

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Зубрицька Оксана Віталіївна

УДК 539.2

ДИСЕРТАЦІЯ
«ПІДПОРОГОВІ РАДІАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ПОЛІМЕРНИХ
МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ СОЄВОЇ ОЛІЇ»

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.В. Зубрицька

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

Дрогобич – 2026

АНОТАЦІЯ

Зубрицька О.В. Підпорогові радіаційні ефекти у полімерних матеріалах на основі соєвої олії. – 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 у 2021-2026 роках.

Методи радіаційної фізики успішно застосовуються для модифікації та дослідження матеріалів. Традиційно увага приділялася випромінюванням високих енергій, де дефекти утворюються внаслідок пружних зіткнень. Однак структурні порушення можуть виникати і при енергіях, нижчих за поріг пружного зміщення атомів – це так звані підпорогові радіаційні ефекти (ПРЕ), які виникають внаслідок електрон-фононної релаксації. Якщо для напівпровідників та діелектриків ці процеси вивчені достатньо глибоко, то для полімерів, чутливих до низькоенергетичного впливу, вони залишалися малодослідженими.

У представленій дисертації вперше вивчені підпорогові радіаційні ефекти у полімерних матеріалах на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO), які служать матрицями для новітніх амперометричних біосенсорів.

Основні результати дослідження:

1. Доведено, що взаємодія УФ-випромінювання з полімерами має яскраво виражений характер підпорогових радіаційних ефектів. Енергія збуджених електронів передається атомній підсистемі, викликаючи одночасні процеси фотополімеризації та контрольованої фотодеградації (окислювальної деструкції з утворенням C=O та O–H груп).

2. Виявлено специфічні температурні ефекти під час кінетики реакцій: плавне зростання температури при безперервному УФ-опроміненні («атомна температура») та різкі температурні стрибки при переривчастому освітленні («електронна температура»).

3. Встановлено фундаментальну роль вільного об'єму (нанопорожнин) у структурних перетвореннях. Продемонстровано пряму кореляцію між параметрами вільного об'єму полімерної матриці та електрохімічними характеристиками біосенсорів.

4. Експериментально зафіксовано вплив радіаційно-стимульованої дифузії вільних радикалів, яка відбувається вздовж просторового градієнта, утвореного внаслідок неоднорідного поглинання УФ-випромінювання в товщі зразка.

Практичне значення: З'ясування механізмів підпорогових радіаційних ефектів у полімерах важливе для підвищення радіаційної стійкості полімерних матеріалів і приладів; встановлення особливостей електрон-решіткових взаємодій у полімерах важливо для розуміння природи активаційних процесів в інших матеріалах; висновки щодо ролі вільного об'єму в активаційних процесах у полімерах можуть бути застосовні при розгляді радіаційної стійкості інших матеріалів; застосовані підходи при дослідженнях позитронної анігіляційної спектроскопії можна використати щодо великого кола матеріалів; можливості радіаційної модифікації полімеру у широких межах дозволяє значно удосконалити параметри біосенсора. Цілеспрямована модифікація морфології полімерних сіток з урахуванням виявлених підпорогових ефектів дозволила суттєво підвищити ефективність іммобілізації ферменту (лаккази). Сконструйовані біосенсори продемонстрували підвищену до 2,2 рази чутливість та високу спорідненість до субстрату (катехолу, ABTS) порівняно зі стандартними покриттями, що відкриває нові можливості для екологічного моніторингу стічних вод.

Ключові слова: полімери, опромінення, дефекти, кінетика, властивості, морфологія, структура, композити, дифузія, позитронна анігіляція, інфрачервона

спектроскопія, електронний парамагнітний резонанс, фотополімеризація, фотодеградація, біосенсори.

SUMMARY

Zubrytska O.V. Subthreshold radiation effects in the soybean oil-based polymeric materials. Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 105 – Applied Physics and Nanomaterials. Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Drohobych, 2025.

Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Drohobych, 2026.

The work was performed at the Department of Physics and Information Systems of the Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University during 2021-2026.

Radiation physics methods are successfully used for the modification and study of materials. Traditionally, attention has been paid to high-energy radiation, where defects are formed as a result of elastic collisions. However, structural disorders can also occur at energies below the threshold of elastic displacement of atoms – these are the so-called subthreshold radiation effects (SRE), which arise as a result of electron-phonon relaxation. While these processes have been studied in sufficient depth for semiconductors and dielectrics, they have remained poorly studied for polymers sensitive to low-energy effects.

In the presented dissertation, subthreshold radiation effects in polymeric materials based on acrylated epoxidized soybean oil (AESO), which serve as matrices for the latest amperometric biosensors, were studied for the first time.

Main results of the study:

1. It has been proven that the interaction of UV radiation with polymers has a pronounced character of subthreshold radiation effects. The energy of excited electrons is transferred to the atomic subsystem, causing simultaneous processes of photopolymerization and controlled photodegradation (oxidative destruction with the formation of C=O and O–H groups).

2. Specific temperature effects were detected during the kinetics of reactions: a smooth increase in temperature under continuous UV irradiation (“atomic temperature”) and sharp temperature jumps under intermittent illumination (“electronic temperature”).

3. The fundamental role of free volume (nanovoids) in structural transformations was established. A direct correlation was demonstrated between the parameters of the free volume of the polymer matrix and the electrochemical characteristics of biosensors.

4. The effect of radiation-stimulated diffusion of free radicals, which occurs along a spatial gradient formed as a result of inhomogeneous absorption of UV radiation in the thickness of the sample, was experimentally recorded.

Practical significance: Elucidation of the mechanisms of subthreshold radiation effects in polymers is important for increasing the radiation resistance of polymer materials and devices; establishing the features of electron-lattice interactions in polymers is important for understanding the nature of activation processes in other materials; conclusions regarding the role of free volume in activation processes in polymers can be applicable when considering the radiation resistance of other materials; the applied approaches in the study of positron annihilation spectroscopy can be used for a wide range of materials; the possibility of radiation modification of the polymer within wide limits allows for significant improvement of biosensor parameters. Targeted modification of the morphology of polymer networks taking into account the identified subthreshold effects allowed for a significant increase in the efficiency of enzyme (laccase) immobilization. The designed biosensors demonstrated up to 2.2 times increased sensitivity and high affinity for the substrate (catechol, ABTS) compared to standard coatings, which opens up new opportunities for environmental monitoring of wastewater.

Keywords: polymers, irradiation, defects, kinetics, properties, morphology, structure, composites, diffusion, positron annihilation, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, photopolymerization, photodegradation, 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. I.I. Donchev, T.S. Kavetskyu, O.R. Mushynska, **O.V. Zubrytska**, I.V. Briukhovetska, A.M. Pryima, H.Y. Kovalchuk, N.K. Hoivanovych, L.M. Kropyvnytska, Y.Y. Pavlyshak, T.B. Skrobach, G.M. Kossak, V.I. Stakhiv, S.S. Monastyrskya, A.E. Kiv. Computer model of track biosensor // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2022. Vol. 25, № 4. P. 441-445. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).
2. 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, № 4. P. 470-474. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).
3. A.E. Kiv, V.N. Soloviev, A.O. Bielinskyi, M.A. Slusarenko, T.S. Kavetskyu, O. Šauša, H. Švajdlenková, I.I. Donchev, N.K. Hoivanovych, L.I. Pankiv, O.V. Nykolaishyn, O.R. Mushynska, **O.V. Zubrytska**, A.V. Tuzhykov, M. Kushniyazova. Multifractal signatures of light-driven self-organization in acrylated epoxidized soybean oil polymers // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2024. Vol. 27, № 3. P. 366-377. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для*

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

4. 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, № 4. P. 718-732. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

5. 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. Monastyrska. Computer modeling of diffusion processes in porous materials // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2026. Vol. 27, № 1. P. 11-14. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

***Наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях,
проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core
Collection та/або Scopus, країн, які входять до
Організації економічного співробітництва та розвитку***

6. T. Kavetskyu, **O. Zubrytska**, L. Pan'kiv, R. Khalilov, A. Nasibova, A. Akbarzadeh, A. Pryima, N. Stebeletska, S. Voloshanska. Use of magnetic susceptibility measurement for analysis of self-organized magnetic nanoparticles in biological systems // *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics "Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats"* (P. Petkov, M.E. Achour, C. Popov, eds.). Dordrecht: Springer. 2020. Chapter 17. P. 215-221. DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_17. *(Особистий внесок здобувача:*

участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).

7. T. Kavetskyu, **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 // 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. DOI: 10.1007/978-94-024-2316-7_19. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

8. T. Kavetskyu, M. Goździuk, I. Donchev, N. Hoivanovych, O. Nykolaishyn, L. Pankiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, J. Ostrauskaite, B. Zgardzińska, O. Šauša, H. Švajdlenková, A. Kiv. Network properties of polymer matrixes for controlling a functionality of amperometric biosensors: Recent advances and perspectives // 9th International Congress on Biomaterials and Biosensors (BIOMATSEN 2024). Oludeniz, Turkiye, 18-24 April, 2024. P. Id-516. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, запрошена доповідь).*

9. T. Kavetskyu, **O. Zubrytska**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Complex network methods, EPR and NIR study of photopolymerization // NATO Advanced Study Institute “Nanotechnological Advances in Environmental, Cyber and CBRN Security”. Sozopol, Bulgaria, 14-22 September, 2024. P. 87. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).*

10. T. Kavetskyu, P. Grozdov, M. Stievenard, **O. Zubrytska**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Microstructural features of the polymer network during photopolymerization // V International Scientific and Practical Conference “State of Natural Resources and Prospects for Their Preservation and Restoration”. Drohobych, Ukraine, 17-18 October, 2024. P. 138-141. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

11. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Dyachok, L. Pankiv, I. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, T. Kavetskyu, D. Fink, A. Kiv. Computer modeling of biological contaminants in a track biosensor // Acta Carpathica. 2022. Vol. 1(37). P. 5-13. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

12. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Fink, T. Kavetskyu, M. Kushniyazova, L. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, A. Vinkovskaya, D. Dyachok, A. Kiv. Optimization of ion track characteristics in a track biosensor // Acta Carpathica. 2022. Vol. 2(38). P. 31-37. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

13. 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*).

14. 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*).

15. T. Kavetskyu, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, L. Pankiv, O. Nykolaishyn, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, O. Demkiv, D. Dyachok, A. Vinkovskaya, A. Hijaze, M. Kushniyazova, O. Šauša, A. Kiv. On the correlation of network properties of polymer matrixes with parameters of electrochemical biosensors // Acta Carpathica. 2024. Vol. 1(41). P. 105-116. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

16. 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*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ОЗНАЧЕННЯ ПІДПОРОГОВИХ РАДІАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ	23
1.1. Електронні збудження у різних типах твердих тіл	23
1.1.1. Релаксаційні процеси у металах	26
1.1.2. Механізми дефектоутворення у напівпровідниках	27
1.1.3. Електронні збудження в іонних кристалах	28
1.1.4. Підпорогові радіаційні ефекти у полімерах	29
1.2. Електрон-фононні взаємодії у матеріалах	31
1.2.1. Фізична природа електрон-фононної взаємодії	33
1.2.2. Кінетика релаксації електронних збуджень	34
1.2.3. Електрон-фононна взаємодія як рушійна сила підпорогових ефектів	35
1.2.4. Специфіка електрон-коливальних (фононних) взаємодій у полімерах	36
1.2.5. Механізми дисоціації зв'язків та наслідки для біосенсорики	37
1.3. Радіаційна стійкість різних типів твердих тіл	38
1.3.1. Метали та сплави: роль ненаправленого зв'язку	40
1.3.2. Напівпровідникові матеріали: чутливість до електронних ефектів	41
1.3.3. Іонні кристали та діелектрики	42
1.3.4. Полімерні матеріали: специфіка та вразливість до іонізації	43
1.4. Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ПОЛІМЕРАХ	48
2.1. Механізми формування полімерів	48
2.1.1. Ланцюгова полімеризація	49
2.1.2. Фотоініційована полімеризація як основа формування біосенсорних матриць	52

	12
2.1.3. Ступінчаста полімеризація (поліконденсація та поліприєднання)	53
2.1.4. Взаємозв'язок механізмів формування з мікроструктурою та радіаційною стійкістю	56
2.2. Вплив домішок на структуру і властивості полімерів	57
2.2.1. Пластифікатори та модуляція вільного об'єму	59
2.2.2. Наповнювачі та формування міжфазного перехідного шару	60
2.2.3. Антиоксиданти та УФ-стабілізатори: захист від радіаційної деградації	61
2.2.4. Реакційноздатні домішки, зшиваючі агенти та фотоініціатори	62
2.3. Радіаційний вплив на властивості полімерів	63
2.3.1. Фізико-хімічні стадії радіаційного впливу	65
2.3.2. Радіаційне зшивання (утворення просторових сіток)	66
2.3.3. Радіаційна деструкція полімерів	67
2.3.4. Радіаційно-окислювальна деградація	68
2.3.5. Газовиділення та еволюція вільного об'єму	69
2.3.6. Радіаційно-індукована полімеризація та прищеплення	70
2.4. Висновки до розділу 2	70
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ	73
3.1. Характеристика досліджуваних полімерів	73
3.1.1. Приготування зразків	73
3.1.2. УФ-опромінення зразків	74
3.1.3. Вибір методів дослідження полімерів	76
3.2. Позитронна анігіляційна спектроскопія	77
3.2.1. Приклади застосування ПАС при радіаційному опроміненні полімерів	79
3.2.2. Застосування ПАС для дослідження полімерів	80
3.2.3. Методика використання ПАС	83

	13
3.3. ІЧ спектроскопія	85
3.3.1. Приклади застосування ІЧ спектроскопії при радіаційному опроміненні полімерів	86
3.3.2. Застосування ІЧ спектроскопії для дослідження полімерів	87
3.3.3. Методика використання ІЧ спектроскопії	89
3.4. ЕПР спектроскопія	89
3.4.1. Приклади застосування ЕПР при радіаційному опроміненні полімерів	90
3.4.2. Застосування ЕПР для дослідження полімерів	91
3.4.3. Методика використання ЕПР	93
3.5. Висновки до розділу 3	93
РОЗДІЛ 4. ФОТОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ У ПОЛІМЕРАХ	96
4.1. Закономірності фотополімеризації	96
4.2. Фотополімеризація і фотодеградація полімерів	99
4.2.1. Кінетика фотополімеризації: температурні ефекти	99
4.2.2. ПАС, ІЧ та ЕПР: комбіноване застосування методів	125
4.2.3. Механізми фотополімеризації та фотодеградації полімерів	140
4.3. Роль вільного об'єму у структурних перетвореннях у полімерах	141
4.4. Висновки до розділу 4	153
ВИСНОВКИ	154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	157
ДОДАТОК	172

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПРЕ – підпорогові радіаційні ефекти

ЕФВ – електрон-фононні взаємодії

ПАС – позитронна анігіляційна спектроскопія

ІЧ – інфрачервона (спектроскопія)

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

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ПММА – поліметилметакрилат

ПЕ – поліетилен

ПП – поліпропілен

ПВХ – полівінілхлорид

ПЛА – полілактид

ПВС – полівініловий спирт

AESO – акрилована епоксидована соєва олія

VDM – ваніліндиметакрилат

DMPA – 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон

PI – фотоініціатор

УФ – ультрафіолетове (світло, опромінення)

ТС – термopара

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Полімерні матеріали відіграють ключову роль у сучасному матеріалознавстві, нанотехнологіях та біотехнологіях завдяки своїй легкості, гнучкості, екологічності та можливості тонкого налаштування фізико-хімічних властивостей. Останніми роками вони набули особливого значення як функціональні матриці-утримувачі для конструювання новітніх електрохімічних (амперометричних) біосенсорів, що використовуються в екологічному моніторингу, медицині та харчовій промисловості. Від архітектури вільного об'єму та морфології полімерної сітки безпосередньо залежать ефективність іммобілізації біологічних розпізнавальних елементів (ферментів) та дифузійні властивості матриці щодо цільових аналітів.

Однак, експлуатація та формування таких матеріалів (зокрема, під час процесів фотополімеризації, 3D-друку або стерилізації) неминуче супроводжується впливом електромагнітного випромінювання, зокрема ультрафіолетового (УФ). Традиційно радіаційна фізика твердого тіла фокусувалася на так званих надпорогових ефектах, за яких дефекти утворюються внаслідок передачі кінетичної енергії в пружних зіткненнях, коли енергія частинки перевищує поріг зміщення атома з вузла. Разом з тим, встановлено, що структурні перебудови можуть відбуватися і при енергіях, значно нижчих за цей поріг. Такі явища отримали назву підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ). Їхня природа полягає у збудженні електронної підсистеми з подальшою релаксацією та передачею енергії атомній підсистемі через сильні електрон-фононні взаємодії.

Якщо для напівпровідників та неорганічних діелектриків процеси ПРЕ вивчені достатньо глибоко, то для складноорганізованих полімерних систем, які характеризуються відносно низькою енергією зв'язків та високою чутливістю до іонізаційних впливів, ця фундаментальна проблема залишалася практично недослідженою. Дотепер бракувало системного розуміння того, як саме низькоенергетичні електронні збудження ініціюють розрив макромолекул, стимулюють дифузію вільних радикалів і змінюють топологію вільного об'єму

полімерів у реальному часі. Не враховувався також нерозривний зв'язок між процесами фотополімеризації та супутньої фотоіндукованої деградації (окислювальної деструкції), що критично впливає на довговічність та структурну стабільність матеріалів.

З практичної точки зору, глобальне зростання антропогенного навантаження на довкілля вимагає створення високоефективних та стабільних аналітичних інструментів для безперервного моніторингу токсичних речовин (наприклад, фенольних похідних та ксенобіотиків) у стічних і питних водах. Використання полімерів (таких як, наприклад, на основі акрилової епоксидованої соєвої олії – AESO) для створення біосенсорів відкриває широкі перспективи, проте вимагає прецизійного керування їхньою морфологією на нанорівні. З'ясування природи ПРЕ та еволюції вільного об'єму відкриває шлях до свідомої радіаційної модифікації цих матриць, що дозволяє радикально підвищити чутливість та спорідненість біосенсорів.

Враховуючи вищезазначене, дослідження підпорогових радіаційних ефектів у полімерних матеріалах на основі соєвої олії, встановлення ролі вільного об'єму та температурних факторів у цих процесах, а також застосування отриманих знань для оптимізації функціональних параметрів аналітичних приладів є своєчасним, **актуальним науковим завданням**, яке має як фундаментальне, так і вагоме прикладне значення для розвитку прикладної фізики та наноматеріалознавства.

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 одержані в рамках виконання наступних тем:

1. «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;

2. Кафедральна тема «Отримання та дослідження фізичних властивостей^[P_{SEF}] нанокompозитних матеріалів на основі широкозонних напівпровідників» (2022-2025);

3. «Польсько-український синергізм для вивчення суб-нанометрової структури біосенсорів» (2023-2024), № державної реєстрації 0123U103572 та 0124U003406, у межах конкурсу спільних українсько-польських науково-дослідних проєктів для реалізації у 2023-2024 рр.;

4. «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 (проєкт молодих вчених).

Дослідження виконувались також в рамках міжнародного проєкту “Ukrainian-Lithuanian-Polish-Slovak synergy for characterization of biopolymer materials used in biosensor analysis of pollution of water resources”, проєкт EURIZON (грант № EU-3022), за фінансової підтримки Європейського Союзу (через проєкт EURIZON H2020, грантова угода № 871072).

Мета роботи – дослідити підпорогові радіаційні ефекти у полімерних матеріалах на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) з різними структурними особливостями та використати ці явища для оптимізації функціональних властивостей біосенсорів.

Завдання роботи у зв’язку з поставленою метою:

1. Вивчити особливості підпорогових радіаційних ефектів у полімерах різного складу та структури.

2. Встановити роль вільного об’єму у реалізації механізмів підпорогових радіаційних ефектів у полімерах.

3. Дослідити роль радіаційно-стимульованої дифузії у структурних перетвореннях у полімерах.

4. Вивчити співвідношення радіаційно-стимульованих процесів полімеризації матеріалів та їх деградації.

5. Дослідити температурні ефекти, що супроводжують радіаційно-стимульовані процеси у полімерах.

6. Використати вплив підпорогового випромінювання для покращення параметрів біосенсора.

Об'єкт дослідження – полімерні матеріали на основі AESO як основа новітніх біосенсорів.

Предмет дослідження – механізми взаємодії ультрафіолетового випромінювання з полімерами.

Методи досліджень: позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС), інфрачервона (ІЧ) спектроскопія та спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), амперометричні методи – циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

- концептуально обґрунтовано та експериментально доведено, що взаємодію ультрафіолетового випромінювання з полімерними матеріалами (на прикладі фотозшитих полімерів AESO/VDM) слід розглядати як прояв підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ). Показано, що розрив хімічних зв'язків відбувається внаслідок локалізації енергії електронних збуджень та її передачі атомній підсистемі через електрон-фононні взаємодії за енергій, нижчих за поріг пружного зміщення;
- комплексно встановлено подвійну роль фотоініціатора у полімерних системах: не лише як стимулятора реакцій фотополімеризації, але й як ключового фактора, що визначає кінетику, масштаби та перебіг процесів фотоіндукованої окислювальної деградації (деструкції) полімерної сітки під час тривалого опромінення;
- досліджено та фізично інтерпретовано кінетику фотоструктурних перетворень у полімерах з урахуванням специфічних теплових відгуків системи. Ідентифіковано феномени макроскопічної «атомної температури»

(плавне накопичення тепла решіткою при безперервному опроміненні) та локальної «електронної температури» (різкі теплові флуктуації при переривчастому освітленні);

- встановлено фундаментальний вплив топології вільного об'єму (мікропорожнин) на перебіг фотоструктурних перетворень. Доведено наявність прямої кореляції між наноструктурними параметрами вільного об'єму (розміром пор при температурі склування T_g , коефіцієнтами теплового розширення) та дифузійно-детекційними властивостями матеріалу;
- набуло подальшого розвитку розуміння кінетики радикальних реакцій у твердофазних полімерах завдяки експериментальному доведенню (методом ЕПР) явища радіаційно-стимульованої дифузії вільних радикалів, які мігрують та рекомбінують уздовж просторового градієнта, утвореного неоднорідним поглинанням випромінювання;
- доведено можливість цілеспрямованого керування параметрами амперометричних біосенсорів шляхом модифікації їхніх полімерних матриць-утримувачів на основі виявлених закономірностей підпорогових радіаційних ефектів та еволюції вільного об'єму.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична цінність дисертації полягає у безпосередній можливості трансляції виявлених фундаментальних фізичних закономірностей у площину створення новітніх матеріалів, аналітичних приладів та інженерних рішень:

1. Створення високоефективних амперометричних біосенсорів нового покоління: Виявлені закономірності формування вільного об'єму були успішно конвертовані у практичний алгоритм оптимізації полімерних матриць-утримувачів (на основі уреасилу та фотозшитих олій). Це забезпечило ідеальні мікроструктурні умови для іммобілізації ферменту лаккази, що дозволило у 1,4-2,2 рази підвищити чутливість біоелектродів порівняно з комерційними стандартами (наприклад, мембранами Nafion), а також досягти рекордно високої спорідненості сенсора до цільових аналітів.

2. Розробка інструментарію для екологічного моніторингу: Сконструйовані біонаносенсиори повністю готові до практичного впровадження у системи екологічного контролю. Вони забезпечують високоточне, швидке та надійне виявлення небезпечних ксенобіотиків і фенольних забруднювачів (зокрема, катехолу) у стічних і питних водах, що є критично важливим завданням для захисту довкілля.

3. Керування радіаційною стійкістю технологічних полімерів: З'ясовані механізми підпорогової деградації надають інженерам та технологам прямий інструментарій для прогнозування терміну служби та підвищення радіаційної стійкості полімерних матеріалів. Здатність керувати швидкістю деструкції (шляхом додавання або вилучення фотоініціаторів) має величезне значення для аерокосмічної галузі, медичного матеріалознавства та технологій 3D-друку біосумісними фотополімерами.

4. Впровадження універсального діагностичного комплексу: Розроблений та успішно апробований у дисертації синергетичний методичний підхід, який поєднує позитронну анігіляційну спектроскопію (ПАС), ІЧ-спектроскопію (ATR-FTIR), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) є готовим потужним інструментом для науково-дослідних лабораторій. Цей комплекс дозволяє здійснювати високоточний неруйнівний контроль наноструктури та моніторинг деградаційних процесів практично у будь-яких полімерних і композитних матеріалах.

Особистий внесок здобувача. Авторів належить формулювання головних завдань досліджень, аналіз результатів та представлення відповідних висновків. Внесок автора у наукові роботи, виконані у співавторстві, відображено у переліку опублікованих праць за темою дисертації. 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 вивчення процесів фотополімеризації in-situ під час тривалого безперервного УФ-освітлення та переривчастого УФ-освітлення зразків із фотоініціатором та без нього. Автором

самостійно здійснено аналіз літературних джерел, проведено обробку і фізичну інтерпретацію процесів фотополімеризації та фотодеградації [3*, 4*, 7*, 9*, 10*], виявлено специфічні температурні ефекти під час кінетики реакцій [4*], виконано узагальнення результатів досліджень для біосенсорів [1*, 2*, 5*, 6*, 8*, 11*, 12*, 13*, 14*, 15*, 16*], встановлено фундаментальну роль вільного об'єму (нанопорожнин) у структурних перетвореннях [4*, 7*] та пряму кореляцію між параметрами вільного об'єму полімерної матриці та електрохімічними характеристиками біосенсорів [8*, 15*], 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: 9th International Congress on Biomaterials and Biosensors (BIOMATSEN 2024) (Oludeniz, Turkiye, 18-24 April, 2024); NATO Advanced Study Institute “Nanotechnological Advances in Environmental, Cyber and CBRN Security” (Sozopol, Bulgaria, 14-22 September, 2024); V International Scientific and Practical Conference “State of Natural Resources and Prospects for Their Preservation and Restoration” (Drohobych, Ukraine, 17-18 October, 2024).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 наукових праць, з них 5 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 та 2 наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, країн, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку, і 3 матеріалів та тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та 6 статей, які додатково відображають наукові результати дисертації.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (136 найменувань) та 1 додатку. Робота викладена на 176 сторінках, містить 46 рисунків і 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1.

ОЗНАЧЕННЯ ПІДПОРОГОВИХ РАДІАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ

Радіаційні ефекти у матеріалах є важливою областю досліджень, що впливає на широкий спектр технологічних застосувань, від космічної техніки та ядерної енергетики до медичних пристроїв і електроніки. Традиційно основна увага приділялася так званим надпороговим ефектам, що виникають внаслідок передачі енергії атомам у пружних зіткненнях. З часом виявилось, що важливими є також і **підпорогові радіаційні ефекти (ПРЕ)**. Ці ефекти виникають при енергіях, що нижчі за поріг пружного зміщення атомів.

У контексті полімерних матеріалів, де енергія зв'язків є відносно низькою, вплив підпорогових радіаційних ефектів на параметри матеріалів є особливо критичним. Полімери широко використовуються через їхню легкість, гнучкість, низьку вартість та різноманітні корисні функціональні властивості. Проте їхня чутливість до радіації робить їх вразливими при багатьох використаннях.

Взагалі, **підпорогові радіаційні ефекти** (англ. subthreshold radiation effects) – це структурні перетворення та відповідні зміни властивостей матеріалів, що відбуваються під дією підпорогового випромінювання. Відомий поріг пружного зміщення атомів у матеріалах (E_d) зазвичай становить десятки еВ. Та підпорогові ефекти можуть виникати при енергії, що менше ніж еВ. Вони пов'язані зі збудженнями, електронної підсистеми матеріалу. Ці збуджені електронні стани релаксують, передаючи свою енергію атомній підсистемі матеріалу. Розуміння цих взаємодій є вирішальним для прогнозування радіаційної стійкості матеріалу.

1.1. Електронні збудження у різних типах твердих тіл

Електронні збудження, викликані іонізуючим випромінюванням, є відправною точкою до реалізації підпорогових радіаційних ефектів. Характер цих збуджень та їхня подальша релаксація істотно залежать від електронної структури та типу хімічних зв'язків у матеріалі.

Гарячі електрони в металах швидко термалізуються (внаслідок електрон-електронних взаємодій, $\tau_{e-e} \sim 10^{-15}$ - 10^{-14} с). Далі вони передають свою енергію атомній ґратці ($\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$ - 10^{-11} с). Локальне накопичення енергії та утворення стабільних дефектів через електронні збудження є мало імовірним у металах.

Хоча пряме утворення дефектів за рахунок електронних збуджень мало ймовірне, підпорогові ефекти можуть проявлятися як прискорена дифузія. Локальний термічний пік, спричинений швидкою релаксацією електронної енергії, може підвищити локальну температуру, сприяючи переміщенню атомів.

Електрон-фононна релаксація у напівпровідниках з більшою ймовірністю призводить до реалізації підпорогових радіаційних ефектів. У деяких напівпровідниках, іонізація глибоких внутрішніх оболонок може призвести до розриву зв'язку, якщо електронна енергія не розсіюється достатньо швидко. Наприклад, у кремнії, сильна локалізована іонізація може дестабілізувати зв'язки і спричинити переміщення атома.

В іонних кристалах іонізація може безпосередньо призводити до утворення стабільних дефектів за механізмом Варлі. Цей механізм передбачає, що автолокалізований екситон (який є по суті локалізованим електронним збудженням) може розпастися на пару Френкеля (вакансія-міжвузловий атом). Енергія, що виділяється при рекомбінації електрона з діркою в автолокалізованому стані, може бути достатньою для зміщення атома, навіть якщо початкова енергія іонізуючої частинки була нижчою за поріг пружного зміщення.

Полімери є органічними матеріалами, що складаються з довгих макромолекул, зв'язаних ковалентними зв'язками, а міжмолекулярні взаємодії (Ван-дер-Ваальсові сили, водневі зв'язки) є слабшими. Вони мають складну морфологію (аморфні та/або кристалічні області). Енергія збуджених електронів та екситонів може швидко дисипуватися до коливальних мод полімерного ланцюга через сильні електрон-фононні взаємодії. Іонізація та розриви зв'язків призводять до утворення високоактивних вільних радикалів.

У полімерах підпорогові ефекти можуть викликати утворення нових ковалентних зв'язків між сусідніми ланцюгами, що призводить до збільшення молекулярної маси та зміни механічних властивостей (наприклад, підвищення жорсткості, крихкості).

Наприклад, у поліметилметакрилаті (ПММА) електронні збудження можуть призвести до деградації шляхом розриву ефірних груп та основного ланцюга, утворюючи гази та знижуючи молекулярну масу [1-14]. В той же час, у поліетилені, переважним є зшивання.

Електронні збудження, викликані іонізуючим випромінюванням (ультрафіолетовим, рентгенівським, гамма-квантами або потоками заряджених частинок), є відправною точкою до реалізації підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ). Традиційно вважалося, що утворення дефектів у твердих тілах можливе лише за умови, коли кінетична енергія, передана атому в результаті пружного зіткнення, перевищує певну порогову величину – поріг пружного зміщення E_d . Проте розвиток радіаційної фізики показав, що структурні порушення можуть генеруватися і при значно нижчих енергіях. У цьому випадку первинним актом є взаємодія випромінювання не з ядрами, а з електронною підсистемою матеріалу.

Процес поглинання енергії призводить до виведення електронної підсистеми з термодинамічної рівноваги – виникають плазмони, екситони, електрон-діркові пари та іонізовані стани. Подальша еволюція цих станів визначає ймовірність структурної перебудови. Згідно з адіабатичним наближенням Борна-Оппенгеймера, рух легких електронів та важких ядер можна розділити. Однак саме порушення цього наближення через сильні електрон-фононні взаємодії дозволяє енергії електронного збудження локалізуватися та трансформуватися у кінетичну енергію атомів. Характер цих збуджень, їхній час життя, радіус локалізації та подальша релаксація істотно залежать від електронної структури, типу хімічних зв'язків та зонної структури у конкретному матеріалі.

1.1.1. Релаксаційні процеси у металах

Метали характеризуються наявністю виродженого електронного газу та високою концентрацією вільних носіїв заряду. Це визначає специфіку дисипації енергії. Гарячі електрони в металах, отримавши надлишкову енергію від випромінювання, дуже швидко термалізуються. Це відбувається внаслідок інтенсивних непружних електрон-електронних взаємодій, час релаксації яких становить $\tau_{e-e} \sim 10^{-15}$ - 10^{-14} с. За цей надзвичайно короткий час енергія первинного електрона розподіляється між великою кількістю електронів провідності, утворюючи локальну ділянку «розігрітого» електронного газу.

Далі гарячі електрони передають свою енергію атомній ґратці через електрон-фононну взаємодію, характерний час якої становить $\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$ - 10^{-11} с. Цей процес математично описується двотемпературною моделлю, яка розглядає електронну та іонну підсистеми як дві взаємодіючі термодинамічні системи:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (K_e \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + S(r, t) \quad (1.1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot (K_l \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (1.2)$$

де C_e та C_l – теплоємності електронної та ґраткової підсистем відповідно, K_e та K_l – їхні теплопровідності, T_e та T_l – локальні температури електронів і ґратки, g – константа електрон-фононного зв'язку, а $S(r, t)$ – функція джерела збудження.

Оскільки електронний газ має високу теплопровідність, енергія збудження встигає розподілитися по значному макроскопічному об'єму ще до того, як атомна ґратка отримає достатньо енергії для розриву металевих зв'язків. Висока концентрація носіїв також миттєво екранує будь-які локальні флуктуації заряду, унеможливаючи кулонівське відштовхування іонізованих атомів. Тому локальне накопичення енергії та утворення стабільних дефектів через електронні збудження є малоімовірним у металах.

Хоча пряме утворення дефектів Френкеля за рахунок електронних збуджень малоімовірне, підпорогові ефекти у металах все ж існують і можуть проявлятися як прискорена дифузія (радіаційно-стимульована дифузія). Локальний термічний пік, спричинений швидкою релаксацією електронної енергії, тимчасово підвищує локальну температуру T_l вище за температуру плавлення в мікрооб'ємі, створюючи умови для міграції вже існуючих дефектів (вакансій та міжвузлових атомів) та зняття внутрішніх напружень.

1.1.2. Механізми дефектоутворення у напівпровідниках

Електрон-фононна релаксація у напівпровідниках з більшою ймовірністю призводить до реалізації підпорогових радіаційних ефектів порівняно з металами. Наявність забороненої зони та значно менша концентрація вільних носіїв заряду уповільнюють процеси екранування зарядів та електронної теплопровідності. Енергія збудження довше залишається локалізованою на конкретному вузлі кристалічної ґратки.

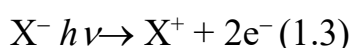
У деяких напівпровідниках іонізація глибоких внутрішніх (остовних) оболонок може призвести до розриву ковалентного зв'язку, якщо електронна енергія не розсіюється достатньо швидко. Цей процес тісно пов'язаний з Оже-рекомбінацією. Коли високоенергетичний фотон вибиває електрон з глибокої K - або L -оболонки, дірка, що утворилася, заповнюється електроном з вищого енергетичного рівня. Енергія, що вивільняється при цьому переході, передається іншому електрону, який емітується з атома. Цей каскадний процес призводить до того, що на одному атомі локалізується багатократний позитивний заряд.

Наприклад, у кремнії (Si), що має міцні ковалентні зв'язки з просторовою направленістю sp^3 -гібридизації, сильна локалізована іонізація збурює розподіл електронної густини, яка забезпечує зв'язок між атомами. Якщо час локалізації багатократного заряду τ_{loc} перевищує період коливань атомів ґратки (10^{-13} с), виникає інтенсивне кулонівське відштовхування. Атом набуває кінетичної енергії, достатньої для подолання потенційного бар'єра, і переміщується у

міжвузля, залишаючи за собою вакансію. Дестабілізація зв'язків і спричинене цим переміщення атома є класичним прикладом реалізації підпорогових ефектів у напівпровідникових матеріалах.

1.1.3. Електронні збудження в іонних кристалах

В іонних кристалах (наприклад, лужно-галоїдних кристалах – NaCl, KCl) іонізація може безпосередньо призводити до утворення стабільних точкових дефектів. Ступінь локалізації збуджень тут найвища завдяки великій ширині забороненої зони та сильній іонній складовій хімічного зв'язку. Історично першим механізмом, що пояснював ПРЕ в цих матеріалах, був **механізм Варлі**. Цей механізм базується на багатократній іонізації аніона галогену:



У результаті Оже-каскаду негативно заряджений іон галогену X^- (наприклад, Cl^-) втрачає кілька електронів і перетворюється на позитивний іон X^+ . Цей іон раптово опиняється в оточенні шести інших позитивних іонів лужного металу. Виникає колосальне кулонівське відштовхування, яке виштовхує іон X^+ у міжвузлове положення, формуючи таким чином пару Френкеля у підрешітці галогену.

Однак більш універсальним і доведеним для широкого класу іонних кристалів є екситонний механізм. Він передбачає, що **автолокалізований екситон** (який є по суті локалізованим електронним збудженням) може розпастися на пару Френкеля (вакансія-міжвузловий атом).

Процес відбувається у кілька етапів:

1. Випромінювання створює електрон-діркову пару.
2. Дірка швидко автолокалізується на двох сусідніх іонах галогену, утворюючи молекулярний іон X_2^- (так званий V_k -центр).

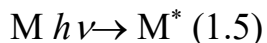
3. Вільний електрон захоплюється кулонівським полем V_k -центра, утворюючи автолокалізований екситон.
4. Безвипромінювальна рекомбінація електрона з діркою в автолокалізованому стані супроводжується виділенням значної енергії електронного переходу, яка через сильну електрон-фононну взаємодію трансформується в локальну кінетичну енергію атомів.

Цієї енергії може бути достатньо для зміщення атома, навіть якщо початкова енергія іонізуючої частинки була нижчою за поріг пружного зміщення. У результаті молекула X_2^- зміщується вздовж кристалографічної осі, утворюючи F -центр (аніонна вакансія, що захопила електрон) та H -центр (міжвузлова молекула галогену).

1.1.4. Підпорогові радіаційні ефекти у полімерах

Полімери кардинально відрізняються за своєю фізико-хімічною природою від кристалічних неорганічних матеріалів. Вони є органічними матеріалами, що складаються з довгих макромолекул, атоми в яких зв'язані міцними ковалентними зв'язками, а міжмолекулярні взаємодії (Ван-дер-Ваальсові сили, диполь-дипольні взаємодії, водневі зв'язки) є набагато слабшими. Вони мають складну надмолекулярну морфологію, що включає аморфні та/або кристалічні (сферолітні) області з різним ступенем впорядкованості, а також характеризуються наявністю значного вільного об'єму (нанопорожнин).

Завдяки такій структурі енергія локалізованих збуджених електронів та екситонів не може ефективно дисипувати на великі відстані, як це відбувається у металах чи напівпровідниках. Замість цього вона швидко передається до коливальних мод конкретного полімерного ланцюга через надзвичайно сильні електрон-фононні взаємодії (внутрішня конверсія). Поглинання енергії іонізуючого або УФ-випромінювання переводить макромолекулу M в іонізований або високозбуджений синглетний/триплетний стан:



Рекомбінація іонів також продукує збуджені стани ($M^{++} e^- \rightarrow M^*$). Оскільки енергія цих збуджених станів часто перевищує енергію дисоціації хімічних зв'язків (наприклад, для зв'язку С-С енергія становить близько 3,6 еВ, для С-Н – 4,3 еВ), іонізація та розриви зв'язків неминучі. Вони призводять до утворення високоактивних вільних радикалів шляхом гомолітичного розриву:



У полімерах підпорогові ефекти мають яскраво виражений макроскопічний прояв, оскільки зміна хімічної архітектури ланцюгів безпосередньо впливає на фізичні характеристики матеріалу. Основними двома конкурентними процесами, що викликають ці ефекти, є радіаційне зшивання та деструкція.

Радіаційне зшивання полягає в тому, що вільні макрорадикали, утворені на сусідніх ланцюгах, мігрують та рекомбінують між собою. Це може викликати утворення нових ковалентних зв'язків між сусідніми ланцюгами. Формування тривимірної просторової сітки призводить до збільшення середньомолекулярної маси, втрати розчинності матеріалу та істотної зміни його механічних властивостей (наприклад, підвищення міцності, жорсткості, теплостійкості, але водночас і крихкості).

Радіаційна деструкція є зворотним процесом, при якому розрив основного полімерного ланцюга не компенсується рекомбінацією, що веде до зменшення молекулярної маси, зниження температури склування (T_g) та погіршення механічних властивостей (розплавлення, втрата форми, охрупчування).

Схильність полімеру до деструкції чи зшивання визначається його хімічною будовою. Наприклад, у поліметилметакрилаті (ПММА), який містить четвертинний атом вуглецю (кожна мономерна ланка містить метильну $-CH_3$ та

об'ємну ефірну $-\text{COOCH}_3$ бічні групи), стеричні перешкоди заважають рекомбінації радикалів. Електронні збудження можуть призвести до деградації шляхом первинного розриву масивних ефірних груп (що ініціює реакції типу Норріша I та II) та подальшого розриву основного ланцюга. Цей процес супроводжується інтенсивним газовиділенням – утворюючи леткі гази (оксид вуглецю CO, вуглекислий газ CO_2 , метан CH_4) та знижуючи молекулярну масу [1-14]. Вільний об'єм у ПММА відіграє роль своєрідних пасток для газів, які можуть утворювати мікропухирці, спричиняючи розтріскування матеріалу.

В той же час, у лінійних полімерах без об'ємних бічних груп, таких як поліетилен (ПЕ), переважним є зшивання. Під дією випромінювання відбувається відщеплення рухливих атомів водню з утворенням алкільних радикалів $(-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2-)$. Атоми водню дифундують і рекомбінують у молекули H_2 , які залишають об'єм полімеру, тоді як макрорадикали, завдяки високій сегментальній рухливості лінійного ланцюга, легко зближуються і утворюють міцні поперечні C-C зв'язки (зшивки). Цей процес активно використовується у промисловості для радіаційної модифікації кабельної ізоляції та термоусаджувальних труб, демонструючи практичну значущість керування підпороговими радіаційними ефектами.

1.2. Електрон-фононні взаємодії у матеріалах

Електрон-фононні взаємодії (ЕФВ) є фундаментальним процесом у твердих тілах, що описує обмін енергією та імпульсом між електронами та атомами кристалічної ґратки. Ці взаємодії відіграють центральну роль у багатьох фізичних явищах. У контексті підпорогових ефектів, ЕФВ є основним фактором, що може призвести до структурних змін або прискорення дифузійних процесів.

При поглинанні енергії іонізуючого випромінювання, електрони в матеріалі переходять у збуджені стани. Ці електрони або дірки мають додаткову енергію. Основним каналом її дисипації є передача енергії до атомної підсистеми.

Електрон-фононні взаємодії мають вплив на широкий спектр властивостей твердих тіл. У полімерах, де відсутня жорстка кристалічна ґратка, «фонони» проявляються у коливаннях молекулярних ланцюгів. Електрон-фононні взаємодії у полімерах можуть призвести до локальних деформацій, зміни конформації ланцюгів, підвищення локальної температури. Наприклад, енергія збуджених електронів може бути передана коливальним модам C–H, C–C, C=O зв'язків, що призводить до їхнього розриву (дисоціації) та утворення вільних радикалів.

Електрон-фононні взаємодії (ЕФВ) є фундаментальним квантово-механічним процесом у твердих тілах, що описує обмін енергією та імпульсом між електронною підсистемою та атомами кристалічної ґратки (або макромолекулярного ланцюга у випадку полімерів). Ці взаємодії відіграють центральну роль у багатьох фізичних явищах, визначаючи електропровідність, теплопровідність, оптичне поглинання, надпровідність та механізми релаксації енергії. У контексті підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ), ЕФВ є ключовим, безальтернативним фактором, який забезпечує трансформацію енергії безмасових або високоенергетичних збуджень у кінетичну енергію атомів, що призводить до структурних змін, розриву хімічних зв'язків або прискорення дифузійних процесів. При поглинанні енергії іонізуючого випромінювання (ультрафіолету, рентгенівських квантів, швидких електронів), електрони в матеріалі переходять із рівноважних станів у високозбуджені. Ці так звані «гарячі» електрони або дірки володіють значною надлишковою кінетичною та потенціальною енергією. Оскільки безпосереднє випромінювання фотонів (люмінесценція) є відносно повільним процесом (характерний час $10^{-9} - 10^{-8}$ с), основним і найшвидшим каналом дисипації цієї енергії є передача її атомній підсистемі через електрон-фононні взаємодії (характерний час $10^{-13} - 10^{-11}$ с).

1.2.1. Фізична природа електрон-фононної взаємодії

З точки зору квантової механіки, ідеальна кристалічна ґратка з нерухомими атомами створює строго періодичний потенціал, у якому електрони рухаються без розсіяння у вигляді хвиль Блоха. Проте в реальності атоми завжди здійснюють теплові коливання навколо своїх положень рівноваги навіть при абсолютному нулі температур (нульові коливання). Ці коливання порушують строго періодичність потенціалу решітки. Кванти цих пружних коливань називаються фононами. Коли збуджений електрон рухається крізь матеріал, він відчуває ці локальні флуктуації електричного потенціалу. Взаємодія електрона з полем цих флуктуацій призводить до актів поглинання або випромінювання фононів електронем. Гамільтоніан такої системи можна записати як суму трьох доданків:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (1.7)$$

де H_e – гамільтоніан ідеальної електронної підсистеми, H_{ph} – гамільтоніан фононного поля (гармонічних коливань ґратки), а H_{e-ph} – оператор електрон-фононної взаємодії, який розглядається як збурення.

Існує декілька основних механізмів електрон-фононної взаємодії, залежно від типу матеріалу та природи фононів:

1) Деформаційний потенціал (акустичні фонони): Зміщення атомів під час проходження акустичної хвилі викликає локальні зміни густини речовини, що призводить до локальної зміни ширини забороненої зони та зміщення енергетичних рівнів дна зони провідності або вершини валентної зони.

2) Фреліхівська (поляризаційна) взаємодія (оптичні фонони): У матеріалах з іонним або полярним ковалентним типом зв'язку зміщення різнойменно заряджених іонів один відносно одного під час оптичних коливань створює сильне локальне макроскопічне електричне поле, яке інтенсивно взаємодіє з зарядом електрона.

3) П'єзоелектрична взаємодія: Характерна для кристалів без центру симетрії, де акустичні деформації індукують електричне поле.

1.2.2. Кінетика релаксації електронних збуджень

Після акту іонізації електронна підсистема опиняється у стані з високою енергією. Процес повернення системи до термодинамічної рівноваги є каскадним і багатостадійним.

На першому етапі «надгарячий» електрон (з енергією, що значно перевищує ширину забороненої зони) втрачає свою енергію переважно через ударну іонізацію, породжуючи нові електрон-діркові пари, а також через випромінювання плазмонів. Цей процес триває дуже короткий час (близько 10^{-15} – 10^{-14} с) і завершується тоді, коли кінетична енергія електронів стає меншою за поріг ударної іонізації.

На другому етапі єдиним ефективним механізмом охолодження електронного газу стає електрон-фононна емісія. Гарячий електрон каскадно випромінює оптичні фонони (оскільки вони мають найбільшу енергію, зазвичай 0,03-0,1 еВ), втрачаючи енергію порціями. Коли енергія електрона падає нижче енергії оптичного фонона, подальша термалізація відбувається за рахунок випромінювання акустичних фононів, що є набагато повільнішим процесом.

