Vol. 29. No. 2. P. 241-249.
23. W.D. Cook. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system, *Polymer*, 1992. Vol. 33. No. 3. P. 600-609.
24. S.H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, C.J.E. Floyd. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins, *Macromolecules*, 2003. Vol. 36. No. 16. P. 6043-6053.
25. N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano. Free-radical photopolymerization for coatings technology, *Polymers*, 2022. Vol. 14. No. 14. P. 2856.
26. M.S. Malik, S. Schlögl, M. Wolfahrt, M. Sangermano. Review on UV-induced cationic frontal polymerization of epoxy monomers, *Polymers*, 2020. Vol. 12. No. 9. P. 2146.
27. C. Noè, M. Hakkarainen, M. Sangermano. Cationic UV-curing of epoxidized biobased resins, *Polymers*, 2021. Vol. 13. No. 1. P. 89.
28. I.K. Khudyakov, M.B. Purvis, P. Turro. Review on UV-induced cationic frontal polymerization, *Polymers*, 2024. Vol. 16. No. 2. P. 185.
29. B. Gachet, M. Lecompère, C. Croutxé-Barghorn, D. Burr, G. L'Hostis, X. Allonas. Highly reactive photothermal initiating system based on sulfonium salts for the photoinduced thermal frontal cationic polymerization of epoxides: a way to create carbon-fiber reinforced polymers, *RSC Advances*, 2020. Vol. 10. No. 68. P. 41915-41920.
30. R.F. Gibson. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents, *Composites Science and Technology*, 2014. Vol. 105. P. 51-65.

31. H. Švajdlénková, A. Kleinová, O. Šauša, J. Rusnák, T. A. Dung, T. Koch, P. Knaack. Microstructural study of epoxy-based thermosets prepared by classical and cationic frontal polymerization, *RSC Advances*, 2020. Vol. 10. No. 67. P. 41098-41109.
32. H. Švajdlénková, D. P. Královič, O. Šauša. Microstructural study of epoxides cured by frontal polymerization, *Journal of Physics: Conference Series*, 2025. Vol. 3029. P. 012012.
33. B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig. A review of polymer dissolution, *Progress in Polymer Science*, 2003. Vol. 28. P. 1223-1270.
34. Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities, *Macromolecules*, 2010. Vol. 43, No. 15. P. 6245-6260
35. H. Omidian, S.-A. Hashemi, F. Askari, S. Nafisi. Swelling and crosslink density measurements for hydrogels, *Journal of Polymer Science and Technology*, 1994. Vol. 3, No. 2. P. 115-119.
36. H.A. Khonakdara, J. Morshediana, U. Wagenknechtb, S.H. Jafari. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*, 2003. Vol. 44. P. 4301-4309.
37. J.W. Stansbury. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions, *Dental Materials*, 2012. Vol. 28, No. 1. P. 13-22.
38. R. Zhang, P.E. Mallon, H. Chen, C.M. Huang, J. Zhang, Y. Li, Y. Wu, T.C. Sandreczki, Y.C. Jean. Characterization of photodegradation of a polyurethane coating by positron annihilation spectroscopy: correlation with cross-link density, *Progress in Organic Coatings*, 2001, Vol. 42. P. 244-252.
39. J.G. Leprince, W.M. Palin, M.A. Hadis, J. Devaux, G. Leloup. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency, *Dental Materials*, 2013. Vol. 29. P. 139-156.

