

Міністерство освіти і науки України
ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
Кафедра біології та хімії

«До захисту допускаю»

завідувач кафедри біології та хімії,
кандидат біологічних наук, доцент

_____ Ірина БРИНДЗЯ
«_____» _____ 20__ р.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНОЇ
СІТКИ ПІД ЧАС ПРОЦЕСУ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ У
ВИВЧЕННІ ОКРЕМИХ ТЕМ ШКІЛЬНОГО КУРСУ
ФІЗИКИ ТА ХІМІЇ

Спеціальність: 014 Середня освіта (Природничі науки)

Магістерська робота

на здобуття кваліфікації – Магістр середньої освіти. Вчитель природничих
наук, вчитель фізики, вчитель хімії, вчитель біології

Автор роботи Гроздов Павло Володимирович _____
підпис

Науковий керівник кандидат фізико-математичних наук,
доцент Кавецький Тарас Степанович _____
підпис

Дрогобич, 2025

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

Завідувач кафедри

24.10.2024 р.

(підпис)

(дата)

ЗАВДАННЯ

на підготовку магістерської роботи

1. Тема «Дослідження особливостей полімерної сітки під час процесу фотополімеризації у вивченні окремих тем шкільного курсу фізики та хімії».

2. Керівник – кандидат фізико-математичних наук, доцент Кавецький Т.С.

3. Студент – Гроздов Павло Володимирович.

4. Перелік питань, що підлягають висвітленню у кваліфікаційній роботі:

1) здійснити аналіз наукової літератури щодо механізмів фотополімеризації та методів дослідження топології полімерних сіток;

2) визначити змістові лінії навчальних програм з фізики та хімії, в яких доцільно використовувати демонстрації на основі фотополімерів;

3) розробити систему навчальних експериментів та лабораторних робіт, що ілюструють теми «Оптика», «Агрегатні стани речовини», «Полімери» та перевірити ефективність запропонованої методики в ході педагогічного експерименту.

5. Список рекомендованої літератури:

1. М.Т. Мартинюк. Методологічні та методичні основи навчання фізики: монографія. Умань: ВПЦ «Візаві», 2015.

2. С.П. Величко. Розвиток системи навчального фізичного експерименту в середній і вищій школі. Кіровоград: Імекс-ЛТД, 2016. 482 с.

3. С.У. Гончаренко. Педагогічні дослідження: Методологічні поради молодим науковцям. Київ: Вінниченко, 2018.

4. О.Г. Ярошенко. Методика навчання хімії: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ: Грамота, 2019.

5. Навчальні програми з фізики та хімії для 7-11 класів закладів загальної середньої освіти. Київ: Міністерство освіти і науки України, 2022.

6. 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. V. 161. P. 113210

7. M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, P. Fuchs. A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization // Polymers, 2022. V. 14. P. 2074.

8. D.P. Kráľovič, K. Cifraníčová, H. Švajdlénková, 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. V. 32. P. 2336-2349.

9. T.S. Kavetsky, O.V. Zubrytska, O.I. Matskiv, M. Stievenard, O. Šauša, H. Švajdlénková, V.M. Soloviev, A.O. Bielinskiy, J. Ostrauskaite, A.E. Kiv. Photopolymerization and photodegradation of polymers after long-term UV light exposure // Physics and Chemistry of Solid State, 2025. V. 26(4). P. 718-732.

№ з/п	Назва етапу	Термін виконання	Термін звіту перед керівником, кафедрою
1.	Вивчення й аналіз методичної та спец. літератури; визначення вихідних положень дослідження (об'єкт, предмет, методи); формулювання мети; постановка завдань.	до 03.12.2024 р.	17.12.2024 р.
2.	Підготовка 1-го розділу роботи.	до 15.04.2025 р.	25.04.2025 р.
3.	Підготовка 2-го розділу роботи.	до 16.09.2025 р.	24.09.2025 р.
4.	Формування висновків. Оформлення роботи.	до 28.10.2025 р.	31.10.2025 р.
5.	Перевірка роботи на плагіат	до 14.11.2025 р.	21.11.2025 р.
6.	Попередній захист роботи і рецензування.	до 24.11.2025 р.	28.11.2025 р.

7. Дата видачі завдання – 24.10.2024 р.

8. Термін подачі роботи керівнику – 07.11.2025 р.

9. З вимогами до виконання роботи і завданням ознайомлений _____ Гроздов П.В.

10. Керівник _____ Кавецький Т.С.

ЗАХИСТ МАГІСТЕРСЬКОЇ РОБОТИ

1. Тема: «Дослідження особливостей полімерної сітки під час процесу фотополімеризації у вивченні окремих тем шкільного курсу фізики та хімії».

Оцінка за стобальною шкалою:

Оцінка за національною чотирибальною шкалою: _____

Коротка мотивація захисту:

[illegible]

Голова ЕК _____
 дата _____ підпис _____ прізвище та ініціали _____
 Секретар ЕК _____
 підпис _____ прізвище та ініціали _____

АНОТАЦІЯ

Гроздов П.В. Дослідження особливостей полімерної сітки під час процесу фотополімеризації у вивченні окремих тем шкільного курсу фізики та хімії. – Рукопис.

Магістерська робота присвячена вивченню кінетичних та структурних особливостей формування полімерної сітки під дією світлового випромінювання та обґрунтуванні методики використання цього процесу для демонстрації фізико-хімічних явищ у шкільному курсі фізики та хімії. У роботі здійснено аналіз наукової літератури щодо механізмів фотополімеризації та методів дослідження топології полімерних сіток. Досліджено залежність швидкості формування полімерної сітки та фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу від спектрального складу та інтенсивності світлового потоку. Визначено змістові лінії навчальних програм з фізики та хімії, в яких доцільно використовувати демонстрації на основі фотополімерів. Розроблено систему навчальних експериментів та лабораторних робіт, що ілюструють теми «Оптика», «Агрегатні стани речовини», «Полімери». Перевірено ефективність запропонованої методики в ході педагогічного експерименту. Отримані результати є важливими для модернізації матеріально-технічної бази шкільних кабінетів з використанням доступних фотополімерних матеріалів і можуть бути використані в роботі вчителів фізики та хімії.

Ключові слова: полімери, фотополімеризація, методика навчання, шкільний курс, фізика, хімія.

SUMMARY

Grozдов P.V. Investigation of the features of the polymer network during the photopolymerization process in the study of individual topics of the school course of physics and chemistry. – Manuscript.