Саме на цьому етапі інтенсивного випромінювання фононів енергія локалізується в атомній підсистемі. Якщо швидкість генерації фононів в локальному мікрооб'ємі перевищує швидкість їхнього відведення за рахунок теплопровідності ґратки, виникає так званий «термічний пік» – різке короткочасне підвищення ефективної температури атомів у нанометровій області.

1.2.3. Електрон-фононна взаємодія як рушійна сила підпорогових ефектів

Класична радіаційна фізика спирається на адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера, згідно з яким рух важких ядер є настільки повільним порівняно з рухом електронів, що електронна підсистема миттєво підлаштовується під будь-яку конфігурацію ядер. У рамках цього наближення електронні збудження не повинні викликати зміщення атомів.

Однак, підпорогові радіаційні ефекти стають можливими саме завдяки порушенню адіабатичного наближення, спричиненому сильною електрон-фононною взаємодією. Ключовим явищем тут є автолокалізація (self-trapping) електронних збуджень.

Коли електрон або екситон (зв'язана електрон-діркова пара) взаємодіє з ґраткою, він деформує її навколо себе. Ця деформація створює локальну потенціальну яму, яка утримує електрон. Якщо електрон-фононний зв'язок достатньо сильний, виграш в енергії від локалізації електрона у цій ямі перевищує витрати пружної енергії на деформацію ґратки. Електрон стає «замкненим» у власній поляризаційній або деформаційній ямі – утворюється автолокалізований стан (наприклад, полярон або автолокалізований екситон). Безвипромінювальна рекомбінація такого автолокалізованого збудження є критичним моментом. Енергія електронного переходу (яка може складати кілька електрон-вольт) не випромінюється у вигляді кванта світла, а завдяки ЕФВ повністю, єдиним квантом, передається на локальну коливальну моду атомів, з якими був зв'язаний електрон. Ця величезна локальна енергія викликає зміщення атома з вузла решітки у міжвузля (утворення дефекту Френкеля) або розрив хімічного зв'язку, хоча первинна кінетична енергія передана атому була нульовою.

1.2.4. Специфіка електрон-коливальних (фононних) взаємодій у полімерах

У полімерних матеріалах картина електрон-фононних взаємодій кардинально відрізняється від класичних 3D-кристалів (металів чи напівпровідників). Полімери є квазіодновимірними системами. Тут відсутня жорстка тривимірна кристалічна ґратка. Макромолекули утворені міцними ковалентними зв'язками вздовж ланцюга, тоді як між сусідніми ланцюгами діють слабкі Ван-дер-Ваальсові сили, диполь-дипольні взаємодії або водневі зв'язки. Через таку анізотропію поняття «фонона» в полімерах набуває специфічного змісту. Коливальний спектр полімеру розпадається на дві різні категорії:

1. Скелетні (акустичні) коливання: Це низькочастотні рухи великих сегментів макромолекули або цілих ланцюгів один відносно одного. Вони визначають макроскопічні теплові та акустичні властивості.
2. Внутрішньомолекулярні (оптичні) коливання: Це високочастотні локалізовані коливання конкретних хімічних зв'язків та функціональних груп. Наприклад, валентні коливання зв'язку C–H мають енергію близько 0,37 еВ (2900 см^{-1}), зв'язку C=O – близько 0,21 еВ (1700 см^{-1}), зв'язку C–C – близько 0,12 еВ (1000 см^{-1}).

Електрон-фононні взаємодії у полімерах мають надзвичайно високу інтенсивність, оскільки органічні молекули є м'якими і легко деформуються при зміні електронної густини. При збудженні електрона УФ-випромінюванням (наприклад, $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ переходи у хромофорних групах), електронна конфігурація зв'язку різко змінюється. Згідно з принципом Франка-Кондона, електронний перехід відбувається настільки швидко, що ядра атомів не встигають змінити свої позиції. У результаті макромолекула опиняється у високозбудженому електронному стані, але з ядерною конфігурацією, що відповідає незбудженому стану.

Ця нерівноважна конфігурація викликає миттєві сильні локальні деформації, зміну конформації ланцюгів та різке підвищення ефективної локальної «вібраційної температури». Енергія збуджених електронів надзвичайно

ефективно передається саме на високочастотні локальні коливальні моди (C–H, C–C, C=O зв'язки).

1.2.5. Механізми дисоціації зв'язків та наслідки для біосенсорики

У результаті описаної сильної електрон-коливальної взаємодії у полімерах реалізується процес внутрішньої конверсії – безвипромінювального переходу між електронними станами однакової мультиплетності. Коливальна енергія концентрується на певному хімічному зв'язку. Якщо амплітуда цих коливань перевищує межу міцності (енергію дисоціації), відбувається розрив зв'язку (дисоціація).

Оскільки енергія багатьох ковалентних зв'язків у полімерах становить 3-4 еВ (що відповідає енергії квантів УФ-світла з довжиною хвилі 300-400 нм), електронне збудження безпосередньо призводить до гомолітичного розриву молекул з утворенням вільних радикалів. Наприклад, розрив бічного зв'язку C–H породжує алкільний макрорадикал та вільний атом водню, який завдяки високій рухливості швидко мігрує системою.

Ці процеси лежать в основі механізмів фотодеструкції та фотополімеризації, що є критичними для формування матриць біосенсорів (наприклад, на основі акрилової епоксидованої соєвої олії – AESO). Електрон-фононна дисипація енергії викликає:

- Локальні термічні флуктуації: Які прискорюють дифузію як самих макрорадикалів, так і низькомолекулярних газів, що утворюються при деструкції бічних груп (декарбоксилювання ефірних груп).
- Модифікацію вільного об'єму: Розриви зв'язків та подальше зшивання макрорадикалів між сусідніми ланцюгами змінюють топологію нанопорожнин (вільного об'єму) у полімерній сітці. Вільний об'єм безпосередньо визначає дифузійну проникність полімерної матриці для молекул аналіту (наприклад, катехолу або ABTS), що є життєво важливим параметром для амперометричного відгуку біосенсора.

- Генерацію активних центрів: Утворені в результаті ЕФВ радикали та полярні групи (гідроксильні —OH , карбонільні C=O) створюють нові центри сорбції, здатні взаємодіяти з іммобілізованими ферментами (наприклад, лакказою), підвищуючи або знижуючи їхню каталітичну активність.

Таким чином, електрон-фононні взаємодії у полімерах виступають не просто механізмом розсіяння енергії, а фундаментальним фізико-хімічним тригером, який через підпорогове збудження електронної підсистеми ініціює каскад структурних перетворень на молекулярному рівні, формуючи макроскопічні властивості функціональних наноматеріалів для сучасної біосенсорики.

1.3. Радіаційна стійкість різних типів твердих тіл

Радіаційна модифікація матеріалу залежить від ряду факторів, включаючи тип хімічних зв'язків, кристалічну структуру, наявність дефектів, температуру, а також тип і енергію випромінювання.

Ненаправлений металевий зв'язок є найменш чутливим до локальних електронних збуджень порівняно з ковалентними та іонними зв'язками. Утворені точкові дефекти (вакансії, міжвузлові атоми) у металах є рухливими і можуть рекомбінувати або мігрувати до стоків (межі зерен, дислокації), особливо при підвищених температурах, що запобігає їхньому накопиченню.

Напівпровідники чутливі до електронних ефектів. Енергія збуджених електронно-діркових пар може бути локалізована. Направлені ковалентні зв'язки чутливі до локальних електронних збуджень.

Оже-процеси: можуть ініціювати дефектоутворення, особливо у складних напівпровідниках.

Іонні кристали дуже чутливі до іонізаційних ефектів. Іонний зв'язок є найбільш чутливим до зміни зарядового стану та локальних електронних збуджень, що можуть призвести до нестабільності ґратки.

Алмаз є одним з найбільш радіаційно стійких матеріалів завдяки міцним ковалентним зв'язкам та високій щільності атомів.

Полімерні матеріали надзвичайно чутливі до іонізаційних ефектів [15-20]. Хоча ковалентні зв'язки у полімерному ланцюзі досить міцні, слабкі Ван-дер-Ваальсові сили між ланцюгами роблять полімери вразливими до структурних змін при поглинанні енергії. Наявність великої кількості різних типів зв'язків (C—C, C—H, C=O, N—H тощо) та гетероатомів робить їх хімічно активними під дією радіації. Навіть при низьких енергіях, електронні збудження можуть індукувати локальні коливання, що призводять до конформаційних змін або розриву зв'язків.

Радіаційна стійкість (або радіаційна резистентність) матеріалу – це його здатність зберігати свої фізико-хімічні, механічні, електричні та оптичні властивості в межах заданих допусків під час та після впливу іонізуючого випромінювання. Радіаційна модифікація матеріалу є складним багатofакторним процесом, що залежить від низки внутрішніх та зовнішніх параметрів. До визначальних внутрішніх факторів належать: тип хімічних зв'язків, кристалічна структура (або її відсутність), щільність пакування атомів, наявність початкової дефектної структури (дислокацій, домішок, меж зерен), а також термодинамічна стабільність фаз. Зовнішні фактори включають тип іонізуючого випромінювання (фотони, електрони, важкі іони, нейтрони), його енергію, потужність дози та інтегральну дозу, а також температуру навколишнього середовища під час опромінення.

Взаємодія випромінювання з твердим тілом концептуально поділяється на два основні канали втрат енергії: пружні зіткнення з ядрами атомів (ядерне гальмування) та непружні взаємодії з електронною підсистемою (електронне гальмування, що призводить до іонізації та збудження). Відносний внесок цих двох каналів та реакція матеріалу на них кардинально відрізняються залежно від природи хімічного зв'язку.

1.3.1. Метали та сплави: роль ненаправленого зв'язку

Метали демонструють найвищу стійкість до іонізаційних (електронних) збуджень серед усіх класів матеріалів. Ця унікальна властивість зумовлена специфікою металевого зв'язку – наявністю колективізованого, виродженого електронного газу (електронів провідності), який вільно переміщується по всій кристалічній ґратці. Ненаправлений металевий зв'язок є найменш чутливим до локальних електронних збуджень порівняно з ковалентними та іонними зв'язками. Коли іонізуюче випромінювання передає енергію електронній підсистемі металу, утворюються високоенергетичні «гарячі» електрони. Однак, завдяки надзвичайно високій концентрації вільних носіїв заряду (близько 10^{22} см⁻³) та масовим електрон-електронним зіткненням, відбувається миттєва (за час близько 10^{-15} с) термалізація цих збуджень. Будь-яка локальна зміна густини заряду миттєво екранується електронним газом. Тому енергія електронного збудження рівномірно розподіляється по макроскопічному об'єму і розсіюється у вигляді фононів (тепла), не викликаючи розриву зв'язків. Підпорогові радіаційні ефекти, зумовлені іонізацією, у чистих металах практично відсутні.

Утворення радіаційних дефектів у металах відбувається виключно за рахунок пружних (кінетичних) зіткнень, коли передана атому енергія перевищує поріг пружного зміщення (E_d , зазвичай 15-40 еВ). При цьому утворюються первинні точкові дефекти – пари Френкеля (вакансія та міжвузловий атом).

Висока рухливість: Утворені точкові дефекти у металах є надзвичайно рухливими. Міжвузлові атоми можуть мігрувати вже при кріогенних температурах, а вакансії стають рухливими при кімнатних температурах або дещо вищих.

Рекомбінація та стоки: Завдяки відсутності жорсткої направленості зв'язків, пари Френкеля легко анігілюють (рекомбінують), якщо опиняються у зоні спонтанної рекомбінації одне одного. Крім того, дефекти активно мігрують до структурних stokів (меж зерен, дислокацій, вільної поверхні), особливо при підвищених температурах, що запобігає їхньому накопиченню.

Макроскопічні ефекти: При високих дозах нейтронного або іонного опромінення у металах можуть розвиватися такі процеси, як радіаційне розпухання (утворення та ріст вакансійних пор), радіаційна повзучість та радіаційно-індукована сегрегація домішок, що призводить до окрихчення сплавів.

1.3.2. Напівпровідникові матеріали: чутливість до електронних ефектів

Напівпровідники (кремній, германій, арсенід галію) характеризуються жорсткою просторовою направленістю ковалентних зв'язків та відносно низькою щільністю пакування атомів (наприклад, структура типу алмазу або цинкової обманки). Вони чутливі до електронних ефектів, оскільки електрон-діркові пари, згенеровані випромінюванням, мають значно більший час життя порівняно з металами через наявність забороненої зони.

Енергія збуджених електронно-діркових пар може бути локалізована на дефектах або домішках. Направлені ковалентні зв'язки є чутливими до локальних електронних збуджень. На відміну від металів, зміна електронної густини між двома атомами в напівпровіднику безпосередньо означає ослаблення або розрив хімічного зв'язку, що утримує ці атоми у вузлах ґратки.

Зміна зарядового стану: Захоплення збуджених носіїв заряду існуючими дефектами змінює їхній зарядовий стан. Це кардинально впливає на їхню рухливість (механізм Бургуена-Корбета) та здатність утворювати комплекси. Багато дефектних реакцій у напівпровідниках є рекомбінаційно-стимульованими, коли енергія безвипромінювальної рекомбінації електрон-діркової пари на дефекті передається його коливальним модам, викликаючи його міграцію або дисоціацію.

Оже-процеси: Ці механізми можуть безпосередньо ініціювати дефектоутворення, особливо у складних багатокомпонентних напівпровідниках. Вибивання електрона з глибокої внутрішньої оболонки атома (наприклад, рентгенівським квантом) ініціює каскад Оже-переходів, в результаті якого на

одному атомі тимчасово концентрується багатократний позитивний заряд. Наслідком є «кулонівський вибух» – інтенсивне електростатичне відштовхування від сусідніх атомів, що призводить до викидання атома з вузла у міжвузля, тобто до підпорогового утворення дефекту.

Аморфізація: При інтенсивному опроміненні важкими іонами жорстка направлена ґратка напівпровідників часто не встигає релаксувати і руйнується, переходячи в метастабільний аморфний стан (радіаційна аморфізація), що кардинально відрізняє їх від металів.

1.3.3. Іонні кристали та діелектрики

Іонні кристали (наприклад, лужно-галоїдні кристали, оксиди) формуються за рахунок потужних електростатичних сил притягання між катіонами та аніонами. Через велику ширину забороненої зони (понад 5 еВ) ці матеріали є ізоляторами. Іонні кристали дуже чутливі до іонізаційних ефектів. Іонний зв'язок є найбільш чутливим до зміни зарядового стану та локальних електронних збуджень, що можуть призвести до миттєвої нестабільності ґратки. У цих матеріалах підпорогові радіаційні ефекти часто домінують над процесами пружного зміщення.

Радіоліз та автолокалізація: Електронні збудження ефективно трансформуються у структурні дефекти через механізми автолокалізації. Наприклад, утворена випромінюванням дірка автолокалізується на двох сусідніх іонах галогену, утворюючи молекулярний іон. Захоплення електрона цим іоном створює автолокалізований екситон.

Кольорові центри: Безвипромінювальний розпад такого екситона вивільняє енергію, достатню для виштовхування атома галогену в міжвузля. Залишається аніонна вакансія, що захопила електрон (так званий F-центр забарвлення), та міжвузлова молекула галогену (H-центр). Цей механізм (механізм Пулі-Херша) є класичним прикладом того, як чиста іонізація руйнує бездефектну кристалічну ґратку.

Трекоутворення: При проходженні швидких важких іонів через іонні діелектрики вздовж траєкторії частинки формується циліндрична зона суцільного руйнування ґратки – латентний трек. Він утворюється внаслідок потужного локального розігріву атомної підсистеми («термічний пік») після швидкої передачі енергії від збуджених електронів до ґратки.

Серед усіх відомих твердих тіл алмаз виділяється як унікальний матеріал. Алмаз є одним з найбільш радіаційно стійких матеріалів завдяки надзвичайно міцним ковалентним зв'язкам та рекордній щільності пакування атомів вуглецю.

Енергетика зв'язку: Кожен атом вуглецю в алмазі перебуває у стані sp^3 -гібридизації і міцно зв'язаний з чотирма сусідами. Довжина зв'язку C–C є дуже короткою, а енергія зв'язку – величезною.

Високий поріг зміщення: Через високу міцність ґратки порогова енергія пружного зміщення (E_d) для атома вуглецю в алмазі становить близько 40-50 еВ, що значно вище, ніж у кремнію (15 еВ) або германію. Це означає, що для утворення радіаційного дефекту частинка повинна передати атому в кілька разів більше кінетичної енергії.

Тепловідвід: Алмаз має найвищу серед неметалів теплопровідність. Будь-які локальні термічні піки, що виникають внаслідок електрон-фононної релаксації, розсіюються настільки швидко, що макроскопічні пошкодження не встигають сформуватися. Ці властивості роблять алмаз ідеальним матеріалом для детекторів іонізуючого випромінювання, що працюють в екстремальних радіаційних полях (наприклад, у ядерних реакторах або на Великому адронному колайдері).

1.3.4. Полімерні матеріали: специфіка та вразливість до іонізації

Полімерні матеріали надзвичайно чутливі до іонізаційних ефектів. Їхня радіаційна хімія фундаментально відрізняється від фізики радіаційного пошкодження кристалічних матеріалів. Полімери – це високомолекулярні сполуки, топологія яких визначається двома типами взаємодій: головні полімерні

ланцюги утворені міцними ковалентними зв'язками, тоді як між окремими макромолекулами діють відносно слабкі сили.

Хоча ковалентні зв'язки у полімерному ланцюзі досить міцні, слабкі Ван-дер-Ваальсові сили, диполь-дипольні взаємодії або водневі зв'язки між ланцюгами роблять полімери вразливими до структурних змін при поглинанні енергії. Наявність великої кількості різних типів зв'язків (C–C, C–H, C=O, N–H тощо), бокових функціональних груп та гетероатомів робить їх хімічно активними під дією радіації.

Підпорогові механізми та розрив макромолекул

Навіть при низьких енергіях (ультрафіолет, м'яке рентгенівське випромінювання), електронні збудження можуть індукувати локальні коливання (внутрішню конверсію енергії), що неминуче призводять до конформаційних змін або розриву зв'язків. Оскільки енергія дисоціації більшості органічних зв'язків становить 3-4 еВ, збудження електронної підсистеми майже зі 100% ймовірністю призводить до гомолітичного розриву молекули. Первинним актом є утворення високоактивних вільних макрорадикалів та низькомолекулярних газоподібних продуктів (водень, метан, вуглекислий газ).

Макроскопічні зміни у полімерах визначаються двома конкуруючими процесами, напрямом яких залежить від хімічної будови мономера:

- Радіаційне зшивання: Переважає у полімерах без масивних бокових груп (наприклад, у поліетилені, полісилоксанах). Радикали, утворені на сусідніх ланцюгах, мігрують та рекомбінують, утворюючи міцні поперечні ковалентні містки. Це перетворює лінійний полімер на тривимірну сітку. Властивості матеріалу кардинально змінюються: він втрачає здатність до плавлення і розчинення, підвищується його твердість та теплостійкість, але при переопроміненні він стає крихким.
- Радіаційна деструкція: Домінує у полімерах з четвертинним атомом вуглецю або масивними боковими групами, які створюють стеричні перешкоди для

рекомбінації (наприклад, у поліметилметакрилаті – ПММА, політетрафторетилені, целюлозі). Розрив головного ланцюга призводить до різкого зменшення середньої молекулярної маси, зниження температури склування, переходу матеріалу у в'язкотекучий стан, зниження механічної міцності та інтенсивного газовиділення, що формує мікропори.

Вплив вільного об'єму та кисню

Особливістю полімерів є наявність значного вільного об'єму (мікропорожнин між сегментами макромолекул). Вільний об'єм відіграє вирішальну роль у радіаційній стійкості, оскільки саме він забезпечує сегментальну рухливість ланцюгів, необхідну для зближення і рекомбінації вільних радикалів. Крім того, мікропорожнини є резервуарами для дифузії розчиненого кисню. Якщо опромінення полімеру відбувається в присутності повітря, активується процес радіаційно-індукованого окислення. Кисень миттєво реагує з первинними алкільними радикалами з утворенням пероксидних радикалів. Це блокує процес корисного зшивання і запускає ланцюгову реакцію окислювальної деструкції, що катастрофічно знижує радіаційну стійкість полімерного матеріалу, призводячи до його швидкого старіння та руйнування.

1.4. Висновки до розділу 1

У першому розділі дисертаційної роботи здійснено комплексний огляд та теоретичний аналіз фізичних закономірностей, що лежать в основі підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ) у різних класах твердих тіл, з особливим фокусом на полімерних матеріалах. Аналіз механізмів взаємодії електромагнітного та іонізуючого випромінювання з речовиною дозволив зробити наступні узагальнюючі висновки:

- Зміна парадигми дефектоутворення: Традиційні уявлення про радіаційне дефектоутворення, що базуються виключно на пружних зіткненнях та передачі кінетичної енергії, вищої за поріг зміщення атомів, є недостатніми для опису

радіаційної фізики складноорганізованих матеріалів. Встановлено, що структурні перебудови можуть інтенсивно відбуватися при енергіях випромінювання (наприклад, УФ-світло, м'який рентген), значно нижчих за цей поріг. Первинним етапом таких ефектів є збудження електронної підсистеми матеріалу – іонізація та утворення локалізованих електронно-діркових пар чи екситонів.

- Визначальна роль електрон-фононої взаємодії: Фундаментальним механізмом, що забезпечує реалізацію ПРЕ, є сильна електрон-фононна взаємодія (ЕФВ). Порушення адіабатичного наближення Борна-Оппенгеймера призводить до автолокалізації електронних збуджень. Подальша безвипромінювальна релаксація цих станів забезпечує передачу енергії електронного переходу на локальні коливальні моди атомів («термічний пік»), що дає енергію, достатню для розриву хімічних зв'язків.

- Залежність радіаційної стійкості від природи хімічного зв'язку: Доведено, що реакція матеріалу на електронні збудження критично залежить від типу хімічних зв'язків та електронної структури.

- Метали завдяки виродженому електронному газу та надшвидкій термалізації є практично нечутливими до іонізаційного дефектоутворення.

- Напівпровідники (через Оже-процеси) та іонні кристали (через механізми Варлі та екситонні механізми) демонструють значну чутливість до іонізації завдяки можливості локалізації заряду.

- Алмаз залишається еталоном стійкості завдяки рекордній міцності ковалентної ґратки та високій теплопровідності.

- Висока вразливість полімерних матеріалів: Полімери є найбільш чутливим до ПРЕ класом твердих тіл. Їхня квазіодновимірна архітектура (міцні ковалентні макроланцюги у поєднанні зі слабкими міжмолекулярними силами) не дозволяє ефективно розсіювати енергію збудження на значні макроскопічні відстані. Висока ефективність внутрішньої конверсії енергії у полімерах призводить до того, що електронне збудження практично миттєво трансформується у локальні

коливання зв'язків (C–C, C–H, C=O), амплітуда яких перевищує енергію їхньої дисоціації.

- Макроскопічні наслідки для полімерних матриць: Поглинання енергії електронною підсистемою полімерів супроводжується гомолітичним розривом макромолекул з утворенням високоактивних вільних радикалів. Це ініціює два конкуруючі макроскопічні процеси: визначальну роль у просторовій кінетиці радіаційного зшивання та деструкції відіграє наявність вільного об'єму (нанопорожнин), який контролює сегментальну рухливість ланцюгів, дифузію радикалів та розчиненого кисню (що веде до окислювальної деградації).

Глибоке теоретичне розуміння природи підпорогових радіаційних ефектів у полімерах становить необхідне фундаментальне підґрунтя для подальшого експериментального дослідження процесів фотополімеризації та фотодеградації (зокрема в системах на основі AESO/VDM), обґрунтування використання неруйнівних методів діагностики вільного об'єму (ПАС) та розробки шляхів цілеспрямованої радіаційної модифікації матеріалів для створення новітніх амперометричних біосенсорів.

Загалом, матеріали з делокалізованими зв'язками (метали) та ті, що здатні до швидкого розсіювання енергії, виявляють вищу радіаційну стійкість. І навпаки, матеріали з локалізованими електронними зв'язками, низькою енергією зв'язків та обмеженою рухливістю дефектів (полімери, іонні кристали) є більш чутливими до радіації, зокрема до підпорогових іонізаційних ефектів.

РОЗДІЛ 2.

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ПОЛІМЕРАХ

Полімери – це високомолекулярні сполуки, які складаються з великої кількості повторюваних структурних одиниць, або мономерних ланок, з'єднаних між собою ковалентними зв'язками. Завдяки своїй унікальній молекулярній архітектурі, полімери демонструють широкий спектр фізико-хімічних властивостей, що робить їх незамінними у багатьох галузях науки і техніки – від пакувальних матеріалів і текстилю до біомедичних імплантатів і аерокосмічних компонентів.

Основою будь-якого полімерного матеріалу є хімічні зв'язки, що утримують атоми в мономерних одиницях та з'єднують ці одиниці в довгі ланцюги. Переважна більшість полімерів є органічними сполуками, тому в них домінують ковалентні зв'язки, хоча й інші типи взаємодій, такі як водневі зв'язки, ван-дер-ваальсові сили, а іноді й іонні взаємодії, також відіграють важливу роль у формуванні надмолекулярної структури та визначенні кінцевих властивостей.

Розуміння природи хімічних зв'язків, що формують полімерні ланцюги, а також механізмів їх утворення є ключовим для модифікації та контролю властивостей цих матеріалів [21-32]. Особливий інтерес становлять підпорогові радіаційні ефекти, які, не спричиняючи помітних макроскопічних руйнувань, можуть суттєво впливати на мікроструктуру та, відповідно, на експлуатаційні характеристики полімерів.

2.1. Механізми формування полімерів

Формування полімерів – це процес перетворення низькомолекулярних мономерів у високомолекулярні полімери. Існує два основні механізми полімеризації: ланцюгова (або приєднання) та ступінчаста (або конденсаційна).

Формування полімерних макромолекул та просторових полімерних сіток – це фундаментальний фізико-хімічний процес перетворення низькомолекулярних сполук (мономерів) або олігомерів у високомолекулярні структури. З термодинамічної точки зору, здатність мономерів до полімеризації визначається зміною вільної енергії Гіббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Оскільки об'єднання великої кількості незалежних молекул в один ланцюг призводить до різкого зменшення ентропії системи ($\Delta S < 0$), процес може протікати самовільно ($\Delta G < 0$) лише за умови значного виділення тепла, тобто реакція має бути екзотермічною ($\Delta H < 0$). Це тепловиділення відіграє критичну роль у кінетиці процесу та формуванні локальних термічних градієнтів, які впливають на кінцеву структуру вільного об'єму. Залежно від кінетичних особливостей та хімічної природи реакцій, процеси утворення полімерів класифікують за двома основними механізмами: ланцюгова полімеризація (полімеризація приєднання) та ступінчаста полімеризація (поліконденсація та поліприєднання).

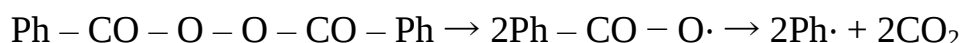
2.1.1. Ланцюгова полімеризація

Ланцюгова полімеризація (полімеризація приєднання):

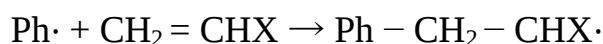
Цей механізм включає швидке послідовне додавання мономерів до зростаючого активного центру. Молекулярна маса полімеру швидко зростає після ініціювання. Ланцюгова полімеризація зазвичай відбувається за рахунок розкриття кратних зв'язків (подвійних або потрійних) у мономерах.

Стадії ланцюгової полімеризації:

1) Ініціювання: Утворення активних центрів (вільних радикалів, іонів) з ініціатора. Наприклад, при радикальній полімеризації перекис бензоїлу ($\text{Ph} - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} - \text{Ph}$) розпадається на два фенольні радикали:

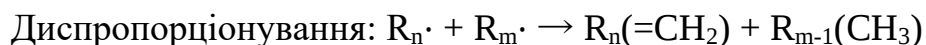


Ці радикали атакують молекулу мономеру, утворюючи новий радикал:



2) Ріст ланцюга (пропагація): Послідовне додавання молекул мономеру до активного центру.

3) Обрив ланцюга: Деактивація активних центрів шляхом рекомбінації радикалів, диспропорціонування або передачі ланцюга.

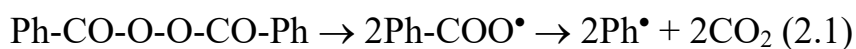


Приклади полімерів, що утворюються за цим механізмом: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полістирол, поліметилметакрилат.

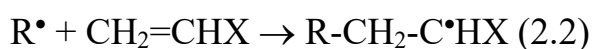
Стадії радикальної ланцюгової полімеризації:

1) Ініціювання (зародження ланцюга): Це стадія утворення первинних активних центрів — вільних радикалів. Оскільки енергія розриву C=C зв'язку є високою, пряме термічне ініціювання мономерів є енергозатратним і рідко використовується на практиці. Зазвичай використовують спеціальні речовини — ініціатори, які легко розпадаються на радикали під дією тепла (термоініціювання) або квантів світла (фотоініціювання).

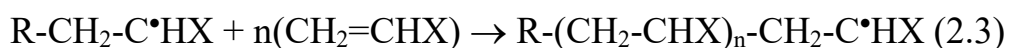
Наприклад, при класичній термічній радикальній полімеризації перекис бензоїлу розпадається на два фенольні радикали через проміжне утворення бензоїлокси-радикалів (з подальшим декарбоксилюванням):



Ці первинні радикали ($R\cdot$) атакують π -електронну хмару молекули мономеру (наприклад, вінілового мономеру $\text{CH}_2=\text{CHX}$), розкриваючи подвійний зв'язок і приєднуючись до нього. При цьому неспарений електрон переходить на інший кінець утвореної частинки, формуючи новий, більш стабільний радикал:



2) Ріст ланцюга (пропагація): Це стадія швидкого послідовного додавання молекул мономеру до макрорадикала, що росте. Реакція повторюється тисячі разів. Завдяки стеричним факторам та резонансній стабілізації, приєднання мономерів зазвичай відбувається за принципом «голова до хвоста», що забезпечує регулярність хімічної будови ланцюга:

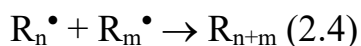


Енергія активації стадії росту є відносно низькою (близько \$20-30\$ кДж/моль), що пояснює високу швидкість цієї реакції навіть за кімнатної температури за наявності достатньої кількості радикалів.

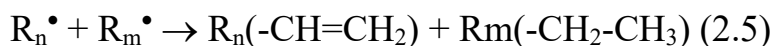
3) Передача ланцюга: Це побічна реакція, при якій активний центр (неспарений електрон) переноситься з макрорадикала на іншу молекулу (мономер, розчинник, ініціатор або інший полімерний ланцюг). Макрорадикал стає неактивною молекулою, а молекула-акцептор перетворюється на новий радикал, який ініціює ріст нового ланцюга. Передача ланцюга на полімер призводить до утворення розгалужених макромолекул, що суттєво впливає на топологію вільного об'єму матеріалу.

4) Обрив ланцюга: Деактивація активних центрів, що призводить до зупинки росту макромолекули. Обрив відбувається при зустрічі та взаємодії двох радикалів і може здійснюватися двома шляхами:

- Рекомбінація: Злиття двох макрорадикалів з утворенням одного довгого макроланцюга:



- Диспропорціонування: Перенос атома водню від одного радикала до іншого. При цьому утворюються дві полімерні молекули: одна насичена, а інша – з подвійним зв'язком на кінці:

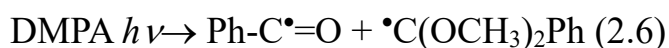


Переважаєння рекомбінації чи диспропорціонування залежить від хімічної природи мономера (зокрема, від наявності стеричних перешкод) та температури реакції. Приклади полімерів, що утворюються за цим механізмом: поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид (ПВХ), полістирол (ПС), поліметилметакрилат (ПММА) та різноманітні акрилатні сітки.

2.1.2. Фотоініційована полімеризація як основа формування біосенсорних матриць

У контексті даної дисертації особливе значення має ланцюгова фотополімеризація. Цей метод дозволяє здійснювати перетворення рідких мономерів та олігомерів (таких як AESO та VDM) у тверді просторові полімерні сітки під дією УФ-випромінювання. На відміну від термічного ініціювання, фотоініціювання забезпечує високий просторово-часовий контроль над процесом: реакція починається лише у місцях опромінення і миттєво зупиняється після вимкнення джерела світла.

Оскільки в досліджуваних системах використовується 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA), процес ініціювання відбувається за механізмом α -розщеплення (фотоініціатори I типу). При поглинанні кванта УФ-світла молекула DMPA переходить у синглетний збуджений стан, а потім через міжсистемну конверсію – у триплетний стан, який розпадається на два радикали: бензоїльний та диметоксибензильний.



Обидва радикали здатні ініціювати полімеризацію метакрилатних груп у VDM або акрилатних груп у AESO. Важливою особливістю формування 3D-

сіток поліфункціональних мономерів (які мають два і більше подвійних зв'язків) є ранній прояв гелю-ефекту (ефекту Тромсдорфа-Норріша). Вже при низьких ступенях конверсії (часто менше 10-15%) утворюється тривимірна нерозчинна макромолекулярна сітка – гелю. В'язкість системи різко і нелінійно зростає. Макрорадикали, будучи хімічно прив'язаними до сітки, втрачають трансляційну рухливість, що призводить до різкого зменшення константи швидкості обриву ланцюга ($k_t \rightarrow 0$). Водночас низькомолекулярні мономери продовжують дифундувати до активних центрів, через що константа швидкості росту (k_p) залишається високою. Це спричиняє експоненційне автоприскорення реакції та інтенсивне локальне тепловиділення, яке фіксується термопарами під час in-situ експериментів.

Різке обмеження рухливості при гелюутворенні та подальшому склуванні полімеру заморожує нерівноважну конформацію ланцюгів. Це є ключовим фактором, що визначає морфологію матриці та топологію нанопорожнин (вільного об'єму), досліджувану методом позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС). Чим інтенсивніший УФ-потік та вища початкова концентрація фотоініціатора, тим щільніша, але водночас більш дефектна (з більшою кількістю обірваних ланцюгів та замкнених циклів) сітка формується.

2.1.3. Ступінчаста полімеризація (поліконденсація та поліприєднання)

Ступінчаста полімеризація (поліконденсація):

Цей механізм передбачає реакцію між функціональними групами мономерів з утворенням ковалентних зв'язків та виділенням невеликої побічної молекули (наприклад, води, спирту, HCl). Молекулярна маса полімеру поступово зростає протягом усього процесу, оскільки мономери реагують як з іншими мономерами, так і з утвореними олігомерами та полімерами.

Молекулярна маса полімеру контролюється ступенем перетворення та точністю стехіометрії реагентів. Наявність полярних функціональних груп (амідних, ефірних, уретанових) сприяє утворенню сильних міжмолекулярних

взаємодій (водневі зв'язки), що надає цим полімерам високу міцність, жорсткість та стійкість до розчинників. Ступінь зшивання, особливо у термореактивних полімерах, отриманих поліконденсацією, істотно впливає на їх термічну стабільність та механічні властивості.

Ланцюгова полімеризація характеризується тим, що зростання полімерного ланцюга відбувається виключно шляхом послідовного приєднання молекул мономеру до активного центру на кінці макромолекули, що росте. Цей механізм відрізняється надзвичайно високою швидкістю на стадії росту: один макроланцюг, що складається з тисяч ланок, може сформуватися за частки секунди. Молекулярна маса полімеру швидко досягає високих значень вже на початкових стадіях реакції, навіть при низьких ступенях конверсії мономеру.

Ланцюгова полімеризація зазвичай відбувається за рахунок розкриття кратних зв'язків (подвійних $C=C$, $C=O$ або потрійних $C\equiv C$) у мономерах, або ж шляхом розкриття напружених циклічних структур (наприклад, епоксидних кілець). Залежно від природи активного центру, ланцюгова полімеризація поділяється на радикальну, іонну (катионну та аніонну) та координаційно-іонну. Оскільки в об'єктах даної дисертації (акриловані олії, диметакрилати) домінує радикальний механізм, розглянемо його детальніше.

На відміну від ланцюгового механізму, ступінчаста полімеризація передбачає реакцію між функціональними групами всіх присутніх у системі молекул. Мономери реагують один з одним, утворюючи димери; димери реагують з мономерами або іншими димерами, утворюючи тримери та тетрамери, і так далі. Високомолекулярний полімер утворюється лише на кінцевих стадіях реакції (при ступені конверсії функціональних груп понад 95-98%). Ступінчаста полімеризація поділяється на поліконденсацію (коли реакція супроводжується виділенням низькомолекулярних побічних продуктів – води, спирту, аміаку, хлороводню) та поліприєднання (коли побічні продукти не утворюються завдяки перегрупуванню атомів, наприклад, при взаємодії ізоціанатів зі спиртами для отримання поліуретанів).

Кінетика лінійної поліконденсації описується рівнянням Карозерса, яке пов'язує середній ступінь полімеризації X_n зі ступенем конверсії функціональних груп:

$$X_n = 1 / (1 - p) \quad (2.7)$$

Це рівняння наочно демонструє, що для отримання полімеру з високою молекулярною масою (наприклад, $X_n = 100$) необхідний надзвичайно високий ступінь завершеності реакції ($p = 0.99$). Молекулярна маса полімеру суворо контролюється точністю стехіометричного співвідношення реагентів, їх чистотою та відсутністю побічних реакцій. Навіть мізерний надлишок одного з мономерів призводить до блокування кінцевих груп і зупинки росту ланцюга.

Наявність у поліконденсаційних полімерах (таких як поліаміди, складні поліефіри, поліуретани, полікарбонати, епоксидні смоли) полярних функціональних груп у головному ланцюзі принципово відрізняє їх від більшості ланцюгових полімерів (де полярні групи зазвичай знаходяться у бічних відгалуженнях). Ці полярні групи сприяють утворенню сильних міжмолекулярних взаємодій (водневі зв'язки, диполь-дипольні взаємодії). Висока когезійна енергія надає цим полімерам надзвичайно високу механічну міцність, жорсткість, зносостійкість та термостабільність, а також хімічну стійкість до дії багатьох розчинників.

Особливості формування тривимірних сіток при поліконденсації: Якщо хоча б один із мономерів має функціональність більше двох ($f > 2$), формується розгалужений полімер, який з часом зшивається у єдину макроскопічну тривимірну сітку. Точка, у якій система втрачає текучість і перетворюється на нерозчинний гель, називається точкою гелеутворення. Згідно зі статистичною теорією Флорі-Штокмайєра, критичний ступінь конверсії p_c , при якому утворюється гель для суміші біфункціонального ($f=2$) та багатофункціонального ($f>2$) мономерів у стехіометричному співвідношенні, розраховується як:

$$p_c = 1 / (\sqrt{f} - 1) \quad (2.8)$$

Ступінь зшивання у термореактивних полімерах (наприклад, фенолформальдегідних, епоксидних смолах, уреасильних комплексах), отриманих поліконденсацією, істотно впливає на їх термічну стабільність та механічні властивості. Чим вища густина зшивання, тим вища температура склування T_g і тим менший розмір пор вільного об'єму в системі.

2.1.4. Взаємозв'язок механізмів формування з мікроструктурою та радіаційною стійкістю

Механізм формування полімеру визначає його первинну (хімічний склад ланцюга) та вторинну (розгалуженість, наявність подвійних зв'язків) структури, які, своєю чергою, диктують реакцію матеріалу на іонізуюче випромінювання.

1. Залишкові напруження та вільний об'єм: Ланцюгова полімеризація поліфункціональних мономерів (наприклад, фотополімеризація акрилатів) характеризується значною полімеризаційною усадкою. Заміна довгих міжмолекулярних Ван-дер-Ваальсових відстаней (близько 0,3-0,4 нм) на короткі ковалентні зв'язки (0,15 нм) призводить до зменшення макроскопічного об'єму матеріалу. Однак швидке утворення жорсткої сітки (вітрифікація) перешкоджає повній релаксації ланцюгів. У результаті в матеріалі «заморожується» надлишковий нерівноважний вільний об'єм (нанопорожнини), який стає мікроконтейнерами для локалізації енергії електронних збуджень при ПРЕ.

2. Дефектність сітки: Висока швидкість реакції при фотополімеризації призводить до утворення топологічних дефектів: «звисяючих» ланцюгів (ланцюгів, приєднаних до сітки лише одним кінцем), первинних і вторинних циклів, а також залишкових (непрореагованих) подвійних зв'язків. Непрореаговані подвійні зв'язки є вразливими мішенями для вторинних радіаційно-індукованих хімічних реакцій (наприклад, окислювальної деградації або постполімеризації під дією підпорогового УФ-опромінення).

3. Гетерогенність структури: Завдяки локальним флуктуаціям концентрації ініціатора та автоприскоренню (гель-ефекту), просторова полімерна сітка, сформована за ланцюговим механізмом, має виражену мікрогетерогенність. Вона складається з високозшитих «мікрогелів» (вузлів з високою густиною зшивання), з'єднаних між собою менш зшитими ділянками полімерного матриксу. Ця неоднорідність створює градієнт концентрацій для радіаційно-стимульованої дифузії вільних радикалів, яка фіксується методами ЕПР.

Таким чином, розуміння кінетичних і термодинамічних особливостей механізмів формування полімерів є критично необхідним для прогнозування їхньої надмолекулярної архітектури (вільного об'єму) та адекватного інтерпретування підпорогових радіаційних ефектів, що виникають під час тривалої експлуатації полімерних матриць у біосенсорних пристроях.

2.2. Вплив домішок на структуру і властивості полімерів

Домішки, або добавки, є невід'ємною частиною більшості комерційних полімерних матеріалів. Вони вводяться для модифікації фізичних, хімічних, механічних або естетичних властивостей полімеру. Вплив домішок на структуру хімічних зв'язків може бути як прямим (хімічні взаємодії), так і непрямим (фізичні зміни, що впливають на молекулярні взаємодії).

Пластифікатори – це низькомолекулярні сполуки, що додаються до полімеру для підвищення його гнучкості, еластичності та зменшення жорсткості. Вони діють шляхом проникнення між полімерними ланцюгами та зменшення міжмолекулярних сил притягання (наприклад, Ван-дер-Ваальсових сил або диполь-дипольних взаємодій). Це призводить до збільшення вільного об'єму та рухливості сегментів макромолекул.

Наповнювачі – це неорганічні або органічні частинки, що додаються для покращення механічних властивостей (жорсткості, міцності), зменшення вартості або надання спеціальних функцій (наприклад, електропровідності).

Наповнювачі не змінюють ковалентні зв'язки в полімері безпосередньо. Однак, на межі розділу фаз полімер-наповнювач можуть виникати слабкі міжмолекулярні взаємодії (водневі зв'язки, Ван-дер-Ваальсові) або, у випадку модифікованих наповнювачів, навіть ковалентні зв'язки.

Антиоксиданти та стабілізатори додаються для запобігання деградації полімерів під впливом кисню або тепла чи УФ-випромінювання.

Антиоксиданти діють як акцептори вільних радикалів. Вони перехоплюють ці радикали, запобігаючи ланцюговій реакції розриву ковалентних C–C та C–H зв'язків у полімерному скелеті. Стабілізатори УФ-випромінювання поглинають УФ-світло, запобігаючи фотодеструкції.

Деякі домішки можуть вступати в хімічну реакцію з полімерними ланцюгами, утворюючи нові ковалентні зв'язки та формуючи тривимірну сітку.

Домішки, або спеціальні добавки (адитиви), є невід'ємною, а часто і визначальною частиною більшості сучасних комерційних та спеціалізованих полімерних матеріалів. Чисті полімери (гомополімери) рідко володіють усім комплексом необхідних фізико-хімічних, механічних та експлуатаційних характеристик, необхідних для високотехнологічних застосувань, таких як конструювання амперометричних біосенсорів. Тому введення домішок є основним інструментом молекулярної та надмолекулярної інженерії полімерів. Вони вводяться для прецизійної модифікації фізичних, хімічних, механічних, реологічних, електричних або оптичних властивостей матриці. Вплив домішок на структуру полімерів може бути як прямим (утворення нових ковалентних, іонних або координаційних хімічних зв'язків, зшивання), так і непрямым (фізичні зміни, що впливають на енергію міжмолекулярних взаємодій, конформацію макромолекул, топологію вільного об'єму та кристалічність). Залежно від термодинамічної сумісності з полімерною матрицею, домішки можуть утворювати істинні розчини (розподіляючись на молекулярному рівні) або формувати багатофазні гетерогенні системи з розвиненою межею розділу фаз.

2.2.1. Пластифікатори та модуляція вільного об'єму

Пластифікатори – це переважно низькомолекулярні, низьколеткі органічні сполуки (рідше – олігомери), що додаються до полімеру для підвищення його гнучкості, еластичності, морозостійкості та зменшення жорсткості і крихкості. З фізичної точки зору пластифікація зводиться до зміни кінетичних і термодинамічних умов руху макромолекул.

Механізм дії пластифікаторів найкраще описується теорією вільного об'єму та теорією міжмолекулярного мастила. Вони діють шляхом проникнення (інтеркаляції) між полімерними ланцюгами. Маючи менший розмір та вищу власну рухливість порівняно з сегментами макромолекул, молекули пластифікатора віддаляють полімерні ланцюги один від одного. Це призводить до екранування та суттєвого зменшення енергії міжмолекулярних сил притягання (Ван-дер-Ваальсових сил, диполь-дипольних взаємодій або водневих зв'язків). У результаті введення пластифікатора експоненційно зростає частка вільного об'єму у матеріалі. Вільний об'єм (мікропорожнини між макромолекулами) є необхідною умовою для здійснення конформаційних переходів. Збільшення вільного об'єму різко знижує температуру склування (T_g) та температуру текучості полімеру, перетворюючи його з твердого склоподібного стану у високоеластичний. У контексті радіаційної стійкості та підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ), наявність пластифікатора відіграє подвійну роль. З одного боку, збільшення рухливості сегментів макромолекул (високий вільний об'єм) полегшує процеси рекомбінації макрорадикалів, що може сприяти зшиванню та відновленню структури. З іншого боку, високий вільний об'єм значно прискорює радіаційно-стимульовану дифузію як самих вільних радикалів, так і розчиненого в полімері кисню, що може різко інтенсифікувати процеси радіаційно-окислювальної деструкції. Кількісно зміна вільного об'єму при пластифікації прецизійно фіксується методом позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) як збільшення часу життя орто-позитронію (τ_{o-Ps}).

2.2.2. Наповнювачі та формування міжфазного перехідного шару

Наповнювачі — це неорганічні або органічні високодисперсні тверді частинки або волокна, що додаються в полімерну матрицю для покращення механічних властивостей (жорсткості, міцності на розрив, абразивної стійкості), зменшення вартості матеріалу, зниження горючості, або надання принципово нових спеціальних функцій (наприклад, теплопровідності, електропровідності, магнітних чи каталітичних властивостей).

Класичні наповнювачі (крейда, тальк, сажа, діоксид кремнію, скловолокно) не змінюють ковалентні зв'язки в головному полімерному ланцюзі безпосередньо. Однак, їхній вплив на структуру полімеру є колосальним і реалізується через формування міжфазного перехідного шару. На межі розділу фаз «полімер-наповнювач» виникають адгезійні взаємодії. Залежно від хімічної природи поверхні частинок, це можуть бути слабкі фізичні сили (Ван-дер-Ваальсові, дипольні), водневі зв'язки або, у випадку використання спеціально модифікованих наповнювачів (наприклад, оброблених силановими аппретами), навіть міцні ковалентні зв'язки.