40. V.P. Shantarovich, T. Suzuki, C. He, V.A. Davankov, A.V. Pastukhov, M.P. Tsyurupa, K. Kondo, Y. Ito. Positron annihilation study of hyper-cross-linked polystyrene networks, *Macromolecules*, 2002, Vol. 35. P. 9723-9729.
41. R. Srithawatpong, Z.I. Peng, B.G. Olson, A.M. Jamieson, R. Simha, J.D. Mcgervey, T.R. Maier, A.F. Halasa, H. Ishida. Positron annihilation lifetime studies of changes in free volume on cross-linking cis-polyisoprene, high-vinyl polybutadiene, and their miscible blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999. Vol. 37. P. 2754-2770.
42. S. Wang, D.H. Kempen, N.K. Simha, J.L. Lewis, A.J. Windebank, M.J. Yaszemski, L. Lu. Photo-cross-linked hybrid polymer networks consisting of poly(propylene fumarate) and poly(caprolactone fumarate): Controlled physical properties and regulated bone and nerve cell responses, *Biomacromolecules*, 2008. Vol. 9. P. 1229-1241.
43. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer*, 2001. Vol. 42. P. 5531-5541.
44. J. Liu, X.J. Zheng, K.Y. Tang. Study of the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2013. Vol. 33. P. 452-458.
45. S. Nandi, H.H. Winter. Swelling behavior of partially cross-linked polymers: A ternary system, *Macromolecules*, 2005. Vol. 38. P. 4447-4455.
46. J. Bartoš, O. Šauša, M. Vyroubalová, I. Mat'ko, H. Švajdlenková. Confined effects on structural isomers in the MCM-41-SIL matrix as seen by extrinsic probes via PALS and ESR: n-butanol vs tert-butanol, *Journal of Physical Chemistry C*, 2021. Vol. 125. P. 15796-15811.
47. M. Bodik, A. Annusova, J. Hagara, M. Micusik, M. Omastova, M. Kotla, J. Chlpik, J. Cirak, H. Svajdlenkova, M. Angus, A.M. Roldan, P. Veis, M. Jergel, E. Majkova, P. Siffalovic. An elevated concentration of MoS₂ lowers the efficacy of liquid-phase exfoliation and triggers the production of MoO_x nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019. Vol. 21. P. 12396.

48. Z.M. Marković, M. Kováčová, P. Humpolíček, M.D. Budimir, J. Vajdák, P. Kubát, M. Mičušík, H. Švajdlenková, M. Danko, Z. Capáková, M. Lehocký, B.M. Todorović Marković, Z. Špitalský. Antibacterial photodynamic activity of carbon quantum dots/polydimethylsiloxane nanocomposites against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae*, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2019. Vol. 26. P. 342-349.
49. S. Liu, Q. Li, J. Wang, M. Lu, W. Zhang, K. Wang, W. Liu, M. Wang, Study on the post-irradiation oxidation of polyethylenes using EPR and FTIR technique, *Polymer Degradation and Stability*, 2022. Vol. 196. P. 109846.
50. J. Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. 2006. P. 1-23.
51. A. Bhattacharya. Radiation and industrial polymers, *Progress in Polymer Science*, 2000. Vol. 25, No.3. P. 371-401.
52. A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1960. 556 p.
53. M. Dole. The Radiation Chemistry of Macromolecules. Vol. 1. New York: Academic Press, 1972. 384 p.
54. A. Dupasquier, A.P. Mills Jr. Positron spectroscopy of solids. *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, 1995. 780 p.
55. R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner. Positron annihilation in semiconductors: defect studies, 1999. 378 p.
56. S.J. Tao. Positronium annihilation in molecular substances, *The Journal of Chemical Physics*, 1972. Vol. 56. P. 5499-5510.
57. M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, *Chemical Physics*, 1981. Vol. 63. P. 51-58
58. H.M. Chen, Y.C. Jean, L.J. Lee, J. Yang, J. Huang. Positron annihilation study in inorganic-polymer nano-composites, *Physica Status Solidi C*, 2009. Vol. 6, No. 11. P. 2397-2400.