The master's thesis is devoted to the study of the kinetic and structural features of the formation of a polymer network under the influence of light radiation and the justification of the methodology for using this process to demonstrate physicochemical phenomena in the school course of physics and chemistry. The work analyzes the scientific literature on the mechanisms of photopolymerization and methods for studying the topology of polymer networks. The dependence of the rate of formation of a polymer network and the physicomachanical properties of the resulting material on the spectral composition and intensity of the light flux is studied. The content lines of the educational programs in physics and chemistry in which it is advisable to use demonstrations based on photopolymers are determined. A system of educational experiments and laboratory works illustrating the topics "Optics", "Aggregate states of matter", "Polymers" is developed. The effectiveness of the proposed methodology is tested during the pedagogical experiment. The results obtained are important for the modernization of the material and technical base of school classrooms using available photopolymer materials and can be used in the work of physics and chemistry teachers.

Keywords: polymers, photopolymerization, teaching methodology, school course, physics, chemistry.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ЇХ МІСЦЕ В ОСВІТНЬОМУ ПРОЦЕСІ.....	12
1.1. Фізико-хімічні механізми реакцій фотополімеризації: сучасний стан проблеми.....	12
1.2. Структура та топологія полімерної сітки: фактори впливу на формування.....	14
1.3. Міжпредметні зв'язки фізики та хімії у шкільному курсі та огляд сучасних методик.....	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІТКИ.....	19
2.1. Матеріали та методики дослідження кінетики фотополімеризації.....	19
2.2. Вплив інтенсивності випромінювання та спектрального складу світла на швидкість утворення полімерної сітки.....	23
2.3. Дослідження фізичних властивостей отриманих зразків та аналіз дефектів полімерної сітки.....	27
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ ОКРЕМИХ ТЕМ ШКІЛЬНОГО КУРСУ.....	38
3.1. Розробка навчальних демонстрацій для курсу фізики.....	38
3.2. Впровадження лабораторних робіт у курс хімії.....	40
3.3. Сценарій інтегрованого уроку-дослідження «Фотополімери: від стоматології до 3D-друку».....	41
3.4. Експериментальна перевірка ефективності запропонованої методики та аналіз результатів педагогічного дослідження.....	42
ВИСНОВКИ.....	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	47
ДОДАТКИ.....	52

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Bis-GMA – бісфенол-А-гліцидилдиметакрилат (основний мономер фотополімерної композиції);

DLP – Digital Light Processing (технологія адитивного виробництва, цифрова обробка світлом);

LED – Light-Emitting Diode (світлодіод, напівпровідникове джерело світла);

SLA – Stereolithography (стереолітографія, технологія лазерного 3D-друку);

STEM – Science, Technology, Engineering, Mathematics (наука, технологія, інженерія, математика; освітній підхід);

TEGDMA – триетиленглікольдиметакрилат (мономер, що використовується для розрідження композиції);

AESO – acrylated epoxidized soybean oil (основний мономер фотополімерної композиції);

DMPA – 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (фотоініціатор);

BAPO – phenyl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (фотоініціатор);

TPO – diphenyl (2,4,6-trimethyl benzoyl) phosphine oxide (фотоініціатор);

TPOL – ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinate (фотоініціатор);

PALS – Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (спектроскопія часу життя позитронної анігіляції);

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

EPR – Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (спектроскопія електронного парамагнітного резонансу);

УФ – ультрафіолетове (випромінювання/діапазон).

ОСНОВНІ ТЕРМІНИ ТА ПОНЯТТЯ

Вітрифікація (склування) – процес переходу реакційної суміші з рідкого або високоеластичного стану в твердий (засклований) стан внаслідок обмеження молекулярної рухливості.

Гель-ефект – явище автоприскорення радикальної полімеризації, викликане різким зростанням в'язкості середовища та обмеженням дифузії макрорадикалів.

Конверсія – ступінь перетворення мономеру в полімер (частка прореагованих подвійних зв'язків).

Мікрогель – локальна область з високою густиною зшивання, що утворюється на початкових етапах формування полімерної сітки.

Полімеризаційна усадка – зменшення об'єму матеріалу в процесі полімеризації внаслідок утворення ковалентних зв'язків замість ван-дер-ваальсових взаємодій.

Фотоініціатор – речовина, здатна поглинати світлову енергію та генерувати активні центри (радикали), що ініціюють ланцюгову реакцію полімеризації.

Фотополімеризація – процес синтезу полімерів під дією електромагнітного випромінювання (видимого або УФ-світла).

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Сучасний етап розвитку науки і техніки характеризується стрімким впровадженням нових композиційних матеріалів та полімерів у всі сфери життя – від мікроелектроніки до медицини та 3D-друку. Розуміння фізичних та хімічних процесів, що лежать в основі створення таких матеріалів, стає невід’ємною частиною наукової грамотності випускника школи. Зокрема, процес фотополімеризації, який є основою адитивних технологій, демонструє унікальне поєднання квантових явищ (поглинання фотона), хімічної кінетики (радикальні реакції) та фізики конденсованого стану (фазові переходи, формування полімерної сітки).

Водночас шкільні курси фізики та хімії часто розглядають тему високомолекулярних сполук оглядово, без належної експериментальної підтримки та демонстрації динаміки процесів. Традиційні методики не дозволяють у режимі реального часу спостерігати зміну структури речовини. Використання процесу фотополімеризації як навчальної моделі дозволяє візуалізувати складні поняття молекулярної фізики та органічної хімії, реалізуючи принцип STEM-освіти та міжпредметної інтеграції [1-6]. Тому дослідження особливостей формування полімерної сітки та адаптація цих знань для шкільного експерименту є актуальним педагогічним та науковим завданням.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано в рамках наукового напрямку кафедри біології та хімії щодо вдосконалення методики навчання природничих дисциплін та впровадження інноваційних технологій у навчальний процес. Результати роботи одержані також в рамках виконання НДР: «Модифікація полімерних композитів за використання методів штучного інтелекту для нових біосенсорів екологічного та біомедичного призначення» (2025-2027), проєкт молодих вчених, що фінансується із загального фонду державного бюджету МОН України, № державної реєстрації 0125U001054, де автор був виконавцем (студент).

Мета дослідження полягає у вивченні кінетичних та структурних особливостей формування полімерної сітки під дією світлового випромінювання та обґрунтуванні методики використання цього процесу для демонстрації фізико-хімічних явищ у шкільному курсі фізики та хімії.