Особливого значення набувають нанонаповнювачі (нанотрубки, графен, металеві наночастинки, наноцелюлоза). Через величезну питому площу поверхні наночастинок, частка полімеру, що перебуває у граничному (зв'язаному) стані, стає домінуючою. У цьому граничному шарі рухливість полімерних ланцюгів суттєво обмежена, а топологія вільного об'єму змінена.

У сфері створення біосенсорів використання струмопровідних наповнювачів (наприклад, наночастинок золота або вуглецевих нанотрубок) дозволяє створити перколяційну сітку, що забезпечує пряме перенесення електронів між активним центром ферменту (наприклад, лаккази) та поверхнею електрода. Щодо радіаційних ефектів, нанонаповнювачі можуть виступати як ефективні стоки для енергії електронних збуджень, розсіюючи її у вигляді фононів і тим самим захищаючи полімерну матрицю від підпорогової деструкції.

2.2.3. Антиоксиданти та УФ-стабілізатори: захист від радіаційної деградації

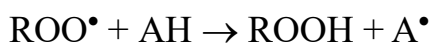
Експлуатація полімерів, особливо під впливом іонізуючого, ультрафіолетового випромінювання або підвищених температур у присутності кисню повітря, супроводжується інтенсивною окислювальною деградацією. Антиоксиданти та стабілізатори (антиозонанти, світлостабілізатори) додаються спеціально для запобігання цим руйнівним процесам.

Механізм їхньої дії базується на втручанні у ланцюгову реакцію вільнорадикального окислення, яка складається зі стадій ініціювання, росту та розгалуження ланцюга.

Іонізуюче або підпорогове УФ-випромінювання розриває ковалентні хімічні зв'язки, генеруючи первинні алкільні макрорадикали ($R^\bullet$). Ці радикали миттєво реагують з розчиненим молекулярним киснем, утворюючи високоактивні пероксидні радикали ($ROO^\bullet$), які далі відривають атом водню від сусіднього ланцюга, утворюючи гідропероксид ($ROOH$) та новий макрорадикал.

Антиоксиданти (інгібітори) діють як ефективні акцептори вільних радикалів або руйнівники пероксидів.

- Первинні антиоксиданти (просторово-затруднені феноли, ароматичні аміни) обривають кінетичний ланцюг реакції. Вони мають рухливий атом водню, який легко віддають пероксидному радикалу:



- Утворений радикал антиоксиданту ($A^\bullet$) є малоактивним завдяки просторовому екрануванню та делокалізації електрона по ароматичному кільцю, тому він не здатний продовжувати ланцюгову реакцію. Таким чином, антиоксиданти перехоплюють радикали, запобігаючи масовому розриву ковалентних C–C та C–H зв'язків у полімерному скелеті.
- Вторинні антиоксиданти (фосфіти, тіоефіри) руйнують гідроперокси ($ROOH$), перетворюючи їх на стабільні нерадикальні продукти (спирти), запобігаючи так званому виродженому розгалуженню ланцюга.

Стабілізатори УФ-випромінювання (світлостабілізатори) захищають полімер саме від підпорогових радіаційних ефектів, спричинених фотонами. Вони діють за трьома основними механізмами:

- УФ-абсорбери (наприклад, похідні бензофенону або бензотриазолу) інтенсивно поглинають УФ-світло, переходячи у збуджений стан. Завдяки механізму внутрішньомолекулярного переносу протона (таутомерії), вони надзвичайно швидко і безпечно конвертують енергію електронного збудження у теплову енергію (фонони), яка розсіюється, запобігаючи іонізації та фотодеструкції матриці.
- Гасники збуджених станів здатні забирати енергію безпосередньо від збуджених хромофорних груп полімеру до того, як відбудеться гомолітичний розрив зв'язку.
- Просторово-затруднені аміни не поглинають УФ-світло, але є надзвичайно ефективними пастками (акцепторами) алкільних радикалів, що утворюються при фотодеструкції.

2.2.4. Реакційноздатні домішки, зшиваючі агенти та фотоініціатори

Окрему, надзвичайно важливу групу становлять домішки, що не просто фізично розподіляються у матриці, а є реакційноздатними. Деякі домішки можуть вступати в пряму хімічну реакцію з полімерними ланцюгами, олігомерами або мономерами, утворюючи нові ковалентні зв'язки та формуючи міцну тривимірну сітку.

До цієї категорії належать:

- Зшиваючі агенти (вулканізатори) та реакційні розріджувачі: Ці речовини мають дві або більше функціональних груп. Наприклад, у системах на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO), додавання ваніліндиметакрилату (VDM) виконує роль реакційного розріджувача та комомера. Наявність жорстких ароматичних кілець у структурі VDM створює значні стеричні перешкоди під час полімеризації. Вбудовуючись у

полімерну сітку, молекули VDM суттєво обмежують сегментальну рухливість ланцюгів AESO, що, парадоксальним чином, може призводити до зменшення ефективного вільного об'єму, попри те, що густина хімічних зшивок може змінюватися. Ця здатність просторово модулювати полімерну сітку є критичною для створення біосенсорів із заданою проникністю.

- Фотоініціатори (PI): Речовини, такі як 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA), є тригерами реакції фотополімеризації. Поглинаючи УФ-кванти, вони генерують первинні вільні радикали, які ініціюють процес зшивання олігомерів. Однак їхня роль цим не обмежується. Залишки непрореагованого фотоініціатора, а також продукти його розпаду залишаються в об'ємі полімеру як домішки. Саме вони стають основними центрами поглинання випромінювання (хромофорами) під час подальшої експлуатації матеріалу.

Як показують дослідження кінетики реакцій, наявність залишків фотоініціатора суттєво змінює термодинаміку та кінетику підпорогових радіаційних ефектів. Тривале опромінення матеріалу з ініціатором викликає інтенсивну і контрольовану фотоіндуковану окислювальну деградацію (зростання карбонільних C=O та гідроксильних O-H груп, що реєструється методами ІЧ-спектроскопії), оскільки залишки PI продовжують генерувати радикали, атакуючи вже сформовану полімерну сітку.

Таким чином, цілеспрямований вибір та дозування домішок – від структурних модифікаторів до наповнювачів та ініціаторів – є найпотужнішим інструментом керування архітектурою полімерної сітки, топологією вільного об'єму та її реакцією на радіаційні збудження, що в кінцевому підсумку визначає функціональну ефективність аналітичних систем у біосенсиоріці.

2.3. Радіаційний вплив на властивості полімерів

Взаємодія іонізуючого випромінювання (гамма-променів, електронних пучків, рентгенівських променів) з полімерами призводить до утворення вільних

радикалів, іонів та збуджених молекул, що ініціює ряд хімічних реакцій, які можуть бути використані для цілеспрямованої зміни властивостей.

Радіаційне зшивання – це процес утворення ковалентних поперечних зв'язків між полімерними ланцюгами під дією іонізуючого випромінювання. Цей механізм є домінуючим для полімерів, що не мають значного просторового перешкоджання для рекомбінації радикалів, таких як поліетилен, поліпропілен, каучуки, силосани.

Іонізуюче випромінювання викликає гомолітичний розрив C–H або C–C зв'язків у полімерному ланцюзі, утворюючи макрорадикали. Ці макрорадикали можуть дифундувати та рекомбінувати з іншими макрорадикалами на сусідніх ланцюгах, утворюючи нові ковалентні зв'язки.

Радіаційне зшивання може бути альтернативою традиційній вулканізації сіркою, дозволяючи отримати матеріали з покращеними властивостями, такими як менша залишкова деформація, краща стійкість до старіння.

Радіаційна деструкція – це процес розриву ковалентних зв'язків у полімерних ланцюгах під дією іонізуючого випромінювання, що призводить до зменшення молекулярної маси полімеру. Випромінювання викликає розрив C–C зв'язків у головному ланцюзі, утворюючи два менші радикальні фрагменти. Ці фрагменти можуть далі реагувати, але загальний ефект – це зниження середньої молекулярної маси.

Випромінювання також може бути використане для ініціювання полімеризації мономерів, особливо у тонких плівках або композитах.

Під впливом випромінювання можуть утворюватися леткі продукти (наприклад, H_2 , CO, CO_2 , CH_4) внаслідок радіолізу. Навіть невеликі кількості цих продуктів можуть призвести до утворення мікропорожнин або зміни хімічного складу.

Взаємодія іонізуючого випромінювання (гамма-променів, електронних пучків, рентгенівських променів, а також жорсткого ультрафіолету) з полімерами є складним багатостадійним процесом, що призводить до кардинальних змін їхньої молекулярної маси, надмолекулярної структури та комплексу

макроскопічних властивостей. На відміну від металів чи простих неорганічних кристалів, де радіаційні дефекти пов'язані переважно зі зміщенням атомів з вузлів ґратки, у полімерах домінують радіаційно-хімічні перетворення. Поглинання енергії випромінювання ініціює каскад реакцій, які можна спрямовано використовувати для модифікації матеріалів, що є особливо актуальним для створення функціональних матриць у біосенсориці.

2.3.1. Фізико-хімічні стадії радіаційного впливу

Процес взаємодії випромінювання з полімерною матрицею традиційно поділяють на три послідовні стадії, що суттєво відрізняються за часовими масштабами:

1. Фізична стадія ($10^{-15} - 10^{-13}$ с): Полягає у передачі кінетичної енергії частинки або кванта випромінювання електронам полімеру. Відбувається первинна іонізація та збудження атомів і молекул. Утворюються так звані «шпори» та треки — мікрообласті з високою локальною концентрацією іонізованих та збуджених станів.
2. Фізико-хімічна стадія ($10^{-13} - 10^{-10}$ с): Характеризується термалізацією електронів, їх захопленням пастками (утворенням сольватованих електронів) та дисоціацією високозбуджених молекул. Енергія електронних збуджень через електрон-фононні взаємодії локалізується на окремих хімічних зв'язках. Оскільки енергія дисоціації ковалентних зв'язків C–C та C–H становить 3-4 еВ, поглинута енергія неминуче викликає їх гомолітичний розрив, утворюючи первинні вільні радикали, макрорадикали та іон-радикали.
3. Хімічна стадія (від 10^{-8} с до кількох років): Це стадія теплових реакцій між утвореними радикалами та іонами, а також їх взаємодії з нейтральними молекулами матриці та домішками (наприклад, киснем). Радикали можуть мігрувати вздовж полімерного ланцюга або між ланцюгами. Саме на цій стадії формуються кінцеві стабільні радіаційні дефекти та хімічні продукти, що визначають макроскопічні властивості полімеру.

Кінцевий результат радіаційного впливу визначається конкуренцією двох основних макроскопічних процесів: радіаційного зшивання та радіаційної деструкції.

2.3.2. Радіаційне зшивання (утворення просторових сіток)

Радіаційне зшивання – це процес утворення нових ковалентних поперечних зв'язків (містків) між сусідніми полімерними ланцюгами під дією іонізуючого випромінювання. Внаслідок цього процесу ансамбль лінійних або розгалужених макромолекул перетворюється на єдину тривимірну просторову сітку (гель).

Іонізуюче випромінювання викликає гомолітичний розрив C–H або C–C зв'язків у полімерному ланцюзі, утворюючи високоактивні макрорадикали. Основний механізм зшивання полягає у відщепленні атома водню. Утворені макрорадикали, володіючи певною сегментальною рухливістю, дифундують (або відбувається міграція вільної валентності вздовж ланцюга) і зближуються у просторі. При їхній рекомбінації з іншими макрорадикалами на сусідніх ланцюгах утворюються міцні ковалентні зв'язки (C–C).

Цей механізм є домінуючим для полімерів, які мають гнучкі ланцюги та не мають значного просторового (стеричного) перешкоджання для рекомбінації радикалів. Згідно з емпіричним правилом Чарлзбі, полімери, що містять у кожній мономерній ланці хоча б один атом водню (тобто мають структури типу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ або $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$), схильні переважно до зшивання. Типовими прикладами є поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полістирол, полівінілацетат, різні типи каучуків та полідиметилсилоксани.

Вплив на властивості: Утворення навіть невеликої кількості поперечних зв'язків (кілька зшивок на одну макромолекулу) кардинально змінює фізико-механічні властивості матеріалу:

- Термомеханічні властивості: Полімер втрачає здатність до в'язкої течії при нагріванні. Замість розплавлення він переходить у високоеластичний стан,

зберігаючи свою форму аж до температур хімічного розкладання. Зростає температура склування, підвищується модуль пружності.

- Розчинність: Матеріал втрачає здатність повністю розчинятися у розчинниках, натомість він лише обмежено набухає. Утворюється так звана гель-фракція.

- Ефект пам'яті форми: Радіаційно зшиті полімери (особливо кристалічні, як поліетилен) набувають здатності до термоусадки, що масово використовується у промисловості.

Радіаційне зшивання є екологічно чистою та ефективною альтернативою традиційній хімічній вулканізації сіркою чи пероксидами. Воно дозволяє проводити процес за кімнатної температури, у твердій фазі, без додавання токсичних хімічних реагентів, гарантуючи високу чистоту матеріалу. Це дозволяє отримати матеріали з покращеними властивостями, такими як менша залишкова деформація при стисненні, краща стійкість до термічного та озонowego старіння, а також підвищена хімічна стійкість.

2.3.3. Радіаційна деструкція полімерів

Радіаційна деструкція – це конкурентний зшиванню процес гомолітичного розриву ковалентних зв'язків у головному полімерному ланцюзі під дією іонізуючого випромінювання. Цей процес безпосередньо призводить до зменшення молекулярної маси полімеру.

Випромінювання викликає розрив C–C зв'язків в основному скелеті макромолекули, утворюючи два менші радикальні фрагменти. Ці фрагменти можуть віддалятися один від одного (наприклад, через локальні мікронапруження або тепловий рух), унеможливаючи зворотну рекомбінацію. Замість цього вони стабілізуються шляхом диспропорціонування (утворення одного насиченого кінця і одного кінця з подвійним зв'язком) або шляхом відщеплення бокових груп.

Деструкція домінує у полімерах, мономері яких містять четвертинний атом вуглецю (структура типу $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{X})(\text{Y})-$), де X та Y – масивні бокові групи.

Яскравими представниками є поліметилметакрилат (ПММА), поліізобутилен, політетрафторетилен (тефлон), а також природні полімери на основі целюлози. Масивні бокові групи створюють стеричні перешкоди: коли ланцюг розривається, ці групи фізично заважають кінцям ланцюга зблизитися для рекомбінації. Крім того, розрив ланцюга у таких полімерах часто супроводжується зниженням внутрішньої напруги (стеричного відштовхування між боковими групами), що робить процес термодинамічно вигідним.

Вплив на властивості: Загальний ефект деструкції – це катастрофічне зниження середньої молекулярної маси полімеру. Макроскопічно це проявляється як:

- Зниження механічної міцності, втрата еластичності та різке зростання крихкості матеріалу.
- Падіння в'язкості розплавів та розчинів полімеру.
- Зниження температури розм'якшення та склування.

В окремих випадках (як у ПММА при підвищених температурах) радіаційна деструкція може ініціювати ланцюговий процес деполімеризації – «розстібання» ланцюга з інтенсивним виділенням вихідного мономеру.

2.3.4. Радіаційно-окислювальна деградація

Слід особливо підкреслити, що характер радіаційних перетворень критично залежить від середовища, у якому відбувається опромінення. Якщо опромінення або подальше зберігання полімеру відбувається у присутності атмосферного кисню, процес деструкції значно інтенсифікується завдяки радіаційно-окислювальній деградації.

Кисень, будучи бірадикалом, має надзвичайно високу реакційну здатність щодо первинних алкільних макрорадикалів ($R^\bullet$), утворених радіацією. Реакція приєднання кисню ($R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$) протікає практично без енергії активації та утворює пероксидні радикали. Це повністю блокує корисний процес рекомбінації

(зшивання). Далі пероксидні радикали ініціюють ланцюговий процес окислення, відриваючи водень від сусідніх ділянок ланцюга (утворення гідропероксидів ROOH) та спричиняючи подальший розрив C–C зв'язків.

Цей процес є дифузійно-контрольованим: він найбільш інтенсивно протікає у поверхневих шарах полімеру або у матеріалах з великим вільним об'ємом, куди легко дифундує кисень. Радіаційне окислення призводить до утворення полярних груп (карбонільних C=O, гідроксильних O–H), зміни кольору (пожовтіння), утворення мікротріщин на поверхні та втрати діелектричних властивостей. У контексті біосенсорів ці групи можуть як негативно впливати на стабільність матриці, так і слугувати новими центрами для зв'язування біологічних молекул.

2.3.5. Газовиділення та еволюція вільного об'єму

Поглинання енергії випромінювання супроводжується радіолізом бічних груп та фрагментів ланцюга. Під впливом випромінювання можуть інтенсивно утворюватися низькомолекулярні леткі продукти (наприклад, водень H₂, чадний газ CO, вуглекислий газ CO₂, метан CH₄, аміак NH₃). Наприклад, при опроміненні ПММА основним газом є CO та CO₂ внаслідок відщеплення естерних груп, тоді як при опроміненні поліетилену виділяється переважно водень.

Навіть невеликі кількості цих продуктів суттєво впливають на фізичну структуру полімеру. За умови, що швидкість їх утворення перевищує швидкість дифузії з об'єму матеріалу назовні, гази накопичуються всередині матриці. Це неминуче призводить до:

Зміни хімічного складу (збіднення матеріалу на водень чи кисень, локальна карбонізація).

Утворення нових мікропорожнин (збільшення вільного об'єму). Ці мікропорожнини можна прецизійно фіксувати методами позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС), оскільки вільний об'єм безпосередньо корелює з часом життя орто-позитронію.

При високих дозах накопичення газів викликає локальні внутрішні напруження, що призводять до утворення макроскопічних бульбашок (блістеринг), розтріскування та пористості, що кардинально знижує механічну міцність, але водночас може збільшити дифузійну проникність полімеру для аналітів у біосенсорних системах.

2.3.6. Радіаційно-індукована полімеризація та прищеплення

Випромінювання також може бути потужним інструментом для ініціювання синтезу полімерів. Іонізуюче випромінювання здатне ініціювати полімеризацію мономерів (радикальну або іонну) без додавання хімічних ініціаторів чи каталізаторів. Це дозволяє отримувати надчисті полімери, що є критично важливим для біомедичних застосувань. Цей метод особливо ефективний у тонких плівках, при формуванні гідрогелів, або при створенні полімерних матриць для композитів *in-situ*.

Важливим технологічним застосуванням є радіаційне прищеплення. Цей метод дозволяє модифікувати поверхневі або об'ємні властивості базового полімеру. Полімерну матрицю опромінюють у присутності іншого (рідкого або газоподібного) мономеру. Радикали, утворені на поверхні базового полімеру під дією радіації, ініціюють ріст ланцюгів нового мономеру. Таким чином, до хімічно інертного полімеру (наприклад, поліетилену) можна «пришити» полярні ланцюги (наприклад, акрилової кислоти), надавши матеріалу гідрофільності, біосумісності або здатності до іонного обміну, що є базовою технологією при створенні чутливих елементів новітніх біосенсорів.

2.4. Висновки до розділу 2

У другому розділі дисертаційної роботи проведено детальний аналіз фізико-хімічних механізмів формування полімерних сіток, впливу цільових домішок на їхню надмолекулярну структуру та специфіки радіаційно-індукованих хімічних

перетворень. На основі узагальнення теоретичних даних та механізмів взаємодії полімерів із зовнішніми факторами сформульовано такі висновки:

1. Визначальний вплив механізму полімеризації на топологію сітки: Встановлено, що кінетика та механізм синтезу (ланцюгова чи ступінчаста полімеризація) безпосередньо формують первинну дефектність та мікрогетерогенність полімерної матриці. Особливе значення для біосенсорики має ланцюгова фотополімеризація поліфункціональних мономерів. Характерне для неї швидке гелеутворення та подальша вітрифікація (склування) блокують конформаційну релаксацію макромолекул, що призводить до фіксації значного нерівноважного вільного об'єму (мікропорожнин). Саме цей вільний об'єм визначає подальші дифузійні властивості матриці.
2. Двоїста роль домішок та реакційних модифікаторів: Доведено, що введення специфічних домішок є не просто механічним змішуванням, а інструментом прецизійної молекулярної інженерії.
3. Структурні модифікатори (наприклад, жорсткі ароматичні кільця ваніліндиметакрилату) створюють інтенсивні стеричні перешкоди, обмежуючи сегментальну рухливість ланцюгів та дозволяючи тонко регулювати розміри вільного об'єму.
4. Фотоініціатори (наприклад, DMPA) не лише запускають процес зшивання, але й залишаються у матриці як реакційноздатні домішки. Залишки ініціатора виступають внутрішніми хромофорами, які при подальшій експлуатації під дією УФ-світла стають головними тригерами підпорогової фотодеградації.
5. Конкуренція процесів радіаційної модифікації: Радіаційний вплив на полімери має яскраво виражений хімічний характер, що зводиться до конкуренції двох макроскопічних процесів – радіаційного зшивання (утворення нових 3D-зв'язків) та радіаційної деструкції (розриву основних ланцюгів). Напрямок реакції залежить від хімічної будови мономера та наявності стеричних перешкод для рекомбінації утворених макрорадикалів.
6. Критичний вплив радіаційно-окислювальної деградації: З'ясовано, що у присутності кисню повітря домінуючим механізмом руйнування стає

окислювальна деградація. Вона повністю блокує корисне зшивання, ініціюючи ланцюговий розрив макромолекул. Цей процес супроводжується накопиченням полярних функціональних груп (карбонільних $C=O$, гідроксильних $O-H$), які можуть слугувати новими центрами сорбції, а також інтенсивним виділенням низькомолекулярних газів, що додатково розширює мікропорожнини вільного об'єму.

7. Значення для конструювання біосенсорів: Кероване формування полімерної сітки та врахування підпорогових радіаційних ефектів є фундаментальними передумовами для створення ефективних матриць-утримувачів. Здатність матриці іммобілізувати фермент (наприклад, лакказу) та пропускати до нього молекули субстрату (катехолу, ABTS) критично залежить від топології вільного об'єму та наявності полярних груп, згенерованих під час фотополімеризації та супутньої фотодеградації.

Теоретичний аналіз, проведений у розділі 2, переконливо доводить, що властивості функціональних полімерних матеріалів є динамічними і суттєво еволюціонують під впливом низькоенергетичного (підпорогового) випромінювання. Це обґрунтовує необхідність залучення високочутливих інструментальних методів (позитронної анігіляційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та ЕПР) для експериментального дослідження наноструктури, вільного об'єму та кінетики радикальних реакцій у досліджуваних фотополімерах, що детально розглядається у наступних розділах роботи.

Радіаційна модифікація полімерів є важливим напрямком, що дозволяє налаштовувати характеристики матеріалів для широкого спектру застосувань – від підвищення міцності та термічної стабільності до створення функціоналізованих поверхонь та медичних виробів.

Дослідження підпорогових радіаційних ефектів – важливий напрямок створення матеріалів із заданими властивостями для різних умов експлуатації.

РОЗДІЛ 3.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

3.1. Характеристика досліджуваних полімерів

3.1.1. Приготування зразків

У даній роботі досліджено мікроструктурні особливості полімерної сітки під час та після фотополімеризації для матеріалів на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та ваніліндиметакрилату (VDM) з фотоініціатором або без нього, 2,2-диметокси-2-фенілацетофеноном (DMPA) (рис. 3.1), які можуть бути використані як матриці-утримувачі для біосенсорів [33-38] та біоматеріалів для 3D-друку [39-45]. Метою дослідження було вивчення процесів фотополімеризації та фотодеградації під час тривалого УФ-опромінення.

Вхідними матеріалами для фотополімеризації були набори з 8-ми в'язких розчинів (рис. 3.2), 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), тобто DMPA. Ці вхідні матеріали були отримані у межах наукового співробітництва з кафедрою хімії полімерів та технології Каунаського технологічного університету (м. Каунас, Литва). Використовували 3 моль.% PI, розраховані від загальної молярної кількості всіх мономерів. AESO та DMPA були придбані у Sigma-Aldrich. VDM був придбаний у Specific Polymers. Додавання VDM до AESO призводить до вищої в'язкості суміші [45].

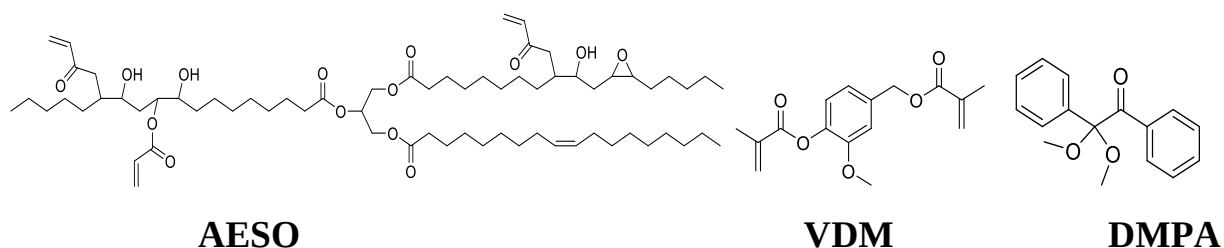


Рис. 3.1. Хімічні структури AESO, VDM та DMPA.



Рис. 3.2. Вхідні матеріали для фотополімеризації – 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.

3.1.2. УФ-опромінення зразків

Фотополімеризацію проводили за допомогою УФ-світла світлодіодного випромінювання в Інституті фізики Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина). Для фотополімеризації серії зразків AESO:VDM 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. Інтенсивність світла вимірювалася та регулювалася за допомогою вимірювача Ophir Photonics StarLite з зондом PD300-UV (площа зонда 12x12 мм).

Якщо ми використовуємо вимірювач інтенсивності світла для характеристики поглинання у зразку на вихідній поверхні зразка, то вимірювач показує інтенсивність у ватах. Ми вивчали відносні зміни інтенсивності в полімерній сітці при однаковій геометрії (вихідне світло від зразка) у ватах.

Затверділі зразки опромінювали УФ-світлом ртутної лампи високого тиску одночасно та за однакових умов. Для кожного зразка було проведено два окремі збори даних: один для нижньої частини зразка (безпосередньо контактувала з УФ-світлом під час фотополімеризації та згодом освітлювалася після затвердіння) та один для верхньої частини (протилежно світлу). Щільність потоку на поверхні зразка становила 28,5 мВт/см².

Апаратура, що використовувалася для експерименту фотополімеризації, складається з алюмінієвої камери, що містить УФ-лампу (праворуч на рис. 3.3), набору з 5 термопар для контролю температури всередині зразка та навколо нього (ліворуч на рис. 3.3), та фотодетекторного зонда для вимірювання інтенсивності світла, що виходить зі зразка (рис. 3.4). Усе це обладнання підключено до комп'ютера, де можна програмувати різні протоколи освітлення, а метою є спостереження за тим, як дані змінюватимуться під час реакції. Протокол часу УФ-освітлення представлено в таблиці 3.1.

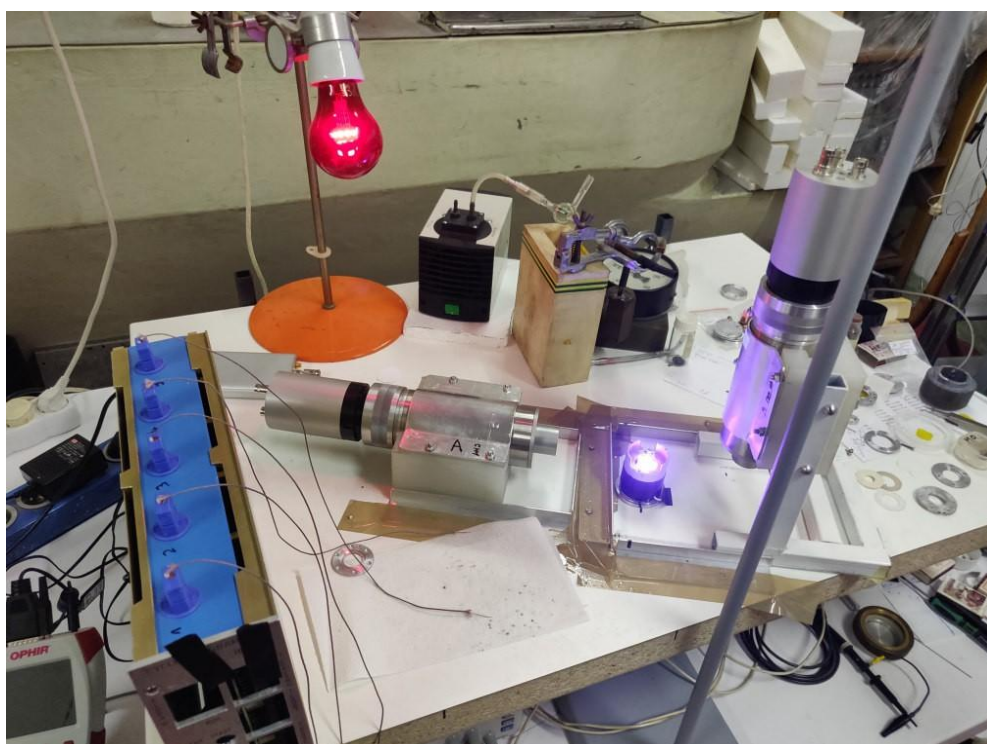


Рис. 3.3. Апаратура для фотополімеризації з включеним УФ-освітленням.

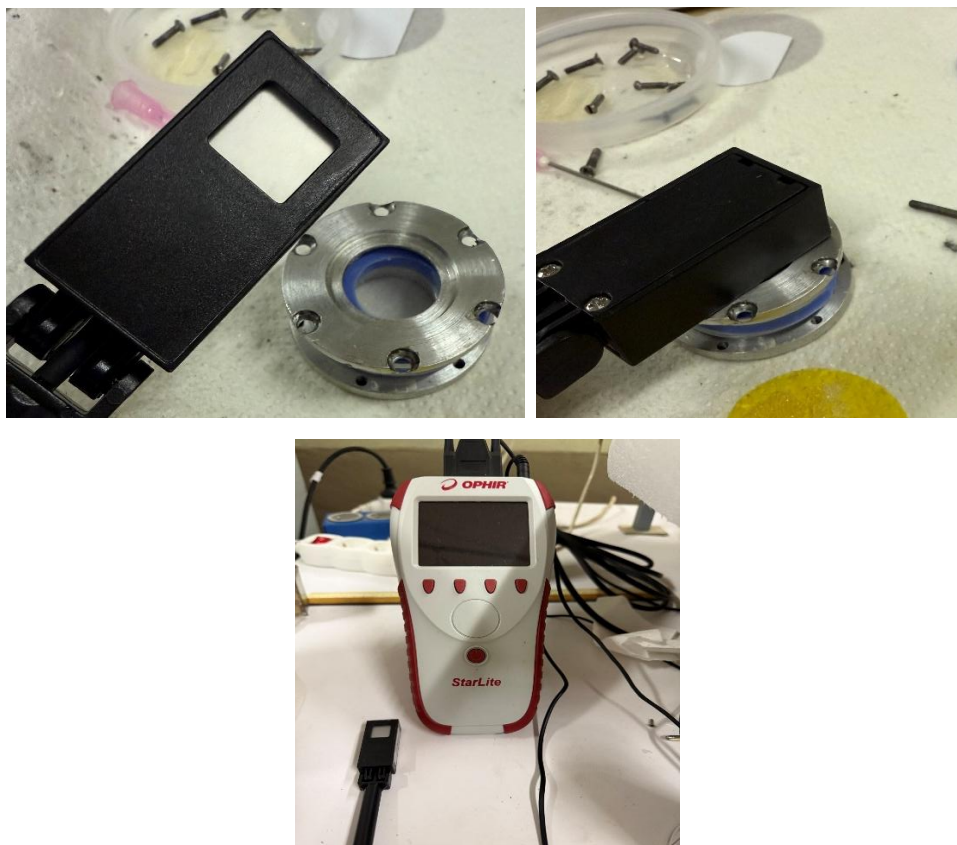


Рис. 3.4. Фотодетекторний зонд, використовуваний для вимірювання інтенсивності світла, що виходить зі зразка протягом експерименту фотополімеризації.

Таблиця 3.1. Протокол часу УФ-освітлення досліджуваних зразків.

Протокол	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Період освітлення	5 год 16 хв	6 год 23 хв	9 год 06 хв	18 год 46 хв	26 год 42 хв	48 год 04 хв
Сумарний час освітлення*	5 год 16 хв	11 год 39 хв	20 год 45 хв	39 год 21 хв	66 год 03 хв	114 год 07 хв

*Примітка: Сумарний час: $V6 = 66 \text{ год } 03 \text{ хв} + 48 \text{ год } 04 \text{ хв} = 114 \text{ год } 07 \text{ хв}$.

3.1.3. Вибір методів дослідження полімерів

Полімерні матеріали є наріжним каменем сучасної технології, знаходячи застосування у найрізноманітніших галузях – від аерокосмічної промисловості до біомедицини. Їх унікальні властивості – легкість, гнучкість, хімічна стійкість

та можливість модифікації – роблять їх незамінними. Однак, вплив іонізуючого випромінювання може суттєво змінити їхню структуру та властивості. Розуміння цих змін є важливим для прогнозування довговічності та надійності полімерних матеріалів в умовах радіаційного опромінення.

Дослідження *підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ)* вимагає застосування високочутливих експериментальних методів, здатних виявляти тонкі структурні зміни на молекулярному та наномолекулярному рівнях.

Найбільш значні досягнення в розумінні структури полімерів та їхньої радіаційної стійкості досягаються через комбіноване застосування методів **позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС)**, **інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії** та **спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР)**, що дозволяє отримати повну картину змін на різних рівнях [46-98].

Тому, у даній роботі ми використали ключові експериментальні підходи до дослідження полімерів, зосереджуючись на їх застосуванні для виявлення та аналізу радіаційно-індукованих дефектів – **ПАС**, **ІЧ** та **ЕПР**. На основі тісного наукового співробітництва, експерименти методом ПАС проводили в лабораторії позитронної анігіляції відділу ядерної фізики Інституту фізики Словацької академії наук, а методами ІЧ спектроскопії та ЕПР у лабораторії електронного парамагнітного резонансу відділу синтезу та характеристики полімерів Інституту полімерів Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина).

3.2. Позитронна анігіляційна спектроскопія

Позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС) – це унікальний, неруйнівний метод, що дозволяє досліджувати порожнинну структуру матеріалів на атомному та наномолекулярному рівнях. Його чутливість до дефектів вільного об'єму робить його незамінним інструментом для вивчення підпорогових радіаційних ефектів у полімерах, де утворення та модифікація мікропорожнин відіграють ключову роль у зміні властивостей.

Принцип роботи ПАС базується на взаємодії позитронів (античастинок електронів) з електронами речовини [56, 57]. Позитрони, що генеруються радіоактивним джерелом (наприклад, ^{22}Na), вводяться в зразок. Після уповільнення до теплових енергій, позитрони мігрують по матеріалу і, зрештою, анігілюють з електронами, випромінюючи два гамма-кванти енергією 511 кеВ кожен.

Час життя позитрона (τ) залежить від електронної густини в місці його анігіляції. У матеріалах з дефектами вільного об'єму (таких як пори, вакансії), електронна густина нижча, і позитрон має довший час життя. Цей час життя є прямою мірою розміру вільного об'єму.

У полімерах, де вільний об'єм представлений мікропорожнинами, позитрони можуть утворювати зв'язані стани з електронами – позитроній (Ps). Позитроній існує у двох спінових станах:

- Пара-позитроній (p-Ps): Спіни позитрона та електрона антипаралельні. Час життя $\tau_{p\text{-Ps}} \approx 0.125$ нс. Анігіляція відбувається з випромінюванням двох гамма-квантів.
- Орто-позитроній (o-Ps): Спіни позитрона та електрона паралельні. Час життя $\tau_{o\text{-Ps}}$ значно довший і залежить від оточення. У вакуумі $\tau_{o\text{-Ps}} \approx 142$ нс. Однак у конденсованих середовищах o-Ps «розпадається» шляхом анігіляції з електроном з навколишнього середовища (pick-off анігіляція), випромінюючи два гамма-кванти.

Саме час життя орто-позитронію ($\tau_{o\text{-Ps}}$) є ключовим параметром у дослідженні полімерів, оскільки він прямо корелює з розміром вільної порожнини, в якій утворений o-Ps. Цей зв'язок часто описується моделлю Тао-Елдруса (відомою як модель сферичної порожнини) [58, 59]:

$$\tau_{o\text{-Ps}} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (3.1)$$

де R – радіус сферичної порожнини (нм), а $R_0 = R + \Delta R$, де ΔR – емпірична товщина електронного шару (зазвичай 0,165 нм).

Це рівняння дозволяє перетворити вимірний час життя τ_{o-Ps} у середній радіус вільної порожнини R , об'ємом V_h .

$$v_h = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (3.2)$$

Крім часу життя позитронів, також аналізується інтенсивність компоненти о-Ps (I_{o-Ps}), яка пропорційна концентрації місць утворення о-Ps, тобто відносній кількості вільного об'єму в матеріалі.

3.2.1. Приклади застосування ПАС при радіаційному опроміненні полімерів

З аналізу літературних джерел [46-77] можна підсумувати наступне:

Поліетилен (ПЕ) під дією гамма-випромінювання

Поліетилен є одним з найпоширеніших полімерів, що часто піддається радіаційному впливу. Під дією гамма-випромінювання в ПЕ відбуваються як процеси деструкції (розриву зв'язків), так і зшивання (утворення нових поперечних зв'язків між макромолекулами).

- Без опромінення: Спектр часів життя позитронів для ПЕ зазвичай містить 3-4 компоненти. Компонента о-Ps (τ_3) відповідає вільному об'єму в аморфних ділянках і на межах кристалічної/аморфної фаз.

- При малих дозах опромінення (< 100 кГр): Спостерігається зменшення τ_{o-Ps} та I_{o-Ps} . Це свідчить про зшивання макромолекул. Утворення поперечних зв'язків призводить до «ущільнення» структури, зменшення розміру вільних порожнин та їхньої кількості. Макромолекули стають менш рухливими, а вільний об'єм зменшується.

- При високих дозах опромінення (> 100 кГр): У деяких типах ПЕ або в присутності кисню може спостерігатися збільшення τ_{o-Ps} та I_{o-Ps} , що вказує на переважання деструкції та утворення більш великих порожнин або мікротріщин. Це пов'язано з розривом основних ланцюгів і утворенням летких продуктів, які залишають після себе порожнини.

Поліметилметакрилат (ПММА) та радіаційна деструкція

ПММА, відомий як оргскло, є полімером, що схильний до радіаційної деструкції.

- Без опромінення: ПММА є аморфним полімером, що має значний вільний об'єм.
- Під дією радіації (наприклад, електрони, гамма-випромінювання): ПММА піддається деструкції з розривом основних ланцюгів та утворенням газоподібних продуктів (СО, СО₂, метан). Це призводить до збільшення τ_{o-Ps} та I_{o-Ps} . Великі часи життя $o-Ps$ вказують на збільшення розміру порожнин, тоді як зростання інтенсивності I_{o-Ps} свідчить про збільшення кількості цих порожнин внаслідок виділення газоподібних продуктів та загальної деструкції полімерної сітки.

3.2.2. Застосування ПАС для дослідження полімерів

ПАС продовжує бути провідним методом для характеристики вільного об'єму (мікропорожнин) у полімерних матеріалах. Останні дослідження зосереджені не лише на кількісному визначенні розмірів та розподілу пор, але й на розумінні динаміки вільного об'єму під впливом температури, тиску, взаємодії з газами та радіаційного опромінення.

Дослідження фазових переходів та молекулярної рухливості

Протягом останніх 10-20 років ПАС активно використовується для моніторингу фазових переходів та молекулярної рухливості в полімерах. Зміни в часах життя орто-позитронію (τ_{o-Ps}) та його інтенсивності (I_{o-Ps}) чітко відображають температури склування (T_g), плавлення та вторинні переходи.

Дослідження 2000-х років: застосовували ПАС для вивчення впливу зшивання на вільний об'єм, зокрема поліетилену, показуючи, як зшивання зменшує розмір мікропорожнин та молекулярну рухливість.

Дослідження 2010-х років: Y.C. Jean та співавтори узагальнили значний обсяг даних, підкреслюючи роль ПАС у вивченні молекулярної рухливості, що пов'язана з T_g . Вони показали, що зміна нахилу залежності τ_{0-Ps} від температури часто співпадає з T_g , надаючи цінну інформацію про рух сегментів макромолекул.

Сучасні дослідження (2020-ті) роки: досліджували вплив наповнювачів на фазові переходи в полімерних композитах, використовуючи ПАС для характеристики вільного об'єму в нанокompозитах на основі поліуретану. Їхні результати показали, як нанонаповнювачі змінюють пакування ланцюгів та впливають на T_g через модифікацію вільного об'єму.

Вивчення газопроникності та сорбції

ПАС є надзвичайно ефективним для дослідження газопроникності та сорбції в полімерах, оскільки ці процеси тісно пов'язані з наявністю та розміром вільного об'єму, через який дифундують молекули газу.

Дослідження 2000-х: вивчали вплив зшивання на транспорт газу в поліімідних мембранах, використовуючи ПАС для кореляції властивостей вільного об'єму з проникністю.

Дослідження 2010-х: продовжували активно розвивати теорію та застосування ПАС для кількісної оцінки коефіцієнтів дифузії газів у полімерах, встановлюючи прямі зв'язки між розміром вільного об'єму та швидкістю транспорту газу. Їхні роботи підтвердили, що моделі, що враховують розміри пор, дозволяють досить точно прогнозувати проникність.

Сучасні дослідження: використовували ПАС для оптимізації полімерних мембран для розділення газів, вивчаючи вплив різних обробок на порожнинну структуру та, відповідно, на ефективність розділення CO_2 . Вони показали, як модифікація вільного об'єму може покращити селективність та проникність мембран.

Радіаційно-індуковані зміни вільного об'єму

Це особливо важлива галузь застосування ПАС, що дозволяє досліджувати підпорогові радіаційні ефекти.

Поліетилен (ПЕ): досліджували вплив електронного опромінення на поліетилен, використовуючи ПАС. Вони виявили, що низькі дози опромінення призводять до зменшення вільного об'єму (зшивання), тоді як високі дози можуть викликати деструкцію та, як наслідок, збільшення або перерозподіл вільного об'єму. Це підтверджувалося зменшенням τ_{0-Ps} при малих дозах та потенційним збільшенням при дуже високих дозах або в присутності кисню.

Поліметилметакрилат (ПММА): використовували ПАС для дослідження радіаційної стійкості ПММА. Вони спостерігали збільшення розмірів вільного об'єму (τ_{0-Ps}) та інтенсивності (I_{0-Ps}) при збільшенні дози опромінення, що свідчить про домінування деструкції та утворення нових мікропорожнин внаслідок виділення газоподібних продуктів.

Епоксидні смоли та композити: вивчали вплив гамма-опромінення на вільний об'єм епоксидних смол, які широко використовуються в космічній та ядерній промисловості. Їхні дослідження показали, що радіація може призводити як до зшивання, так і до деструкції, залежно від дози та хімічної структури, що відповідно відображається на змінах параметрів вільного об'єму.

Полііміди: досліджували вплив електронного опромінення на поліімідні плівки. Вони виявили, що в залежності від хімічної структури полііміду, опромінення може викликати як невелике зменшення вільного об'єму (зшивання), так і його зростання (деструкція), що впливає на механічні та транспортні властивості матеріалу.

Нанокompозити: показали, як введення наночастинок (наприклад, SiO_2 або TiO_2) впливає на вільний об'єм полімерної матриці та її радіаційну стійкість. ПАС виявила, що наночастинок можуть виступати як центри зшивання або як пастки для радикалів, модифікуючи розподіл вільного об'єму та змінюючи радіаційну відповідь.

3.2.3. Методика використання ПАС

У наших експериментах ПАС використовувалася сендвіч-композиція *«зразок – джерело позитронів – еталонний зразок»*. Таке розташування досліджуваного зразка лише з одного боку від джерела позитронів було обрано через точне визначення інтенсивності світла у зразку, який освітлювався з одного боку, що усуває можливість інтерференції можливих невеликих відмінностей синтезу у двох різних незалежних об'ємах, навіть одного й того ж зразка, як у стандартній сендвіч-композиції. Більш детальне зображення згаданої композиції наведено на рис. 3.5.

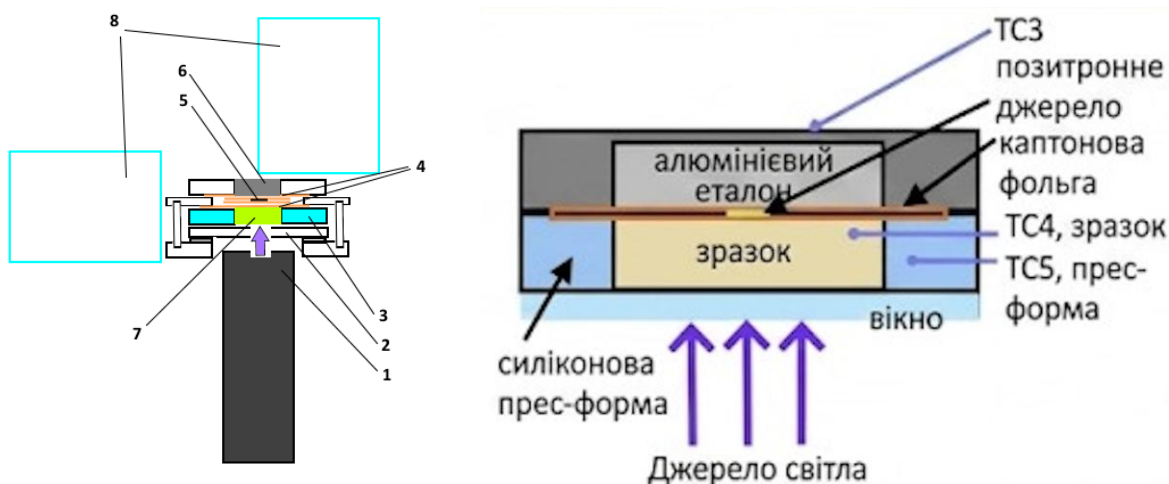


Рис. 3.5. *Ліворуч:* Розташування камери для зразків, джерела позитронів та детекторів ПАС. 1 – УФ-лампа, 2 – кварцове вікно, 3 – кремнієва форма, 4 – каптонна фольга, 5 – джерело позитронів, 6 – еталонний зразок з бездефектного алюмінію, 7 – досліджуваний зразок, 8 – детектори ПАС. *Праворуч:* Схема камери для зразків в експерименті ПАС. У процесі фотополімеризації вимірювалася температура зразка за допомогою термопар (ТС4, зразок).

Як еталон використовувався бездефектний алюміній у сендвіч-конфігурації. Спектрометр ПАС складався з двох сцинтиляційних детекторів 25.4B12/2M-Q-BAF-X-N (Scionix, Нідерланди), цифрової системи збору даних на основі дигітайзера DRS4 V5 (PSI, Швейцарія) та програмного забезпечення Q-PALS. Камера для зразка разом із джерелом позитронів та зразком Al для еталону були розміщені між детекторами. Вимірювання проводилися за кімнатної температури 20 °C. Джерелом позитронів був радіоактивний натрій ^{22}Na з активністю приблизно 2 МБк. Часова роздільна здатність спектрометра становила приблизно 330 пс (повна ширина на половині максимуму кривої роздільної здатності). Функцію роздільної здатності детектора визначали за допомогою бездефектного Al.