59. C.L. Wanga, Y. Kobayashi, W. Zheng, C. Zhang. Positronium formation in PE/EVA polymer blends at low temperatures, *Polymer*, 2001. Vol. 42. P. 2359-2364.
60. M. Petriska, S. Sojak, V. Slugeň, Positron lifetime setup based on DRS4 evaluation board, *Journal of Physics: Conference Series*, 2014. Vol. 505. P. 012044.
61. D.W. Gidley, W.E. Frieze, T.L. Dull, J.N. Sun, A.F. Yee. Probing pore characteristics in low-k thin films using positronium annihilation lifetime spectroscopy, *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, 2000. Vol. 612. P. D.4.3.1-D.4.3.11.
62. H. Švajdlenková, O. Šauša, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, V.N. Novikov, J. Bartoš. On the mutual relationships between molecular probe mobility and free volume and polymer dynamics in organic glass formers: cis-1,4-poly(isoprene), *Polymers*, 2021. Vol. 13. P. 294.
63. T. Goworek, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, K. Ciesielski. Positronium formation in dihydroxybenzenes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997. Vol. 93, No. 8. P. 1573-1578.
64. J.N. Sun, Y.F. Hu, W.E. Frieze, D.W. Gidley. Characterizing porosity in nanoporous thin films using positronium annihilation lifetime spectroscopy, *Radiation Physics and Chemistry*, 2003. Vol. 68. P. 345-349.
65. L. Xie, G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, J. DeVries, D.W. Gidley. Positronium formation as a probe of polymer surfaces and thin films, *Physical Review Letters*, 1995. Vol. 74, No. 24. P. 4947-4950.
66. W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cervený, F. Quasso, S. Goyanes. Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content, *Polymer*, 2004. Vol. 45. P. 6037-6044.
67. Y.C. Jean, D. Van Horn, W.-S. Hung, K.-R. Lee. Perspective of positron annihilation spectroscopy in polymers, *Macromolecules*, 2013. Vol. 46. P. 7133-7145.

68. S. Awad, H.M. Chen, B.P. Grady, A. Paul, W.T. Ford, L.J. Lee, Y.C. Jean. Positron annihilation spectroscopy of polystyrene filled with carbon nanomaterials, *Macromolecules*, 2012. Vol. 45. P. 933-940.
69. Y.C. Jean, P.E. Mallon., D.M. Schrader. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. Singapore: World Scientific, 2003. 412 p.
70. A.A. Al-Ghamdi. Positron annihilation lifetime spectroscopy of irradiated polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 2005. Vol. 89, No. 1. P. 68-74.
71. D.P. Královič, K. Cifraničová, O. Šauša, H. Švajdlenková, T. Kavetskyy, A. Kiv. The process of photopolymerization of acrylated soybean oil-based epoxides investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Chemical Papers*, 2023. Vol. 77. P. 7257-7261.
72. D.P. Královič, K. Cifraničová, H. Švajdlenková, D. Tóthová, O. Šauša, P. Kalinay, T. Kavetskyy, J. Ostrauskaite, O. Smutok, M. Gonchar, V. Soloviev, A. Kiv, Effect of aromatic rings in AESO-VDM biopolymers on the local free volume and diffusion properties of polymer matrix, *Journal of Polymers and the Environment*, 2024. Vol. 32. P. 2336-2349.
73. J. Bachmann, S. Schmölder, M.A. Ruderer, G. Fruhmman, O. Hinrichsen. Photo-differential scanning calorimetry parameter study of photopolymers used in digital light synthesis, *SPE Polymers*, 2021. Vol. 3. P. 41-53.
74. T.F. Scott, W. D. Cook, J. S. Forsythe, C. N. Bowman, K. A. Berchtold. FTIR and ESR spectroscopic studies of the photopolymerization of vinyl ester resins, *Macromolecules*, 2003. Vol. 36. No. 16. P. 6066-6074.
75. F. Peyrot, S. Lajnef, D.-L. Versace. Electron paramagnetic resonance spin trapping technique in photopolymerization processes, *Catalysts*, 2022. Vol. 12. No. 7. P. 772.
76. M. Walo, M. Jakubowska, A. Przybyłek. A study on the photopolymerization kinetics of multifunctional dental methacrylates, *Materials*, 2022. Vol. 15. No. 17. P. 5850.