Для досягнення мети поставлено такі завдання:

- Здійснити аналіз наукової літератури щодо механізмів фотополімеризації та методів дослідження топології полімерних сіток.
- Дослідити залежність швидкості формування полімерної сітки та фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу від спектрального складу та інтенсивності світлового потоку.
- Визначити змістові лінії навчальних програм з фізики та хімії, в яких доцільно використовувати демонстрації на основі фотополімерів.
- Розробити систему навчальних експериментів та лабораторних робіт, що ілюструють теми «Оптика», «Агрегатні стани речовини», «Полімери».
- Перевірити ефективність запропонованої методики в ході педагогічного експерименту.

Об'єктом дослідження є процес навчання фізики та хімії в закладах загальної середньої освіти з використанням сучасних матеріалознавчих технологій.

Предметом дослідження є методика вивчення особливостей формування полімерної сітки під час фотополімеризації як засобу візуалізації фізико-хімічних процесів.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використано комплекс методів: теоретичні (аналіз наукової та навчально-методичної літератури, моделювання фізичних процесів); емпіричні (експериментальне дослідження твердості та усадки зразків, спостереження, вимірювання оптичних характеристик); педагогічні (педагогічний експеримент, анкетування, статистична обробка результатів).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

- уточнено параметри впливу світлового випромінювання видимого та УФ-діапазону на швидкість золе-гель переходу в модельних фотополімерних системах, доступних для використання у шкільних лабораторіях;
- вперше обґрунтовано можливість використання динаміки фотополімеризації для демонстрації понять «час релаксації» та «аморфний стан» у шкільному курсі фізики;
- набула подальшого розвитку методика реалізації міжпредметних зв'язків фізики та хімії через спільний об'єкт дослідження – полімерну сітку.

Практичне значення одержаних результатів визначається розробкою серії демонстраційних дослідів та інструкцій до лабораторних робіт, які можуть бути безпосередньо впроваджені в навчальний процес загальноосвітніх шкіл та профільних ліцеїв. Матеріали дослідження дозволяють модернізувати матеріально-технічну базу шкільних кабінетів з використанням доступних фотополімерних матеріалів.

Апробація роботи: результати роботи були представлені та обговорені на наукових семінарах кафедри біології та хімії (квітень, 2025 р., вересень, 2025 р.), на звітній науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти факультету здоров'я людини та природничих наук «Актуальні проблеми біології, екології, хімії та природничих наук» (квітень, 2025 р.).

1. M. Güneş, E. Ertas, S. Tumor, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, P. Grozdov, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // *Magnetochemistry*, 2025, V.11, P.53(1-14). (IF = 2.6, Scopus, WoS, Q2; Open Access).

2. M. Güneş, E. Ertas, S. Tumor, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, P. Grozdov, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // *Preprint*, 2025, P.1-14. <https://doi.org/10.20944/preprints202505.1245.v1>. (WoS; Open Access)

3. T. Kavetsky, A. Tuzhykov, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, P. Grozdov, O. Šauša, B. Zgardzińska, J. Warowna, V. Soloviev, A. Kiv. Positron annihilation and AI-driven methodology in biosensing // *Proceedings of the X Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-10)* (Uzhhorod, Ukraine, 26-30 May, 2025), P.38-39.
4. T. Kavetsky, P. Grozdov, M. Stievenard, O. Zubrytska, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Microstructural features of the polymer network during photopolymerization // *Proceedings of the 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.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, 47 джерел літератури та додатку. Повний обсяг роботи становить 52 сторінок. Робота містить 15 рисунків та 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ЇХ МІСЦЕ В ОСВІТНЬОМУ ПРОЦЕСІ

1.1. Фізико-хімічні механізми реакцій фотополімеризації: сучасний стан проблеми

Сучасна хімічна фізика та фізика високомолекулярних сполук розглядають фотополімеризацію як складний багатостадійний процес, що поєднує в собі явища квантової природи взаємодії світла з речовиною та кінетику ланцюгових хімічних реакцій, результатом яких є утворення просторово-зшитих полімерних сіток. На відміну від термічно ініційованої полімеризації, де активація молекул відбувається за рахунок теплової енергії, фотополімеризація забезпечує високу просторову та часову керованість процесу, дозволяючи перетворювати рідкі мономер-олігомерні композиції у тверді полімери за долі секунди при кімнатній температурі. В основі цього явища лежить здатність спеціальних молекул – фотоініціаторів – поглинати кванти електромагнітного випромінювання певної довжини хвилі (зазвичай в ультрафіолетовому або видимому діапазоні спектра) та переходити у збуджений електронний стан, що згодом призводить до генерації активних центрів реакції [7].

Фундаментальний механізм радикальної фотополімеризації, яка є найбільш поширеним типом реакції у сучасних технологічних та навчальних процесах, традиційно описується через послідовність трьох основних стадій: ініціювання, росту ланцюга (пропагації) та обриву ланцюга (термінації). На стадії ініціювання відбувається поглинання фотона молекулою фотоініціатора, її перехід у синглетний збуджений стан, подальша інтеркомбінаційна конверсія у триплетній стан і розпад з утворенням вільних радикалів. Ефективність цієї стадії безпосередньо залежить від інтенсивності джерела світла, молярного коефіцієнта екстинкції ініціатора та квантового виходу реакції розпаду. Саме на цьому етапі простежується чіткий зв'язок між фізичними параметрами опромінення (довжина хвилі, потужність світлового потоку) та швидкістю

хімічних перетворень, що є ключовим аспектом для досліджень у рамках даної роботи.

Стадія росту ланцюга характеризується приєднанням мономерних ланок до активного радикального центру. У контексті формування полімерної сітки особливе значення мають мультифункціональні мономери та олігомери, які містять дві або більше подвійних зв'язків. Їхня участь у реакції призводить до утворення поперечних зшивок між полімерними ланцюгами, формуючи тривимірний каркас матеріалу. Кінетика цього процесу ускладнюється явищем автоприскорення, відомим як гель-ефект, який виникає внаслідок різкого зростання в'язкості реакційного середовища. Обмеження дифузійної рухливості макрорадикалів у в'язкому середовищі утруднює їх рекомбінацію (обрив ланцюга), тоді як менші молекули мономеру продовжують дифундувати до активних центрів, що призводить до лавиноподібного зростання швидкості полімеризації.