Анігіляція в джерелі позитронів та каптонових фольгах також була включена до аналізу часових спектрів. Спектри часу життя складаються з кількох компонентів з різним середнім часом життя, які пов'язані з різними процесами анігіляції, як прямої, так і анігіляції зв'язаного стану електрона та позитрона, так званого позитронія, Ps. Зв'язаний стан Ps може перебувати в орто- та пара-станах (o-Ps та p-Ps відповідно), які відрізняються своїм спіном та часом життя. Як правило, у вимірних спектрах часу життя для полімерів найкоротший час життя пов'язаний з анігіляцією p-Ps, довший компонент – з анігіляцією в об'ємі, меншими порожнинами та дефектами полімерного ланцюга, а довгий час життя пов'язаний з анігіляцією пікового типу o-Ps у великих порожнинах. У таких матеріалах, як полімери, ортопозитроній, локалізований у порі, взаємодіє з електроном зі стінки порожнини таким чином, що електрон анігілює з позитроном з o-Ps шляхом двофотонної анігіляції (анігіляція «pick-off / пік-оф») зі скороченим часом життя порівняно зі значенням у вакуумі (142 нс). Цей скорочений час життя ортопозитронія пропорційний розміру пори.

Вимірні спектри часу життя були проаналізовані за допомогою програми LT [72], версія LT Polymers™. У нашому випадку спектри, що складаються з чотирьох компонентів, але лише найдовшої, пов'язаної з процесом анігіляції o-Ps, були досліджені більш детально. Коротші компоненти були пов'язані з

прямою анігіляцією в Al-еталоні (зафіксовано на рівні 166 пс) та в полімері, а також з анігіляцією *p*-Ps (зафіксовано на рівні 125 пс). Співвідношення інтенсивностей компонентів *o*-Ps та *p*-Ps було зафіксовано на рівні 3:1. Часто використовуваною кореляцією між часом життя ортопозитронія та розміром вільних об'ємів є напівемпірична квантово-механічна модель Тао-Елдрупа [58, 59], на основі якої визначаються радіуси сферичних локальних вільних об'ємів (формула 3.1).

Досліджувані зразки AESO:VDM (1:0,5 мол.%) з фотоініціатором (PI), DMPA, та без нього були проаналізовані за допомогою ПАС для визначення різниці у вільному об'ємі між зразками, а також різниці між двома сторонами одного й того ж зразка (нижня сторона, яка безпосередньо контактувала зі світлом, та верхня сторона, протилежна світлу).

Вихідні дані апаратури ПАС перетворюються у файли, придатні для LT Polymers™, за допомогою програми DaqProVis.

Після того, як файли готові, можна провести оцінку. Під час цього процесу цікавими є дані про інтенсивність та час життя однієї з двох форм позитронію: орто-позитроній (довгоживуча компонента у LT Polymers™). Позитроній присутній у двох формах: пара-позитроній з часом життя 0,125 нс та орто-позитроній з часом життя близько 2 нс (це значення залежить від зразка до зразка).

3.3. ІЧ спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є фундаментальним методом для якісного та кількісного аналізу хімічного складу полімерів. Вона ґрунтується на поглинанні інфрачервоного випромінювання молекулами, коли енергія фотонів відповідає енергії коливальних переходів молекулярних зв'язків. Кожна функціональна група має характерні смуги поглинання, що дозволяє ідентифікувати хімічні зміни, спричинені радіаційним впливом.

Цей метод був розроблений наприкінці 1960-х років і відповідає основному принципу спектроскопії, застосованому до ближнього інфрачервоного або інфрачервоного спектру; джерело світла спрямовується на зразок (з певною областю довжин хвиль) через серію лінз і щілин і аналізується для вивчення поглинання, випромінювання та відбиття зразка. Отримані дані можна інтерпретувати для визначення складу, структури та характеристик зразка.

3.3.1. Приклади застосування ІЧ спектроскопії при радіаційному опроміненні полімерів

Радіаційне опромінення полімерів часто призводить до окислення, розриву зв'язків, зшивання та утворення нових функціональних груп. ІЧ спектроскопія дозволяє ефективно моніторити ці процеси.

З аналізу літературних джерел [78-98] можна підсумувати наступне:

Окислення поліетилену (ПЕ) під дією радіації

Під дією іонізуючого випромінювання в присутності кисню, поліетилен піддається окислювальній деструкції.

- Зміни в ІЧ спектрі: Характерною ознакою окислення є поява або зростання інтенсивності смуг поглинання, пов'язаних з карбонільними групами ($C=O$). Ці смуги зазвичай з'являються в діапазоні $1700-1750\text{ см}^{-1}$. Це можуть бути кетони, альдегіди, карбонові кислоти або ефіри.

Смуга $\approx 1715-1720\text{ см}^{-1}$: кетони.

Смуга $\approx 1735\text{ см}^{-1}$: складні ефіри.

- Гідроксильні групи ($O-H$): Також може спостерігатися поява широкої смуги в діапазоні $3200-3600\text{ см}^{-1}$, що вказує на утворення гідроксильних груп (спирти, феноли).

- Вимірювання індексу карбонілювання: Для кількісної оцінки ступеня окислення часто використовують індекс карбонілювання (CI), який розраховується як відношення інтенсивності смуги $C=O$ (наприклад, при $\approx 1720\text{ см}^{-1}$) до інтенсивності еталонної смуги, яка не змінюється під дією радіації

(наприклад, смуга CH_2 при $\approx 1465 \text{ cm}^{-1}$ або $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$). Зростання СІ свідчить про посилення радіаційно-індукованого окислення.

Деструкція поліпропілену (ПП)

Поліпропілен є більш чутливим до радіаційної деструкції, ніж ПЕ, через наявність третинних атомів вуглецю.

- Зміни в ІЧ спектрі: Подібно до ПЕ, в ПП під дією радіації також утворюються карбонільні та гідроксильні групи. Крім того, може спостерігатися зменшення інтенсивності смуг, пов'язаних з метильними групами ($-\text{CH}_3$), що вказує на відщеплення цих груп або їх окислення.

3.3.2. Застосування ІЧ спектроскопії для дослідження полімерів

ІЧ спектроскопія залишається одним з найбільш поширених та ефективних методів для ідентифікації хімічних змін у полімерах, особливо під впливом зовнішніх факторів. Останні роки характеризуються розвитком методів обробки даних та їх комбінацією з іншими техніками.

Моніторинг деградації та окислення

ІЧ спектроскопія широко використовується для вивчення радіаційної, термічної та фотохімічної деградації полімерів.

Окислення поліолефінів: активно досліджували радіаційне окислення поліетилену та поліпропілену. Вони детально аналізували появу та зростання інтенсивності смуг карбонільних ($1700\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$) та гідроксильних ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) груп, що є прямим свідченням окислювальної деградації. Індекс карбонілювання використовувався для кількісної оцінки ступеня деградації.

Деградація полівінілхлориду (ПВХ): досліджували радіаційну деградацію ПВХ. Вони спостерігали зменшення інтенсивності смуг C-Cl ($600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) та появу смуг C=C ($1600\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$), що свідчить про дегідрохлорування та утворення полієнових структур.

Поліуретани: вивчали вплив гамма-опромінення на поліуретани, використовуючи ІЧ-спектроскопію для ідентифікації змін у структурі уретанових зв'язків, утворення карбонільних груп та деградацію ефірних компонентів.

Біорозкладні полімери: використовували ІЧ для моніторингу біорозкладу полілактиду (PLA) та його композитів, відстежуючи гідролітичне розщеплення ефірних зв'язків. Хоча це не радіація, принцип моніторингу хімічних змін той самий.

Вивчення зшивання та полімеризації

ІЧ спектроскопія також використовується для моніторингу процесів зшивання, які можуть бути індуковані радіацією.

Радіаційно-індуковане зшивання: досліджували радіаційно-індуковане зшивання поліетилену за допомогою ІЧ. Вони моніторили зміни в інтенсивності смуг, пов'язаних з подвійними зв'язками, а також можливі зміни в кристалічній структурі.

Зшивання смол: використовували FTIR для моніторингу кінетики термічного зшивання епоксидних смол, відстежуючи зникнення характерних епоксидних груп.

Аналіз нанокомпозитів та інтерфейсів

ІЧ спектроскопія з додатковими техніками, такими як Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) або Raman spectroscopy, дозволяє вивчати взаємодію полімерної матриці з наповнювачами, особливо на нанорівні.

Взаємодія полімер-наповнювач: використовували ІЧ для дослідження взаємодії між поліпропіленом та різними нанонаповнювачами, виявляючи зміни в молекулярній конформації та кристалічності полімеру поблизу поверхні наночастинок.

Модифікація поверхонь: використовували ATR-FTIR для вивчення хімічних змін на поверхні полімерних плівок, модифікованих плазмою, що є аналогом радіаційного впливу.

3.3.3. Методика використання ІЧ спектроскопії

Для дослідження процесів фотополімеризації зразків після УФ-опромінення була використана інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та ослабленим повним відбиттям (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy). Спектри були записані в діапазоні хвильових чисел 4000-600 cm^{-1} .

3.4. ЕПР спектроскопія

Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) (також відома як електронний спіновий резонанс, ESR) є потужним інструментом для виявлення та ідентифікації парамагнітних частинок, таких як вільні радикали, іони перехідних металів з неспареними електронами та молекули в триплетному стані. У контексті радіаційної хімії полімерів ЕПР є незамінним методом для прямого спостереження радіаційно-індукованих радикалів, які є ключовими інтермедіатами в процесах деструкції та зшивання.

Принцип ЕПР ґрунтується на взаємодії неспарених електронів з зовнішнім постійним магнітним полем. Неспарений електрон має спіновий магнітний момент, який може орієнтуватися паралельно або антипаралельно зовнішньому магнітному полю. Ці два спінові стани мають різні енергії.

ЕПР спектри зазвичай представляються у вигляді першої похідної кривої поглинання. Положення піка (g -фактор) та гіпертонка структура (розщеплення сигналу) є основними параметрами, що дозволяють ідентифікувати природу радикала та його локальне оточення.

3.4.1. Приклади застосування ЕПР при радіаційному опроміненні полімерів

Радіаційне опромінення полімерів призводить до гомолітичного розриву зв'язків та утворення вільних радикалів. ЕПР дозволяє відслідковувати ці короткоживучі або стабільні інтермедіати.

З аналізу літературних джерел [77-98] можна підсумувати наступне:

Радіаційно-індуковані радикали в поліетилені (ПЕ)

Під дією іонізуючого випромінювання в ПЕ утворюються різні типи радикалів:

- Алкільні радикали ($-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2-$): Це первинні радикали, що утворюються внаслідок відщеплення атома водню. Їх ЕПР спектр зазвичай складається з 6-лінійного або 7-лінійного сигналу, що свідчить про взаємодію неспареного електрона з сусідніми протонами (від α та β протонів).
- Полієнільні радикали ($-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2-$): При високих дозах опромінення або при тривалому зберіганні, алкільні радикали можуть перетворюватися на більш стабільні полієнільні радикали, які дають складніші спектри ЕПР, часто з меншою гіпертонкою структурою, але ширші.
- Пероксильні радикали ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OO}^\bullet)-\text{CH}_2-$): Якщо опромінення відбувається в присутності кисню або зразок зберігається на повітрі, алкільні радикали реагують з киснем, утворюючи пероксильні радикали. Їх ЕПР спектр є характерним – анізотропний, часто асиметричний синглет (або триплет у розчинах), що відображає анізотропію g-фактора, пов'язану з наявністю атома кисню. Ці радикали є ключовими в процесах окислювальної деструкції.

ЕПР спектр алкільного радикала в ПЕ: Якщо неспарений електрон знаходиться на атомі вуглецю, зв'язаному з чотирма протонами (два α -протони та два β -протони, якщо враховувати конформацію), то для кожного набору еквівалентних ядер, спектр може мати багато ліній. Наприклад, для простого радикалу типу $^\bullet\text{CH}_2-\text{R}$, де неспарений електрон взаємодіє з двома α -протонами, ми очікуємо триплет. В ПЕ ситуація складніша, оскільки існують нееквівалентні

протони. Зазвичай спостерігається 6-лінійний сигнал для радикалу $-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2-$.

Радіаційно-індуковані радикали в ПММА

ПММА під дією радіації утворює декілька типів радикалів, які добре вивчені за допомогою ЕПР.

- Радикали деструкції основного ланцюга: Одним з основних радикалів є радикал з кінцевою групою $(-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$: Утворюється внаслідок розриву зв'язку С–С основного ланцюга. Його ЕПР спектр є складним, часто багатолінійним, що свідчить про взаємодію з протонами метильних груп та CH_2 -групи.
- Радикали, утворені відщепленням бічних груп: Можуть утворюватися радикали внаслідок відщеплення метанолу або інших фрагментів ефірної групи.
- Пероксильні радикали: Як і в ПЕ, в присутності кисню утворюються пероксильні радикали з характерним анізотропним синглетним спектром.

3.4.2. Застосування ЕПР спектроскопії для дослідження полімерів

ЕПР спектроскопія є неперевершеним методом для прямого виявлення та ідентифікації вільних радикалів, що утворюються в полімерах під впливом радіації. Останні дослідження зосереджені на детальному розумінні механізмів утворення та трансформації радикалів, їх ролі в деградації та зшиванні, а також на вивченні радикалів у складних композитних системах.

Ідентифікація радіаційно-індукованих радикалів

Поліетилен та поліпропілен: роботи були присвячені детальному вивченню спектрів ЕПР радіаційно-індукованих алкільних та пероксильних радикалів у поліетилені та поліпропілені. Вони підтвердили утворення характерних мультиплетів для алкільних радикалів та анізотропних синглетів для

пероксильних радикалів, що дозволило простежити механізми їх утворення та взаємоперетворення. Зокрема, було показано, як пероксильні радикали домінують у присутності кисню, і як їх стабільність впливає на подальші процеси окислення.

Полівінілхлорид (ПВХ): використовували ЕПР для дослідження радикалів у опроміненому ПВХ. Вони ідентифікували алільні та полієнільні радикали, що утворюються внаслідок дегідрохлорування та міграції вільного електрона вздовж кон'югованих систем.

Поліметилметакрилат (ПММА): продовжували дослідження радикалів у ПММА, підтверджуючи утворення «кінцевих» радикалів та вивчаючи їх стабільність та трансформації за різних умов опромінення.

Кінетика радикальних реакцій

ЕПР дозволяє моніторити концентрацію радикалів у часі, що є критичним для вивчення кінетики радіаційно-хімічних процесів.

Швидкість зникнення радикалів: досліджували кінетику зникнення радикалів у опромінених біорозкладних полімерах, таких як полілактид, і як на це впливає оточення (наприклад, вологість).

Вплив стабілізаторів: використовували ЕПР для оцінки ефективності різних антиоксидантів та радіаційних протекторів у зменшенні концентрації вільних радикалів у полімерах, опромінених високими енергіями. Вони показали, як деякі домішки можуть виступати як акцептори радикалів, запобігаючи деградації.

Дослідження радикалів у нанокompозитах

Останні роки відзначилися зростанням інтересу до вивчення радикалів у полімерних нанокompозитах, де поверхня наночастинок може суттєво впливати на утворення та стабільність радикалів.

Вплив нанонаповнювачів: досліджували вплив ZnO наночастинок на радіаційно-індуковані радикали в полівініловому спирті (ПВС). Вони показали,

що наночастинки можуть модифікувати вихід радикалів, або діючи як пастки, або змінюючи механізми передачі енергії.

Радикали на поверхні: досліджували утворення радикалів на межі розділу фаз у композитах полімер/наноглина, використовуючи ЕПР. Їхні результати показали, що інтерфейс може бути місцем підвищеного утворення або стабілізації радикалів, що має наслідки для загальної радіаційної стійкості матеріалу.

3.4.3. Методика використання ЕПР

Спектри ЕПР можуть бути дуже складними для інтерпретації, особливо в аморфних твердих тілах та полімерах, де радикали можуть мати різні конформації та оточення. Деякі радикали дуже короткоживучі при кімнатній температурі, що вимагає проведення експериментів при низьких температурах (наприклад, 77 К).

Для дослідження процесів фотополімеризації зразків в момент включення та виключення УФ-світла була використана спектроскопія ЕПР. Вимірювання ЕПР зразків проводилися на спектрометрі Varian E4, X-діапазон, на постійній частоті $\sim 9,47$ ГГц при кімнатній температурі.

3.5. Висновки до розділу 3

У третьому розділі дисертаційної роботи сформовано та концептуально обґрунтовано комплексний експериментально-методологічний підхід до вивчення підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ) у полімерних матеріалах під час процесів їх фотополімеризації та супутньої фотодеградації.

Основою для експериментальних досліджень було обрано інноваційні полімерні системи на базі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та ваніліндиметакрилату (VDM). Вибір цих матеріалів продиктований їхньою високою біосумісністю та перспективністю для створення новітніх

амперометричних біосенсорів і застосування у технологіях 3D-друку. Для прецизійного керування реакційною здатністю матриць варіювалося молярне співвідношення мономерів та наявність фотоініціатора (DMPA). З метою виявлення повільних структурних перебудов було розроблено спеціалізовані протоколи тривалого УФ-опромінення (як безперервного, так і переривчастого), що охоплювали загалом понад 114 годин експозиції з паралельним *in-situ* моніторингом температури та інтенсивності світла. Це дозволило створити суворо контрольовані умови для фіксації навіть незначних радіаційно-індукованих макроскопічних та мікроскопічних змін.

Для неруйнівного контролю за еволюцією наноструктури полімерних сіток було залучено метод позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС). Його використання глибоко обґрунтоване надзвичайною чутливістю параметрів анігіляції орто-позитронію (зокрема, часу його життя та інтенсивності) до розмірів і концентрації мікропорожнин у матеріалі. Оцінка отриманих спектрів за квантово-механічною моделлю Тао-Елдрупа дала змогу кількісно описати топологію вільного об'єму. Специфічна однобічна конфігурація вимірювальної камери (з розміщенням зразка лише з одного боку від джерела позитронів) дозволила усунути перехресну інтерференцію сигналів. Це забезпечило високу просторову точність моніторингу під час односпрямованого УФ-опромінення, що є критично важливим фактором для розмежування процесів ущільнення полімерної матриці та її радіаційно-індукованого розпушення (деструкції).

Розуміння природи структурних перебудов вимагало детального аналізу на хімічному рівні, який було реалізовано за допомогою інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є та ослабленим повним відбиттям (ATR-FTIR). Цей метод забезпечив достовірну ідентифікацію хімічних перетворень, що відбуваються у полімері під дією підпорогового випромінювання. Зафіксована динаміка накопичення полярних функціональних груп – карбонільних (в області $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) та гідроксильних ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) – на фоні закономірного зменшення інтенсивності коливань вихідних C–O–C та C–H

зв'язків стала прямим інструментальним підтвердженням протікання процесів фотоіндукованої окислювальної деградації полімерного каркасу.

Ланкою, що фундаментально пов'язує поглинання квантів світла з кінцевими макроскопічними змінами, є утворення високоактивних інтермедіатів. Для їх реєстрації було використано спектроскопію електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Цей метод надав унікальну можливість не лише ідентифікувати природу первинних макрорадикалів, що виникають при гомолітичному розриві хімічних зв'язків, але й у режимі реального часу відстежувати нестаціонарну кінетику їх накопичення та рекомбінації протягом циклів вмикання і вимикання УФ-освітлення. Завдяки ЕПР вдалося дослідити явища просторової дифузії радикалів у товщі матеріалу та зафіксувати їхню поведінку у темнові періоди.

Підсумовуючи, доведено, що жоден із застосованих інструментальних методів поодиночі не здатен розкрити всю складність радіаційно-хімічних перетворень у полімерах. Лише синергетичне поєднання макроскопічного *in-situ* моніторингу (термометрії) із наноскопічними (ПАС для аналізу архітектури вільного об'єму), молекулярними (ІЧ-спектроскопія для фіксації стабільних продуктів реакції) та радикальними (ЕПР для реєстрації активних проміжних центрів) методами дозволило сформувати цілісну, науково обґрунтовану картину. Такий глибоко інтегрований мультидисциплінарний підхід гарантує беззаперечну достовірність отриманих експериментальних результатів і створює надійне методологічне підґрунтя для розкриття фундаментальних механізмів підпорогових радіаційних ефектів у функціональних матеріалах для біосенсорики.

Останні 10-20 років продемонстрували значний розвиток у застосуванні ПАС, ІЧ та ЕПР спектроскопії для дослідження структури полімерів. Ці методи, окремо та в комбінації, надали додаткове розуміння властивостей полімерів та проявлення в них підпорогових радіаційних ефектів.

Матеріали розділу 3 висвітлено у публікаціях [3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 15], які наведено у списку публікацій здобувача за темою дисертації.

РОЗДІЛ 4

ФОТОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ У ПОЛІМЕРАХ

Протягом останніх двох десятиліть дослідження фотостимульованих процесів у полімерних матеріалах набули нового імпульсу, зумовленого як зростаючим попитом на функціональні полімери з контрольованими властивостями, так і потребою у розумінні їх довготривалої стабільності в умовах експлуатації. Сучасні підходи поєднують розробку нових матеріалів, таких як фотополімеризаційні системи для 3D-друку, з глибоким фундаментальним вивченням механізмів фотоіндукованих змін, включаючи роль вільного об'єму та динаміку молекулярних рухів.

4.1. Закономірності фотополімеризації

Протягом останніх 10-20 років фотополімеризація еволюціонувала від переважної концентрації на підвищенні швидкості та ступеня конверсії до розробки систем з високим ступенем контролю над архітектурою полімеру, просторовою роздільною здатністю та функціональністю кінцевого матеріалу.

Одним з центральних напрямків стало створення нових класів фотоініціаторів, що працюють у видимому та ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазонах, а також «зелених» фотоініціаторів, що відповідають вимогам екологічної безпеки.

Фотоініціатори для видимого світла: Активний розвиток відбувся у сфері фотоініціаторів для стоматологічних композитів та 3D-друку, де потрібне використання безпечного видимого світла. Дослідження зосереджені на похідних камфорохінону, фенілкетонів, а також розробці багатокомпонентних систем, що включають фотосенсибілізатори та співініціатори для розширення спектральної чутливості та підвищення ефективності. Наприклад, роботи групи С. Decker (2009-2015) активно вивчали кінетику фотополімеризації під дією

світла видимого діапазону та роль багатокомпонентних систем. Дослідження J.P. Fouassier та J. Lalevée (2010-2020) зосереджені на розробці інноваційних фотоініціаторів, зокрема на основі германію та інших металоорганічних сполук, що забезпечують високий квантовий вихід та ефективність при низьких концентраціях. Вони також вивчали безметалеві фотоініціатори на основі флуоренонів та похідних тіоксантону для видимої області.

Двофотонна фотополімеризація: Цей напрямок набув значного розвитку для створення мікро- та наноструктур з високою просторовою роздільною здатністю. Дослідження зосереджені на синтезі нових двофотонних фотоініціаторів з великим перетином поглинання, часто на основі органічних барвників з розширеною π -системою. Роботи [39-45, 99] є піонерськими у цій галузі, демонструючи можливості створення складних 3D-об'єктів. Дослідження [99-109] також внесли значний вклад у розуміння та застосування двофотонної полімеризації.

Фотоініціювання безініціаторною полімеризацією: Хоча й не є основним напрямком, але були спроби ініціювання без традиційних фотоініціаторів, наприклад, через прямо фотоліз мономерів або використання спеціальних УФ-активованих груп у самих мономерах.

Контрольована фотополімеризація

За останні роки значно поширилися методи контрольованої радикальної полімеризації (Controlled Radical Polymerization, CRP), адаптовані для фотоініціювання. Це дозволяє створювати полімери з добре визначеною молекулярною масою, низькою полідисперсністю та складною архітектурою (блок-кополімери, зірчасті полімери).

Фото-ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization): Це один з найактивніших напрямків. Завдяки фото-ATRP стало можливим здійснювати полімеризацію за кімнатної температури з використанням мінімальних концентрацій каталізатора, часто навіть у воді. Робота [110] є фундаментальною у цій галузі (і література там), демонструючи механізми та застосування фото-

ATRP для синтезу «живих» полімерів. Використовуються обчислювальні методи для моделювання та оптимізації фото-ATRP процесів.

Фото-RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer): Інший популярний метод, що дозволяє отримувати полімери з контрольованими характеристиками. В роботі [111] автори зробили значний внесок у розуміння та розробку фото-RAFT полімеризації, включаючи використання УФ та видимого світла.

Фото-CAT (Photocatalyzed Atom Transfer): Використання фотокаталізаторів, таких як іридієві або рутенієві комплекси, для ініціювання полімеризації. Це дозволяє здійснювати полімеризацію з високою точністю та контролем, часто з використанням видимого світла. Дослідження [112] є прикладом застосування фотокаталізаторів у полімерній хімії.

Фотополімеризація в 3D-друці та адитивних технологіях

Ця сфера переживає вибуховий ріст. Розробка нових фотополімеризаційних смол є ключовою для розвитку таких технологій, як стереолітографія (SLA), цифрова світлова обробка (DLP) та двофотонна літографія.

Дослідження зосереджені на підвищенні швидкості затвердіння, зменшенні усадки, покращенні механічних властивостей (міцність, гнучкість), а також функціоналізації матеріалів (біосумісні матеріали, матеріали з пам'яттю форми, електрично провідні полімери).

Роботи [39-45, 99, 100, 106] активно розробляють нові фотополімерні смоли для 3D-друку, що дозволяють створювати матеріали з оптимізованими властивостями.

«Живі» матеріали та гідрогелі: Фотополімеризація дозволяє створювати гідрогелі з контрольованою структурою та пористістю, що є критичним для біомедичних застосувань, таких як тканинна інженерія та доставка ліків. Дослідження [39-45, 99, 100, 106] є яскравим прикладом у цій галузі.

4.2. Фотополімеризація і фотодеградація полімерів

Фотополімеризація – це процес, у якому структура мономерів та олігомерів змінюється після впливу ультрафіолетового світла. Ці структурні зміни призводять до зміцнення матеріалу внаслідок зшивання. Перевагою цього процесу є низьке енергоспоживання, висока ефективність, низький рівень викидів летких органічних сполук та широке практичне застосування в якості покриттів, чорнил та клеїв, а також у високотехнологічних галузях, таких як мікроелектроніка, оптоелектроніка, лазерна візуалізація та нанотехнології. Структурні зміни, пов’язані з утворенням радикалів та перетворенням подвійних зв’язків, становлять великий інтерес у процесі фотополімеризації.

У даній роботі досліджено мікроструктурні особливості полімерної сітки під час фотополімеризації для матеріалів на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та ваніліндиметакрилату (VDM) з фотоініціатором або без нього, 2,2-диметокси-2-фенілацетофеноном (DMPA) (рис. 3.1, розділ 3), які можуть бути використані як матриці-утримувачі для біосенсорів [34-37, 113-115] та біоматеріалів для 3D-друку [39-45]. Метою дослідження було вивчення фотополімеризації та фотодеградації підчас тривалого УФ-опромінення.

4.2.1. Кінетика фотополімеризації: температурні ефекти

Експеримент з фотополімеризації *in situ* контролювався за допомогою термопари (ТС). Схема використаних ТС показана на рис. 4.1.

Вимірювання температури термопарою

Вимірювання температури під час фотополімеризації проводилися за допомогою вимірювальної системи, розробленої в Інституті фізики Словацької академії наук. Термопари Т-подібного типу (Omega Engineering) реєструють температуру кожної 1-ної секунди. Термопара для вимірювання температури

мала вимірювальний наконечник, розташований на відстані 4 мм від внутрішнього краю кремнієвої камери для вимірювання ПАС та на половині висоти простору зразка. Геометрія розташування зразка була ідентичною вимірюванню ПАС.

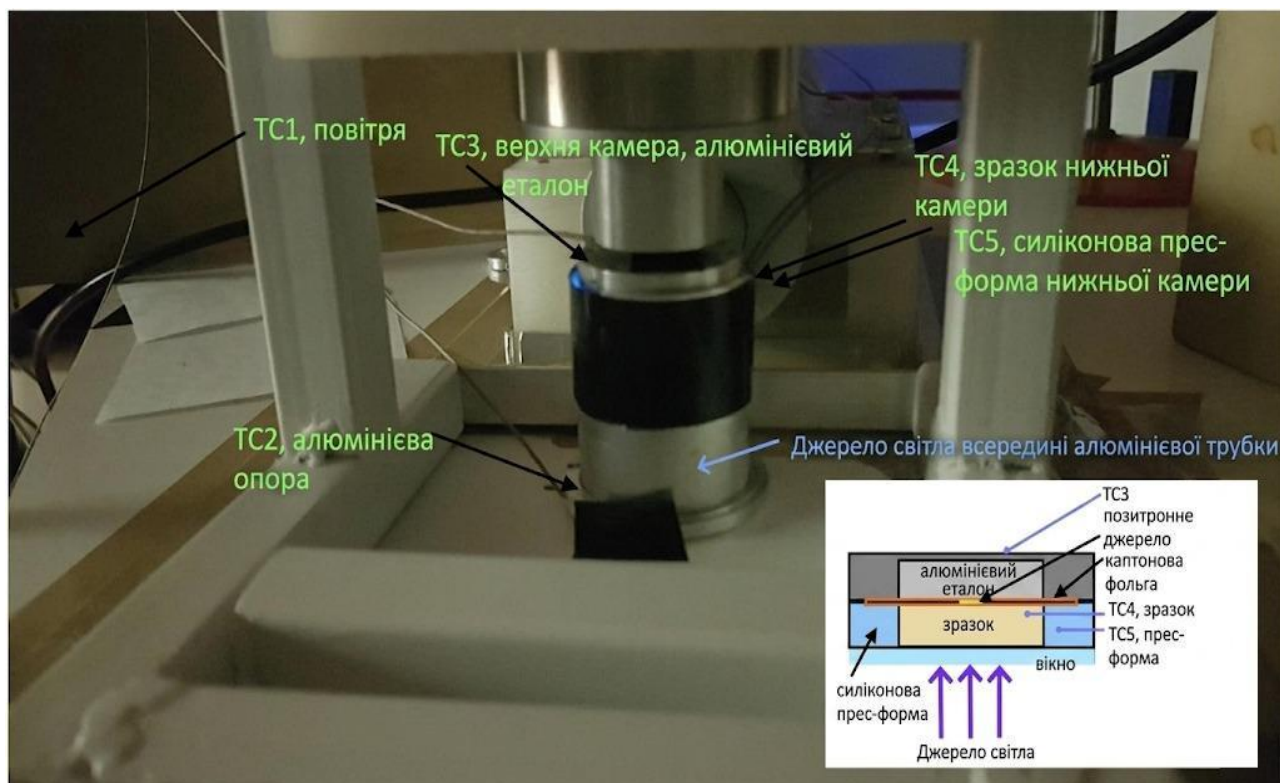


Рис. 4.1. Схема термопар, що використовувалася для контролю фотополімеризації.

Для експерименту було обрано фотозшиті полімери AESO/VDM (без фотоініціатора) та AESO/VDM/DMPA (з фотоініціатором – DMPA) на основі соєвої олії зі співвідношенням мономерів AESO та VDM 1:0,5 моль. Добавка фотоініціатора призводить до суттєвого зростання твердості полімеру.

Зразки були полімеризовані з фотоініціатором або без нього та підготовлені за протоколом безперервного або переривчастого освітлення. Розглянемо дані, отримані в результаті цих різних реакцій. Для частини кожного експерименту було реалізовано графічне представлення інтенсивності світла та температури зразка залежно від часу.

Безперервне освітлення з фотоініціатором (PI)

Протокол безперервного освітлення складається з довгих фаз освітлення, за якими слідують довгі фази темряви, що повторюються кілька разів з різною тривалістю. Він поділений на 3 різні часові періоди, що йдуть один за одним.

Перший період – безперервне УФ-опромінення з PI від 0 до 60000 секунд:

Для цього типу екзотермічних реакцій характерний стрибок температури, але найцікавіше – це експоненціальне зростання інтенсивності протягом усієї тривалості освітлення (рис. 4.2).

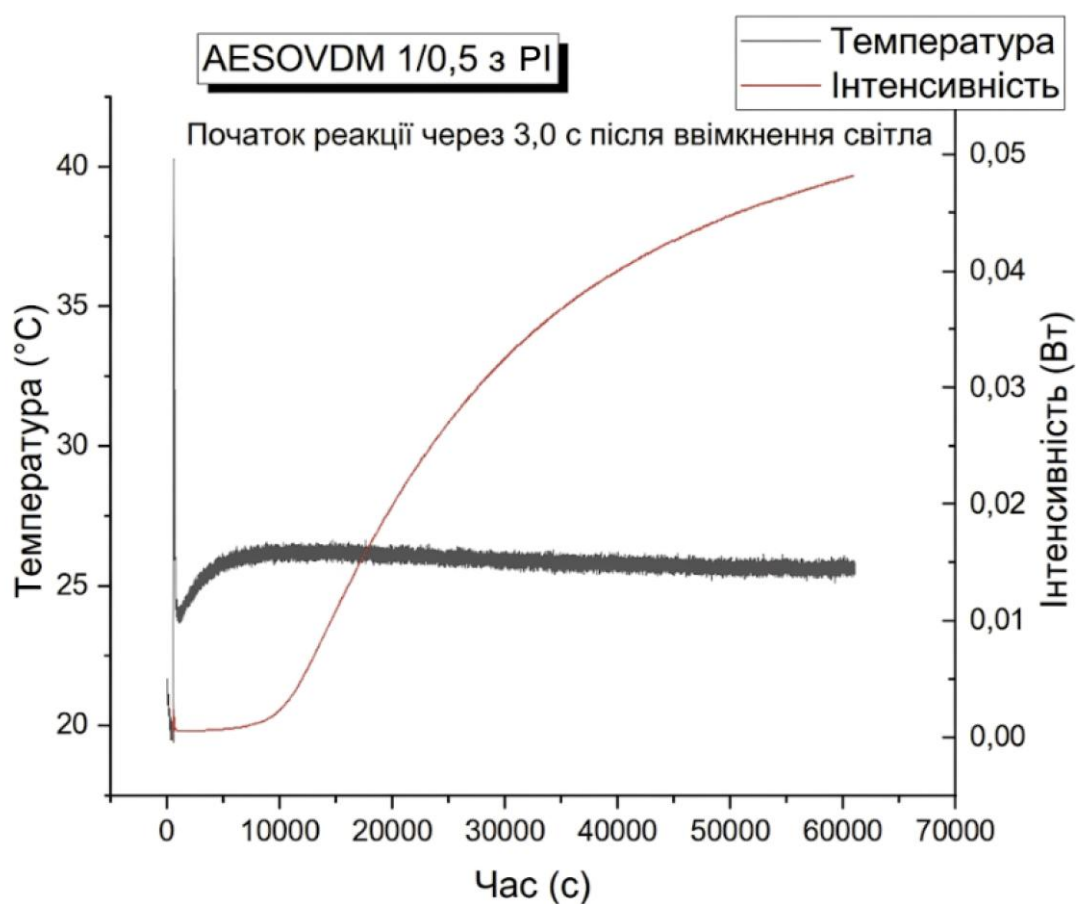


Рис. 4.2. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом першого періоду часу.

За допомогою zoom ми можемо побачити невеликий стрибок інтенсивності на початку, але крива одразу ж йде вниз, коли відбувається реакція (рис. 4.3).

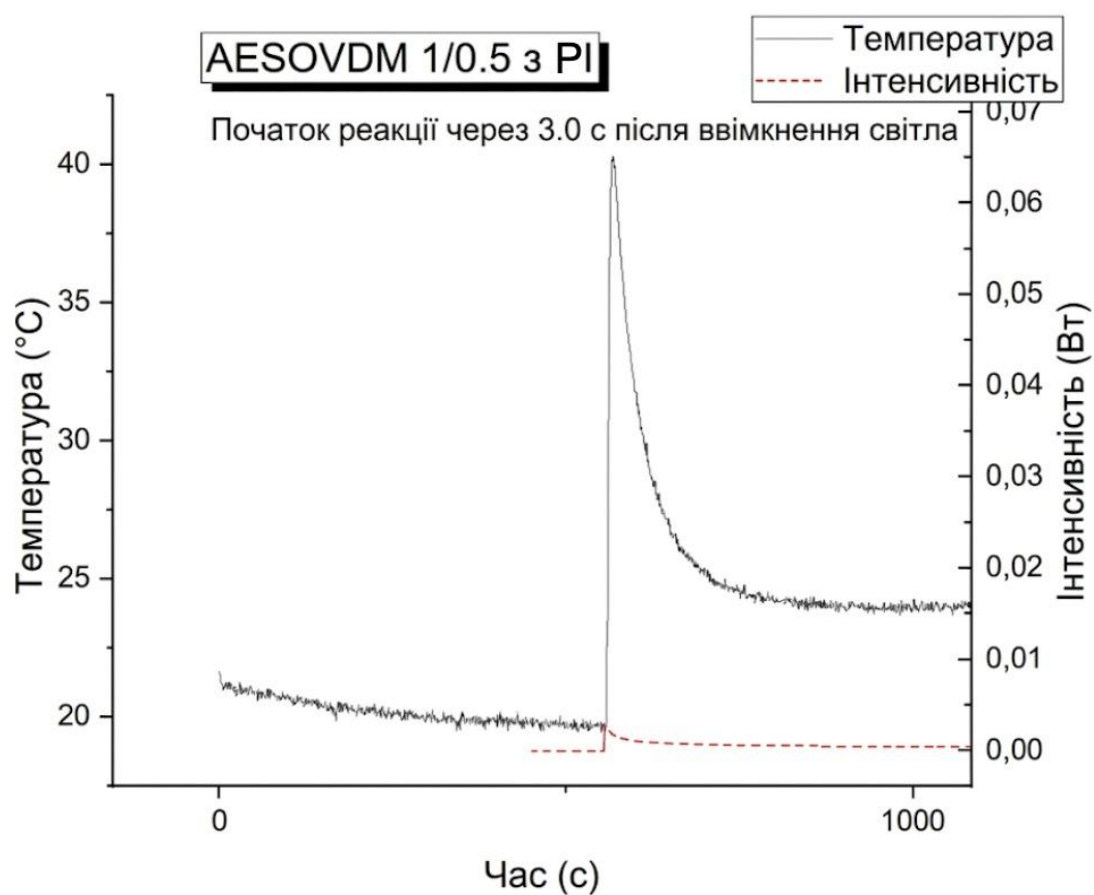


Рис. 4.3. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом першого періоду часу, збільшено (zoom) на початку піку реакції.

Другий період – безперервне УФ-опромінення з РІ від 60000 до 150000 секунд:

Мета цих нових параметрів опромінення – побачити, як змінюються інтенсивність та температура після тривалого періоду темряви (рис. 4.4).

Цікаво відзначити, що рівень інтенсивності миттєво повертається до попереднього рівня, коли світло знову вмикається, що свідчить про деякі постійні зміни у зразку, спричинені тривалим впливом ультрафіолету. Також ми бачимо, що тенденція першої частини продовжується під час освітлення (у меншому масштабі, показано на рис. 4.5).

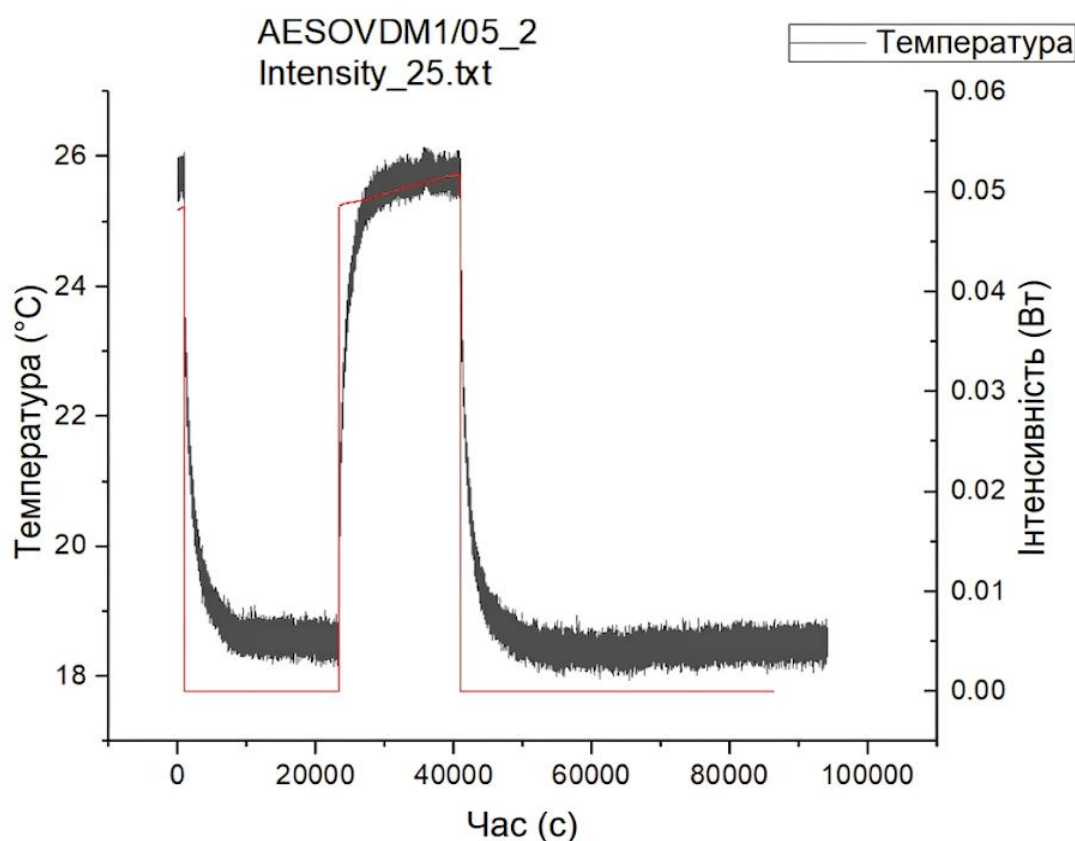


Рис. 4.4. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом другого періоду часу.

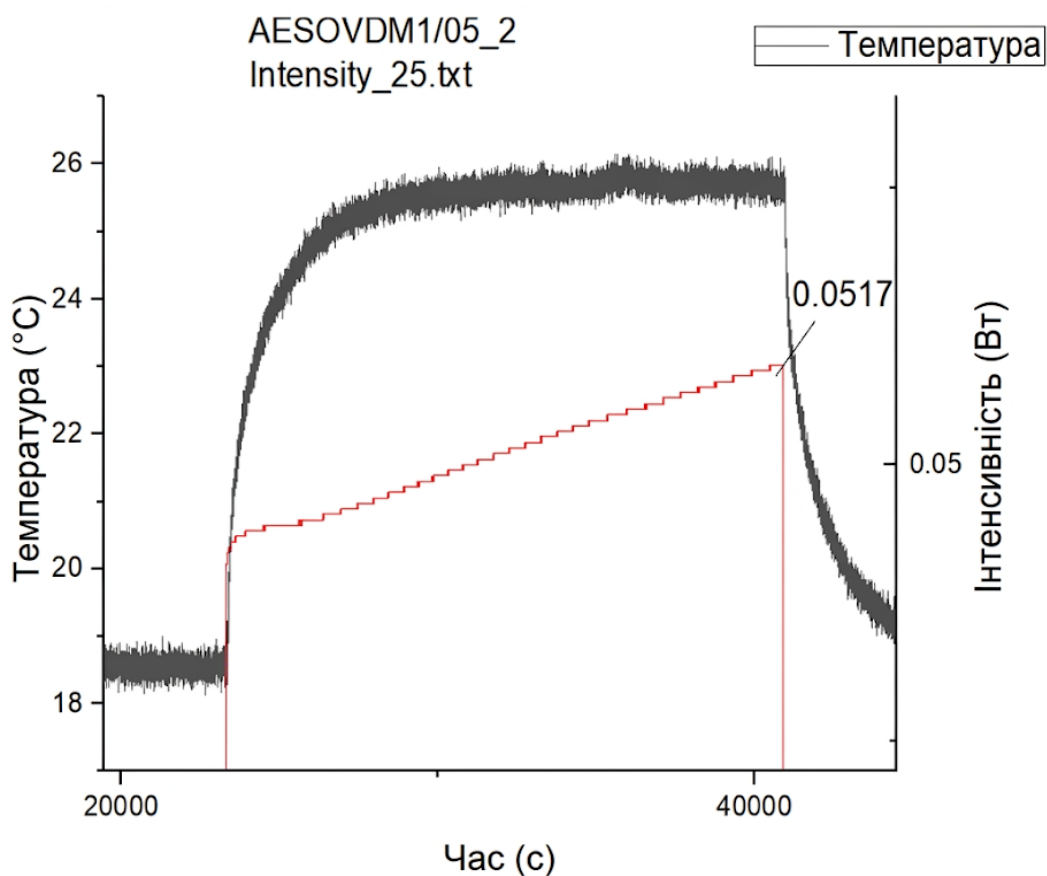


Рис. 4.5. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом другого періоду часу у меншому масштабі.

Третій період – безперервне УФ-опромінення з PI від 150000 до 230000 секунд:

Важливість даної частини полягає в тому, щоб підтвердити той факт, що рівень інтенсивності не залежить від темних періодів, коли світло знову вмикається (рис. 4.6). Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок протягом третього періоду часу у меншому масштабі показано на рис. 4.7. Цікаво те, що інтенсивність одразу ж повертається до 0,0517 Вт, що є максимальним значенням, коли світло було вимкнено в попередньому другому етапі (див. рис. 4.5 та 4.7).

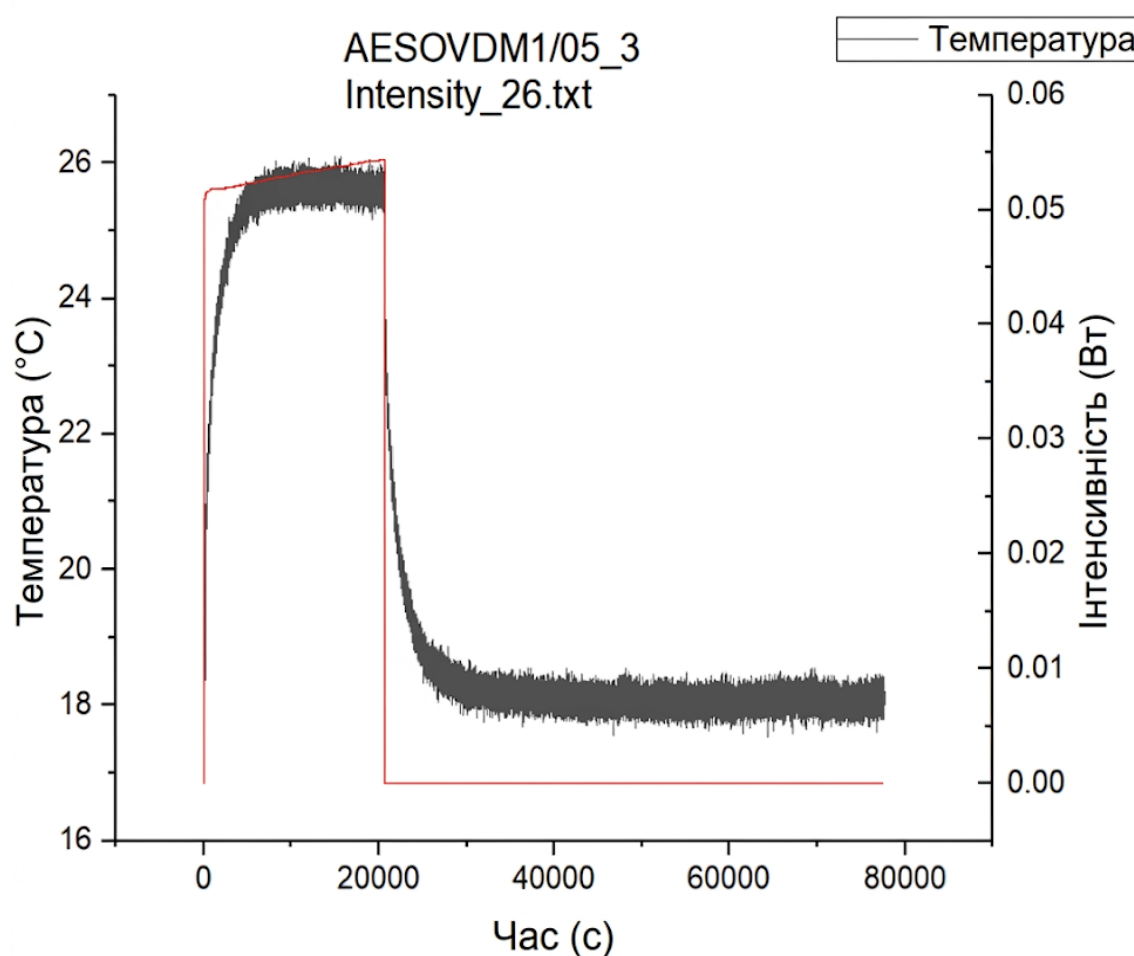


Рис. 4.6. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом третього періоду часу.