77. H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, W. Wu. UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization and properties, *Progress in Organic Coatings*, 2012. Vol. 73. No. 1. P. 47-53.
78. C.E. Corcione, G. Mensitieri, A. Maffezzoli. Photo-DSC and real-time-FTIR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-boehmites, *European Polymer Journal*, 2008. Vol. 44. No. 7. P. 2010-2023.
79. F. Jiang, D. Drummer. Curing kinetic analysis of acrylate photopolymer for additive manufacturing by photo-DSC, *Polymers*, 2020. Vol. 12. No. 5. P. 1080.
80. R. Rohauer, K. Schimmelpfennig, P. Woods, R. Sarah, A. Habib, C. L. Lewis. Photo crosslinkable hybrid hydrogels for high fidelity direct write 3D printing: rheology, curing kinetics, and bio-scaffold fabrication, *Journal of Functional Biomaterials*, 2026. Vol. 17. No. 1. P. 30.
81. T. Ozaki, T. Koto, T. V. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, Q. Tran-Cong-Miyata. The roles of the Trommsdorff-Norrish effect in phase separation of binary polymer mixtures induced by photopolymerization, *Polymer*, 2014. Vol. 55. No. 7. P. 1809-1816.
82. H. Shi, Q. Zhuang, A. Zheng, Y. Guan, D. Wei, X. Xu. Study of the radical polymerization mechanism and its application in the preparation of high-performance PMMA by reactive extrusion, *RSC Advances*, 2023. Vol. 13. P. 7225-7236.
83. R. Kumar, Z. Liu, B. Lokitz, J. Chen, J.-M. Carrillo, J. Jakowski, C. P. Collier, S. Retterer, R. Advincula. Harnessing autocatalytic reactions in polymerization and depolymerization, *MRS Communications*, 2021. Vol. 11. P. 377-390.
84. A. Vitale, J. T. Cabral. Frontal conversion and uniformity in 3D printing by photopolymerisation, *Materials*, 2016. Vol. 9. No. 9. P. 760.
85. L. Leprince, G. Palin, J. Devaux, G. Leloup, W. M. Gallez. Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments, *Acta Biomaterialia*, 2009. Vol. 5. No. 7. P. 2518-2524.
86. A. Martínez, S. González-Lana, L. Asín, J. M. de la Fuente, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, C. Sánchez-Somolinos. Nano-second laser interference

- photoembossed microstructures for enhanced cell alignment, *Polymers*, 2021. Vol. 13. No. 17. P. 2958.
87. P. Bednarczyk, K. Mozelewska, M. Nowak, Z. Czech. Photocurable epoxy acrylate resins based on bisphenol A, *Materials*, 2021. Vol. 14. No. 15. P. 4150.
 88. O. Tseytlin, R. O'Connell, V. Sivashankar, A. A. Bobko, M. Tseytlin. Rapid scan EPR oxygen imaging in photoactivated resin used for stereolithographic 3D printing, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2021. Vol. 8. No. 6. P. 358-365.
 89. Z. Tsinas, A. Krishnamurthy, Q. An, R. Tao, A.L. Forster, A.M. Forster. Effects of hyperbranched polyethylenimine on the properties of commercial epoxy resins for composite applications, *ACS Polymers Au*, 2026. Vol. 6. No. 1. P. 278-292.
 90. N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Petrakova, V.V. Shutov, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, I.S. Sirotin. Isothermal kinetics of epoxyphosphazene cure, *Polymers*, 2021. Vol. 13. No. 2. P. 297.
 91. J. Gao, J. Mei, H. Xiong, X. Han. Effect of silane coupling agents on structure and properties of carbon fiber/silicon rubber composites investigated by positron annihilation spectroscopy, *Molecules*, 2025. Vol. 30. No. 8. P. 1658.
 92. T. Inoue, Y. Oya, J. Koyanagi, T. Sakai. Change in thermodynamic entropy and free volume of epoxy resin during tensile deformation, *Polymers*, 2025. Vol. 17. No. 4. P. 477.
 93. A.A. Mashentseva, D.S. Sutekin, S.R. Rakisheva, M. Barsbay. Composite track-etched membranes: synthesis and multifaced applications, *Polymers*, 2024. Vol. 16. No. 18. P. 2616.
 94. X. Gong, H. Xu, X. Zhang, D. Wang. DNA-decorated PET track-etched nanochannels for histamine detection, *Biosensors*, 2025. Vol. 15. No. 11. P. 751.
 95. T. Ma, J.-M. Janot, S. Balme. Track-etched nanopore/membrane: from fundamental to applications, *Small Methods*, 2020. Vol. 4. No. 9. P. 2000366.
 96. K. Akabirov, H. Nguyen, S. P. Thanthri, S. M. Barros, M. Chibuike, S. Park, S. A. Soper. The evolution of nanopore measurements: from biological out-of-plane pores to plastic in-plane pores, *Lab on a Chip*, 2026. Vol. 25. P. 1-25.