Особливістю формування полімерної сітки під час фотополімеризації є її мікрогетерогенність [8]. Сучасні дослідження вказують на те, що затвердіння відбувається не рівномірно по всьому об'єму, а через утворення локальних мікрогелів – областей з високою густиною зшивання, які згодом об'єднуються в єдину макроструктуру. Це призводить до виникнення внутрішніх напружень та дефектів сітки, які суттєво впливають на фізико-механічні властивості кінцевого продукту. Важливим параметром, що визначає властивості отриманого полімеру, є ступінь конверсії подвійних зв'язків [9-11]. Як правило, у густозшитих сітках досягти стовідсоткової конверсії неможливо через склування реакційної суміші, коли рухливість сегментів полімерного ланцюга стає настільки низькою, що реакція фактично зупиняється («заморожується»), залишаючи певну кількість залишкового мономеру всередині матриці [12].

Актуальною проблемою сучасної науки про полімери залишається явище інгібування киснем [13]. Молекули кисню, розчинені в мономері або дифундуючі з повітря, здатні ефективно взаємодіяти з активними радикалами, утворюючи малоактивні пероксидні радикали, що призводить до сповільнення

реакції або утворення липкого поверхневого шару. Подолання цього ефекту вимагає збільшення інтенсивності випромінювання або концентрації фотоініціатора, що, у свою чергу, впливає на оптичні характеристики та однорідність полімерної сітки [14-16]. Крім того, процес супроводжується полімеризаційною усадкою – зменшенням об'єму матеріалу внаслідок заміни ван-дер-ваальсових відстаней між молекулами мономеру на коротші ковалентні зв'язки в полімері. Цей фізичний ефект є критичним для розуміння поведінки матеріалу та його довговічності.

Отже, аналіз сучасного стану проблеми свідчить про те, що фотополімеризація є складним процесом, де тісно переплітаються оптичні явища, кінетика радикальних реакцій та фазові переходи. Розуміння механізмів формування топології полімерної сітки, впливу дифузійних обмежень та ролі інтенсивності світла відкриває широкі можливості для моделювання цих процесів у навчальному експерименті, дозволяючи наочно демонструвати фундаментальні закони природи.

1.2. Структура та топологія полімерної сітки: фактори впливу на формування

Структурна організація полімерної сітки є визначальним фактором, що формує комплекс фізико-механічних властивостей матеріалу, отриманого внаслідок фотополімеризації. На відміну від лінійних полімерів, де макромолекули пов'язані між собою переважно слабкими ван-дер-ваальсовими силами та фізичними зачепленнями, зшиті полімери (сітчасті структури) характеризуються наявністю міцних ковалентних зв'язків між окремими ланцюгами, що утворюють єдиний тривимірний каркас [17, 18]. Топологія такої сітки описується як стохастична структура, ключовими параметрами якої є густина зшивання, середня молекулярна маса відрізка ланцюга між вузлами сітки та функціональність самих вузлів. В ідеалізованій моделі структура фотополімеру мала б виглядати як регулярна ґратка, проте реальний процес швидкої фотополімеризації призводить до формування значної кількості

топологічних дефектів, природа та концентрація яких залежать від умов проведення реакції.

Процес формування сітчастої структури під дією світла має специфічні особливості, зумовлені високою швидкістю ініціювання та поширення ланцюга [18]. На ранніх стадіях реакції, коли конверсія подвійних зв'язків ще низька, у реакційному об'ємі формуються локальні області з високою густиною зшивання – так звані мікрогелі. Ці кластери плавають у рідкому мономері, і лише згодом, при досягненні точки гелеутворення, вони з'єднуються між собою, утворюючи макроскопічну сітку. Така неоднорідність (мікрогетерогенність) є характерною ознакою фотополімерів і суттєво відрізняє їх від полімерів, отриманих методом повільної поліконденсації. Наявність областей з різною густиною зшивання призводить до просторового розподілу фізичних властивостей, зокрема показника заломлення, що є критично важливим для оптичних застосувань.

Важливим аспектом, що впливає на фінальну топологію, є явище циклізації [19]. Оскільки фотополімеризація часто проводиться з використанням диметакрилатів або інших мультифункціональних мономерів, існує ймовірність, що зростаючий радикал прореагує з подвійним зв'язком, що належить тому ж самому полімерному ланцюгу (внутрішньомолекулярна циклізація), замість того, щоб приєднати новий мономер або зшитися з іншим ланцюгом [20]. Це призводить до утворення петель, які не несуть навантаження при деформації матеріалу і фактично знижують ефективну густину зшивання порівняно з теоретично розрахованою. Окрім циклів, до типових дефектів сітки відносять «вільні кінці» (dangling ends) – ланцюги, закріплені в сітці лише одним кінцем, та заплутування (entanglements), які діють як фізичні вузли сітки [21].

Ключовим фактором, що обмежує розвиток полімерної сітки та визначає її кінцеву топологію, є вітрифікація (склування) реакційної суміші [22]. Оскільки реакція фотополімеризації зазвичай відбувається при кімнатній температурі, у міру зростання густини зшивання температура склування полімеру підвищується. Коли температура склування досягає температури проведення реакції, молекулярна рухливість сегментів ланцюга різко падає, і система

переходить у застклований стан. У цьому стані дифузія мономерів до активних центрів стає практично неможливою, і реакція зупиняється, навіть якщо в системі залишається значна кількість непрореагованих подвійних зв'язків та фотоініціатора. Це явище пояснює, чому гранична конверсія у фотополімерах рідко досягає 100%, і чому фізичні властивості матеріалу (наприклад, модуль пружності) можуть змінюватися при подальшому нагріванні або пост-обробці [23-25].

Інтенсивність світлового потоку та концентрація фотоініціатора також виступають інструментами керування топологією сітки. Висока інтенсивність опромінення призводить до одночасної генерації великої кількості радикалів, що, у свою чергу, ініціює ріст багатьох коротких ланцюгів [26-28]. Це сприяє утворенню сітки з меншою довжиною ланцюга між вузлами, що підвищує твердість матеріалу, але одночасно збільшує внутрішні напруження та крихкість. Натомість, низька інтенсивність сприяє утворенню довших ланцюгів між вузлами зшивання, формуючи більш еластичну та однорідну структуру. Хімічна будова мономера, зокрема довжина та гнучкість спейсера (фрагмента молекули між реакційноздатними групами), також безпосередньо впливає на здатність системи до формування щільної упаковки та на кінетику реакції циклізації.