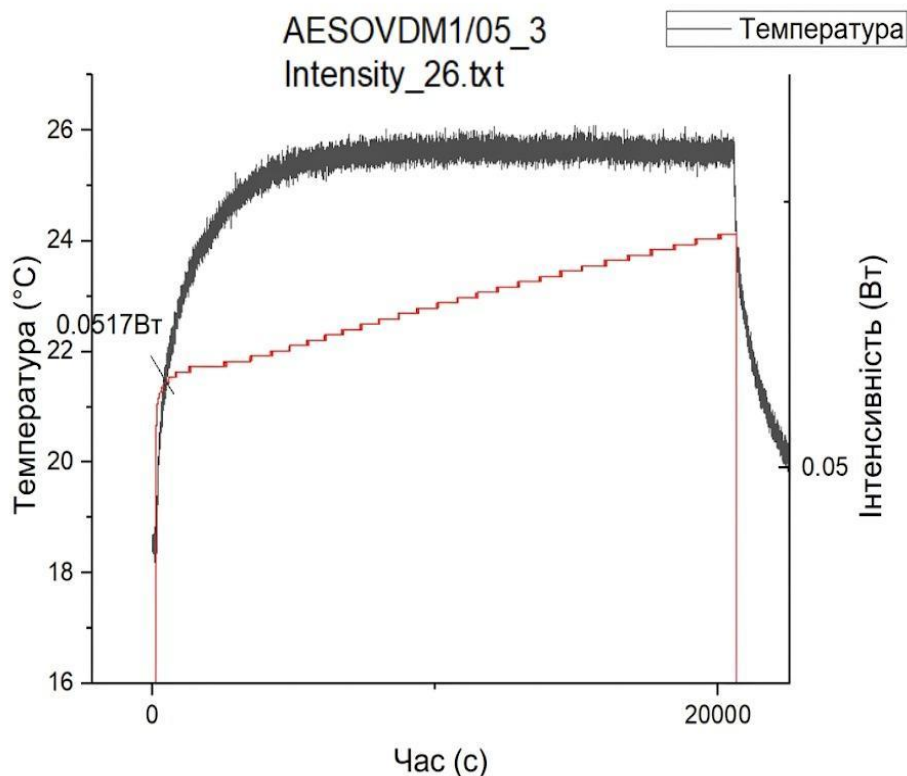


Рис. 4.7. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом третього періоду часу у меншому масштабі.

Отже, у цьому експерименті ми підтвердили той факт, що всередині зразка відбуваються постійні зміни, коли він піддається впливу ультрафіолетового світла протягом тривалого часу.

Безперервне освітлення без фотоініціатора (PI)

Для цього експерименту протокол такий самий, як і в попередньому експерименті з фотоініціатором, єдина відмінність полягає у зразку; тепер зразок не містить фотоініціатор. Результати ідентичні попередній частині з вищими значеннями інтенсивності через відсутність фотоініціатора, тому аналіз графіків таким самим чином не має великого інтересу. Однак порівняння інтенсивностей УФ-світла для експерименту з фотоініціатором і без нього виявляє цікаві результати (див. рис. 4.8).

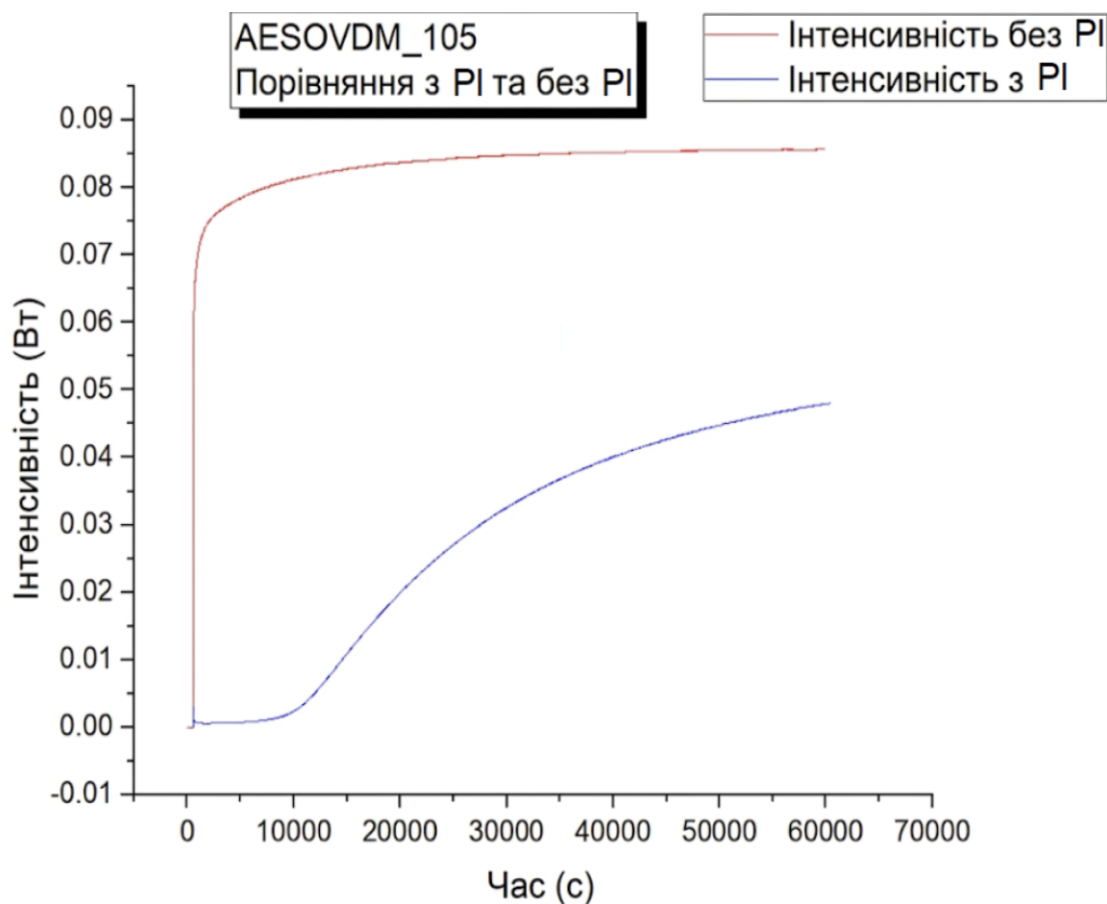


Рис. 4.8. Порівняння часової залежності інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) (синя крива) і без фотоініціатора (PI) (червона крива).

Порівняння двох кривих інтенсивності на одному графіку показує суттєву різницю у формі кривої, оскільки інтенсивність одразу стрибає до високого значення, коли немає фотоініціатора, а коли він є, вона повільно зростає. Також існує велика різниця між чисельними значеннями інтенсивності: червона крива досягає значень, вдвічі вищих, ніж синя крива.

Підсумовуючи спостережувані температурні залежності, а саме плавне зростання температури в момент включення світла та різке спадання в момент виключення світла в експерименті безперервного УФ-опромінення, робимо висновок, що такі зміни температури зразка викликані за рахунок атомної підсистеми, тобто проявляється так звана «атомна температура».

Переривчасте освітлення з фотоініціатором (PI)

Протокол переривчастого УФ-освітлення складається з дуже коротких (кілька секунд) піків освітлення, за якими слідують довгими періодами темряви. Час освітлення збільшується з кожною фазою, тоді як періоди темряви скорочуються, а завершальна фаза полягає в безперервному освітленні протягом кількох годин.

Принцип цього методу полягає в наступному: відбувається освітлення встановленої тривалості, після чого настає темний період більшої тривалості, і цей процес повторюється 2 рази з тими ж значеннями; потім цей процес повторюється протягом серії з 5 різних тривалостей темних періодів (див. табл. 4.1), і коли цей процес завершено, він починається знову з іншим значенням часу освітлення (див. табл. 4.2). Наприклад, згідно з таблицями, ми маємо таку комбінацію: A1 - A1 - A2 - A2 - A3 - A3 - A4 - A4 - A5 - A5 - B1 - B1 - B2 - ... - I5 - I5, і в кінці безперервне освітлення протягом 22000 секунд.

Таблиця 4.1. Час темного періоду.

Протокол	1	2	3	4	5
Час темряви (секунд)	60	120	180	240	300

Таблиця 4.2. Час періоду освітлення.

Протокол	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Час УФ-опромінення (секунд)	1	10	20	30	40	50	100	200	1000

Після роз'яснення принципу цього протоколу ми можемо проаналізувати рисунки, отримані з використанням даних цього протоколу. Для наступних графіків процеси згруповані за парами (A-B; C-D; E-F; G-H; I-безперервне).

Перший період – переривчасте УФ-опромінення з PI (A1 - B5):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом першого періоду часу з повторним часом освітлення протягом 1 с та 10 с наведено на рис. 4.9. Як бачимо, описана вище закономірність для безперервного УФ-опромінення дотримується. Цікавою частиною цього графіка є тенденція; через короткі періоди освітлення інтенсивність досягає високого значення, що призводить до реакції, але це призводить до того, що наступний пік є менш інтенсивним через зміну структури всередині матеріалу, що повторюється для наступного піку тощо.

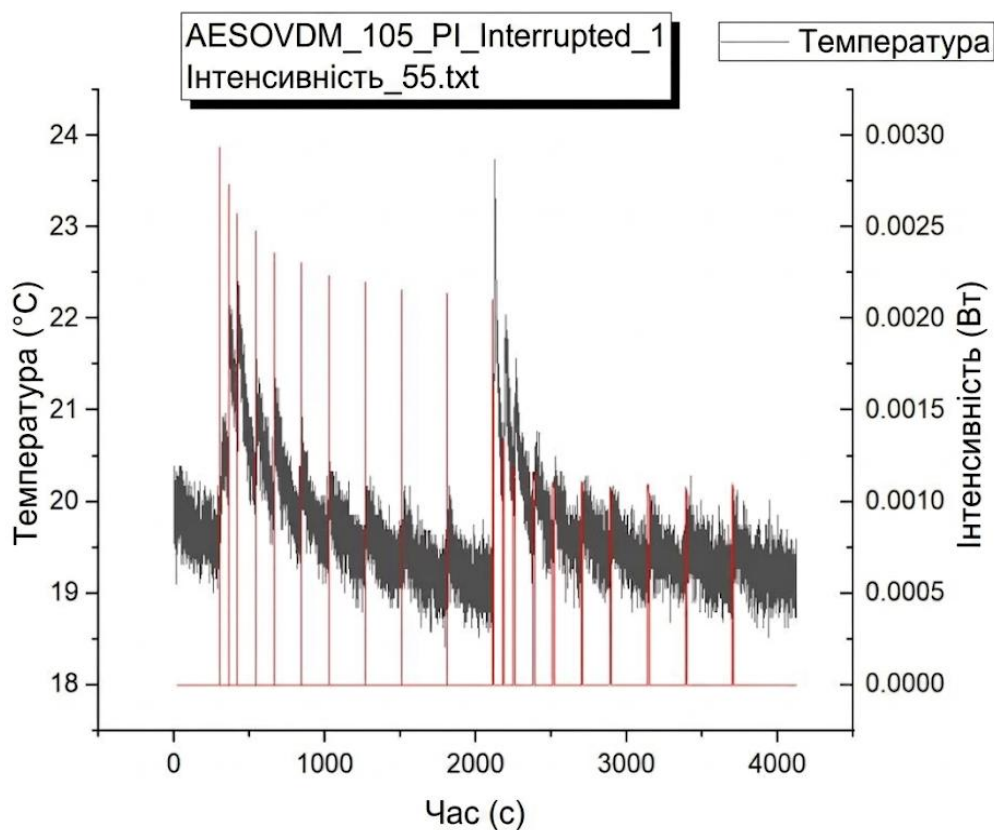


Рис. 4.9. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після (червона крива) проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом першого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1 с (ліва частина) та 10 с (права частина).

Другий період – переривчасте УФ-опромінення з PI (C1 - D5):

Закономірність залишається незмінною і при більшій тривалості освітлення (див. рис. 4.10). На цьому рисунку ми бачимо, що тенденція до вищого першого піку все ще присутня, але ця тенденція змінюється протягом циклу: на початку спостерігається тенденція до зниження інтенсивності, але до кінця вона зростає; це пов'язано з тим, що довші періоди освітлення дозволяють реакції у зразку проходити ефективніше.

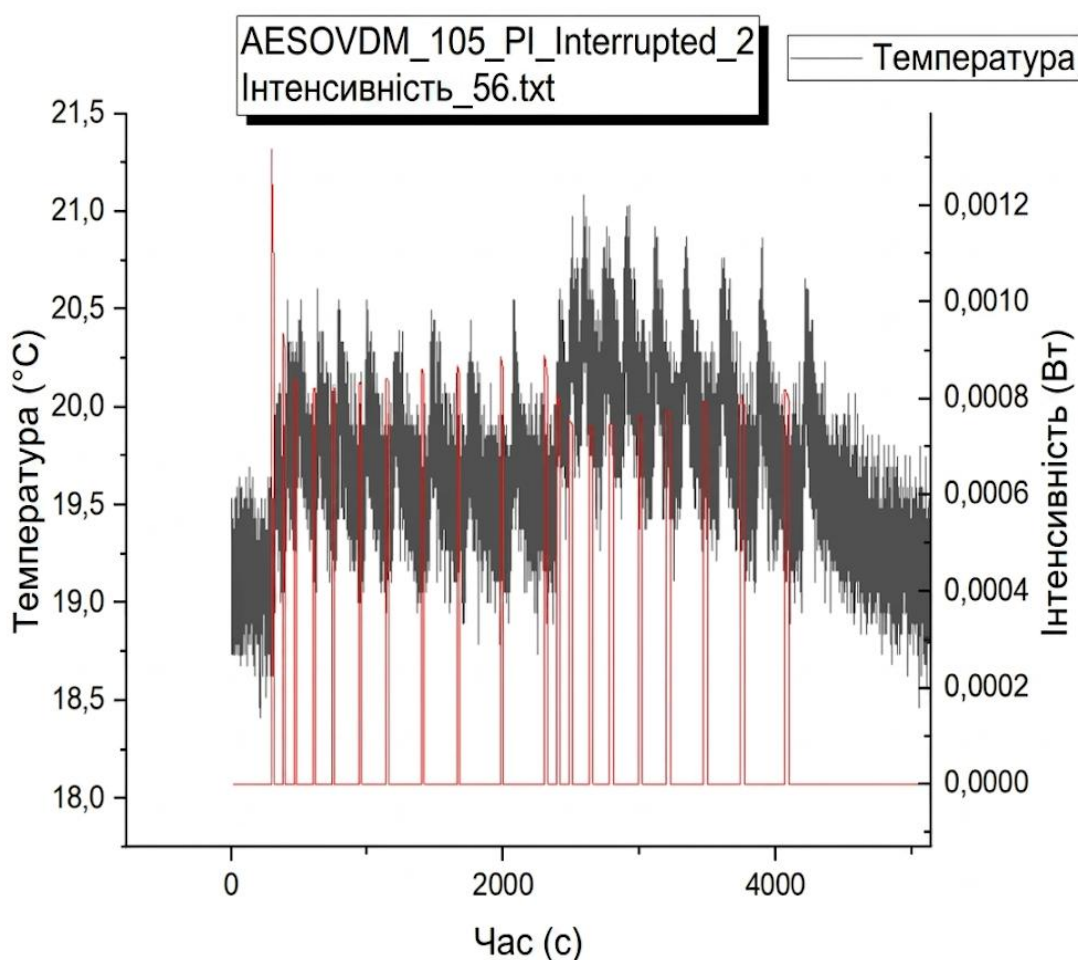


Рис. 4.10. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом другого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 20 с (ліва частина) та 30 с (права частина).

Третій період – переривчасте УФ-опромінення з PI (E1 - F5):

Тенденція, започаткована в попередній частині, продовжується, рівень інтенсивності зростає, а не падає (див. рис. 4.11).

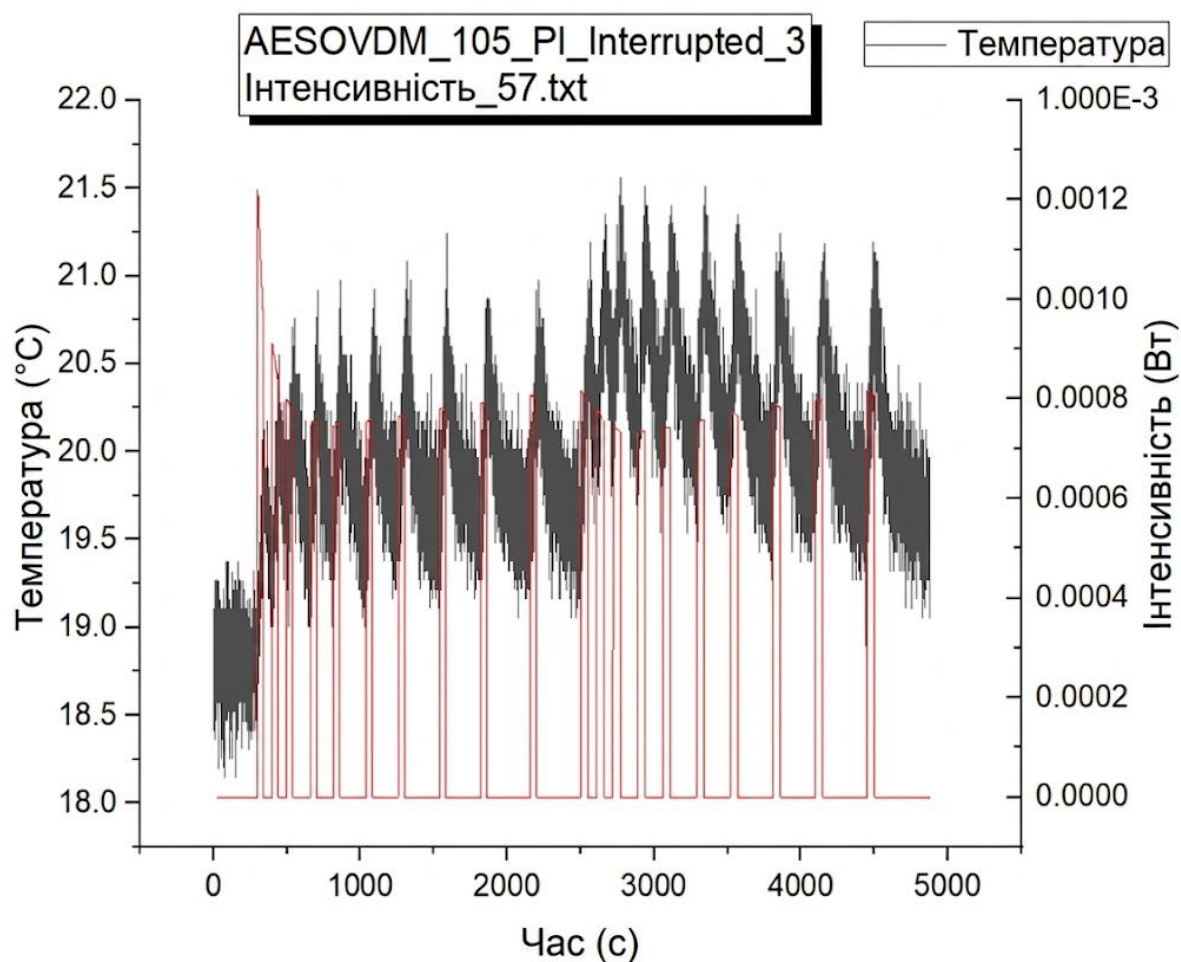


Рис. 4.11. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом третього періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 40 с (ліва частина) та 50 с (права частина).

Четвертий період – переривчасте УФ-опромінення з PI (G1 - H5):

З цим циклом час освітлення тепер довший, ніж час темряви, що протидіє впливу цих темних періодів і створює тенденцію, як показано на рис. 4.12 – повільне зростання інтенсивності.

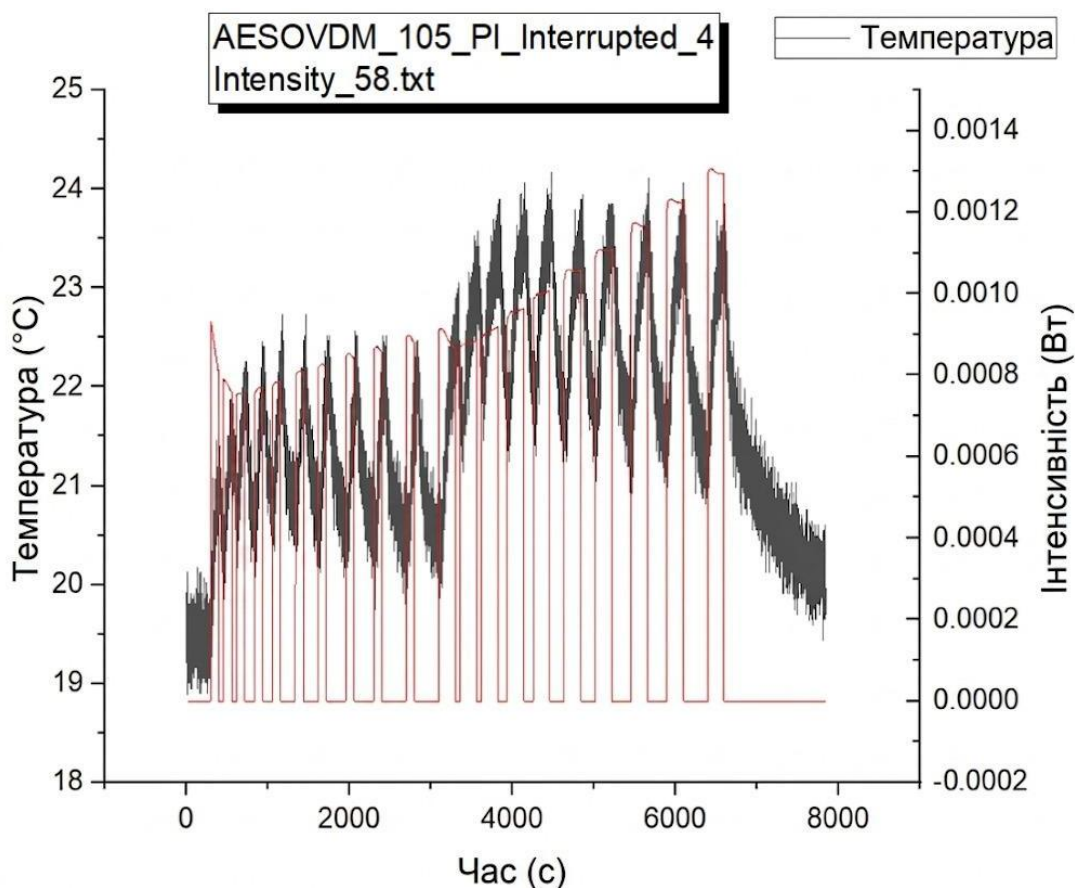


Рис. 4.12. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом четвертого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 100 с (ліва частина) та 200 с (права частина).

П'ятий період – переривчасте УФ-опромінення з PI (П1 - безперервне):

Завершення експерименту переривчастого УФ-опромінення з фотоініціатором (PI) демонструє рис. 4.13. Тепер спостерігається тенденція до чіткого та поступового зростання інтенсивності. Ця тенденція дуже схожа на безперервне освітлення з PI на рис. 4.2 через дуже тривалий час освітлення, який зрештою навіть переходить у безперервне освітлення (22000 с) у переривчастому експерименті.

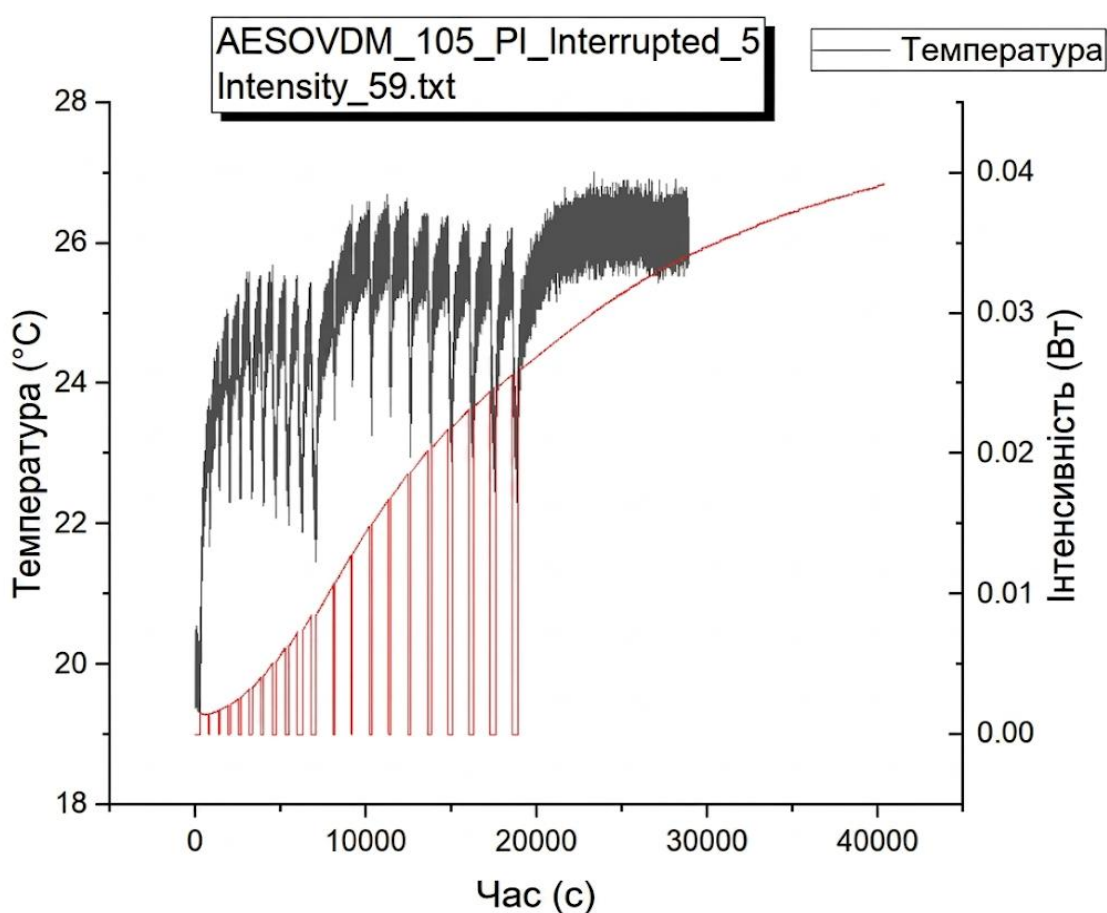


Рис. 4.13. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) протягом п'ятого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1000 с (ліва частина) та безперервне освітлення (22000 с) (права частина).

Переривчасте освітлення без фотоініціатора (PI)

Протокол для цього експерименту був такий самий, як і для попередньої частини, єдина відмінність полягає у складі зразка, тепер без фотоініціатора (PI).

Перший період – переривчасте УФ-опромінення без PI (A1 - B5):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом першого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1 с та 10 с наведено на рис. 4.14.

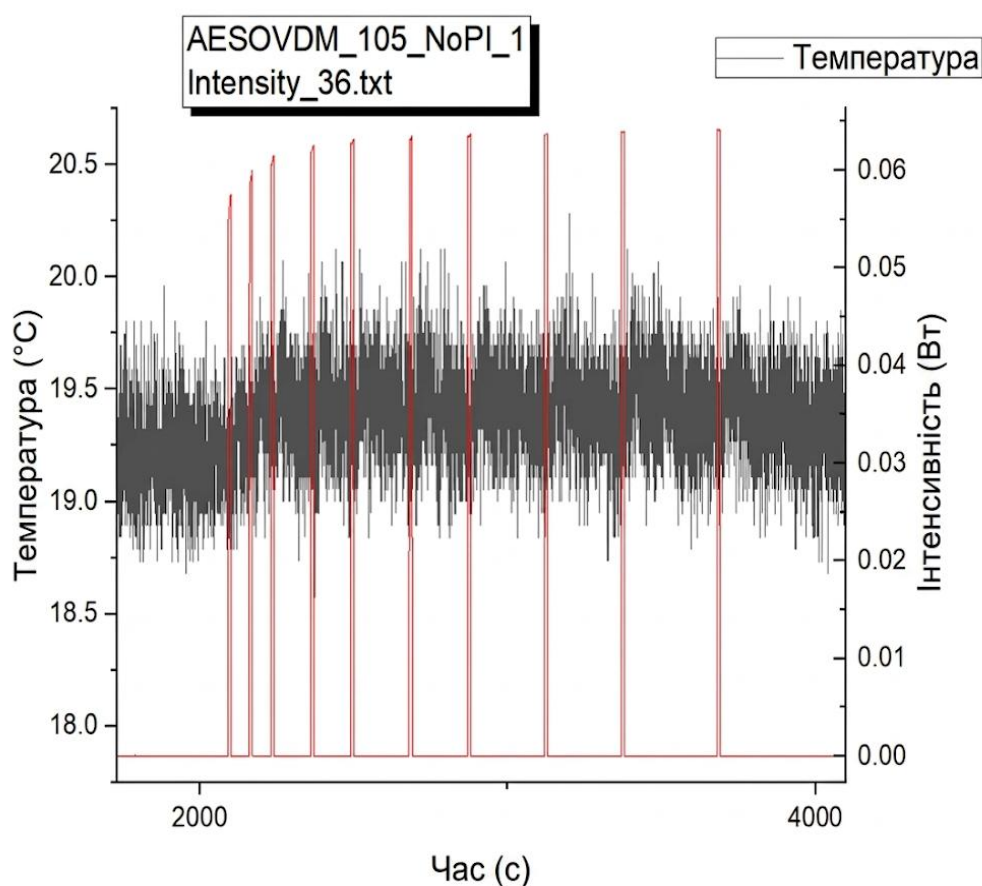


Рис. 4.14. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом першого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1 с (ліва частина) та 10 с (права частина).

Другий період – переривчасте УФ-опромінення без PI (C1 - D5):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом другого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 20 с та 30 с наведено на рис. 4.15.

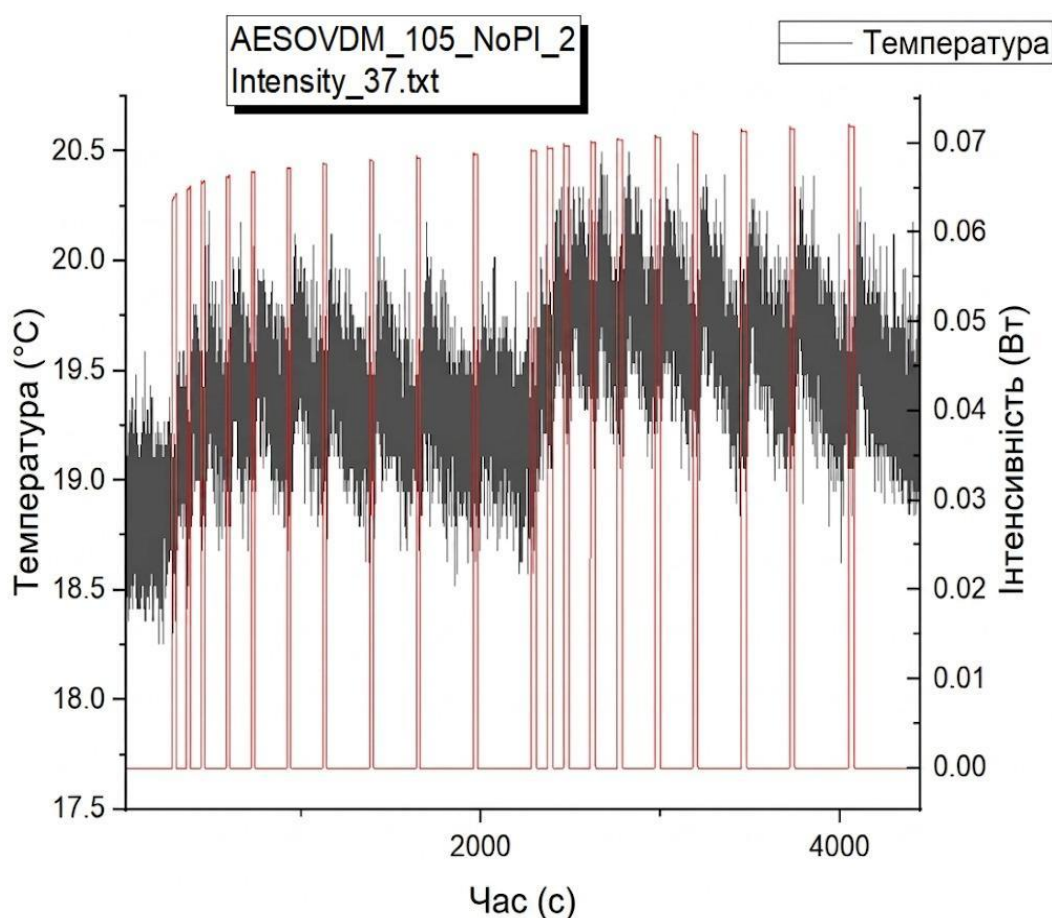


Рис. 4.15. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом другого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 20 с (ліва частина) та 30 с (права частина).

Третій період – переривчасте УФ-опромінення без PI (E1 - F5):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом третього періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 40 с та 50 с наведено на рис. 4.16.

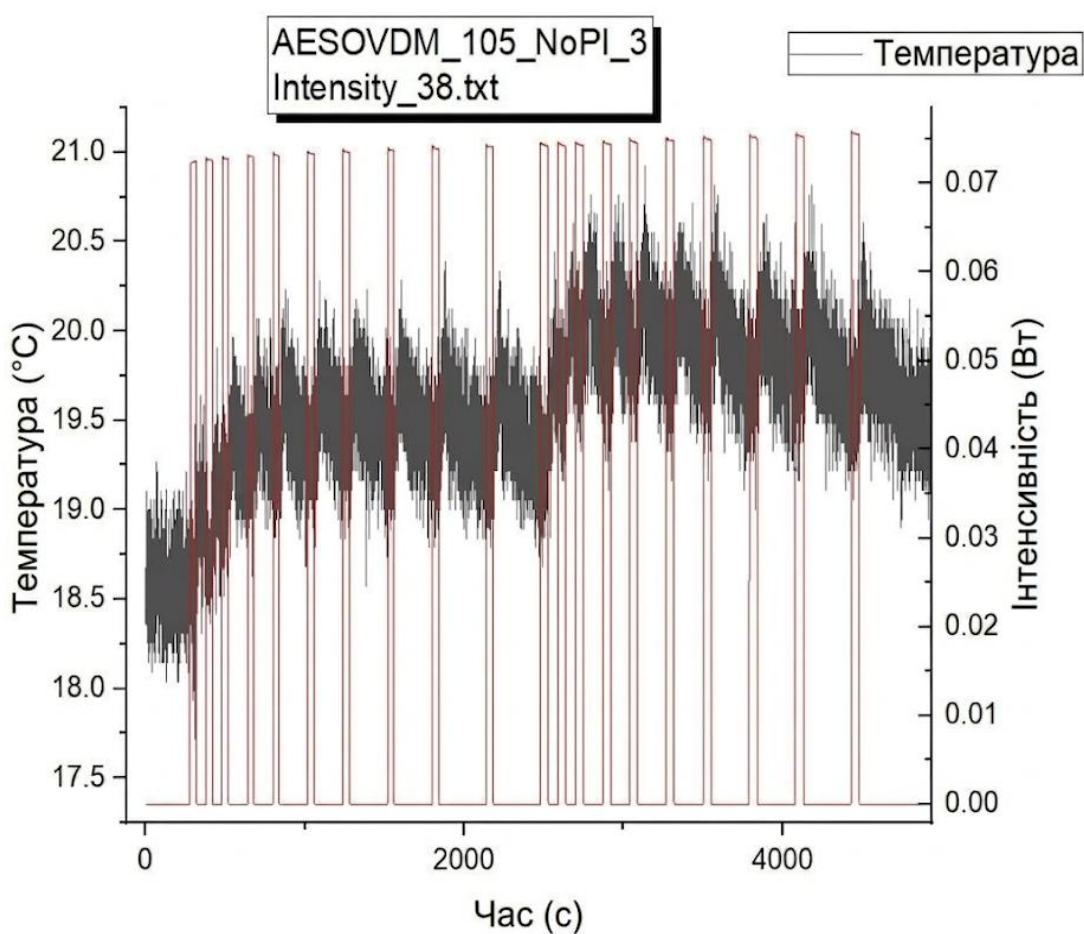


Рис. 4.16. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом третього періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 40 с (ліва частина) та 50 с (права частина).

Четвертий період – переривчасте УФ-опромінення без PI (G1 - H5):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом четвертого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 100 с та 200 с наведено на рис. 4.17.

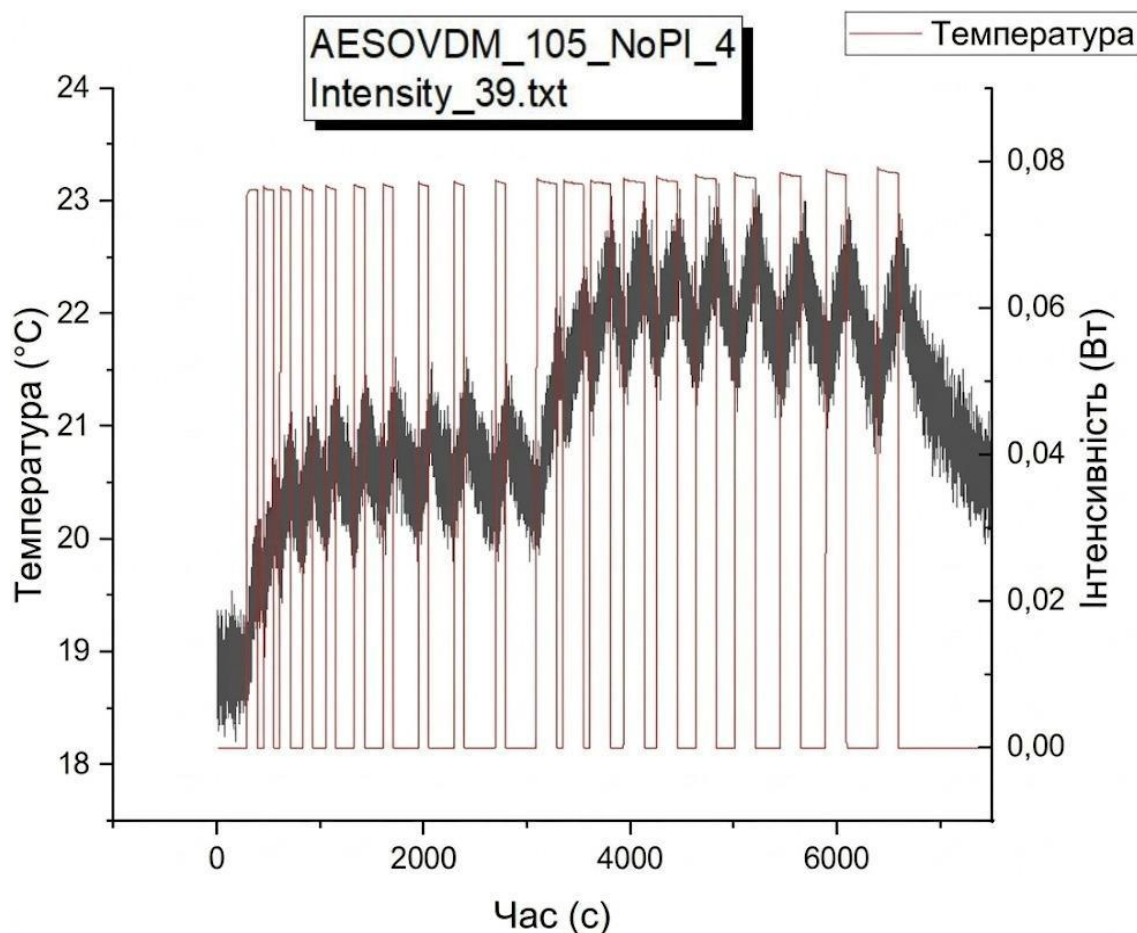


Рис. 4.17. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом четвертого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 100 с (ліва частина) та 200 с (права частина).

П'ятий період – переривчасте УФ-опромінення без PI (П1 - безперервне):

Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом п'ятого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1000 с та безперервне освітлення (22000 с) наведено на рис. 4.18.

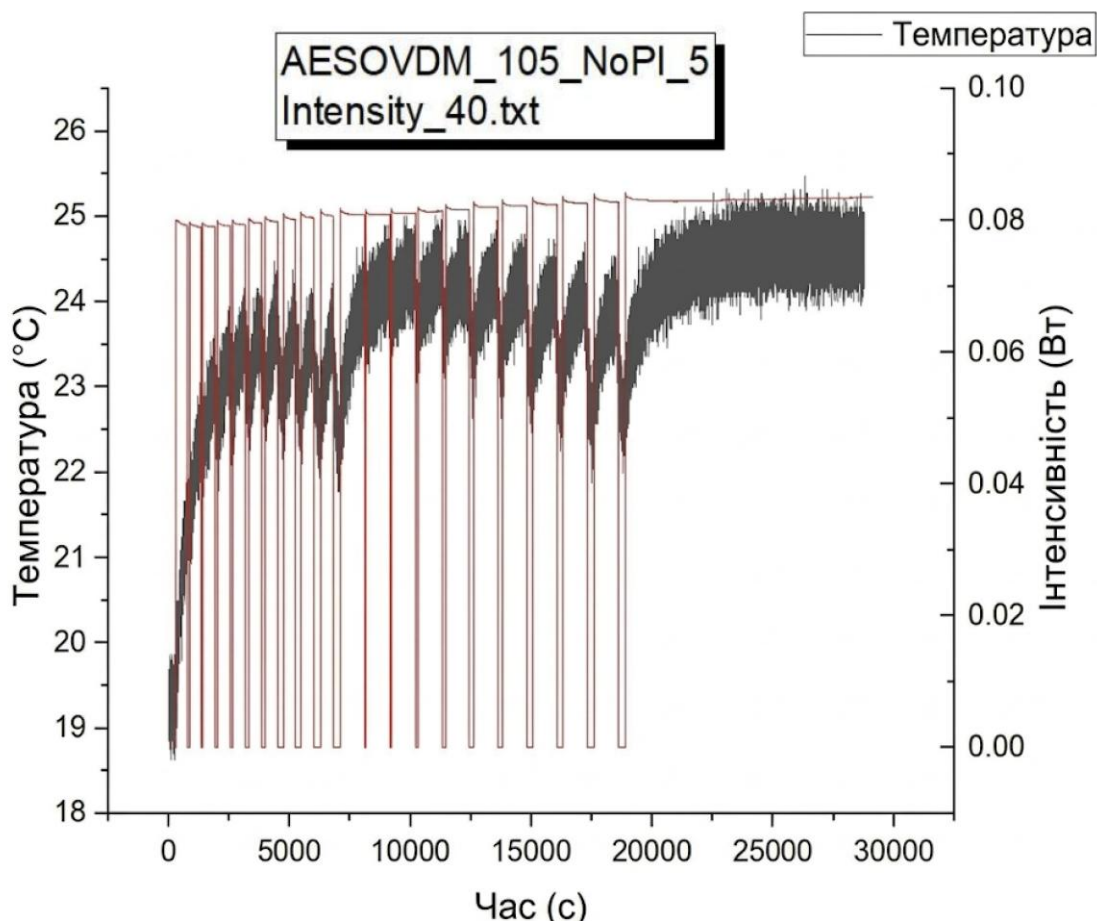


Рис. 4.18. Часова залежність температури зразка та інтенсивності УФ-світла (червона крива) після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом п'ятого періоду часу з повторювальним часом освітлення протягом 1000 с (ліва частина) та безперервне освітлення (22000 с) (права частина)..

Тенденція в усіх цих спектрах (див. рис. 4.14-4.18) однакова; дуже повільне збільшення рівня інтенсивності, тому пряме порівняння рівнів інтенсивності буде це краще ілюструвати, як показує рис. 4.19.

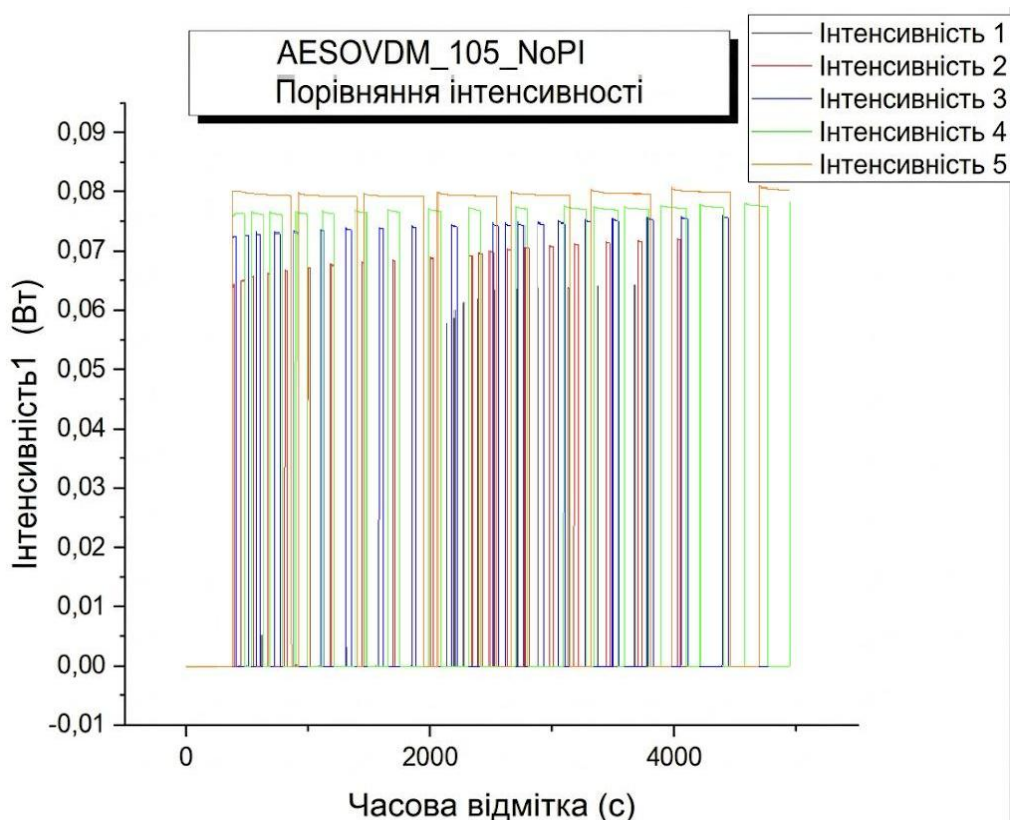


Рис. 4.19. Графічне порівняння рівнів інтенсивності УФ-світла після проникнення через зразок AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) протягом 5-ти періодів. .