97. Q. Zhao, X.-Q. Ran, Z.-Y. Yan, H.-L. Qian, X.-P. Yan. Histamine-modulated wettability switching in G-protein-coupled receptor inspired nanochannel for potential drug screening and biosensing, *Nature Communications*, 2025. Vol. 16. P. 1820.
98. P. Bednarczyk, K. Walkowiak, I. Irska. Epoxy (meth)acrylate-based thermally and UV-initiated curable coating systems, *Polymers*, 2023. Vol. 15. No. 24. P. 4664.
99. C. Noè, S. Malburet, A. Bouvet-Marchand, A. Graillot, C. Loubat, M. Sangermano. Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers, *Progress in Organic Coatings*, 2019. Vol. 133. P. 131-138.
100. L. Cao, X. Dai, Y. Wu, X. Ba. Emerging photo-initiating systems in coatings from molecular engineering perspectives, *Coatings*, 2025. Vol. 15. No. 9. P. 1028.
101. O. Tseytlin, R. O'Connell, V. Sivashankar, A. A. Bobko, M. Tseytlin. Rapid scan EPR oxygen imaging in photoactivated resin used for stereolithographic 3D printing, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2021. Vol. 208. P. 111886.
102. M.A. Hoque, C.-W. Yao. Nanoscale characterization of nanomaterial-based systems: mechanisms, experimental methods, and challenges in probing corrosion, mechanical, and tribological properties, *Nanomaterials*, 2025. Vol. 15. No. 23. P. 1824.
103. A. Camposeo, A. Arkadii, L. Romano, F. D'Elia, F. Fabbri, E. Zussman, D. Pisignano. Impact of size effects on photopolymerization and its optical monitoring in-situ, *Additive Manufacturing*, 2022. Vol. 58. P. 103020.
104. X. Yuan, Z. Tan, S. Liu, H. Luo, Z. Chen, D. Zhang. Enhanced mechanical and thermal properties of epoxy resins through hard-soft biphasic synergistic toughening with modified POSS/polysulfide rubber, *Polymers*, 2026. Vol. 18. No. 2. P. 184.
105. O. Dagdag, M. El Gouri, A. El Mansouri, A. Outzourhit, A. El Harfi, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, O. Hamed, S. Jodeh, G. Hanbali, B. Khalaf. Rheological

- and electrical study of a composite material based on an epoxy polymer containing cyclotriphosphazene, *Polymers*, 2020. Vol. 12. No. 4. P. 921.
106. Y.-L. Ji, B.-X. Gu, Q.-F. An, C.-J. Gao. Recent advances in the fabrication of membranes containing ion pairs for nanofiltration processes, *Polymers*, 2017. Vol. 9. No. 12. P. 715.
 107. M. Slouf, B. Strachota, A. Strachota, V. Gajdosova, V. Bertschova, J. Nohava. Macro-, micro- and nanomechanical characterization of crosslinked polymers with very broad range of mechanical properties, *Polymers*, 2020. Vol. 12. No. 12. P. 2951.
 108. V.S. Nichka, S.A. Mareev, P.Yu. Apel, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev, V.V. Nikonenko. Modeling the conductivity and diffusion permeability of a track-etched membrane taking into account a loose layer, *Membranes*, 2022. Vol. 12. No. 12. P. 1283.
 109. E.P. Godoy, L.G. Artioli, D. Botticelli et al. Novel soybean oil-based 3D printed resin membrane used for guided bone regeneration in calvaria bone critical-size defects: a microtomographic and histologic study in rats, *Applied Sciences*, 2025. Vol. 15. No. 4. P. 2184.
 110. S. Cherkasov, D. Parkhomenko, A. Genaev et al. NMR and EPR study of homolysis of diastereomeric alkoxyamines, *Molecules*, 2020. Vol. 25. No. 21. P. 5080.
 111. M. Trujillo, S. M. Newman, J. W. Stansbury. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization, *Dental Materials*, 2004. Vol. 20. No. 8. P. 766-777.
 112. I. Alig, D. Lellinger, S. Agarwal, H. Oehler. Monitoring of photopolymerization kinetics and network formation by combined real-time near-infrared spectroscopy and ultrasonic reflectometry, *Reactive and Functional Polymers*, 2013. Vol. 73. No. 2. P. 316-322.
 113. A.A. Wróblewska, H.Y.V. Ching, J. Noordijk, S.M.A. De Wildeman, K.V. Bernaerts. Radical formation in sugar-derived acetals under solvent-free conditions, *Molecules*, 2021. Vol. 26. No. 19. P. 5897.