Таким чином, топологія полімерної сітки є результатом складної взаємодії кінетичних факторів фотополімеризації та термодинамічних обмежень, накладених фазовим станом системи [24-37].

1.3. Міжпредметні зв'язки фізики та хімії у шкільному курсі та огляд сучасних методик

Сучасна парадигма природничої освіти, що базується на компетентнісному підході, вимагає відходу від фрагментарного викладання окремих дисциплін до формування в учнів цілісної наукової картини світу, що актуалізує проблему реалізації міжпредметних зв'язків між фізикою та хімією. Високомолекулярні сполуки, зокрема полімери, виступають ідеальним змістовим об'єктом для такої інтеграції, оскільки їх синтез підпорядковується законам хімічної кінетики, а

унікальні експлуатаційні характеристики пояснюються фізичними законами термодинаміки, механіки та молекулярної фізики. Аналіз шкільних навчальних програм свідчить про наявність суттєвого дидактичного потенціалу для бінарного вивчення полімерів, який наразі використовується не повною мірою. Традиційно хімія фокусується на рівняннях реакцій полімеризації та поліконденсації, розглядаючи молекулярний рівень будови речовини, тоді як фізика вивчає макроскопічні властивості твердих тіл – пружність, пластичність, міцність, аморфний стан, часто ігноруючи хімічну передісторію матеріалу.

Інтеграція знань навколо процесу фотополімеризації дозволяє подолати цей розрив, демонструючи причинно-наслідкові зв'язки між мікроструктурою та макропараметрами. Наприклад, вивчення теми «Агрегатні стани речовини» у курсі фізики набуває глибшого змісту при розгляді процесу твердіння фотополімеру, який демонструє фазовий перехід рідкої мономерної суміші у твердий полімер без зміни температури, що є нетиповим прикладом для класичної термодинаміки і спонукає учнів до аналізу внутрішньої енергії та енергії хімічних зв'язків. У свою чергу, хімічні поняття про швидкість реакції та каталіз знаходять своє практичне підтвердження через фізичні методи контролю – зміну в'язкості, показника заломлення або густини середовища. Такий підхід реалізує політехнічний принцип навчання, оскільки знайомить учнів з науковими основами сучасних виробничих технологій (стоматологія, 3D-друк, літографія), демонструючи єдність фізико-хімічних процесів у природі та техніці. Це сприяє розвитку критичного мислення та здатності застосовувати теоретичні знання для вирішення прикладних задач, що є ключовою вимогою державного стандарту базової та повної загальної середньої освіти.

Ефективність засвоєння складних фізико-хімічних понять безпосередньо залежить від якості навчального експерименту, який у сучасній школі потребує суттєвої модернізації через впровадження нових матеріалів та технологій. Традиційний демонстраційний експеримент з теми «Полімери» часто обмежується демонстрацією готових зразків пластмас або проведенням тривалих реакцій, що не вписуються у хронометраж уроку і часто вимагають витяжної

шафи. Натомість методика використання світлотверднучих матеріалів (фотополімерів) відкриває принципово нові можливості для організації навчального дослідження в режимі реального часу. Ключовою перевагою таких матеріалів є керованість процесу: реакція починається і закінчується синхронно з увімкненням та вимкненням джерела ініціюючого випромінювання, що дозволяє вчителю чітко дозувати етапи експерименту, зупиняти процес для проміжних вимірювань та обговорення результатів з класом.

Сучасні методичні розробки пропонують використовувати фотополімерні композиції для демонстрації широкого спектру явищ. У курсі «оптики» прозорі фотополімери дозволяють візуалізувати явище зміни оптичної густини середовища: учні можуть спостерігати, як у процесі опромінення змінюється кут заломлення лазерного променя, що проходить через кювету з реакційною сумішшю, ілюструючи залежність показника заломлення від ступеня полімеризації. Для вивчення механічних властивостей розроблено методики порівняльного аналізу твердості та еластичності зразків, отриманих при різній експозиції, що наочно демонструє вплив кількості утворених хімічних зв'язків на модуль пружності матеріалу. Окрім того, використання доступних ультрафіолетових ліхтариків та побутових 3D-ручок із фотополімерним чорнилом дозволяє трансформувати демонстраційний експеримент у фронтальну лабораторну роботу, де кожен учень стає активним учасником дослідження. Важливим методичним аспектом є і візуалізація екзотермічності процесу: використання термодатчиків, під'єднаних до мультимедійної дошки, дозволяє графічно відобразити виділення тепла під час полімеризації, поєднуючи комп'ютерні технології з натурним експериментом.

Таким чином, використання світлотверднучих матеріалів (фотополімерів) виводить шкільний фізичний та хімічний експеримент на якісно новий рівень, забезпечуючи високу наочність, наукову достовірність та відповідність сучасному рівню розвитку технологій.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІТКИ

2.1. Матеріали та методики дослідження кінетики фотополімеризації

Експериментальна частина роботи присвячена комплексному вивченню динаміки формування просторово-зшитих структур, для чого було розроблено та застосовано методику, що поєднує інструментальні методи фізичного аналізу з хімічним матеріалознавством. У якості модельних об'єктів дослідження обрано фотополімеризуючі композиції на основі олігоефіракрилатів та рослинних олій, які є репрезентативними представниками класу матеріалів, що широко використовуються в сучасних адитивних технологіях та відновній медицині.

Базовими матрицями слугували бісфенол-А-гліцидилдиметакрилату (Bis-GMA), триетиленглікольдиметакрилату (TEGDMA) та акрилована епоксидована соєва олія (AESO), що забезпечує оптимальну в'язкість для проведення досліджень при кімнатній температурі. Вибір саме цих матеріалів зумовлений здатністю до швидкого гелеутворення та чітко вираженою залежністю фізико-механічних властивостей від ступеня конверсії подвійних зв'язків [17-44].

Для ініціювання радикальної полімеризації до складу композиції вводиться фотоініціююча система, що складається з камфорохінону як фотосенсибілізатора, чутливого до видимого спектра світла, та третинного аміну як відновника-спініціатора, що забезпечує ефективну генерацію вільних радикалів. Підготовка зразків здійснюється шляхом механічного перемішування компонентів з подальшим вакуумуванням суміші для видалення розчиненого кисню та повітряних включень, які могли б спотворити результати вимірювань внаслідок інгібування реакції або розсіювання світла. Джерелом актинічного випромінювання виступає напівпровідниковий світлодіодний (LED) модуль, що генерує вузькосмугове випромінювання в синій частині спектра з максимумом довжини хвилі в діапазоні 460-470 нм, що відповідає піку оптичного поглинання камфорохінону.