На цьому рисунку добре видно різницю між першим кроком та останнім; це показує, що наростання інтенсивності дуже повільне, але рівні значно вищі, ніж у зразку з фотоініціатором (PI).

Переривчасте УФ-освітлення – спільні особливості

Між цими двома переривчастими реакціями існує цікаве спільне явище (див. рис. 4.20): інтенсивність світла різко зростає на вищому значенні, а потім падає на кілька мВт, перш ніж досягти плато (так званий «зубчастий ефект»). Цей елемент присутній для обох зразків (з PI та без нього) і виникає на всіх піках інтенсивності з тривалістю понад 1 секунду. Це явище зумовлене нестабільністю інтенсивності світлодіодного УФ-світла протягом короткого періоду часу до його стабілізації.

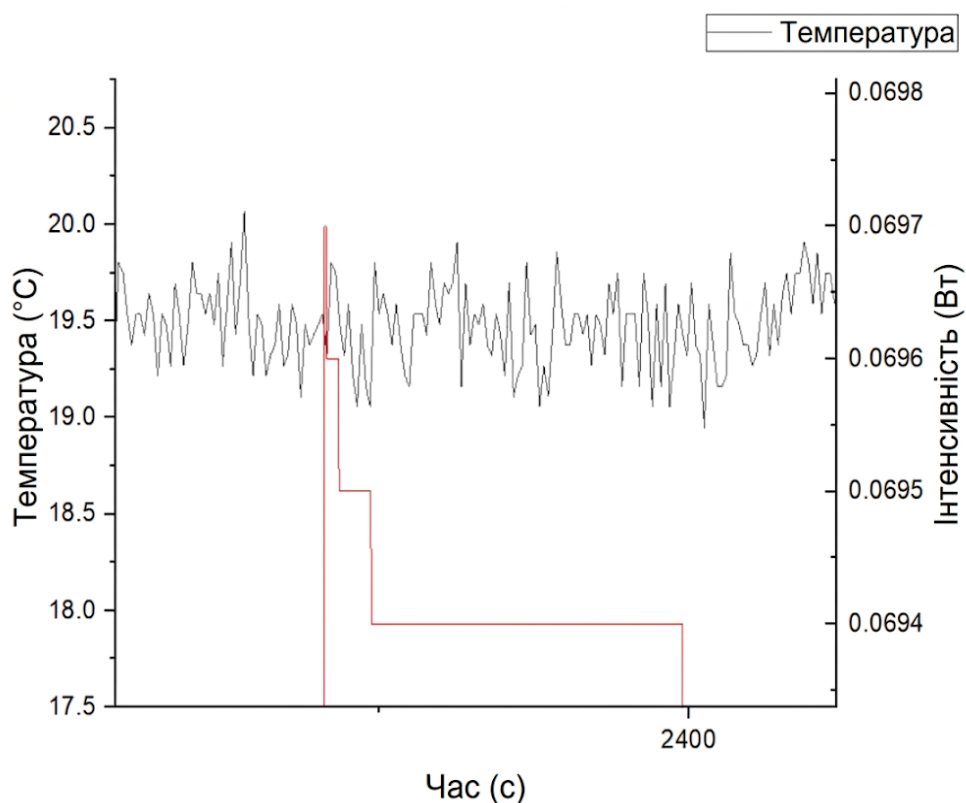


Рис. 4.20. Графічне представлення спостережуваного «зубчастого ефекту» щодо інтенсивності (червона крива) піку з тривалістю понад 1 секунду (продемонстровано на прикладі зразка AESO:VDM (1:0,5) без фотоініціатора (PI) з рис. 4.14).

Підсумовуючи спостережувані температурні залежності, а саме різке зростання температури в момент включення світла та різке спадання в момент виключення світла в експерименті переривчастого УФ-опромінення, робимо висновок, що такі періодичні зміни температури зразка викликані за рахунок електронної структури чи електронної підсистеми, тобто проявляється так звана «електронна температура».

Моделювання температурних залежностей під час фотополімеризації

В якості апробації, нами було проведено комп'ютерне моделювання процесів кінетики іонного треку у трекових біосенсорах. Використання комп'ютерного моделювання методами молекулярної динаміки показало

можливості адаптації та оптимізації функціональних параметрів сенсора, що не можливо передбачити в лабораторних умовах.

У зв'язку з цим далі було використано теорію комплексних систем [116-122] для передбачення процесів фотодеградації у досліджуваних полімерах. Встановлено, що розроблена модель у рамках цієї теорії може бути дуже корисною у випадку досліджуваних фотополімерів. Отримані результати моделювання добре узгоджуються з фотополімеризацією *in-situ*, контрольованою термopарами, та результатами ПАС для зразка AESO/VDM/DMPA, як показано на рис. 4.21-4.25.

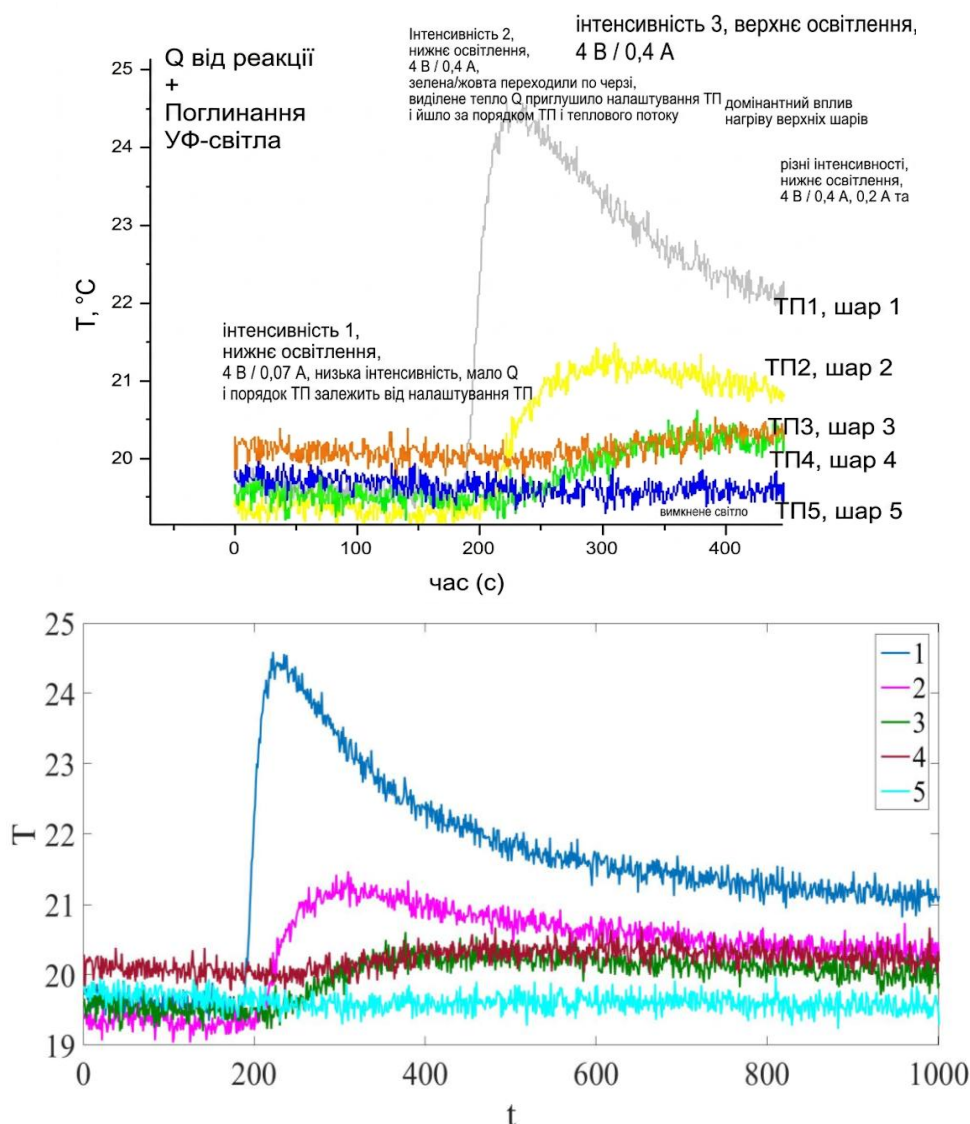


Рис. 4.21. Температури для зразка AESO/VDM/DMPA під час фотополімеризації *in situ* як функція часу (1 – TC1, 2 – TC2, 3 – TC3, 4 – TC4, 5 – TC5 з рисунку вище).

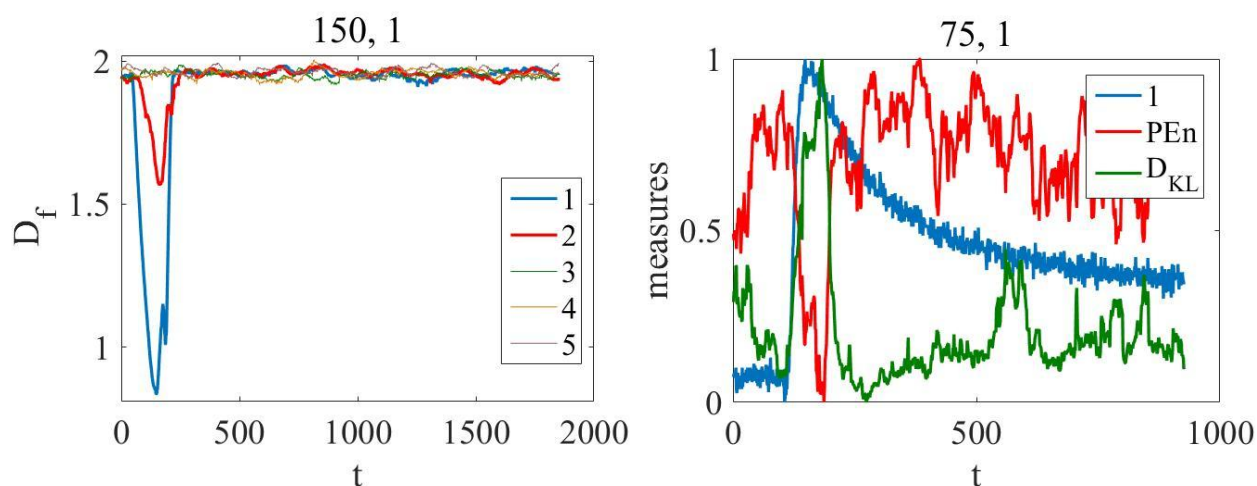


Рис. 4.22. Результати моделювання в рамках теорії складних систем (D_f та міри) для зразка AESO/VDM/DMPA під час фотополімеризації in situ як функція часу.

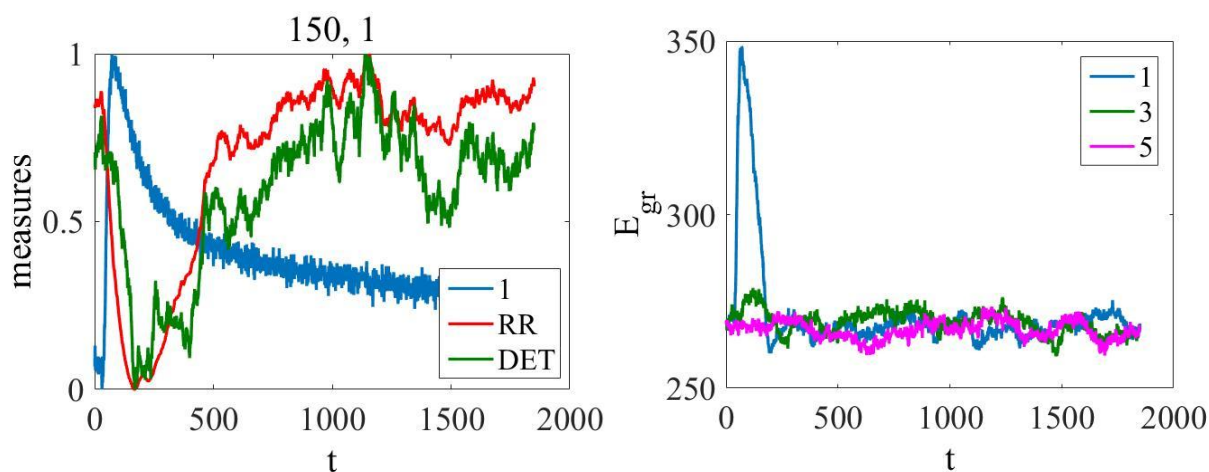


Рис. 4.23. Результати моделювання в рамках теорії складних систем (міри та E_{gr}) для зразка AESO/VDM/DMPA під час фотополімеризації in-situ як функція часу.

Результати ПАС та ТС4 (зразок) для AESO/VDM/DMPA (з фотоініціатором) як функція часу в циклах включення та виключення УФ-світла показано на рис. 4.24.

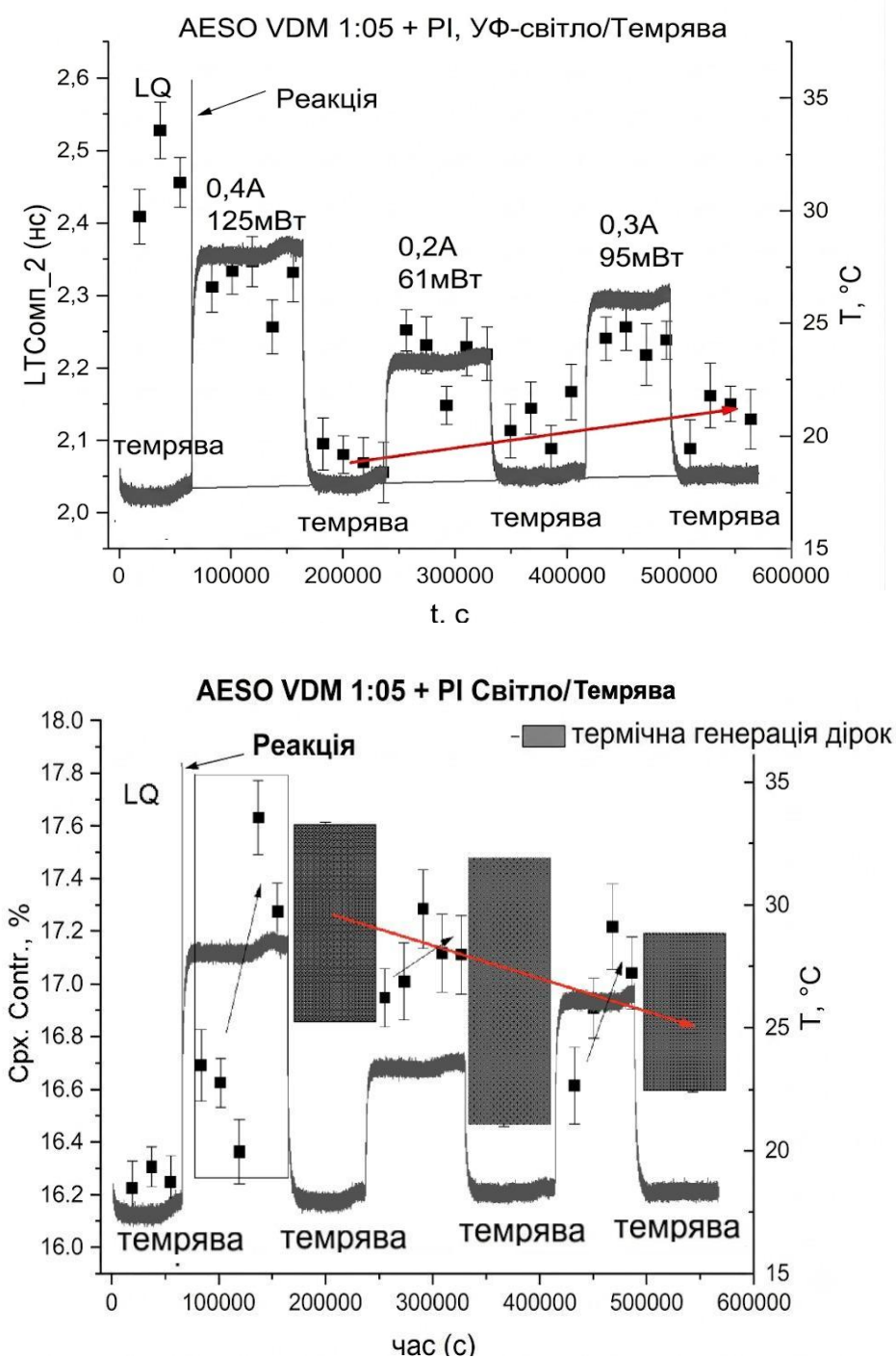


Рис. 4.24. Результати ПАС (час життя o-Ps – зверху; інтенсивність – знизу) та ТС4 (зразок) для AESO/VDM/DMPA (з фотоініціатором) як функція часу в циклах включення та виключення УФ-світла.

Результати ПАС та ТС4 (зразок) для AESO/VDM (без фотоініціатора) як функція часу в циклах включення та виключення УФ-світла показано на рис. 4.25.

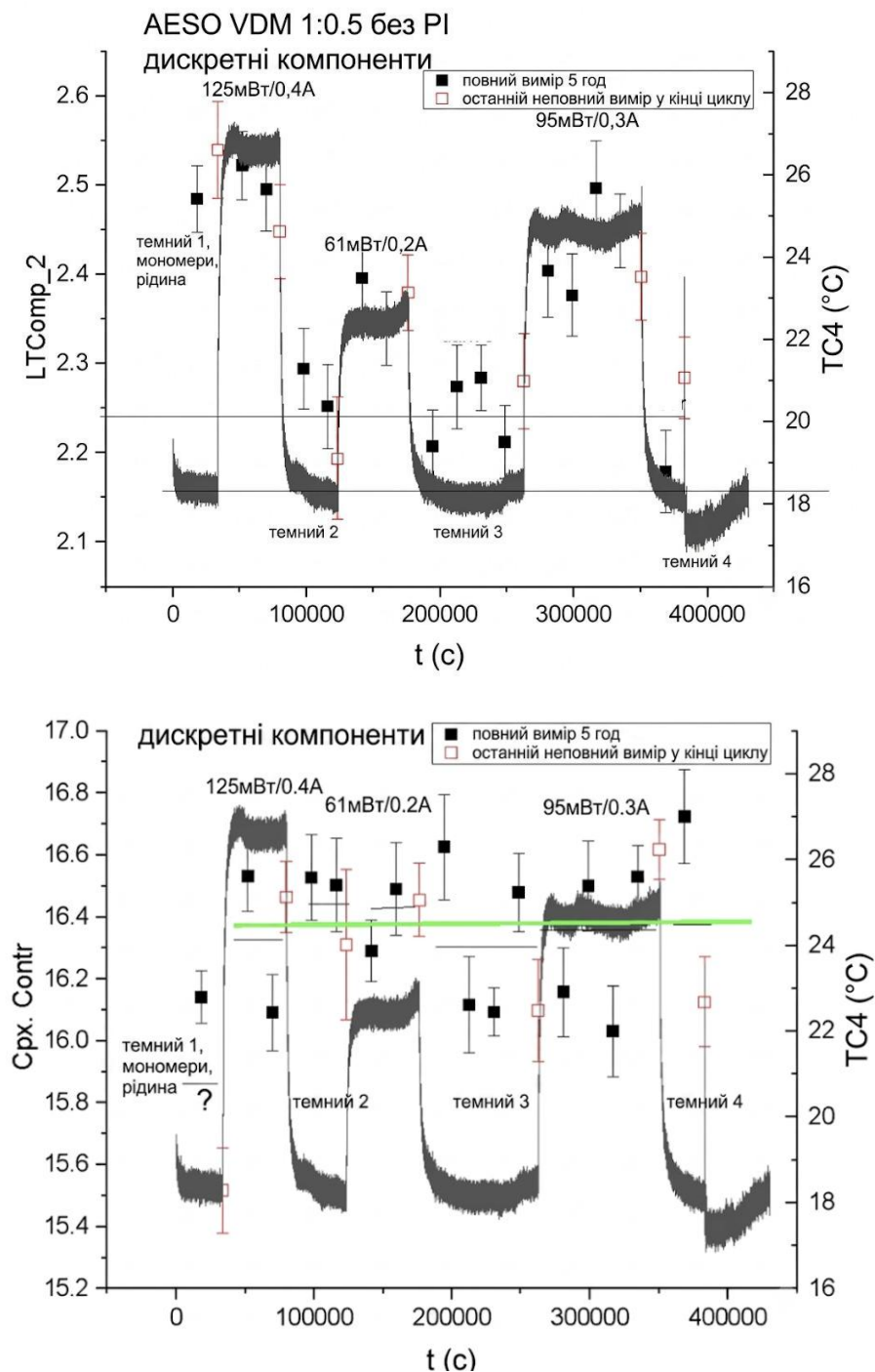


Рис. 4.25. Результати ПАС (час життя *o*-Ps – зверху; інтенсивність – знизу) та ТС4 (зразок) для AESO/VDM (без фотоініціатора) як функція часу в циклах включення та виключення УФ-світла.

Встановлено, що розроблена модель в рамках теорії складних систем може бути дуже корисною у випадку досліджуваних фотополімерів. Отримані результати моделювання добре узгоджуються з фотополімеризацією *in-situ*, контрольованою термопарами, для зразка AESO/VDM/DMPA. А саме спостерігається суттєва зміна параметрів теорії складних систем (D_f та m_i , m_i та E_{gr} ; див. рис. 4.22 та 4.23) в області реакції (пік на кривих). Після реакції (утворення сітки) розмір порожнин (за часом життя *o*-Ps) залежить від температури та повільно зростає при кімнатній температурі з часом (залежно від потужності УФ-опромінення). Припускається можлива повільна фотодеградація, УФ-світло/нагрівання та генерація динамічних вільних об'ємів. Зразок AESO/VDM (без фотоініціатора) продемонстрував набагато повільніший процес фотополімеризації, як і очікувалося.

4.2.2. ПАС, ІЧ та ЕПР: комбіноване застосування методів

Для повного розуміння підпорогових радіаційних ефектів у полімерах необхідно комбінувати кілька експериментальних методів. Жоден окремий метод не може надати вичерпну інформацію. З літератури відомо [46-98]:

- ПАС + ІЧ спектроскопія: ПАС дає інформацію про зміну вільного об'єму, а ІЧ – про хімічні зміни. Наприклад, якщо ПАС показує зменшення вільного об'єму, а ІЧ – утворення карбонільних груп, це може вказувати на радіаційне зшивання, що супроводжується окисленням. Якщо ж ПАС показує збільшення вільного об'єму, а ІЧ – зменшення інтенсивності вихідних груп та/або появу газоподібних продуктів, це може свідчити про деструкцію.

- ПАС + ЕПР: ЕПР ідентифікує утворені радикали, а ПАС може оцінити, як ці радикали впливають на порожнинну структуру. Наприклад, якщо ЕПР показує утворення стабільних пероксильних радикалів, а ПАС – збільшення розміру вільного об'єму, це може вказувати на те, що окислення призводить до деструкції та утворення пор.

- ІЧ спектроскопія + ЕПР: ІЧ ідентифікує кінцеві продукти хімічних реакцій, а ЕПР – їхні радикальні попередники. Це дозволяє простежити весь шлях реакції від утворення радикалів до формування стабільних продуктів. Наприклад, ЕПР може показати утворення алкільних радикалів, а ІЧ – подальше утворення карбонільних груп внаслідок їх окислення.

Процес зшивання відбувався під впливом УФ-світла, з фотоініціатором або без нього. Для характеристики локального вільного об'єму та його однорідності (рис. 4.26) використано метод ПАС. Результати показали, що підвищений вміст VDM, що містить ароматичні кільця, призвів до зменшення вільного об'єму в сітці затверділого полімеру [34, 35]. Це, у свою чергу, вплинуло на дифузійні властивості полімеру, особливо у випадку води. Крім того, збільшення вмісту VDM призвело до зменшення конверсії подвійних зв'язків у затверділих зразках, що було визначено за допомогою ближньої інфрачервоної спектроскопії. Встановлено, що зменшення вільного об'єму не обов'язково пов'язане зі збільшенням щільності зшивання полімеру, а є наслідком розширення об'єму, зайнятого ароматичними кільцями в полімері [34].

Знання процесів фотодеградації важливе щонайменше з двох точок зору: по-перше, необхідно знати стабільність структури цих матеріалів та вплив УФ-випромінювання, а по-друге, це дослідження розширить знання про властивості біополімерів.

Відмінності між зразками з фотоініціатором (PI) або без нього були досліджені за допомогою вимірювань спектрів ПАС та ATR-FTIR. Результати, отримані за допомогою ПАС та ATR-FTIR для затверділих зразків під час безперервного УФ-опромінення отриманні відповідно до використаного часового протоколу (таблиця 3.1). За допомогою обох методів виявлено, що вплив УФ-світла впливає на матеріали, які піддаються його впливу під час їх фотополімеризації або опромінення сформованих зразків. Зміни можуть бути досить значними протягом тривалого періоду опромінення матеріалу, зі значною трансформацією його атомних або молекулярних властивостей (фото-індуковані структурні зміни).

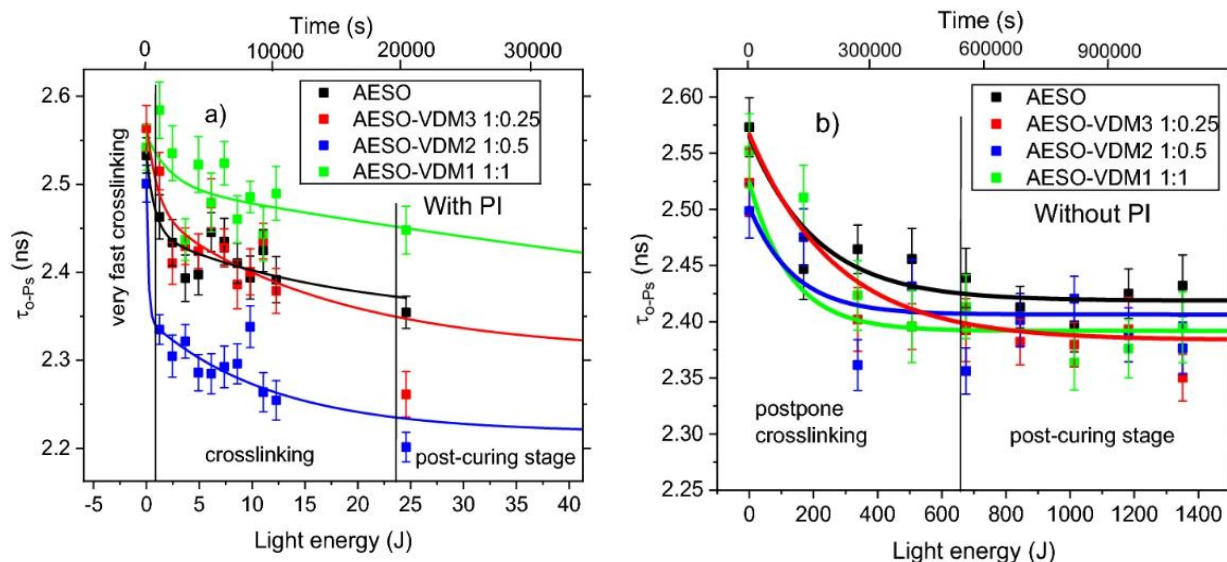


Рис. 4.26. Хід фотополімеризації зразків AESO:VDM з (а) та без (б) фотоініціатора (PI), дослідженого за допомогою ПАС. Показано загальний час опромінення як «Час» (верхня вісь X) та світлову енергію, поглинуту в об'ємі зразка, як «Світлову енергію» (нижня вісь X) [34].

Аналіз за допомогою ПАС після фотодеградації

Теорію ПАС, описану раніше, можна застосувати для оцінки зразків та моніторингу їх змін протягом усього процесу фотополімеризації. Графіки, представлені в цій частині, показують дані про інтенсивність, час життя та дисперсію (якщо така є) для компоненти 4: орто-позитронію.

Зразок з фотоініціатором (PI), приготований безперервним освітленням

Графіки представлені в такому порядку: інтенсивність – час життя – інтенсивність з дискретною складовою 4 – час життя та дисперсія з дискретною складовою 4 (компонента орто-позитронію o-Ps).

Дискретний режим оцінювання – інтенсивність o-*Ps*-компоненти:

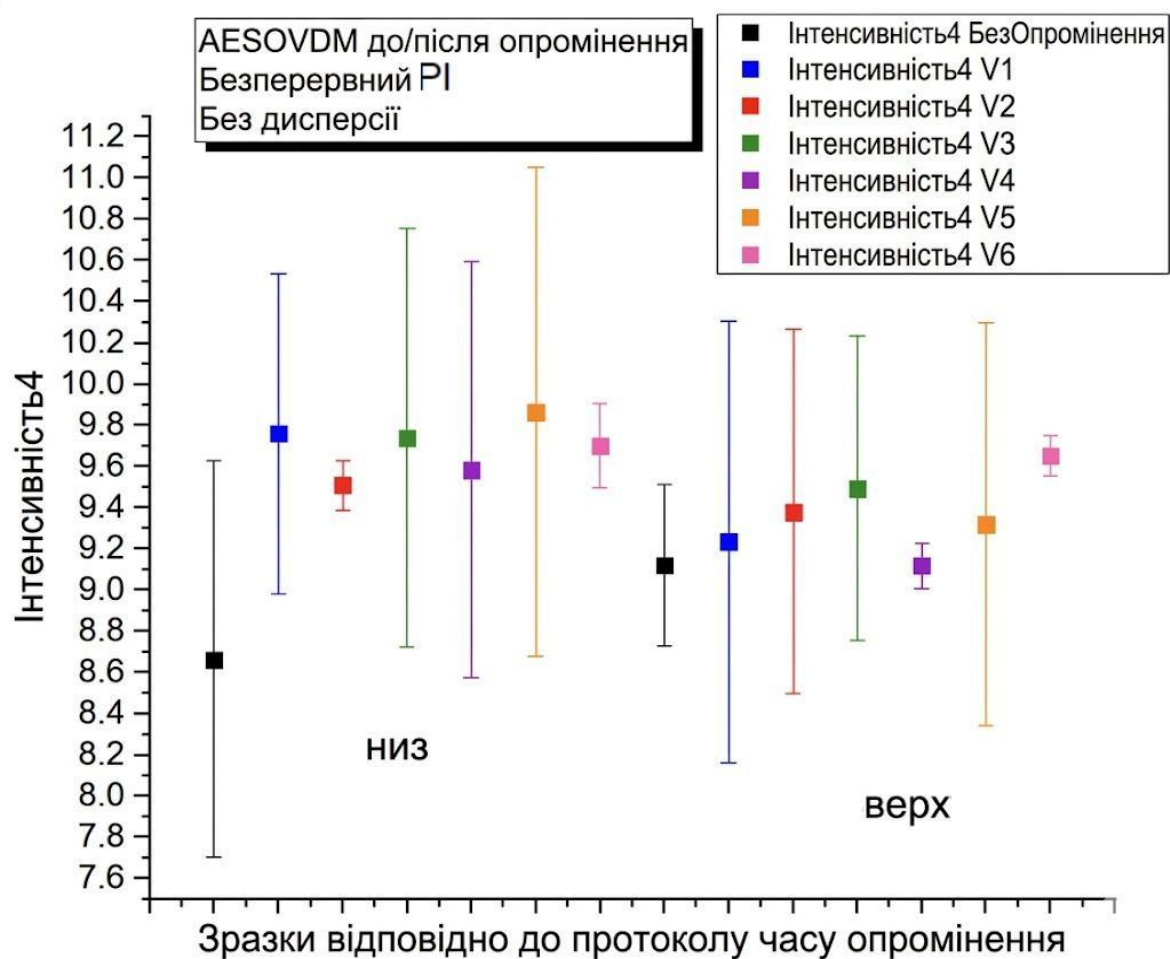


Рис. 4.27. Графічне представлення інтенсивності o-*Ps*-компоненти (%) у режимі дискретної оцінки. Порівняння зразків з РІ для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Незважаючи на великі смуги похибки, ми бачимо тенденцію до зростання, з повільним зростанням з кожним наступним опроміненням, причому інтенсивність досягає свого максимуму після всього процесу (114 год 07 хв).

Дискретний режим оцінювання – час життя *o*-Ps-компоненти:

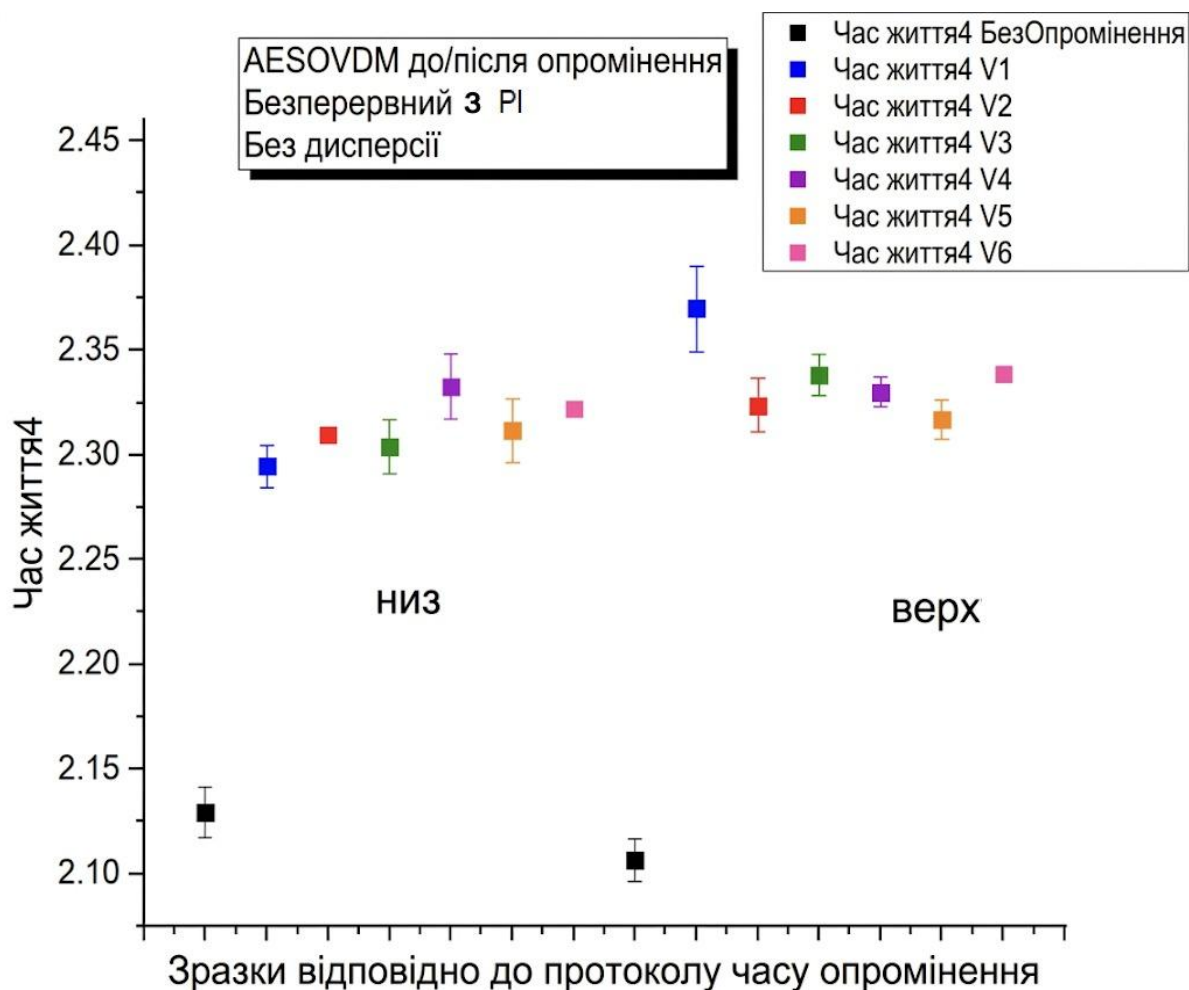


Рис. 4.28. Графічне представлення часу життя *o*-Ps-компоненти (нс) у режимі дискретної оцінки (без дисперсії). Порівняння зразків з PI для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Час життя різко змінюється після першого опромінення, а потім стабілізується на цьому значенні та залишається подібним навіть за тривалих періодів освітлення.

Режим безперервної оцінки – інтенсивність o-Ps-компоненти:

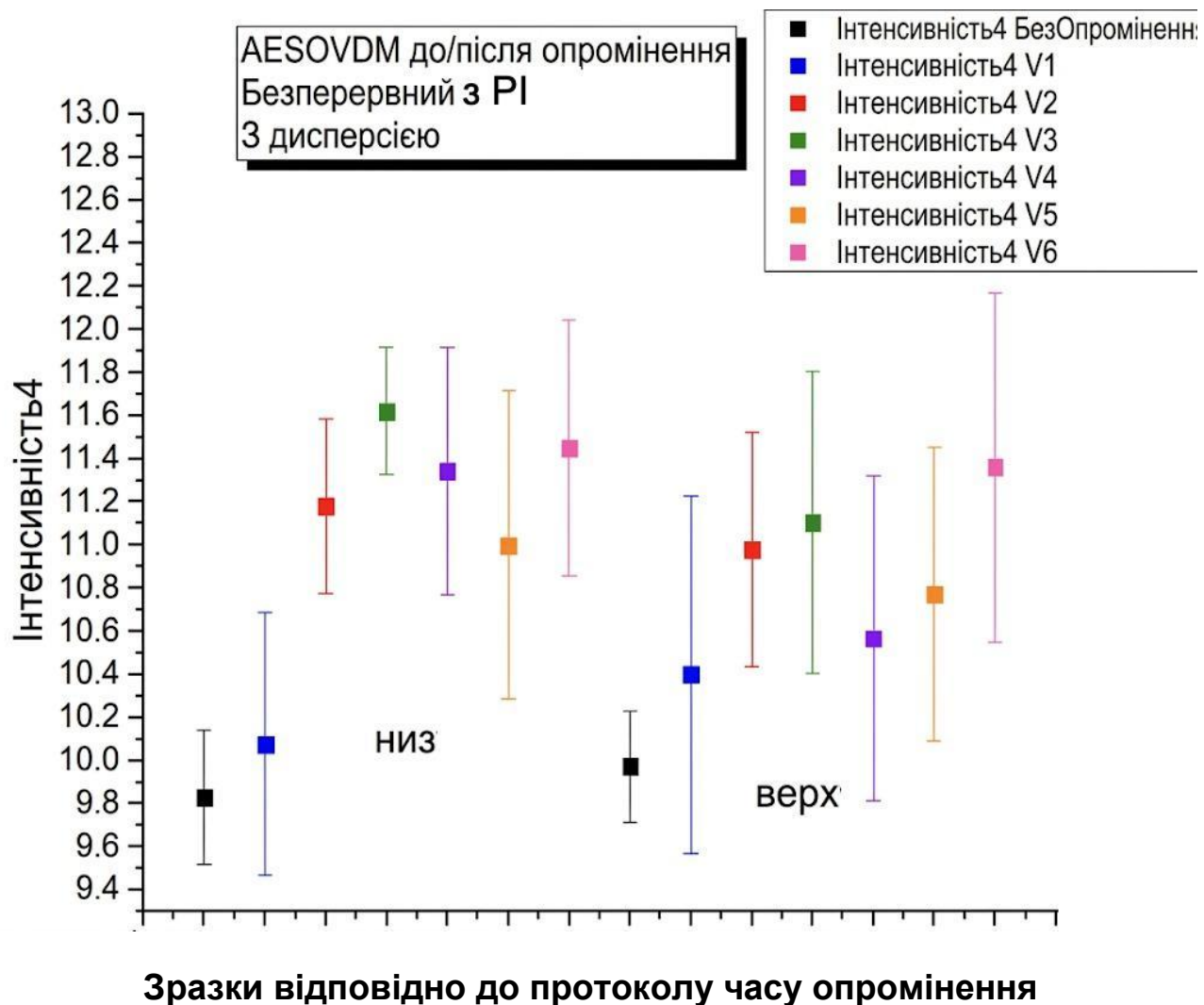


Рис. 4.29. Графічне представлення інтенсивності o-Ps-компоненти (%) у режимі безперервної оцінки (з дисперсією). Порівняння зразків з РІ для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Для цього рисунка тенденція дещо складніша: спочатку повільне зростання, а потім спад. Зрештою, інтенсивність знову зростає з тривалішим періодом опромінення.

Режим безперервної оцінки – час життя o-*Ps*-компоненти:

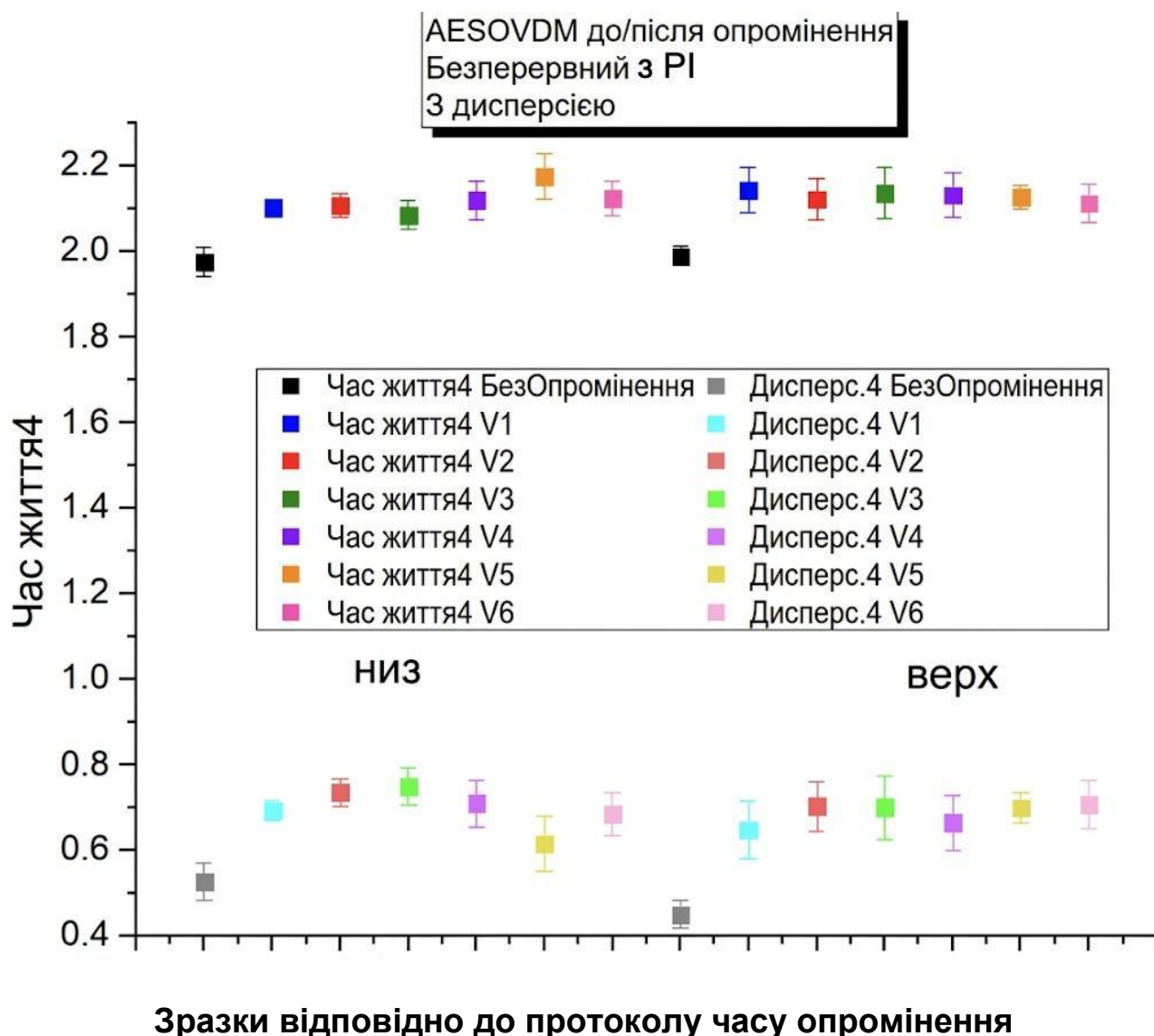


Рис. 4.30. Графічне представлення часу життя o-*Ps*-компоненти (нс) у режимі безперервної оцінки (з дисперсією). Порівняння зразків з PI для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Цей графік підтверджує попередні спостереження: час життя, а також дисперсія стрибкоподібно змінюються при першому опроміненні та досягають насиченого стану, що призводить до стабілізації.

Зразок без фотоініціатора (PI), приготований безперервним освітленням

Дискретний режим оцінювання – інтенсивність o-Ps-компоненти:

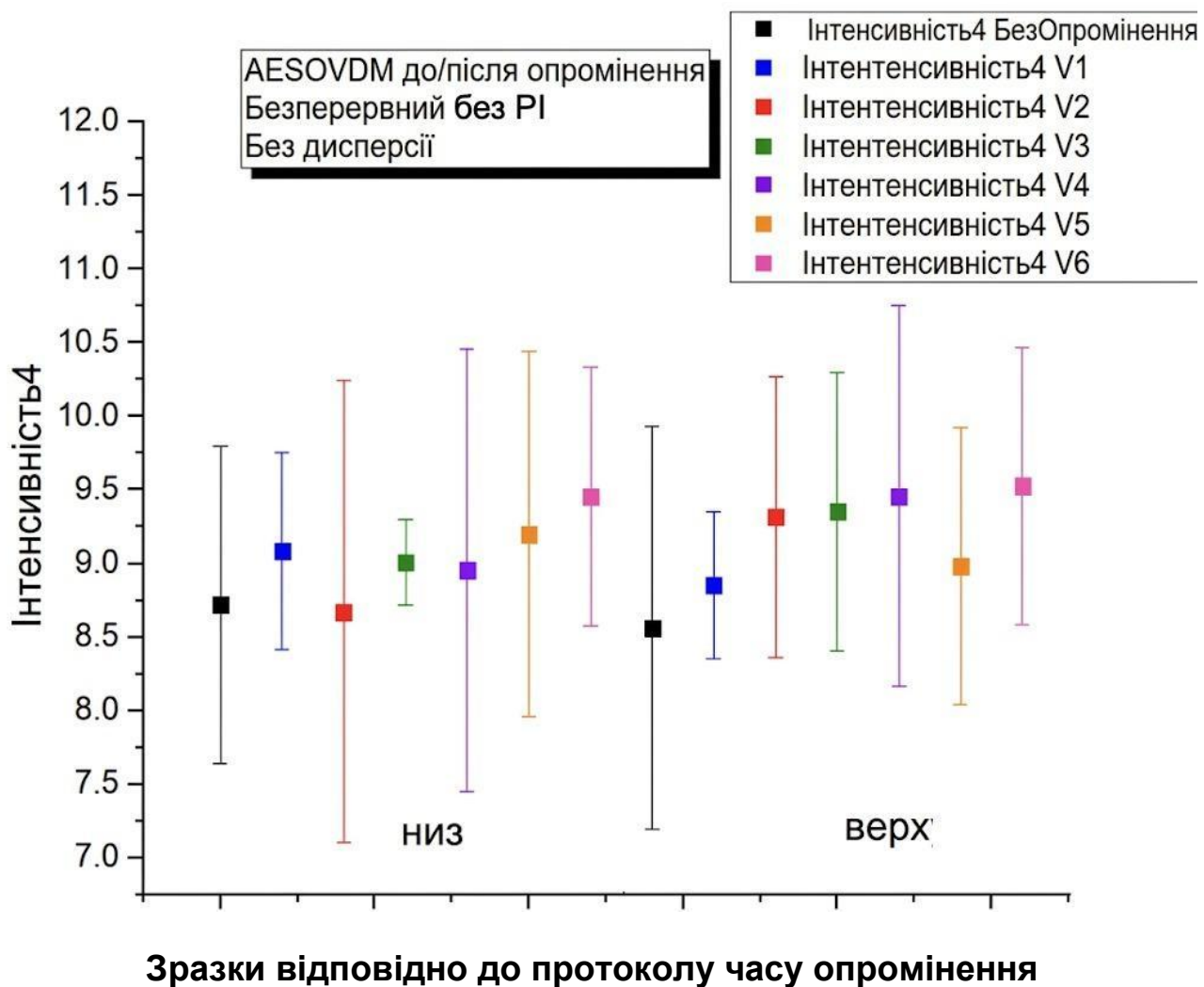


Рис. 4.31. Графічне представлення інтенсивності o-Ps-компоненти (%) у режимі дискретної оцінки. Порівняння зразків без PI для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Для цього зразка еволюція менша через відсутність РІ для посилення реакції. Однак, все ще спостерігається тенденція до зростання з постійним зростанням інтенсивності.