114. M. Porcarello, C. Mendes-Felipe, S. Lanceros-Mendez, M. Sangermano. Design of acrylated epoxidized soybean oil biobased photo-curable formulations for 3D printing, *Sustainable Materials and Technologies*, 2024. Vol. 39. P. e00927.
115. S. Weng, A. Douaki, M. Tsutsui et al. Gated MoS₂/SiN nanochannel for tunable ion transport and protein translocation, *Journal of Nanobiotechnology*, 2026. Vol. 24. P. 136.
116. M. Koohkan, A. A. Mehmandoost-Khajeh-Dad, H. Khosravi. On the positron annihilation spectroscopy and tensile behavior of COOH-MWCNT/epoxy nanocomposites, *Journal of Particle Science and Technology*, 2024. Vol. 10. No. 1. P. 51-57.
117. A.B. Kousaalya, B. Ayalew, S. Pilla. Photopolymerization of acrylated epoxidized soybean oil: a photocalorimetry-based kinetic study, *ACS Omega*, 2019. Vol. 4. P. 21799-21808.
118. P. Saithai, J. Lecomte, E. Dubreucq, V. Tanrattanakul. Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer, *Express Polymer Letters*, 2013. Vol. 7. No. 11. P. 910-924.
119. O. Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi, J. Calvo, I. Svensson, N. Blanco, L. Lorenzo, R. Rodriguez. Novel determination of functional groups in partially acrylated epoxidized soybean oil, *Molecules*, 2024. Vol. 29. No. 19. P. 4582.
120. A.B. Denis, C.A. Diagone, A.M.G. Plepis, R.B. Viana. Kinetic parameters during Bis-GMA and TEGDMA monomer polymerization by ATR-FTIR: the influence of photoinitiator and light curing source, *Journal of Spectroscopy*, 2016. Vol. 2. P. 1-8.
121. X. Han, T. Chen, Y. Zhao, J. Gao, Y. Sang, H. Xiong, Z. Chen. Relationship between the microstructure and performance of graphene/polyethylene composites investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Nanomaterials*, 2021. Vol. 11. No. 11. P. 2990.

122. W.C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 1992. Vol. 7. No. 6. P. 1564-1583.
123. B.N. Lucas, W.C. Oliver, G.M. Pharr, J.-L. Loubet. Time dependent deformation during indentation testing, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997. Vol. 436. P. 233–238.
124. Y.Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C. Jean, T.C. Sandreczki. Positron-annihilation in amine-cured epoxy polymers: pressure dependence, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1990. Vol. 28. No. 9. P. 1431-1441.
125. J. Liu, Q. Deng, Y.C. Jean. Free-volume distributions of polystyrene probed by positron-annihilation: comparison with free-volume theories, *Macromolecules*, 1993. Vol. 26. No. 26. P. 7149-7155.
126. T. Kavetsky, O. Zubrytska, M. Stievenard, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, A. Bielinskyi, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Complex network methods, PALS, ATR-FTIR and EPR study of photopolymerization, In: *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics “Nanotechnological Advances in Environmental, Cyber and CBRN Security”* (P. Petkov, M.E. Achour, C. Popov, eds.), Dordrecht: Springer, 2025. Chapter 19. P. 265-284.
127. T.S. Kavetsky, J. Borc, Y.Y. Kukhazh, A.L. Stepanov. The influence of low dose ion-irradiation on the mechanical properties of PMMA probed by nanoindentation, In: *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology “Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security”* (P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov, eds.), Dordrecht: Springer, 2015. Chapter 7. P.65-71.
128. T. Kavetsky, N. Stebeleška, J. Borc, M. Kravtsiv, K. Graz, O. Šauša, H. Švajdlenková, A. Kleinová, A. Kiv, O. Tadeush, A.L. Stepanov. Long-range effect in ion-implanted polymers, *Vacuum*, 2022. Vol. 200. P. 111038.
129. T. Kavetsky, O. Smutok, M. Goździuk-Gontarz, B. Zgardzińska, Y. Kukhazh, K. Zubrytska, N. Hoivanovych, O. Šauša, O. Demkiv, N. Stasyuk, M. Gonchar, J. Ostrauskaite, A. Kiv, E. Katz. Impact of chemical composition of soybean oil