Для забезпечення контрольованих умов експерименту та можливості варіювання енергетичних параметрів впливу використовують радіометр, який дозволяє калібрувати вихідну потужність джерела світла та підтримувати стабільну густину світлового потоку на поверхні зразка.

Геометрія експериментальної установки забезпечує фіксовану відстань від світловода до поверхні матеріалу, що мінімізує похибки, пов'язані з розходженням світлового пучка та нерівномірністю освітлення. Основним методом дослідження кінетики фотополімеризації можна обрати метод нестационарної термометрії, який базується на реєстрації екзотермічного ефекту реакції.

Оскільки перетворення π -зв'язків мономерів у σ -зв'язки полімеру супроводжується виділенням значної кількості теплоти (теплота полімеризації метакрилатних груп складає приблизно 55-58 кДж/моль), швидкість зростання температури в адіабатичних або квазіадіабатичних умовах є прямо пропорційною швидкості хімічної реакції. Вимірювальна комірка являє собою тефлонову форму з низькою теплопровідністю, в центр якої поміщується досліджуваний зразок та мініатюрна термопара, з'єднана з аналого-цифровим перетворювачем. Реєстрація температурних кривих здійснюється в режимі реального часу за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення, що дозволяє фіксувати динаміку розігріву зразка з високою часовою роздільною здатністю. Отримані термограми підлягають математичній обробці для розрахунку максимальної швидкості полімеризації та часу досягнення гел-точки. Для оцінки структурних параметрів сформованої полімерної сітки та її топології застосовується метод вимірювання мікротвердості за Віккерсом. Цей метод дозволяє опосередковано оцінити густину зшивання полімеру, оскільки твердість матеріалу корелює зі ступенем конверсії мономерів та модулем пружності сітки. Вимірювання проводяться на верхній та нижній поверхнях полімеризованих зразків різної товщини, що дає змогу дослідити глибину полімеризації та градієнт властивостей, зумовлений поглинанням світла в товщі матеріалу.

Додатково для аналізу впливу інтенсивності світла на оптичні властивості полімеру використовується фотометричний метод, який полягає у вимірюванні коефіцієнта пропускання зразків до та після полімеризації [30-46]. Статистична обробка експериментальних даних включає розрахунок середніх значень, стандартного відхилення та довірчих інтервалів за критерієм Стюдента, що забезпечує надійність та відтворюваність отриманих результатів. Запропонований комплекс методик дозволяє всебічно охарактеризувати процес фотополімеризації та адаптувати окремі елементи експерименту для використання в навчальному процесі.

Загальна схема фотополімеризації та схеми реакцій бімолекулярного обриву між двома макрорадикалами, реакції-дифузії та механізмів термінації представлені відповідно на рисунках 1, 2, 3 та 4 [40].

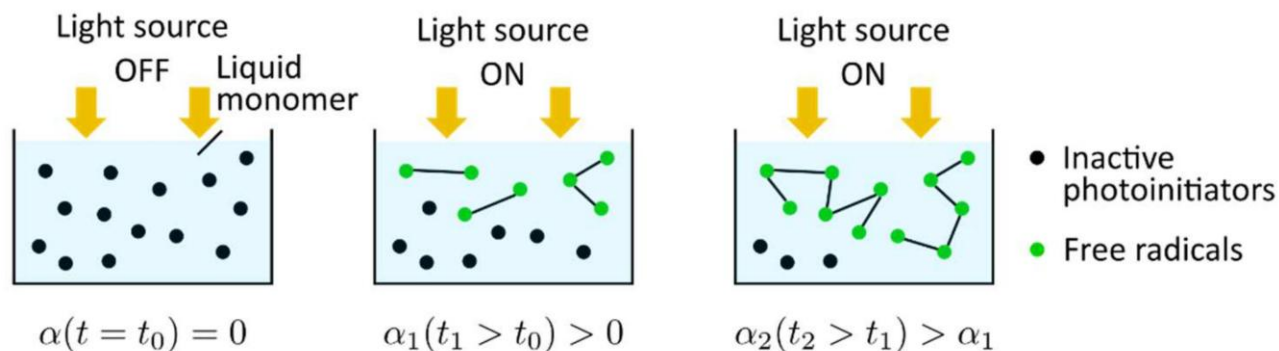


Рис. 1. Загальна схема фотополімеризації [40].

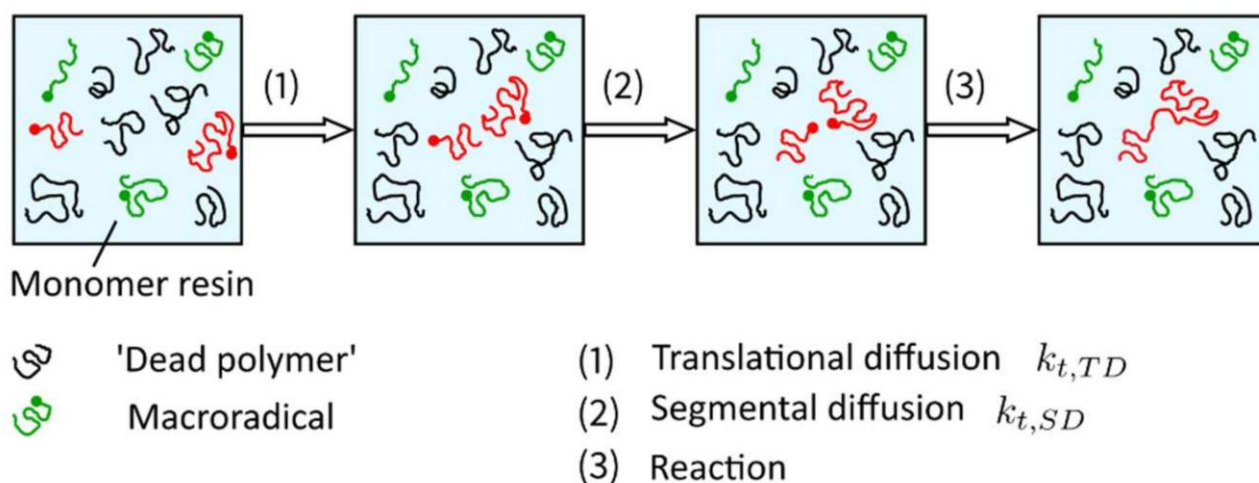


Рис. 2. Схема реакцій бімолекулярного обриву між двома макрорадикалами (червоним). Два полімерні спіралі повинні зіткнутися шляхом трансляційної дифузії до центру мас (1), а також має відбутися сегментальна переорієнтація (сегментальна дифузія) (2), щоб зблизити кінці обох реакційноздатних ланцюгів та утворити пару зустрічних радикал-радикалів (3) [40].