Дискретний режим оцінювання – час життя o-Рs-компоненти:

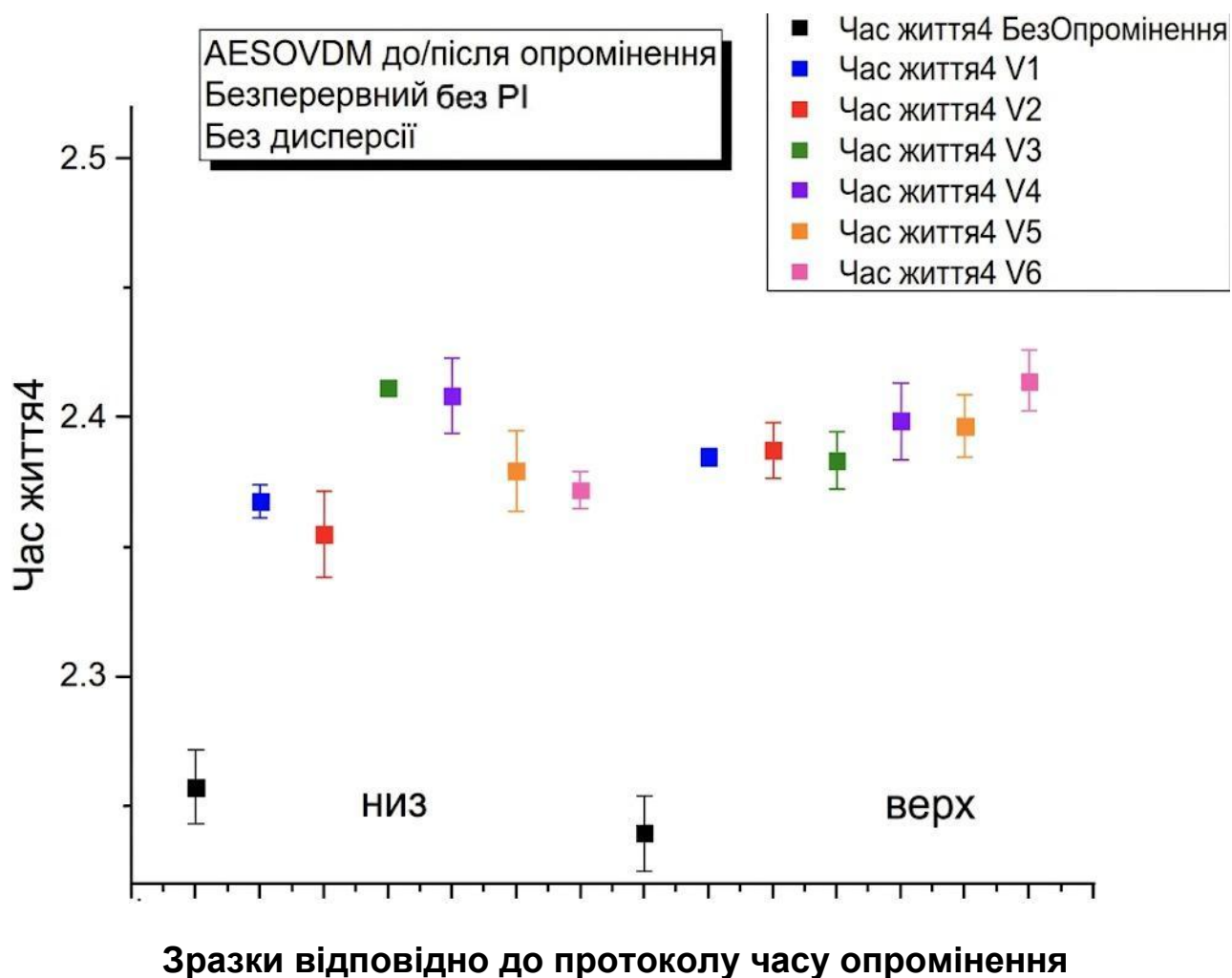


Рис. 4.32. Графічне представлення часу життя o-Рs-компоненти (нс) у режимі дискретної оцінки. Порівняння зразків без РІ для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Тенденції відрізняються між нижньою та верхньою частинами цього зразка: спостерігається стрибок для першого опромінення для обох сторін, але в нижній частині спостерігається зростання, а потім зменшення часу життя, яке повертається до значення стрибка, тоді як у верхній частині спостерігається висхідний тренд з повільним зростанням часу життя.

Режим безперервної оцінки – інтенсивність o-Ps-компоненти:

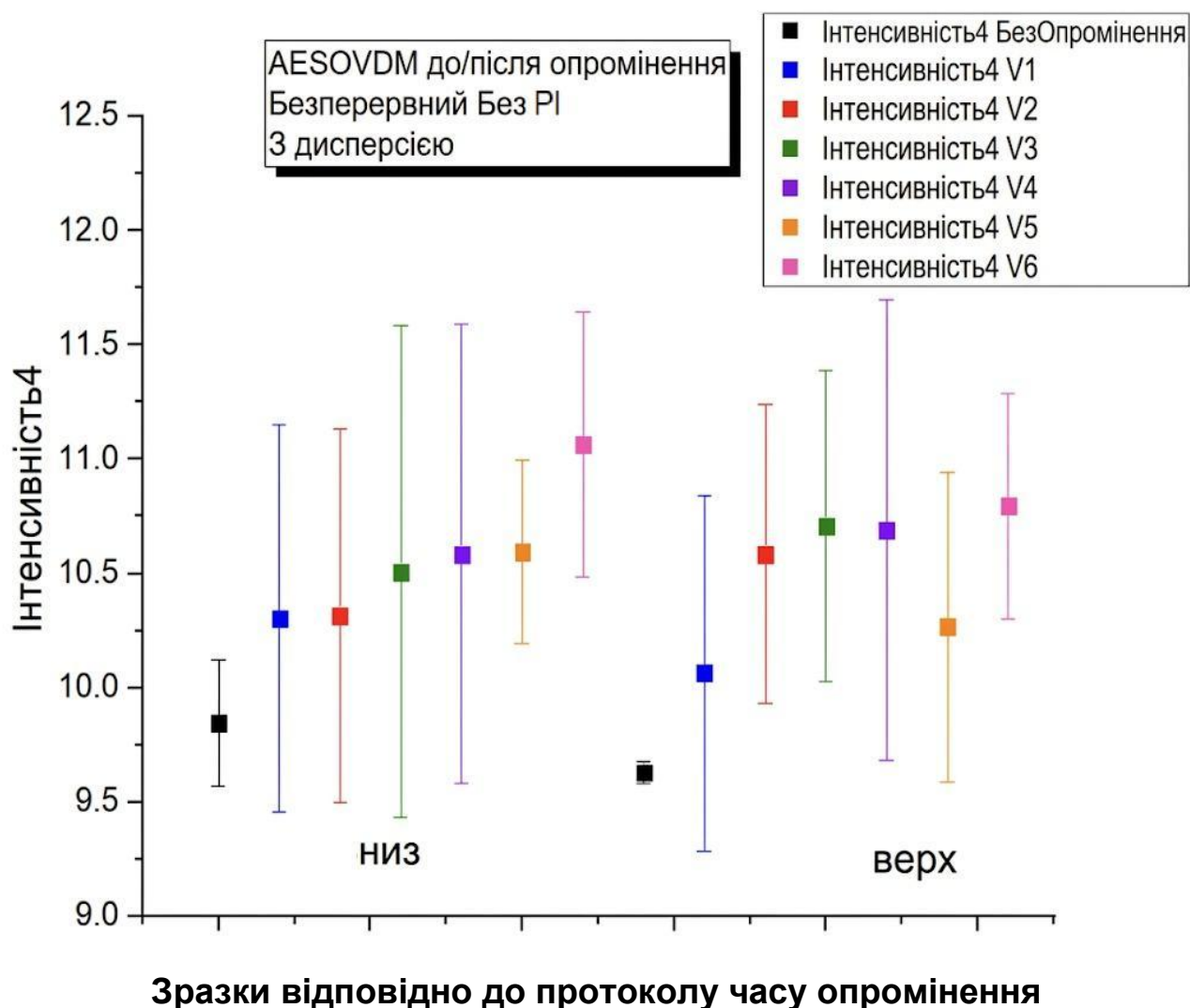


Рис. 4.33. Графічне представлення інтенсивності o-Ps-компоненти (%) у режимі безперервної оцінки (з дисперсією). Порівняння зразків без PI для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Тенденція зараз набагато чіткіша з цією складовою у режимі безперервної оцінки (з дисперсією): спостерігається зростання інтенсивності з кожним новим періодом опромінення.

Режим безперервної оцінки – час життя o-Ps-компоненти:

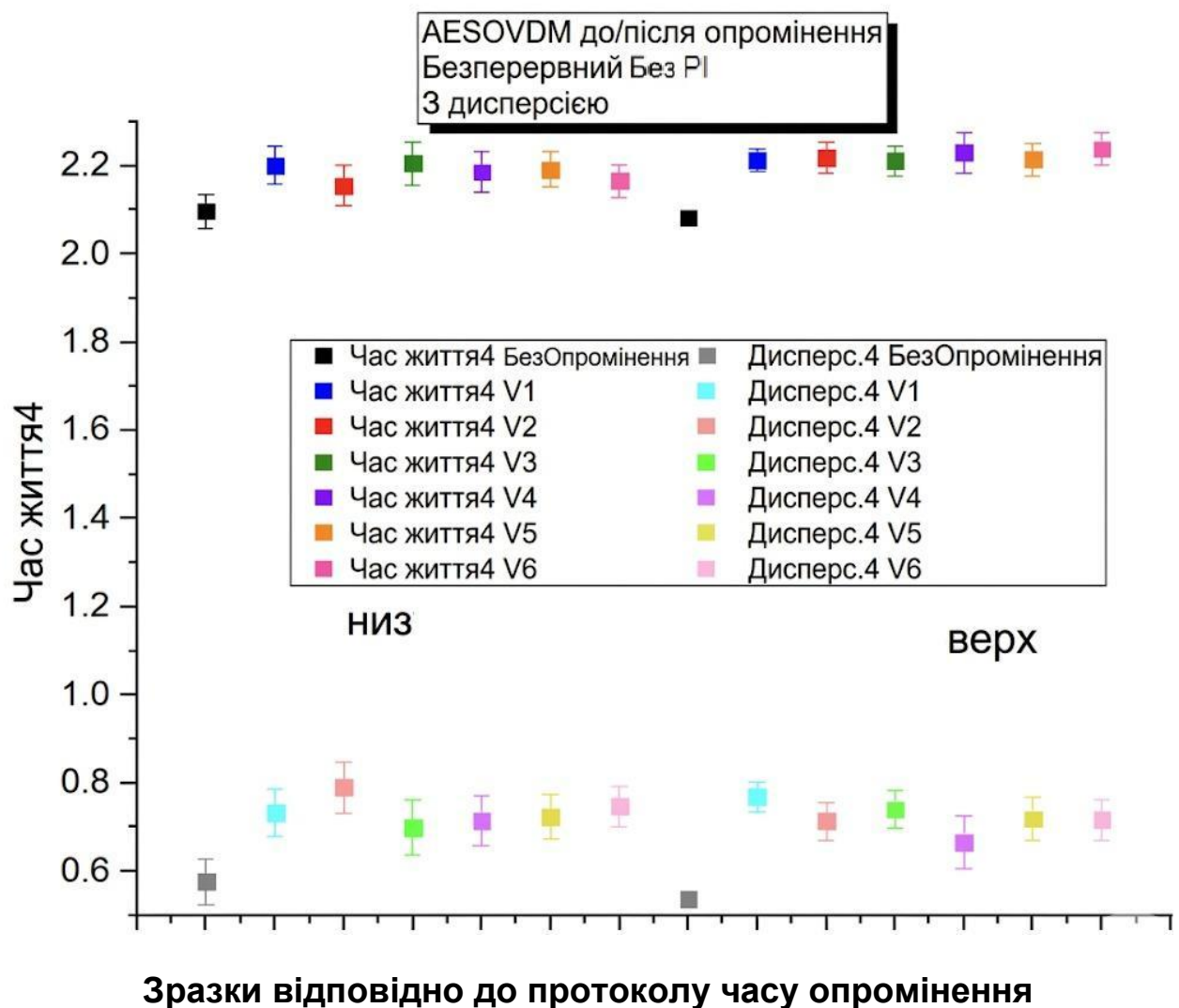
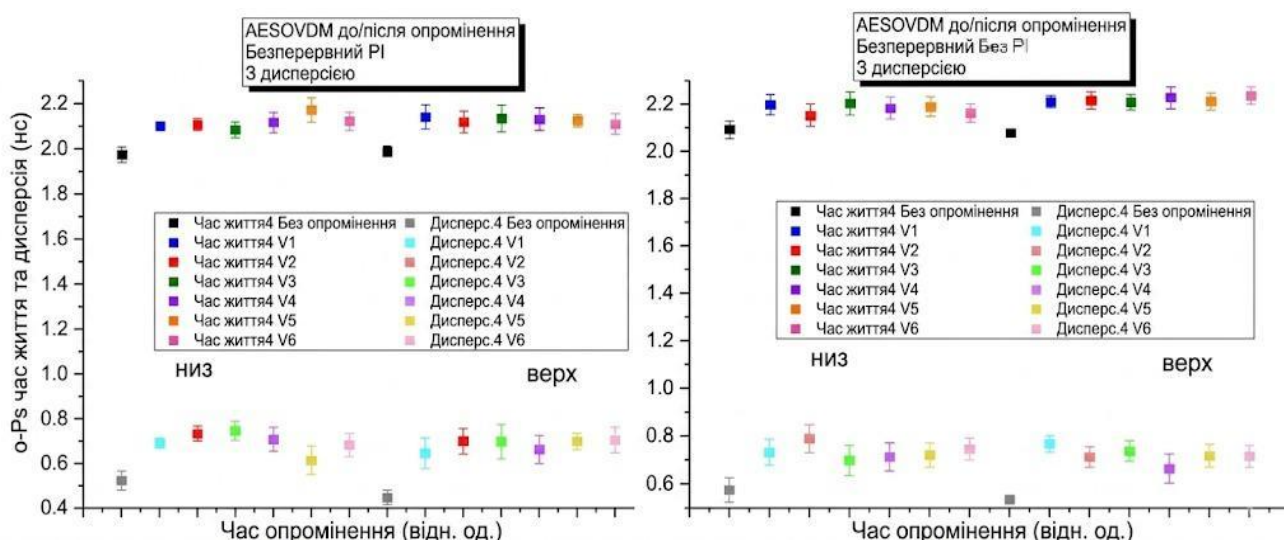


Рис. 4.34. Графічне представлення часу життя o-Ps-компоненти (%) у режимі безперервної оцінки (з дисперсією). Порівняння зразків без PI для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Результати дуже схожі на результати для зразка безперервного опромінення з PI (див. рис. 4.30) для цього графіка: стрибок при першому опроміненні як для часу життя, так і для дисперсії, що призводить їх до насичення, та стабілізація при цьому значенні.

На завершення цієї частини можна зазначити, що результати дуже схожі між зразками, з деякими незначними відмінностями, але загалом дуже близькими кінцевими даними (рис. 4.35). Це може бути пов'язано з тим, що вони були полімеризовані відповідно до протоколу, і за умови достатнього часу опромінення (загалом 114 годин 7 хвилин), зразок без PI зрештою отримує такі ж результати, як і зразок з PI.



Зразки відповідно до протоколу часу опромінення

Рис. 4.35. Графічне представлення часу життя o-Prs та дисперсії часу життя o-Prs для зразків з фотоініціатором (PI) та без нього для безперервного УФ-освітлення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Аналіз за допомогою ІЧ спектроскопії після фотодеградації

ІЧ спектроскопія може виявити деякі зміни, які ПАС не може виявити, що дає повніший аналіз зразків. Подібно до результатів ПАС, ми порівнюємо ІЧ

спектри залежно від рівня їх опромінення. На наступному рисунку показано отримані ІЧ спектри (рис. 4.36).

У записаних спектрах ATR-FTIR (рис. 4.36) спостерігається кілька помітних смуг: 1180-1200 cm^{-1} (C–O–C), 1700-1750 cm^{-1} (C=O), 2700-2900 cm^{-1} (C–H) та 3500-3600 cm^{-1} (O–H) (табл. 4.3).

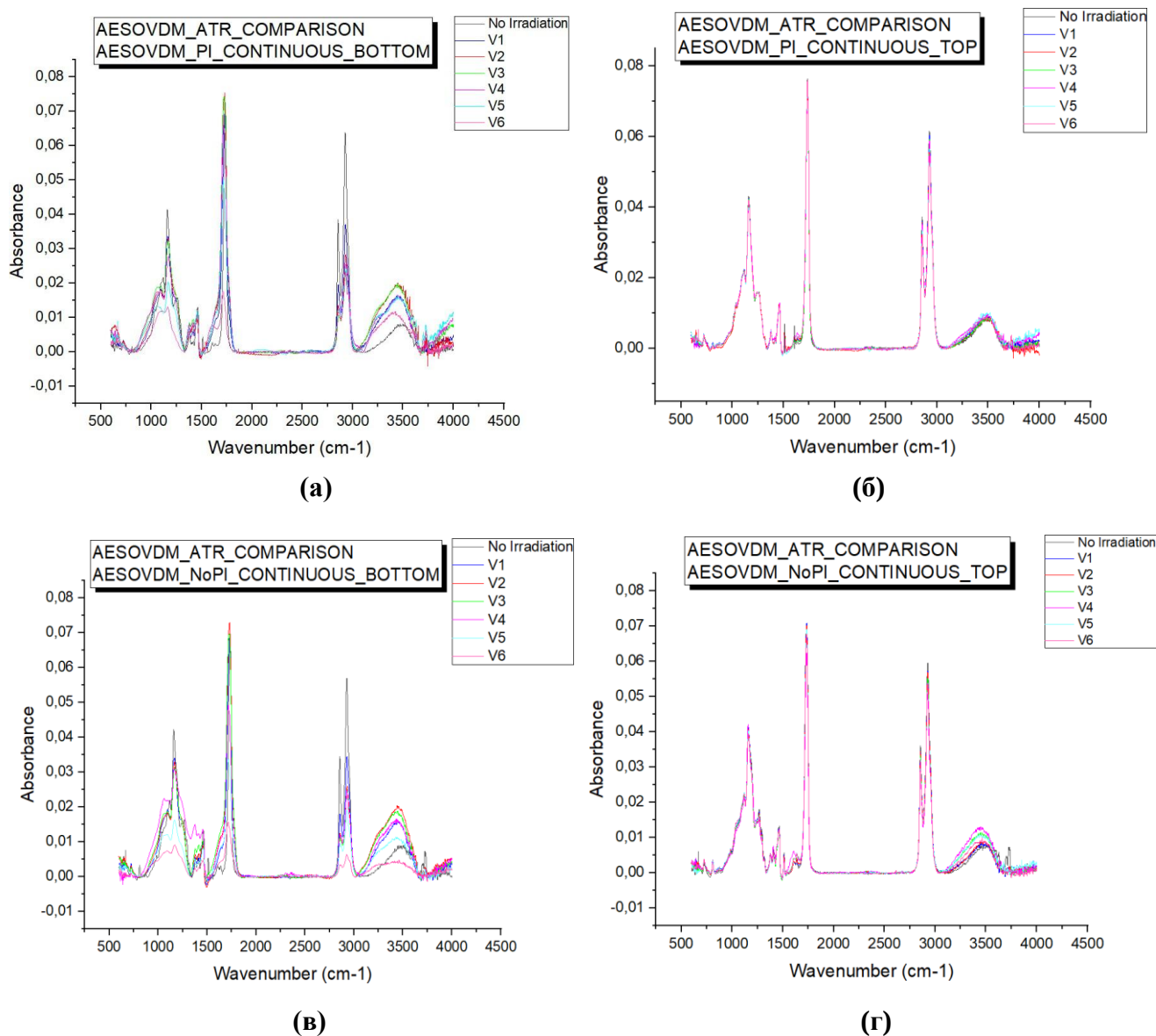


Рис. 4.36. Порівняння результатів ATR-FTIR для затверділих зразків AESO:VDM (1:0,5) з (а – безпосередньо в контактi з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу», б – навпроти світла «зверху») та без (в – безпосередньо в контактi з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу», г – навпроти світла «зверху») фотоініціатора (PI) під час безперервного УФ-опромінення згідно протоколу наведеного в табл. 3.1.

Таблиця 4.3. Ідентифікація основних ІЧ-смуг [78].

Основна функціональна група	Область частот поглинання			
O-H	3650-3590			
N-H	3500-3300	1650-1590	900-650	
=CH-H	3100-3070	1420-1410	900-880	
=C-H	3100-3000	2000-1600		
C-H	2900-2700	1440-1320		
=-CH ₃	2880-2860	2970-2950	1380-1370	1470-1430
O-H	2700-2500	1320-1210	950-900	
C=C	2140-2100			
C=O	1750-1700			
C=C	1600-1500			
C-N	1340-1250			
C-O-C	1200-1180			
-C-H	770-730			

У випадку зразка з РІ, що безпосередньо контактує з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу» (рис. 4.36а), смуги представляють збільшення груп O-H та C=O всередині зразка з кожним періодом опромінення, тоді як інші смуги представляють зменшення груп C-H та C-O-C. Це може бути пов'язано з фотоструктурними змінами всередині полімерної матриці внаслідок проявлення підпорогових радіаційних ефектів у полімерах, що призводить до спостережуваних змін інтенсивності ІЧ-смуг та фотодеградації. Цікаво, що у випадку зразка з РІ, з протилежної сторони до УФ-опромінення «зверху» (рис. 4.36б), такого ефекту не спостерігалось.

З іншого боку, у випадку зразка без РІ, що безпосередньо контактує з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу» (рис. 4.36в), такі зміни інтенсивності ІЧ-смуг ще більш виражені порівняно зі зразком з РІ (рис. 4.36а). Водночас, ефект незначно спостерігається у випадку зразка без РІ, з протилежної сторони «зверху» (рис. 4.36г), демонструючи переважне збільшення інтенсивності груп

О–Н всередині зразка з кожним періодом опромінення. Поява та збільшення інтенсивності смуг карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$ ($1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) та гідроксильних груп $-\text{OH}$ ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) також були виявлені при вивченні радіаційного окислення поліетилену та поліпропілену [15-20], що є прямим доказом окислювальної деградації.

Таким чином, наші результати також можна інтерпретувати як фотоіндуковану окислювальну деградацію в рамках основних принципів підпорогових радіаційних ефектів у полімерах, і така окислювальна деградація є контрольованою, тобто може бути зменшена або посилена за допомогою фотоініціатора або без нього.

На рисунку 4.37 показано результати, отримані за допомогою ЕПР-спектроскопії для затверділих зразків під час УФ-опромінення та темних періодів. Спостерігалось поступове зниження концентрації вільних радикалів протягом темних періодів тривалістю 3 та 6 хвилин.

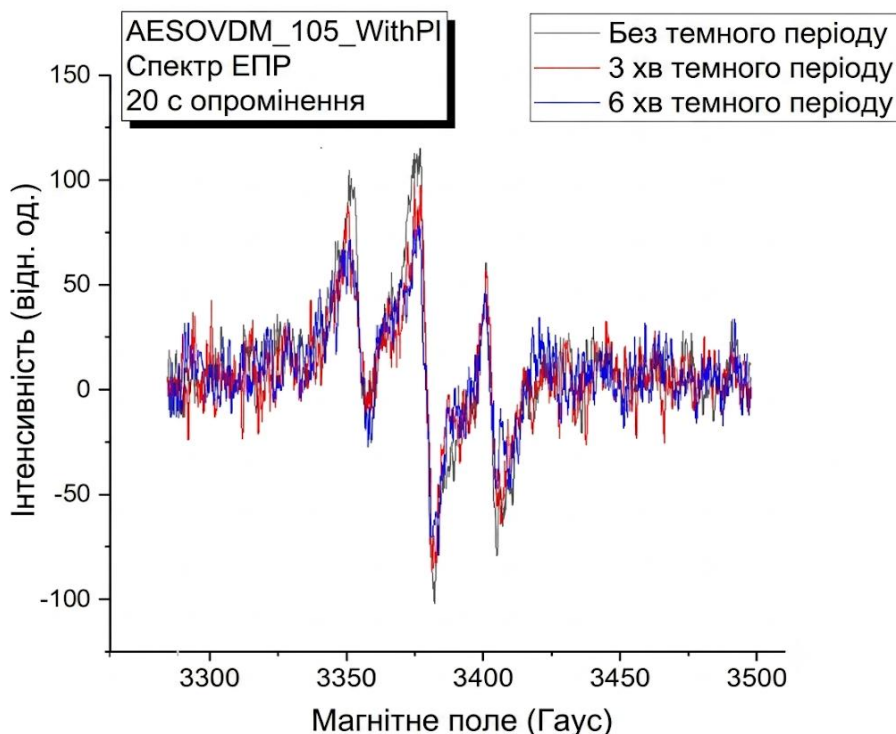


Рис. 4.37. Результати ЕПР для затверділих зразків AESO:VDM (1:0,5) з фотоініціатором (PI) під час УФ-опромінення та темряви.

З отриманих результатів комбінованого застосування методів ПАС, ІЧ спектроскопії та ЕПР слідує:

У випадку вимірювань зі сторони зразка, яка опромінювалася УФ-світлом для фотополімеризації («знизу»):

ПАС + ІЧ спектроскопія: ПАС показує збільшення вільного об'єму, а ІЧ – зменшення інтенсивності C–O–C та C–H груп в області 1200 та 2900 cm^{-1} та зростання інтенсивності C=O та O–H груп в області 1700 та 3500 cm^{-1} всередині зразка з кожним періодом опромінення. Це може свідчити про деструкцію та фотодеградацію полімеру підчас тривалого УФ-опромінення.

У випадку вимірювань з протилежної сторони («зверху»): спостережувані зміни відсутні як у випадку вимірювань зі сторони зразка, яка опромінювалася («знизу»), але більш виражені для зразка без фотоініціатора в області O–H груп.

ЕПР: У зв'язку з неоднорідним поглинанням ультрафіолету в зразку виникає градієнт вільних радикалів. У момент виключення світла відбувається дифузія вільних радикалів уздовж градієнта. Тому спостережуване зменшення концентрації вільних радикалів після виключення світла за результатами ЕПР (рис. 4.37), можна пояснити, що це пов'язано з радіаційно-стимульованою дифузією вільних радикалів уздовж градієнта.

4.2.3. Механізми фотополімеризації та фотодеградації полімерів

Полімери являють собою матеріали з великою різноманітністю атомних конфігурацій в тому ж самому зразку. Різноманітністю характеризуються і хімічні зв'язки. Одинарні, подвійні та інші хімічні зв'язки можуть перебувати у безлічі збуджених станів, що, як правило, не враховується при інтерпретації експериментальних результатів.

Структурні перетворення в полімерах відбуваються в результаті електрон-решіткових взаємодій. Енергія електронних збуджень переходить на ґратки, обумовлюючи відповідні структурні перебудови. Основну роль у цих процесах відіграють вільні радикали. Це пояснюється їх великою рухливістю і широким

спектром енергій. Тому на практиці використовують різні методи для одержання великої концентрації вільних радикалів.

По-перше, використовується фотоініціатор, який є постачальником вільних радикалів. Далі, для розриву хімічних зв'язків полімер опромінюють підпороговим випромінюванням, а саме ультрафіолетом (УФ), який впливає лише на електронну підсистему. Підбирається така енергія УФ, яка здійснює розрив відповідних зв'язків та утворення вільних радикалів. У стаціонарному режимі швидкість створення вільних радикалів дорівнює швидкості їх зменшення в результаті полімеризації.

При інтерпретації кінетики переривчастого опромінення необхідно враховувати, що при виключенні УФ опромінення концентрація вільних радикалів у зразку різко падає, що позначається на швидкості полімеризації. При наступному включенні УФ на кінетику полімеризації, так само, як при початковому включенні, впливає радіаційно-стимульована дифузія вільних радикалів. Радіаційно-стимульована дифузія обумовлена нерівномірним розподілом вільних радикалів по товщині зразка.

Зрештою, коли настає повна полімеризація (затвердіння) дія УФ зводиться до руйнування (деградації) полімеру, що виник. Тепер збуджуються та руйнуються нові хімічні зв'язки, та включаються підпорогові механізми радіаційного дефектоутворення.

4.3. Роль вільного об'єму у структурних перетвореннях у полімерах

Концепція вільного об'єму є фундаментальною для розуміння динамічних властивостей полімерів, включаючи дифузійні процеси, в'язкість, релаксаційні явища, а також кінетику фотоіндукованих реакцій. Протягом останніх двох десятиліть її роль була детально вивчена, особливо у контексті перетворень фаз та реакцій у твердому стані [123-130].

У нашому дослідженні ми показуємо важливу роль вільного об'єму та його істотний вплив на властивості полімерів та їх функціональні характеристики.

Зокрема, нами вивчено закономірності впливу структури вільного об'єму на сенсорні характеристики полімерного матеріалу.

А саме, досліджено вплив органічно-неорганічних уреасильних полімерів з різними прекурсорами (ICPTES+Jeffamine ED-600 та ICPTES+APTES) на біоаналітичні властивості електрохімічних біосенсорів. Параметри побудованих біосенсорів оцінювали за допомогою циклічної вольтамперометрії та хроноамперометричних вимірювань. Для порівняльного аналізу враховували сіткові властивості (вільний об'єм та зшивання) досліджуваних полімерів, раніше вивчені за допомогою методу спектроскопії часу життя позитронної анігіляції та вимірювань набухання. Було виявлено кореляцію сіткових властивостей полімерних матриць з параметрами електрохімічних біосенсорів, яка добре узгоджується з раніше опублікованими даними для уреасильних композитів різної передісторії (свіжі та витримані зразки) та фотозшитих полімерів на основі епоксидованої лляної олії (ELO). Зроблено висновок, що вищезгадана кореляція має фундаментальне походження. Нижче представлено отримані результати цих досліджень.

Застосування полімерних матеріалів як матриць для утримання іммобілізованого ферменту є інноваційним підходом у конструюванні амперометричних біосенсорів [131]. Сконструйований лакказний біосенсор на основі композиту уреасил/ As_2S_3 характеризувався дуже високою чутливістю, але слабким місцем біосенсора був дуже сильний неочікуваний електрохімічний шум при хроноамперометричному вимірюванні [131]. Водночас були виявлені нові перспективи використання полімерів на основі уреасилу для конструювання амперометричних ферментних біосенсорів [132-134].

Зокрема, було встановлено кореляцію між сітковими властивостями полімерних шарів біосенсора (наприклад, вільний об'єм V_h при температурі склування T_g та коефіцієнтами теплового розширення порожнин вільного об'єму α_{F1} , α_{F2} , а також їхньою різницею ($\alpha_{F2} - \alpha_{F1}$), а також набуханням або щільністю зшивання) на основі чистого уреасилу та композитів уреасил/ As_2S_3 різної історії (свіжі та витримані зразки) та характеристиками біосенсора (наприклад,

максимальний струм при насиченні $I_{\max}$, позірна константа Міхаеліса-Ментена K_M^{app} для ABTS, обраного як субстрат, нахил калібрувальної кривої B та чутливість біоелектродів, отримані за допомогою циклічної вольтамперометрії та хроноамперометричного аналізу). З іншого боку, фотополімери на основі рослинної олії використовувалися як утримуюча матриця в біосенсорах [135-138].

Нещодавно були сконструйовані амперометричні лакказні біосенсиори для аналізу фенольних похідних з використанням графітових стрижнів (тип RW001) як робочих електродів та фотозшитих полімерів як матриці [135]. Така матриця складалася з епоксидованої лляної олії (ELO), дигліцидилового ефіру бісфенолу А (RD) як реакційного розріджувача та 50% суміші триарилсульфонію гексафторфосфату в пропіленкарбонаті як фотоініціатора (PI). Синтез проводили реакцією ELO та 10 мол.% або 30 мол.% RD, використовуючи 3 мол.% PI (ELO/10RD та ELO/30RD відповідно). Матриці-утримувачі використовували для іммобілізації комерційної лаккази з гриба *Trametes versicolor*. Сіткові властивості полімерних матриць, що утримують біосенсорний елемент, вивчали за допомогою позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) та вимірювань набухання. Параметри амперометричного ферментного біосенсора оцінювали за допомогою циклічної вольтамперометрії та хроноамперометричного аналізу. Наступним етапом дослідження було дослідження наноструктур зразків на основі соєвої олії та їх використання в конструкції біосенсорів [6-10]. Дві групи досліджуваних зразків містили епоксидовану соєву олію (AESO), ванілін диметакрилат (VDM) та/або ванілін діакрилат (VDA) та 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (DMPA) як PI. Зразки містили різні молярні співвідношення досліджуваних речовин.

Метою цього дослідження був пошук кореляції між наноструктурою та детекційними властивостями полімерних матриць. Необхідно знайти найкращий матеріал для створення високочутливих біосенсорів з метою виявлення забруднення ксенобіотиками у стічних водах. Повідомляється про вплив

полімерів уреасилу з різними прекурсорами на біоаналітичні властивості електрохімічних біосенсорів.

Для побудови амперометричних біосенсорів на поверхню графітових стрижневих електродів (діаметр 3,05 мм, площа робочої поверхні 7,35 мм²) наносили 5 мкл розчину лаккази *Trametes zonate* з активністю 12 U·мг⁻¹ та сушили протягом 10 хвилин за кімнатної температури. Утворений шар ферменту покривали 5 мкл розчину полімеру та сушили протягом 15 хвилин за кімнатної температури. Сконструйовані електроди промивали 50 мМ ацетатним буфером (AB), pH 4,5, та зберігали при 4 °C до використання.

Циклічну вольтамперометрію та хроноамперометричні вимірювання біосенсорів на основі лаккази з різними полімерами проводили з використанням розчину ABTS та/або катехолу як субстрату. Для дослідження було обрано Nafion як контрольний зразок та полімери уреасилу з різними прекурсорами (Прекурсор 1 (ICPTES+Jeffamine ED-600) та Прекурсор 2 (ICPTES+APTES)), позначені як Ureasil-1 (100 мол.% Прекурсор 1: 0 мол.% Прекурсор 2), Ureasil-2 (30,8 мол.% Прекурсор 1: 69,2 мол.% Прекурсор 2) та Ureasil-3 (0 мол.% Прекурсор 1: 100 мол.% Прекурсор 2) [136]. Вимірювання проводили за кімнатної температури у скляній електрохімічній комірці з робочим об'ємом 50 мл, заповненій 10 мл 50 мМ ацетатного буфера, pH 4,5. Біоелектроди поміщали в розчин, що перемішувався, і після встановлення базового сигналу відносно Ag/AgCl, у комірку вводили зростаючі концентрації аналіту.

Робочий потенціал для зразків уреасилу був оцінений як -100 мВ відносно Ag/AgCl у напрямку ABTS (рис. 4.38) та -50 мВ відносно Ag/AgCl (електрод порівняння) у напрямку катехолу.

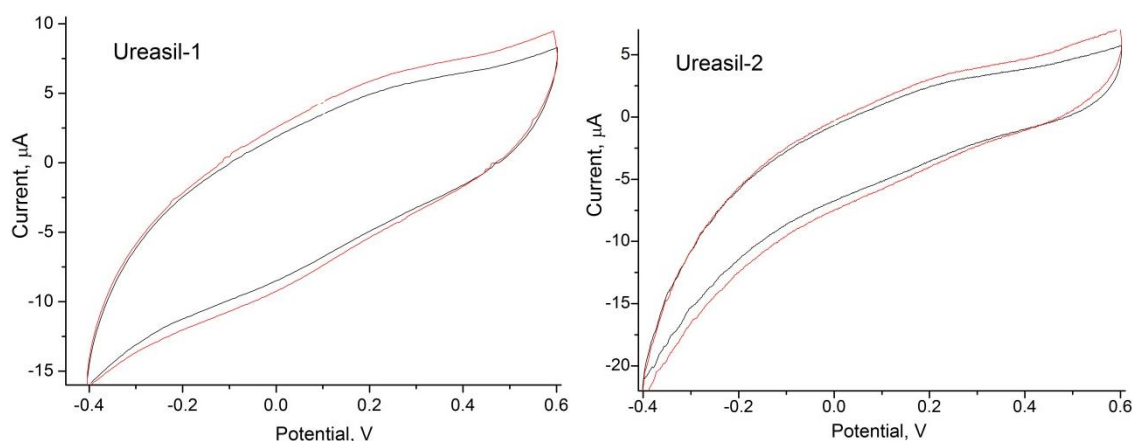


Рис. 4.38. Циклічна вольтамперометричний відгук біоелектродів, сконструйованих на основі лаккази, іммобілізованої зразками уреасилу (уреасил-1 та уреасил-2), після додавання зростаючої концентрації ABTS.

Хроноамперограма та калібрувальні криві контрольного електрода, де біочутливий шар був покритий мембраною Nafion, для додавання зростаючої концентрації катехолу представлені на рис. 4.39.

На рисунку 4.40 показано хроноамперограму та калібрувальні криві для трьох протестованих біоелектродів після додавання аналіту катехолу, з яких видно, що сенсори з полімерами мають кращі робочі параметри порівняно з контрольним (покритим мембраною Nafion).

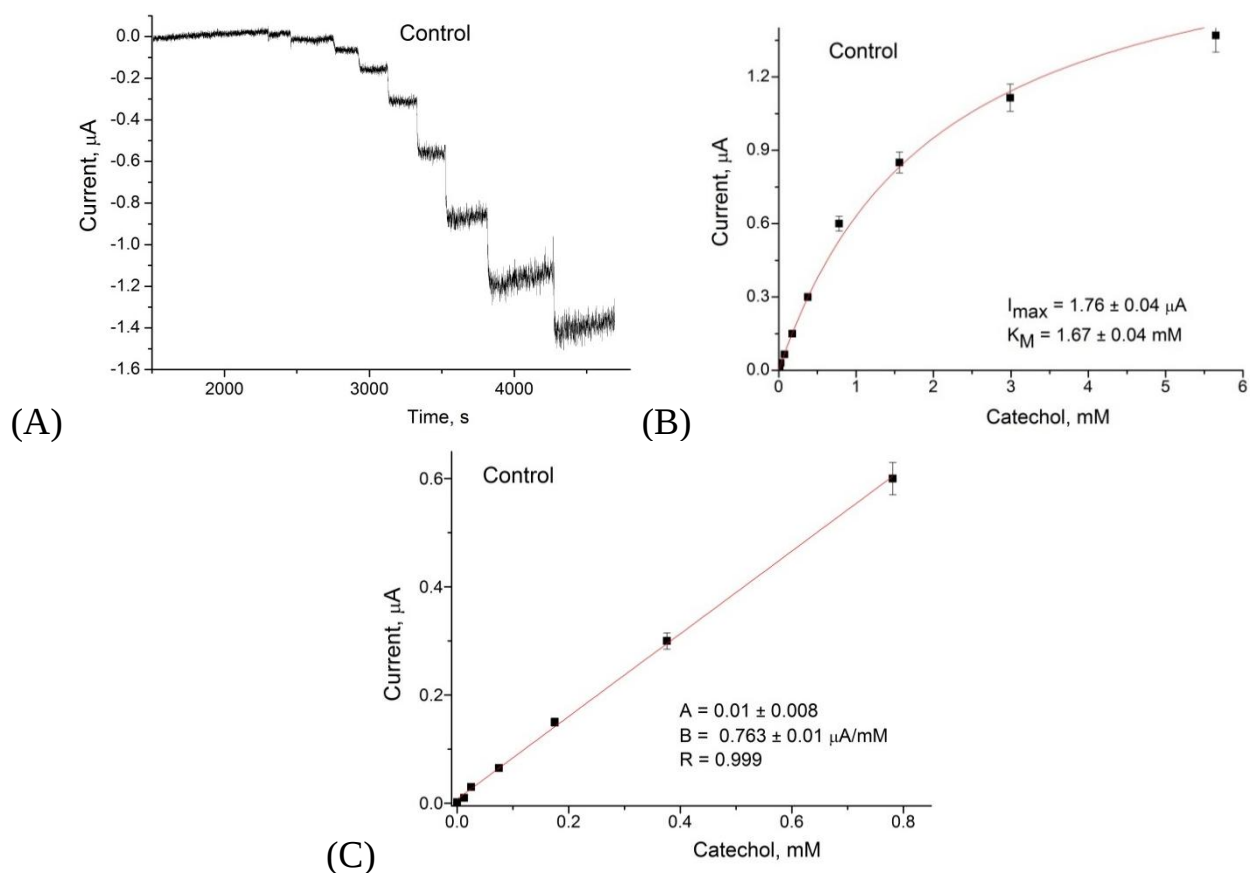
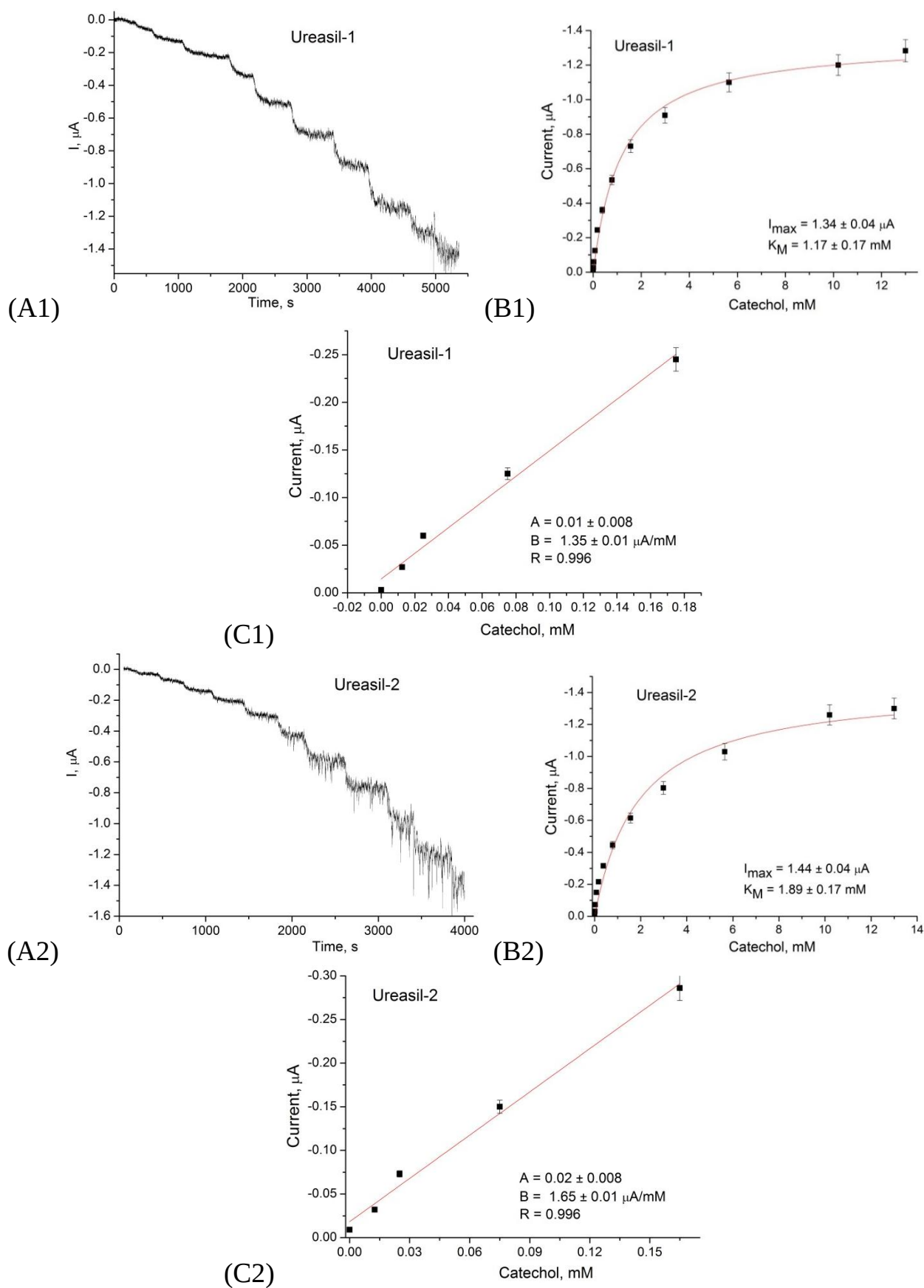


Рис. 4.39. Амперометричні характеристики біоелектроду на основі лаккази/Нафіону як контролю: хроноамперограма (А), залежність амперометричного сигналу від концентрації катехолу (В) та калібрувальна крива для визначення катехолу (С). Умови: робочий потенціал -50 мВ проти $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$ у 50 мМ ацетатному буфері, рН 4,5. Примітки: В – нахил калібрувальної кривої; R – коефіцієнт кореляції лінійної регресії.