- and vanillin-based photocross-linked polymers on parameters of electrochemical biosensors, *Microchemical Journal*, 2024. Vol. 201. P. 110618.
130. M. Goździuk, T. Kavetsky, D. Massana Roquero, O. Smutok, M. Gonchar, D. P. Kráľovič, H. Švajdlenková, O. Šauša, P. Kalinay, H. Nosrati, M. Lebedevaite, S. Grauzeliene, J. Ostrauskaite, A. Kiv, B. Zgardzińska. UV-cured green polymers for biosensorics: correlation of operational parameters of highly sensitive biosensors with nano-volumes and adsorption properties, *Materials*, 2022. Vol. 15 . P. 6607.
 131. M. Goździuk, B. Zgardzińska, T. Kavetsky, K. Zubrytska, O. Smutok, O. Šauša, M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Nanostructure research and amperometric testing to determine the detection capabilities of biopolymer matrices based on acrylated epoxidized soybean oil, *Acta Physica Polonica A*, 2021. Vol. 139. No. 4. P. 432-437.
 132. T. Kavetsky, Y. Kukhazh, K. Zubrytska, O. Smutok, O. Demkiv, M. Gonchar, O. Šauša, H. Švajdlenková, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaite, V. Boev, V. Ilcheva, T. Petkova. Controlling the network properties of polymer matrices for improvement of amperometric enzyme biosensors: Contribution of positron annihilation, *Acta Physica Polonica A*, 2020. Vol. 137, No. 2. P. 246-249.
 133. T. Kavetsky, O. Smutok, O. Demkiv, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaite, H. Švajdlenková, O. Šauša, K. Zubrytska, N. Hoivanovych, M. Gonchar. Dependence of operational parameters of laccase-based biosensors on structure of photocross-linked polymers as holding matrixes, *European Polymer Journal*, 2019. Vol. 115. P. 391-398.
 134. R.J. Poole. The Deborah and Weissenberg numbers. The British Society of Rheology, *Rheology Bulletin*, 2012. Vol. 53, No. 2. P. 32-39.
 135. M.E. Yildiz, J.L. Kokini. Determination of Williams-Landel-Ferry constants for a food polymer system: Effect of water activity and moisture content, *Journal of Rheology*, 2001. Vol. 45, No. 4. P. 903-912.

ДОДАТОК

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті, опубліковані у виданнях, що входять до списку наукових фахових видань України та проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

- 1*. Y.V. Bondaruk, T.S. Kavetskyu, A.O. Vinkovskaya, M. Kushniyazova, D.O. Dyachok, L.I. Pankiv, H.M. Klepach, O.R. Mushynska, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, Y.V. Pavlovskyu, S.Y. Voloshanska, S.S. Monastyrskya, L.V. Bodnar, A.E. Kiv. Improvement of new electronic materials using computer modelling // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2023. Vol. 26, No. 4. P. 470-474. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*
- 2*. T.S. Kavetskyu, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, M. Stievenard, O. Šauša, H. Švajdlenková, V.M. Soloviev, A.O. Bielinskyi, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. Photopolymerization and photodegradation of polymers after long-term UV light exposure // Physics and Chemistry of Solid State. 2025. Vol. 26, No. 4. P. 718-732. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*
- 3*. D. Fink, A.E. Kiv, T.S. Kavetskyu, D.O. Dyachok, Y.V. Bondaruk, A.O. Vinkovskaya, N.K. Hoivanovych, L.I. Pankiv, O.V. Zubrytska, **O.I. Matskiv**, U.V. Khromiak, Y.Y. Pavlyshak, Y.V. Pavlovskyu, V.M. Senkiv, S.S. Monastyrskya. Computer modeling of diffusion processes in porous materials // Physics and Chemistry of Solid State. 2026. Vol. 27, No. 1. P. 11-14. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні*

експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).

4*. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V.M. Soloviev, A.O. Bielinskyi, A.V. Tuzhykov, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. A correlation between formation of free radicals and double bonds conversion during photopolymerization by EPR and NIR study and complex systems theory approach // Physics and Chemistry of Solid State. 2026. Vol. 27, No. 2, P. 299-309. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

5*. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V.M. Soloviev, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. Kinetics of photopolymerization of soybean oil-based polymers // Abstracts of Second International Conference on Bioactive, Organic and Inorganic Advanced Materials and Clean Technologies (Sofia, Bulgaria, 27-29 April 2026), P. 129. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).*

6*. T. Kavetskyu, **O. Matskiv**, J. Borc, H. Švajdlenková, O. Šauša. Network inhomogeneity of the cured epoxides probed by nanoindentation // Proceedings of the XIII-th International Scientific and Practical Conference “Actual Problems of Modern Science” (Drohobych, Ukraine, 27-30 April, 2026), P. 109-111. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).*

7*. T.S. Kavetskyu, **O.I. Matskiv**, O. Šauša, H. Švajdlenková, J. Ostrauskaite, V.M. Soloviev, A.E. Kiv. A correlation between concentration of free radicals and double bonds conversion during in-situ photopolymerization study // Proceedings of the XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Drohobych,

Ukraine, 25-29 May, 2026), P. 25. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів*).

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

8*. I. Donchev, D. Fink, A. Vinkovskaya, T. Kavetskyu, M. Kushniyazova, D. Dyachok, Y. Bondaruk, L. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, V. Soloviev, A. Kiv. Simulation of track structures as the basis of biosensors // Acta Carpathica. 2023. Vol. 1(39). P. 66-72. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

9*. A. Vinkovskaya, Y. Bondaruk, D. Fink, T. Kavetskyu, D. Dyachok, I. Donchev, L. Pankiv, Y. Kukhazh, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, M. Kravtsiv, R. Leshko, N. Hoivanovych, A. Kiv. Features of chemical etching of track structures // Acta Carpathica. 2023. Vol. 2(40). P. 107-113. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

10*. D. Fink, A. Kiv, T. Kavetskyu, V. Soloviev, Y. Bondaruk, N. Hoivanovych, Y. Kukhazh, O. Zubrytska, **O. Matskiv**, A. Hijaze, O. Šauša. Mechanism for detecting contaminants in the track sensors // Acta Carpathica. 2024. Vol. 2(42). P. 23-29. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

11*. D. Fink, A. Vinkovskaya, T. Kavetskyu, N. Hoivanovych, Y. Kukhazh, M. Kravtsiv, **O. Matskiv**, O. Šauša, A. Kiv. Mechanism of oscillations of ion currents in the nanotracks // Acta Carpathica. 2025. Vol. 1(43). P. 81-88. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

12*. D. Fink, J. Vacik, T. Bliudnikova, T. Kavetsky, **O. Matskiv**, Y. Kukhazh, O. Šauša, A. Kiv. Chemical etching of track polymer structures for biosensorics // Acta Carpathica. 2025. Vol. 2(44). P. 96-105. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

13*. B. Zgardzińska, T. Kavetsky, M. Goździuk-Gontarz, **O. Matskiv**, Y. Kukhazh, O. Šauša, J. Ostrauskaite, K. Yankova, A. Kiv. Nanostructure-based selection of biopolymer matrix for the production of xenobiotic biosensors // Acta Carpathica, 2026, Vol. 1(45). P. 97-115. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*