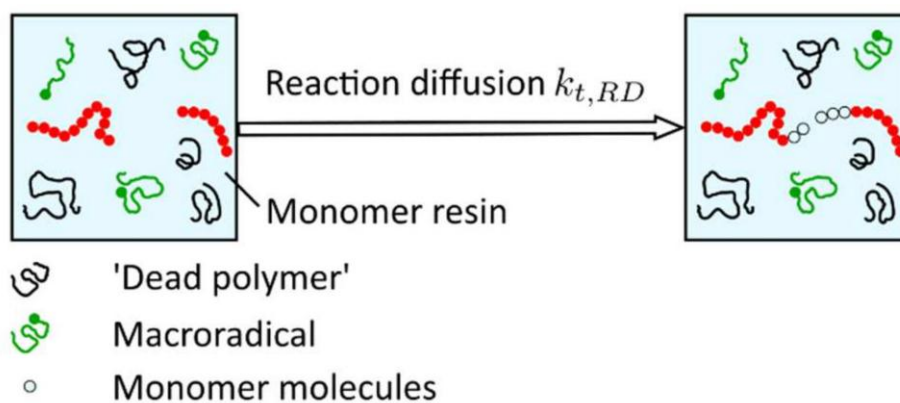


Рис. 3. Схема реакції-дифузії, де рух зростаючого радикального центру пояснюється додаванням молекул мономеру на кінці ланцюга (поширення) [40].

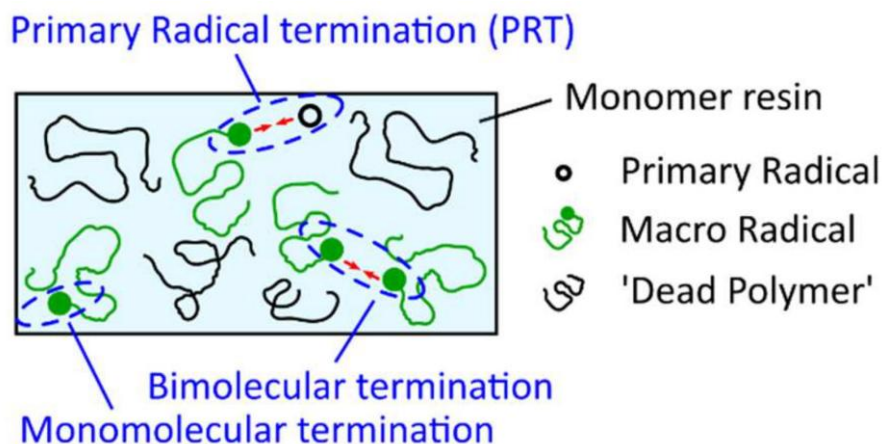


Рис. 4. Механізми термінації, розглянуті в кінетичній моделі Крістманна [40].

2.2. Вплив інтенсивності випромінювання та спектрального складу світла на швидкість утворення полімерної сітки

Експериментальне дослідження кінетики фотополімеризації підтвердило фундаментальну роль енергетичних параметрів джерела світла у керуванні швидкістю та повнотою формування полімерної сітки. Згідно з класичною теорією радикальної полімеризації, швидкість ініціювання реакції прямо пропорційна інтенсивності поглинутого світла, що, у свою чергу, визначає швидкість утворення активних центрів – вільних радикалів. У ході проведених експериментів було встановлено, що збільшення інтенсивності світлового потоку в діапазоні від 200 до 1200 мВт/см² призводить до нелінійного зростання швидкості полімеризації, яке на початкових етапах реакції підпорядковується закону квадратного кореня. Це пояснюється бімолекулярним механізмом обриву ланцюга, коли при високій концентрації радикалів зростає ймовірність їх рекомбінації ще до моменту значного росту макромолекули. Однак, при переході системи в гелеподібний стан, спостерігалось відхилення від класичної кінетичної моделі, зумовлене обмеженням дифузійної рухливості макрорадикалів, що призводило до яскраво вираженого ефекту автоприскорення реакції (гель-ефекту) саме при високих інтенсивностях опромінення (рис. 5) [37].

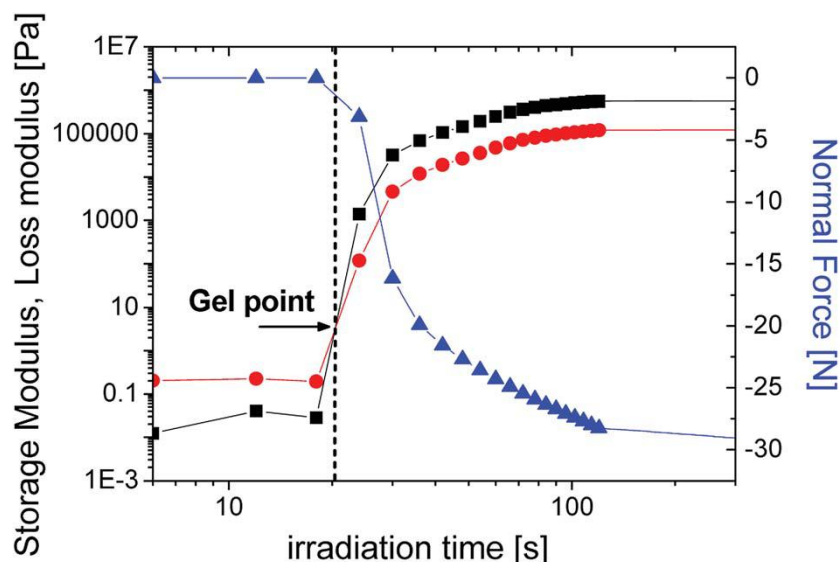


Рис. 5. Залежність модуля пружності та модуля втрат, а також сили нормалі як функція часу опромінення для фотополімерного зразка [37].