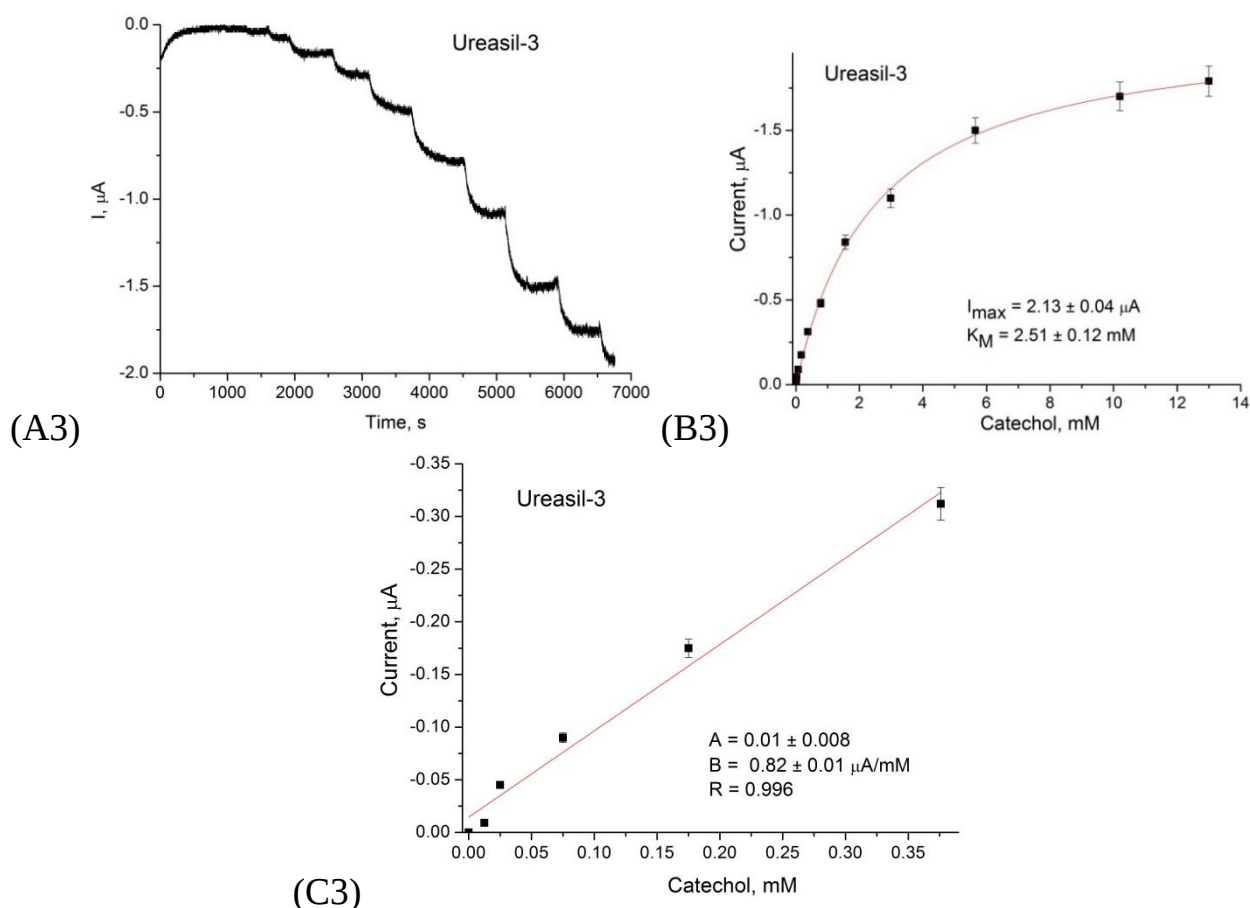


Рис. 4.40. Амперометричні характеристики біоелектродів: лакказа/уреасил-1 (A1, B1, C1), лакказа/уреасил-2 (A2, B2, C2) та лакказа/уреасил-3 (A3, B3, C3), де хроноамперограми (A1, A2, A3), залежності амперометричного сигналу від концентрації катехолу (B1, B2, B3) та калібрувальна крива для визначення катехолу (C1, C2, C3). Умови: робочий потенціал -50 мВ проти Ag/AgCl/3 М KCl у 50 мМ ацетатному буфері, рН 4,5. Примітки: В – нахил калібрувальної кривої; R – коефіцієнт кореляції лінійної регресії.

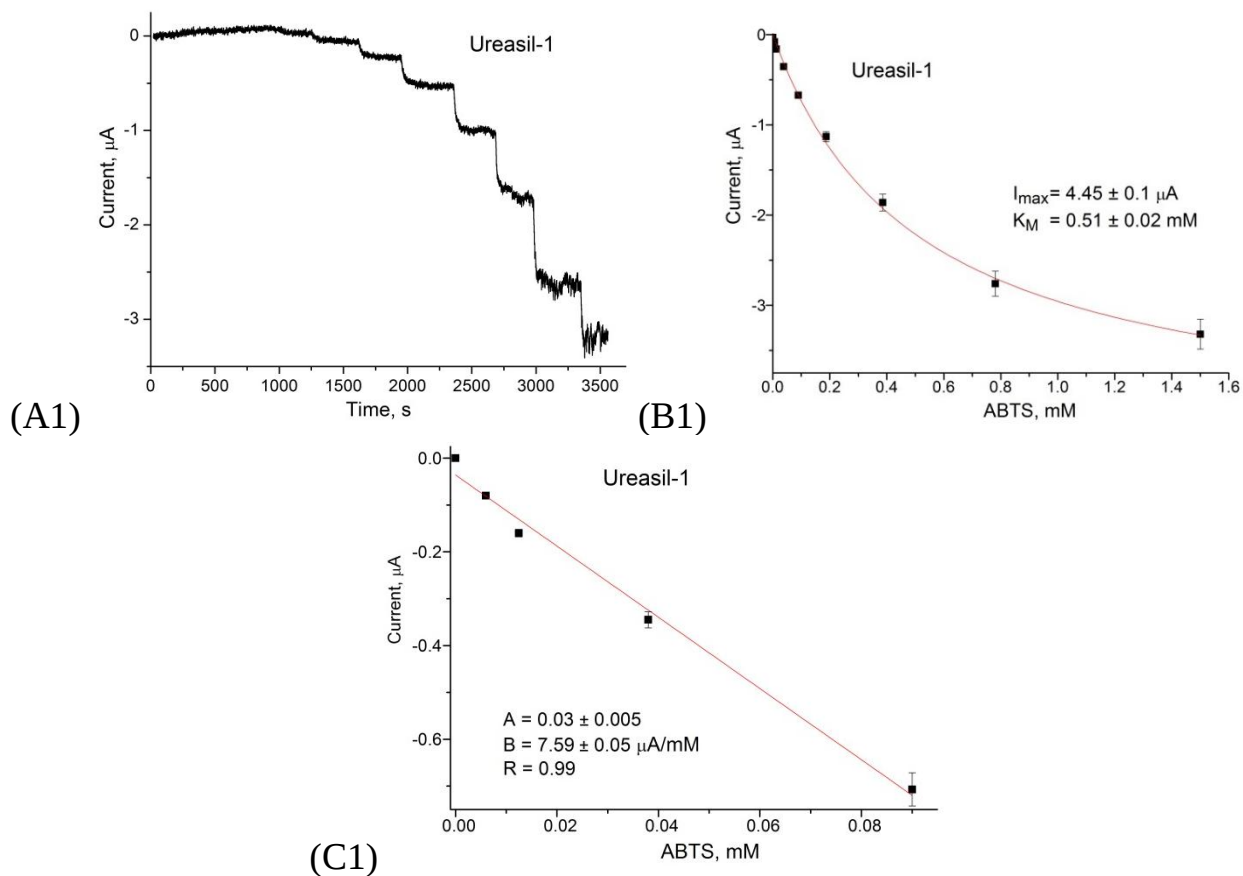
Залежність робочих параметрів трьох лакказних біосенсорів з полімерами відносно контролю (покритих Nafion) оцінювали за чотирма основними параметрами: I_{max} – значення відгуку біосенсора при насиченні субстратом; K_M^{app} – значення ползірної константи Міхаеліса-Ментена; межі лінійності та чутливості (Табл. 4.4).

Для всіх досліджуваних біосенсорів спостерігається збільшення чутливості в 1,4; 1,8 та 2,2 рази порівняно з контролем. Найнижче значення K_M^{app}

(1,17 mM) було виявлено для лаккази/уреасилу-1, що свідчить про кращу спорідненість біочутливого шару до аналіту, а контрольний електрод мав найширший лінійний діапазон.

Серед досліджуваних наномедіаторів щодо катехолу, лакказа/уреасил-1 та лакказа/уреасил-2 є найперспективнішими, оскільки найвища чутливість (190 та $234 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) спостерігається при їх використанні у складі біосенсорів. Біонаносенсиори, побудовані на їх основі, є перспективними, ймовірно, для аналізу фенольних похідних у реальних зразках питної води та стічних вод.

На рисунку 4.41 показано хроноамперограму та калібрувальні криві для біоелектродів, протестованих на лакказу/уреасил, після додавання аналіту ABTS. Не вдалося отримати хороший сигнал, використовуючи полімер лакказа/уреасил-3. Але видно, що сенсори з полімерами лакказа/уреасил-1 та лакказа/уреасил-2 продемонстрували високу чутливість та широкий діапазон лінійності, подібно до того, як і у випадку з катехолом (табл. 4.4).



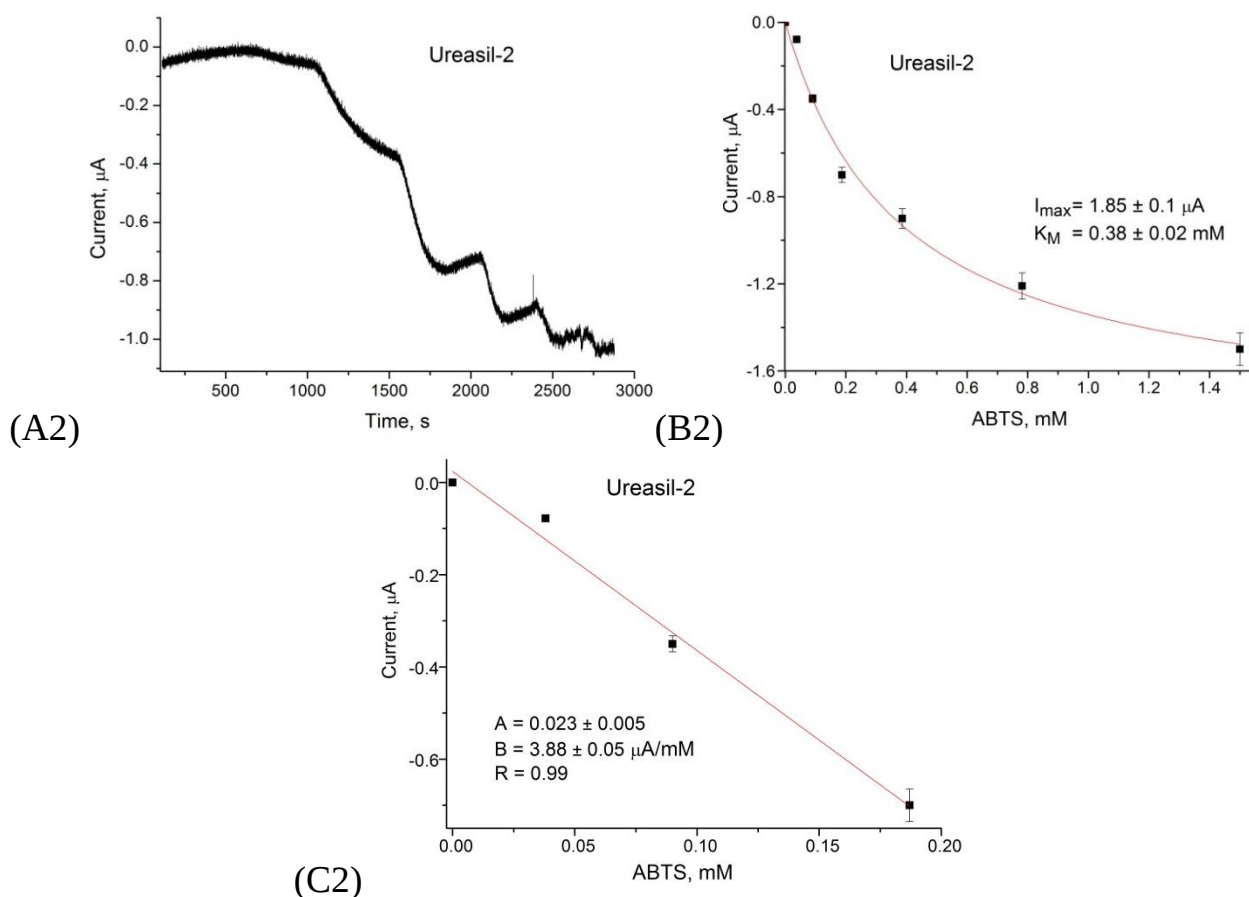


Рис. 4.41. Амперометричні характеристики біоелектродів: лакказа/уреасил-1 (A1, B1, C1) та лакказа/уреасил-2 (A2, B2, C2), де хроноамперограми (A1, A2), залежності амперометричного сигналу від концентрації ABTS (B1, B2) та калібрувальна крива для визначення ABTS (C1, C2). Умови: робочий потенціал -100 мВ проти Ag/AgCl/3 М KCl у 50 мМ ацетатному буфері, рН 4,5. Примітки: В – нахил калібрувальної кривої; R – коефіцієнт кореляції лінійної регресії.

Амперометричні характеристики біоелектродів з використанням лакказних та уреасильних композитів різної передісторії (свіжі та витримані зразки) [133] та фотозшитих полімерів на основі епоксидованої лляної олії (ELO) [135] також зібрані в таблиці 4.4 для порівняння.

Таблиця 4.4. Порівняння аналітичних властивостей лакказних біосенсорів.

Полімери	$I_{\max}$ (μA)	K_M^{app} (мМ)	B ($\mu\text{A}\cdot\text{мМ}^{-1}$)	Чутливість ($\text{A}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}$)	Лінійність, до (мМ)
Catechol					
Nafion	$1,76 \pm 0,04$	$1,67 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,01$	107	0,80
Ureasil-1	$1,34 \pm 0,04$	$1,17 \pm 0,17$	$1,35 \pm 0,01$	190	0,18
Ureasil-2	$1,44 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,17$	$1,65 \pm 0,01$	234	0,18
Ureasil-3	$2,13 \pm 0,04$	$2,51 \pm 0,12$	$0,82 \pm 0,01$	150	0,18
ABTS					
Ureasil-1	$4,45 \pm 0,1$	$0,51 \pm 0,02$	$7,59 \pm 0,05$	1080	0,10
Ureasil-2	$1,85 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,02$	$3,88 \pm 0,05$	552	0,18
Ureasil-3	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
ABTS [133]					
K0-fresh	$7,62 \pm 1,7$	$0,64 \pm 0,17$	10,0	794	0,15
K0-aged	$10,96 \pm 3,4$	$0,35 \pm 0,14$	22,2	1762	0,15
K4-fresh	$43,77 \pm 2,7$	$0,045 \pm 0,005$	501,7	39 817	0,04
K4-aged	$86,8 \pm 0,9$	$0,030 \pm 0,008$	761,2	60 413	0,06
ABTS [135]					
ELO/10RD	$4,9 \pm 0,19$	$0,36 \pm 0,03$	12,3	1,673	0,15
ELO/30RD	$1,25 \pm 0,17$	$0,11 \pm 0,04$	9,07	1,234	0,10

Для порівняльного аналізу було враховано сіткові властивості (вільний об'єм та зшивання, тобто морфологію сітки) досліджуваних уреасильних полімерів з різними прекурсорами, які раніше вивчалися за допомогою методу позитронної анігіляційної спектроскопії та вимірювань набухання [136] (Табл. 4.5).

Було виявлено кореляцію сіткових властивостей полімерних матриць з параметрами електрохімічних біосенсорів, яка добре узгоджується з даними для уреасильних композитів різної передісторії (свіжі та витримані зразки) [133, 134] та фотозшитих полімерів на основі епоксидованої лляної олії (ELO) [135]. Зроблено висновок, що вищезгадана кореляція має фундаментальне походження.

Таблиця 4.5. Об'єм порожнин V_h при температурі склування T_g , набухання S в EtOH та нахили α_{F1} , α_{F2} залежностей $V_h(T)$ в областях нижче та вище T_g відповідно, а також їх різниці для полімерів на основі уреасилу [133, 134, 136] та фотозшитих полімерів [135]. Значення для циклів нагрівання та охолодження наведено у верхній та нижній частинах рамок відповідно.

Полімери	$V_h(T_g)$ (нм ³)	S (%)	α_{F1} (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	α_{F2} (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	$\alpha_{F2} - \alpha_{F1}$ (10 ⁻⁴ K ⁻¹)
Уреасильні полімери з різними прекурсорами					
Ureasil-1 [136]	0,050 ± 0,009 0,050 ± 0,005	37,8	53 ± 11 44 ± 5	213 ± 40 181 ± 20	160 137
Ureasil-2 [136]	0,049 ± 0,005 0,048 ± 0,001	22,3	39 ± 5 34 ± 9	163 ± 19 131 ± 27	124 97
Ureasil-3 [136]	n/a n/a	-	n/a n/a	n/a n/a	n/a n/a
Уреасильні композити різної передісторії					
K0-fresh [133, 134]	0,123 ± 0,002	23,0	25 ± 3	286 ± 21	261
K0-aged [133, 134]	0,123 ± 0,003	11,0	53 ± 22	273 ± 99	220
K4-fresh [133, 134]	0,104 ± 0,001	24,0	48 ± 10	344 ± 63	296
K4-aged [133, 134]	0,123 ± 0,002 0,134 ± 0,001	19,0	56 ± 22 46 ± 17	237 ± 84 206 ± 56	181 160
Фотозшиті полімери					
ELO/10RD [135]	0,057 ± 0,002 0,068 ± 0,002	24,09	3,53 ± 0,30 3,31 ± 0,32	13,02 ± 0,60 11,16 ± 0,55	9,49 ± 0,67 7,85 ± 0,64
ELO/30RD [135]	0,051 ± 0,002 0,049 ± 0,002	24,81	3,47 ± 0,33 3,87 ± 0,83	12,42 ± 0,64 8,96 ± 0,48	8,95 ± 0,72 5,09 ± 0,96

4.4. Висновки до розділу 4

Для отримання інформації про концентрацію радикалів та перетворення подвійних зв'язків у полімерній сітці для акрилованої епоксидованої соєвої олії (AESO) та ваніліндиметакрилату (VDM) з фотоініціатором та без нього відповідно до запропонованого протоколу ввімкнення/вимкнення світла було використано комбінацію методів комплексних мереж, ПАС, ІЧ та ЕПР спектроскопії. Фотозшиті полімери на основі AESO:VDM були обрані через їх потенційне застосування в галузі біотехнології та біосенсорики, зокрема для створення біосенсорів.

Дослідження ПАС, ІЧ та ЕПР показали фотоструктурні зміни в AESO:VDM (1:0,5), дослідженому під час безперервного УФ-опромінення. Дослідження методами комплексних мереж виявило, що відповідні показники збільшуються/зменшуються в моменти ввімкнення/вимкнення світла, що вказує на збільшення ступеня синхронізації полімерної сітки, її самоорганізації та ефективності зв'язності створених полімерних ланцюгів.

На основі комплексного аналізу отриманих результатів щодо наноструктури та детекційних властивостей уреасилу та фотозшитих полімерів різної передісторії та складу підтверджено кореляцію сіткових властивостей полімерних матриць з параметрами електрохімічних біосенсорів, яка має фундаментальне походження. Розробка лакказного біосенсора може бути використана для аналізу фенольних сполук у стічних та питних водах.

Матеріали розділу 4 висвітлено у публікаціях [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], які наведено у списку публікацій здобувача за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

У дисертації послідовно проводиться ідея істотної ролі електронних збуджень у структурних перетвореннях у полімерах. Адіабатичне наближення стверджує, що будь-які впливи на кристал викликають насамперед виникнення певних електронних збуджень з подальшою серією електрон-решіткових взаємодій та зміною атомних конфігурацій. Ці процеси становлять суть підпорогових радіаційних ефектів. Отримані у роботі результати дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Процеси фотополімеризації та фотодеградації полімерів вперше досліджено з позицій підпорогових радіаційних ефектів (ПРЕ). Встановлено, що ультрафіолетове (УФ) випромінювання діє як підпороговий фактор для полімерних систем на основі акрилової епоксидованої соєвої олії (AESO) та ваніліндиметакрилату (VDM). Енергія електронних збуджень, викликаних УФ-світлом, локалізується та передається атомній підсистемі через електрон-фононні взаємодії, ініціюючи розрив ковалентних зв'язків та утворення високоактивних вільних радикалів навіть за енергій, нижчих за поріг пружного зміщення атомів.
2. Застосовано комплексний підхід, що поєднує експериментальні методи позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС), інфрачервоної спектроскопії (ATR-FTIR) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Таке поєднання дозволило отримати повну картину структурних змін на різних рівнях: ПАС зафіксувала динаміку мікропорожнин та вільного об'єму; ATR-FTIR ідентифікувала хімічні перетворення (зменшення інтенсивності C–O–C та C–H груп в області 1200 та 2900 cm^{-1} і зростання C=O та O–H груп в області 1700 та 3500 cm^{-1}); ЕПР дозволив відстежити генерацію та рекомбінацію парамагнітних центрів (вільних радикалів) у реальному часі.

3. Розроблено та застосовано методики, що дозволили встановити особливості механізмів ПРЕ у полімерах під впливом температурних ефектів. За допомогою *in situ* вимірювань термопарами виявлено відмінності у теплових відгуках матеріалу: плавне зростання температури при безперервному УФ-опроміненні пов'язане з реакцією атомної підсистеми («атомна температура»), тоді як різкі стрибки при переривчастому освітленні відображають процеси в електронній підсистемі («електронна температура»).
4. Доведено, що при тривалому УФ-опроміненні фотозшитих полімерних матеріалів процеси фотополімеризації неминуче супроводжуються контрольованою фотодеградацією. Показано, що після початкового утворення полімерної сітки та вичерпання мономерів (або фотоініціатора DMRA) подальший вплив УФ-світла (аж до 114 годин) призводить до руйнування утворених хімічних зв'язків. Ця фотоіндукована окислювальна деградація супроводжується збільшенням вільного об'єму (за даними часу життя *o*-Ps) та може контролюватися наявністю або відсутністю фотоініціатора.
5. Встановлено фундаментальну роль вільного об'єму у реалізації механізмів ПРЕ та визначенні функціональних властивостей полімерів. Виявлено чітку кореляцію між параметрами вільного об'єму (V_f) при температурі склування (T_g) та коефіцієнтами теплового розширення порожнин з аналітичними характеристиками біосенсорів. Зменшення вільного об'єму внаслідок розширення ароматичних кілець VDM безпосередньо впливає на дифузійні властивості полімерної матриці, визначаючи її проникність для субстратів.
6. Доведено визначальну роль радіаційно-стимульованої дифузії у кінетиці фотоструктурних перетворень полімерів. За допомогою ЕПР зафіксовано, що неоднорідне поглинання УФ-випромінювання створює просторовий градієнт вільних радикалів у товщі зразка. У темнові періоди (вимкнення світла) спостерігається різке падіння концентрації радикалів, що

пояснюється їхньою радіаційно-стимульованою дифузією вздовж утвореного градієнта та подальшою рекомбінацією.

7. Практично реалізовано можливість використання ПРЕ та цілеспрямованої модифікації полімерних матриць для суттєвого покращення параметрів амперометричних біосенсорів. Використання оптимізованих полімерних матриць (на основі уреасилу та фотозшитих полімерів) для іммобілізації ферменту лаккази дозволило підвищити чутливість біоелектродів у 1,4-2,2 рази порівняно зі стандартними покриттями (Nafion). Досягнуто високої спорідненості до аналіту, що відкриває широкі перспективи використання створених біонаносенсорів для екологічного моніторингу фенольних забруднювачів у стічних та питних водах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C.L. Beyler, M.M. Hirschler. Thermal Decomposition of Polymers., 2023. Chapter 7. P.1-110-1-131.
2. P.L.B. Araujo, R.F.S. Santos, E.S. Araujo. Polyaniline nanofibers as a new gamma radiation stabilizer agent for PMMA, eXPRESS Polymer Letters, 2007. Vol. 1, No. 6. P. 385-390.
3. K. Artyushkova, J.E. Fulghum. Quantification of PVC-PMMA polymer blend compositions by XPS in the presence of x-ray degradation effects, Surface and Interface Analysis, 2001. Vol. 31. P. 352-361.
4. J. Bang, S.H. Kim, E. Drockenmuller, M.J. Misner, T.P. Russell, C.J. Hawker. Defect-free nanoporous thin films from ABC triblock copolymers, Journal of Americal Chemical Society, 2006. Vol. 128. P. 7622-7629.
5. M.C. Costache, D. Wang, M.J. Heidecker, E. Manias, C.A. Wilkie. The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes, Polymers for Advanced Technologies, 2006. Vol. 17. P. 272-280.
6. C.P. Ennis, R.I. Kaiser. Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton, Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. Vol. 12. P. 14902-14915.
7. M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, Polymer Degradation and Stability, 2003. Vol. 79. P. 271-281.
8. P. Gałka, J. Kowalonek, H. Kaczmarek. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methylmethacrylate) films modified with photoinitiators, J. Therm. Anal. Calorim., 2014. Vol. 115. P. 1387-1394.
9. N.N. Hafizah, M.H. Mamat, C.M.S. Said, M.H. Abidin, M. Rusop. Thermal degradation of nanocomposited PMMA/TiO₂ nanocomposites, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2013. Vol. 46. P. 012045.

10. S. Kagawa, H. Kawasaki, R. Arakawa. Mass spectrometric approach delineating degradation mechanism of synthetic polymers by benzoylferrocene, *Chem. Lett.*, 2010. Vol. 39. P. 66-67.
11. A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, E. Leroy, J.M. Lopez Cuesta, N. Oget. Influence of Sb_2O_3 particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Polymer Degradation and Stability*, 2004. Vol. 85. P. 641-646.
12. S.R. Valandro, P.C. Lombardo, A.L. Poli, M.A. Horn Jr, M.G. Neumann, C.C.S. Cavalheiro. Thermal properties of poly (methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites obtained by *in situ* photopolymerization, *Materials Research*, 2014. Vol. 17, No. 1. P. 265-270.
13. E. Yousif, G.A. El-Hiti, R. Haddad, A.A. Balakit. Photochemical stability and photostabilizing efficiency of poly(methyl methacrylate) based on 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoate metal ion complexes, *Polymers*, 2015. Vol. 7. P. 1005-1019.
14. W.R. Zheng, S.F. Li, W.K. Chow. Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA, *Journal of Fire Science*, 2002. Vol. 20. P. 401-433.
15. A. Ashfaq, M.-C. Clochard, X. Coqueret, C. Dispenza, M.S. Driscoll, P. Ulanski, M. Al-Sheikhly. Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation, *Polymers*, 2020, Vol. 12. P. 2877.
16. 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.
17. 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.
18. S. Raghu, K. Archana, C. Sharanappa, S. Ganesh, H. Devendrappa. Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2016. Vol. 9. P. 117-124.

19. S. Shahabi, F. Najafi, A. Majdabadi, T. Hooshmand, M.H. Nazarpak, B. Karimi, S.M. Fatemi. Effect of gamma irradiation on structural and biological properties of a PLGA-PEG-hydroxyapatite composite, *The Scientific World Journal*, 2014. Vol. 2014. P. 420616.
20. H.-E. Shim, B.-M. Lee, D.-H. Lim, Y.-R. Nam, P.-S. Choi, H.-J. Gwon. A comparative study of gamma-ray irradiation-induced oxidation: polyethylene, poly (vinylidene fluoride), and polytetrafluoroethylene, *Polymers*, 2022. Vol. 14. P. 4570.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
 29. 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.
 30. 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.
 31. B.A. Miller-Chou, J.L. Koenig. A review of polymer dissolution, *Progress in Polymer Science*, 2003. Vol. 28. P. 1223-1270.
 32. S. Nandi, H.H. Winter. Swelling behavior of partially cross-linked polymers: A ternary system, *Macromolecules*, 2005. Vol. 38. P. 4447-4455.
 33. 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.
 34. D.P. Královič, K. Cifraničová, H. Švajdlenková, D. Tóthová, O. Šauša, P. Kalinay, T. Kavetsky, 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.
 35. D.P. Královič, K. Cifraničová, O. Šauša, H. Švajdlenková, T. Kavetsky, 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.

36. M. Goździuk, T. Kavetsky, D. Massana Roquero, O. Smutok, M. Gonchar, D.P. Královič, 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.
37. M. Goździuk, B. Zgardzińska, T. Kavetsky. Research on the sorption properties of biopolymer matrix based on soybean oil for the construction of biosensors to detect xenobiotics, *Acta Physica Polonica B Proceedings Supplement*, 2022, Vol. 15. P. 4-A5.
38. 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.
39. C. Mendes-Felipe, I. Isusi, O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, S. Prieto-Fernandez, L. Ruiz-Rubio, M. Marco Sangermano, J.L. Vilas-Vilela. One-step method for direct acrylation of vegetable oils: a biobased material for 3D printing, *Polymers*, 2023. Vol. 15. P. 3136.
40. 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.
41. 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.
42. M. Lebedevaite, V. Talacka, J. Ostrauskaite. High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. Vol. 138. P. e50233.

43. 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 & Products*, 2021. Vol. 161. P. 113210.
44. A. Navaruckiene, E. Skliutas, S. Kasetaitė, S. Rekšytė, V. Raudonienė, D. Bridziuvienė, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite. Vanillin acrylate-based resins for optical 3D printing, *Polymers*, 2020. Vol. 12. P. 397.
45. 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.
46. Y.C. Jean. Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for microstructural analysis of polymers, *Microchemical Journal*, 1990. Vol. 42. P. 72-102.
47. Y.C. Jean, J.D. Van Horn, W.S. Hung, K.R. Lee. Perspective of positron annihilation spectroscopy in polymers, *Macromolecules*, 2013. Vol. 46. P. 7133-7145.
48. R.A. Pethrick. Positron annihilation – A probe for nanoscale voids and free volume?, *Progress in Polymer Science*, 1997. Vol. 22. P. 1-47.
49. T. Goworek. Positronium as a probe of small free volumes in crystals, polymers and porous media, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Lublin – Polonia*, 2014. Vol. 69. P. 1-110.
50. Ismayil, V. Ravindrachary, R.F. Bhajantri, S.D. Praveena, Boja Poojary, Dhanadeep Dutta, P.K. Pujari. Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study, *Polymer Degradation and Stability*, 2010. Vol. 95. P. 1083-1091.
51. N. Shekhawat, A. Sharma, S. Aggarwal, K.G.M. Nair. Refractive index engineering in polycarbonate implanted by 100 keV N^+ ions, *Optical Engineering*, 2011. Vol. 50, No. 4. P. 044601.
52. P. Singh, S. Asad Ali, R. Kumar. Modifications of structural, optical and chemical properties of Li^{3+} irradiated polyurethane and polyetheretherketone, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014. Vol. 96. P. 181-185.

53. H. Švajdlénková, 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.
54. T. Hirade, F.H.J. Maurer, M. Eldrup. Positronium formation at low temperatures: the role of trapped electrons, *Radiation Physics and Chemistry*, 2000. Vol. 58. P. 465-471.
55. M. Hyla, J. Filipecki, J. Swiatek, R.I. Mervinskii. Gamma irradiation effects on UV-cured polymers based on acrylate oligomers studied by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005. Vol. 351. P. 1473-1476.
56. Positron Spectroscopy of Solids. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course CXXV / ed. by A. Dupasquier, A. P. Mills Jr. Amsterdam: IOS Press, 1995.
57. R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies, Berlin. Heidelberg. New York: Springer-Verlag. 1999.
58. S.J. Tao. Positronium annihilation in molecular substances, *The Journal of Chemical Physics*, 1972. Vol. 56. P. 5499-5510.
59. 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.
60. 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.
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. 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.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. M. Petriska, S. Sojak, V. Slugeň, Positron lifetime setup based on DRS4 evaluation board, *Journal of Physics: Conference Series*, 2014. Vol. 505. P. 012044.
70. Švajdlenková H, Šauša O, Adichtchev SV, Surovtsev NV, Novikov VN, Bartoš J (2021) On the mutual relationships between molecular probe mobility and free volume and polymer dynamics in organic glass formers: cis-1,4-poly(isoprene). *Polymers* 13:294

71. M. Petriska, S. Sojak, V. Kršjak, V. Slugeň, Digital triple coincidence positron lifetime setup with DRS4 and its benefits, AIP Conference Proceedings, 2411, 080009, 2021.
72. J. Kansy, Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 374, 235, 1996.
73. D.P. Královič, K. Cifraničová, H. Švajdlenková, D. Tóthová, O. Šauša, P. Kalinay, T. Kavetsky, 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, 32, 2336, 2024.
74. D.P. Královič, K. Cifraničová, O. Šauša, H. Švajdlenková, T. Kavetsky, A. Kiv. The process of photopolymerization of acrylated soybean oil-based epoxides investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, Chemical Papers, 77, 7257, 2023.
75. Al-Ghamdi A. A. Positron annihilation lifetime spectroscopy of irradiated polymers // Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol. 89, № 1. P. 68–74.
76. Jean Y. C., Mallon P. E., Schrader D. M. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry. Singapore : World Scientific, 2003. 412 p.
77. 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.
78. J. Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd. 2006. P. 1-23.
79. 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.

80. Z.M. Marković, M. Kováčová, P. Humpolíček, M.D. Budimir, J. Vajdák, P. Kubát, M. Mičušík, H. Švajdlénková, 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.
81. H.-E. Shim, B.-M. Lee, D.-H. Lim, Y.-R. Nam, H.-J. Gwon, A comparative study of gamma-ray irradiation-induced oxidation: polyethylene, poly (vinylidene fluoride), and polytetrafluoroethylene, *Polymers*, 2022. Vol. 4. P. 4570.
82. 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.
83. A. Bhattacharya. Radiation and industrial polymers,/ *Progress in Polymer Science*, 2000. Vol. 25, No.3. P. 371-401.
84. A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers. Oxford : Pergamon Press, 1960. 556 p.
85. A.G. Chmielewski, M. Haji-Saeid, S. Ahmed. Progress in radiation processing of polymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2005. Vol. 236. P. 44-54.
86. R.L. Clough. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2001. Vol. 185. P. 8-33.
87. C. Decker. Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromolecular Rapid Communications*, 2002. Vol. 23, No. 18. P. 1067-1093.
88. M. Dole. The Radiation Chemistry of Macromolecules. Vol. 1. New York: Academic Press, 1972. 384 p.
89. J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 546 p.
90. J. Guillet. Polymer Photophysics and Photochemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 410 p.

91. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 704 p.
92. K. Makuuchi, S. Cheng. Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 420 p.
93. K. Matyjaszewski K., T.P. Davis. Handbook of Radical Polymerization. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002. 936 p.
94. G. Odian. Principles of Polymerization. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 812 p.
95. J.F. Rabek. Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods. London: Chapman & Hall, 1995. 664 p.
96. R.T. Williams, K.S. Song. Self-Trapped Excitons. Berlin: Springer, 1993. 410 p.
97. G. Wypych. Handbook of Polymers. 6th ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. 816 p.
98. Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro. Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities, *Macromolecules*, 2010. Vol. 43, No.15. P. 6245-6260.
99. A. Bagheri, J. Jin. Photopolymerization in 3D Printing, *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 1, No. 4. P. 593-611.
100. M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite. Photocross-linked bio-based polymers for potential application in optical 3D printing, *Proceedings*. 2020. Vol. 1. P. 1-7.
101. C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies, *Polymer Chemistry*, 2017. Vol. 8. P. 3896-3912.
102. P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: A review for the access to composites, *Macromolecules*, 2017. Vol. 50, No. 12. P. 4711-4737.
103. F. Karasu, N. Arsu, S. Jockusch, Y. Yagci. Photoinitiated polymerization: New systems and strategies, *Progress in Polymer Science*, 2020. Vol. 102. P. 101211.
104. S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Zhang. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 2017. Vol. 58. P. 1-19.

105. M.M. Nasef, O. Guven. Radiation-grafted functional polymers: Fundamentals and applications, *Progress in Polymer Science*, 2022. Vol. 130. P. 101563.
106. C. Bodhak, T. Patel, P. Sahu, R.K. Gupta. Soybean oil-derived acrylate/methacrylate ether for high-resolution additive manufacturing, *ACS Applied Polymer Materials*, 2024. Vol. 6. P. 12886-12896.
107. J. Zhang, X. Li, Y. Wang. Radiation-induced degradation of functional polymers studied by EPR spectroscopy and ATR-FTIR, *Polymer Degradation and Stability*, 2019. Vol. 161. P. 135-142.
108. A. Zoller, D. Gigmes, Y. Guillaneuf. Mechanisms of radical photopolymerization and photodegradation of methacrylate networks, *Progress in Polymer Science*, 2018. Vol. 82. P. 1-32.
109. C. Zhang, M. Yan, E.W. Cochran, M.R. Kessler. Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin, *Materials Today Communications*, 2015. Vol. 5. P. 18-22.
110. C. Ramirez, E. Ahmed, E. Di Mare, M. Pineiro-Goncalves, A. Maroulis, P. Mulay, D.C. Radford, A.J. Gormley. Automation-assisted photoinduced atom transfer radical polymerization, *ACS Polymers*, 2026. Vol. 6. P. 181-193.
111. J. Tanaka, N. Edward, A. Michael, J. Grant, W. You. Reversible-addition fragmentation chain transfer step-growth polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, 2021. Vol. 143. P. 15918-15923.
112. H. Cao, X. Tang, H. Tang, Y. Yuan, J. Wu. Photoinduced intermolecular hydrogen atom transfer reactions in organic synthesis, *Chem Catalysis*, 2021. Vol. 1. P. 523-598.
113. T. Kavetsky, A. Tuzhykov, D. Fink, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, O. Šauša, B. Zgardzińska, H. Švajdlenková, J. Warowna, V. Soloviev, A. Kiv. Positron annihilation and AI-technology for creation of novel biosensors, *Journal of Physics: Conference Series*, 2025. Vol. 3149. P. 012028.
114. T. Kavetsky. Impact of polymer microstructure and free volume on electrochemical biosensor functionality, *Bioelectrochemistry and Biosensors*, 2026. Vol. 1, No. 1. P. 7.

115. T.S. Kavetskyy. Design principles for polymer-based biosensors: A role of polymer microstructure and free volume, Proceedings of the XII International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Drohobych, Ukraine, 25-29 May, 2026), P.74-75.
116. A. Kiv, A. Bryukhanov, V. Soloviev, A. Bielinskyi, T. Kavetskyy, D. Dyachok, I. Donchev, V. Lukashin. Complex network methods for plastic deformation dynamics in metals, Dynamics, 2023. Vol. 3. P. 34-59.
117. L.F. Da Costa, F.A. Rodrigues, G. Travieso, P.R. Villas Boas. Characterization of complex networks: a survey of measurements, Advances in Physics, 2007. Vol. 56. P. 167-242.
118. L. Lacasa L, B. Luque B, F. Ballesteros F, J. Luque J, J.C. Nuño. From time series to complex networks: the visibility graph. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 2008. Vol. 105. P. 4972-4975.
119. J. Wu, M. Barahona, Y.-J. Tan, H.-Z. Deng. Natural connectivity of complex networks. Chinese Physics Letters, 2010. Vol. 27. P. 078902.
120. E. Estrada. Spectral scaling and good expansion properties in complex networks, Europhysics Letters, 2006. Vol. 73 P. 649–655.
121. J. Wu, M. Barahona, Y.-J. Tan, H.-Z. Deng. Spectral measure of structural robustness in complex networks, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part A: Systems and Humans, 2011. Vol. 41. P. 1244-1252.
122. N. Marwan, M.C. Romano, M. Thiel, J. Kurths, Recurrence plots for the analysis of complex systems, Physics Reports, 2007. Vol. 438(5-6). P. 237.
123. G. Consolati, C. Macchi, A. Somoza. Current positron studies on the modifications of the molecular packing in green-based polymers through changes in the synthesis procedures or environmental conditions, Polymers, 2024. Vol. 16. P. 3611.
124. J.C. Jansen, M. Macchione, E. Tocci, L. De Lorenzo, Y.P. Yampolskii, O. Sanfirova, V.P. Shantarovich, M. Heuchel, D. Hofmann, E. Drioli. Comparative study of different probing techniques for the analysis of the free volume

- distribution in amorphous glassy perfluoropolymers, *Macromolecules*, 2009. Vol. 42. P. 7589-7604.
125. K.V. Aneesh Kumar, G.N. Kumaraswamy, C. Ranganathaiah, H.B. Ravikumar. Influence of oxygen ion implantation on the free volume parameters and electrical conductivity of a polymer-based bakelite RPC detector material, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. Vol. 134. P. 44962.
 126. L. Lamarre, C.S.P. Sung. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers, *Macromolecules*, 1983. Vol. 16. P. 1729-1736.
 127. R.-J. Roe, H.-H. Song. Isothermal relaxation of volume and density fluctuation of polystyrene glass prepared under elevated pressure, *Macromolecules*, 1985. Vol. 18. P. 1603-1609.
 128. M. Taimoori, C. Panayiotou. The non-random distribution of free volume in fluids: polydisperse polymer systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2003. Vol. 205. P. 249-265.
 129. J.G. Victor, J.M. Torkelson. On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques, *Macromolecules*, 1987. Vol. 20. P. 2241-2250.
 130. G. Consolati, I. Natali-Sora, R. Pelosato, F. Quasso. Investigation of cation-exchanged montmorillonites by combined x-ray diffraction and positron annihilation lifetime spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 2002. Vol. 91. P. 1928-1932.
 131. T. Kavetsky, O. Smutok, M. Gonchar, O. Demkiv, H. Klepach, Y. Kukhazh, O. Šauša, T. Petkova, V. Boev, V. Ilcheva, P. Petkov, A.L. Stepanov. Laccase-containing ureasil-polymer composite as the sensing layer of an amperometric biosensor, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. Vol. 134. P. 45278.
 132. T. Kavetsky, O. Šauša, K. Čechová, H. Švajdlenková, I. Maňko, T. Petkova, V. Boev, V. Ilcheva, O. Smutok, Y. Kukhazh, M. Gonchar. Network properties of ureasil-based polymer matrixes for construction of amperometric biosensors as

- probed by PALS and swelling experiments, *Acta Physica Polonica A*, 2017. Vol. 132. P. 1515-1518.
133. T.S. Kavetsky, O. Smutok, M. Gonchar, O. Šauša, Y. Kukhazh, H. Švajdlenková, T. Petkova, V. Boev, V. Ilcheva. Ureasil-based polymer matrices as sensitive layers for the construction of amperometric biosensors, *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents* (Petkov P., Tsiulyanu D., Popov C., Kulisch W. (Eds.), Springer, Dordrecht), 2018. P. 309-316.
134. T.S. Kavetsky, H. Švajdlenková, Y. Kukhazh, O. Šauša, K. Čechová, I. Mat'ko, N. Hoivanovych, O. Dytso, T. Petkova, V. Boev, V. Ilcheva. Swelling behavior of organic-inorganic ureasil-based polymers, *Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents* (Petkov P., Tsiulyanu D., Popov C., Kulisch W. (Eds.), Springer, Dordrecht), 2018. P. 333–338.
135. T. Kavetsky, O. Smutok, O. Demkiv, S. Kasetaitė, J. Ostrauskaitė, 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.
136. T. Kavetsky, V. Boev, V. Ilcheva, Y. Kukhazh, O. Smutok, L. Pan'kiv, O. Šauša, H. Švajdlenková, D. Tatchev, G. Avdeev, E. Gericke, A. Hoell, S. Rostamnia, T. Petkova. Structural and free volume characterization of sol-gel organic-inorganic hybrids, obtained by co-condensation of two ureasilicate stoichiometric precursors, *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. Vol. 138. P. e50615.

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*. I.I. Donchev, T.S. Kavetskyu, O.R. Mushynska, **O.V. Zubrytska**, I.V. Briukhovetska, A.M. Pryima, H.Y. Kovalchuk, N.K. Hoivanovych, L.M. Kropyvnytska, Y.Y. Pavlyshak, T.B. Skrobach, G.M. Kossak, V.I. Stakhiv, S.S. Monastyrskya, A.E. Kiv. Computer model of track biosensor // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2022. Vol. 25, № 4. P. 441-445. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).
- 2*. 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, № 4. P. 470-474. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).
- 3*. A.E. Kiv, V.N. Soloviev, A.O. Bielinskyi, M.A. Slusarenko, T.S. Kavetskyu, O. Šauša, H. Švajdlenková, I.I. Donchev, N.K. Hoivanovych, L.I. Pankiv, O.V. Nykolaishyn, O.R. Mushynska, **O.V. Zubrytska**, A.V. Tuzhykov, M. Kushniyazova. Multifractal signatures of light-driven self-organization in acrylated epoxidized soybean oil polymers // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2024. Vol. 27, № 3. P. 366-377. (*Особистий внесок здобувача:*

участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).

4*. 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, № 4. P. 718-732. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

5*. 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. Monastyrska. Computer modeling of diffusion processes in porous materials // Physics and Chemistry of Solid State. 2026. Vol. 27, № 1. P. 11-14. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

***Наукові статті, опубліковані у періодичних наукових виданнях,
проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core
Collection та/або Scopus, країн, які входять до
Організації економічного співробітництва та розвитку***

6*. T. Kavetskyu, **O. Zubrytska**, L. Pan'kiv, R. Khalilov, A. Nasibova, A. Akbarzadeh, A. Pryima, N. Stebeletska, S. Voloshanska. Use of magnetic susceptibility measurement for analysis of self-organized magnetic nanoparticles in biological systems // NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics "Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats" (P. Petkov, M.E. Achour, C. Popov, eds.). Dordrecht: Springer. 2020. Chapter 17. P.

215-221. DOI: 10.1007/978-94-024-2018-0_17. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

7*. T. Kavetskyu, **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 // 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. DOI: 10.1007/978-94-024-2316-7_19. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку).*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

8*. T. Kavetskyu, M. Goździuk, I. Donchev, N. Hoivanovych, O. Nykolaishyn, L. Pankiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, J. Ostrauskaite, B. Zgardzińska, O. Šauša, H. Švajdlenková, A. Kiv. Network properties of polymer matrixes for controlling a functionality of amperometric biosensors: Recent advances and perspectives // 9th International Congress on Biomaterials and Biosensors (BIOMATSEN 2024). Oludeniz, Turkiye, 18-24 April, 2024. P. Id-516. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, запрошена доповідь).*

9*. T. Kavetskyu, **O. Zubrytska**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Complex network methods, EPR and NIR study of photopolymerization // NATO Advanced Study Institute “Nanotechnological Advances in Environmental, Cyber and CBRN Security”. Sozopol, Bulgaria, 14-22 September, 2024. P. 87. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні*

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

10*. T. Kavetskyu, P. Grozdov, M. Stievenard, **O. Zubrytska**, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Microstructural features of the polymer network during photopolymerization // V International Scientific and Practical Conference “State of Natural Resources and Prospects for Their Preservation and Restoration”. Drohobych, Ukraine, 17-18 October, 2024. P. 138-141. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь*).

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

11*. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Dyachok, L. Pankiv, I. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, T. Kavetskyu, D. Fink, A. Kiv. Computer modeling of biological contaminants in a track biosensor // Acta Carpathica. 2022. Vol. 1(37). P. 5-13. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

12*. I. Donchev, Y. Bondaruk, D. Fink, T. Kavetskyu, M. Kushniyazova, L. Pan'kiv, Y. Kukhazh, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, A. Vinkovskaya, D. Dyachok, A. Kiv. Optimization of ion track characteristics in a track biosensor // Acta Carpathica. 2022. Vol. 2(38). P. 31-37. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

13*. 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*).

14*. 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*).

15*. T. Kavetskyu, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, L. Pankiv, O. Nykolaishyn, O. Mushynska, **O. Zubrytska**, O. Demkiv, D. Dyachok, A. Vinkovskaya, A. Hijaze, M. Kushniyazova, O. Šauša, A. Kiv. On the correlation of network properties of polymer matrixes with parameters of electrochemical biosensors // Acta Carpathica. 2024. Vol. 1(41). P. 105-116. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків для експериментів, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, підготовці публікації до друку*).

16*. 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*).