Модуль пружності (G') або (E') вимірює пружне накопичення енергії (жорсткість) матеріалу, тоді як модуль втрат (G'') або (E'') кількісно визначає енергію, що розсіюється у вигляді тепла (в'язке демпфування) під час деформації, обидва показники є важливими для розуміння в'язкопружних матеріалів, таких як полімери, за допомогою динамічного механічного аналізу (DMA). Вищий модуль пружності означає більшу жорсткість, тоді як вищий модуль втрат вказує на більші втрати енергії. Співвідношення (G''/G') визначає твердоподібну (пружну) або рідкоподібну (в'язку) поведінку матеріалу, яку часто описують тангенсом кута втрат ($\tan \delta$).

Аналіз термометричних кривих показує, що підвищення потужності випромінювання суттєво зміщує часовий інтервал гелеутворення в область менших значень часу [40, 43, 44]. Якщо при низькій інтенсивності індукційний період та фаза росту в'язкості тривають десятки секунд, дозволяючи системі релаксувати, то при високій інтенсивності формування жорсткого каркаса відбувається лавиноподібно. Такий режим швидкої полімеризації, хоча і є технологічно вигідним, спричиняє швидке досягнення точки вітрифікації (склування), коли рухливість мономерів «заморожується» полімерною матрицею.

Залежність модуля пружності G' фотополімеру від часу опромінення з 3 мол.% фотоініціаторами TPOL та TPO при (25-50) °C показано на рис. 6 [31].

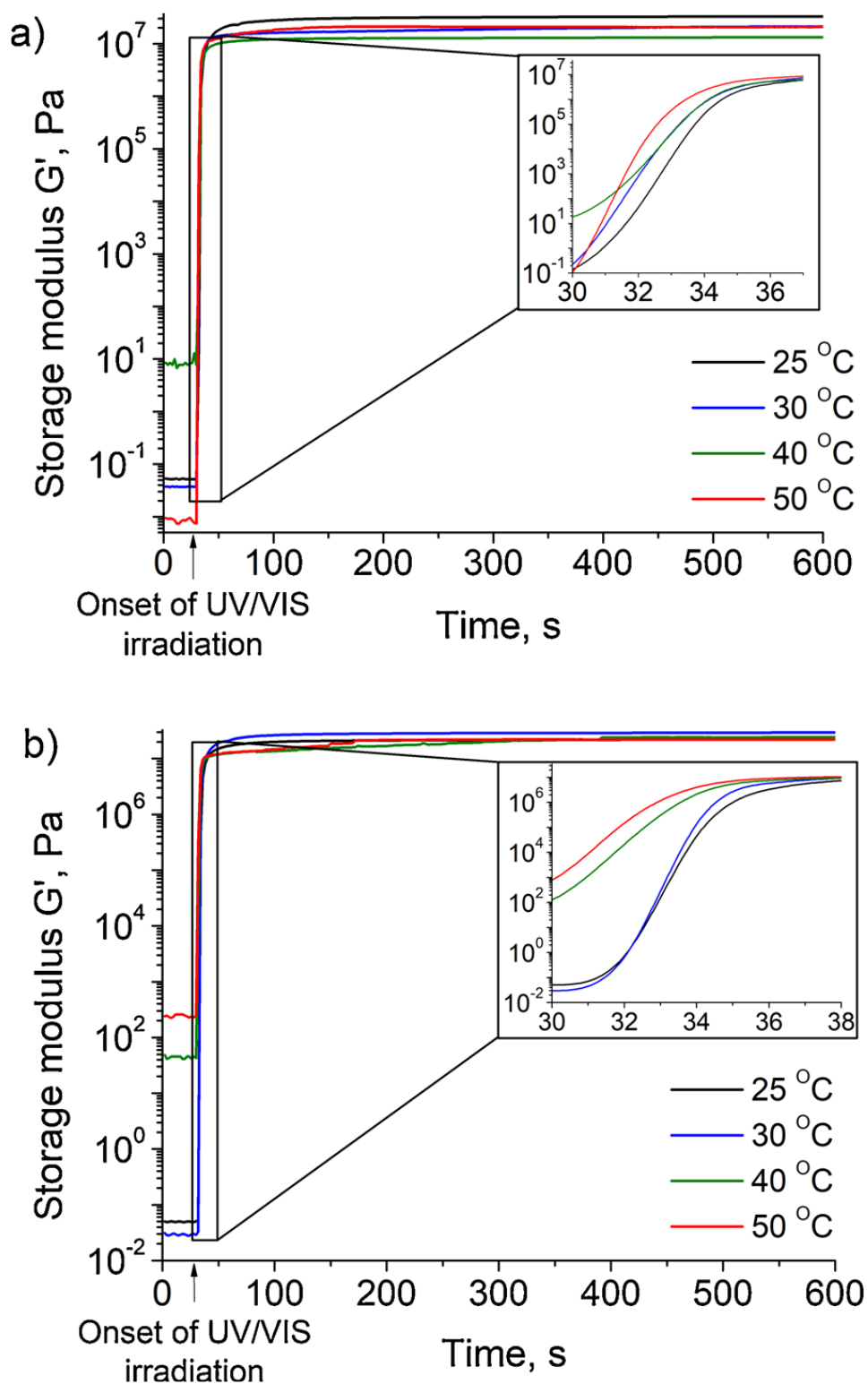


Рис. 6. Залежність модуля пружності G' фотополімеру від часу опромінення з 3 мол.% фотоініціаторами TPOL (a) та TPO (b) при (25-50) °C [31].

Експериментально виявлено, що надмірно висока інтенсивність світла може парадоксальним чином призводити до зниження граничної конверсії подвійних зв'язків, оскільки реакційна суміш втрачає плинність раніше, ніж встигає прореагувати основна маса мономеру, залишаючи значну кількість залишкових подвійних зв'язків замурованими у вузлах сітки. Це явище, відоме як порушення закону взаємозамінності експозиції, вказує на те, що однакова доза енергії, передана за різний час (короткий спалах високої потужності проти тривалого опромінення низької потужності), призводить до формування полімерних сіток з відмінною топологією та фізико-механічними властивостями.

Критично важливим фактором, що визначає ефективність фотоініціювання, є узгодженість спектрального складу випромінювання джерела зі спектром поглинання фотоініціатора (рис. 7) [31].

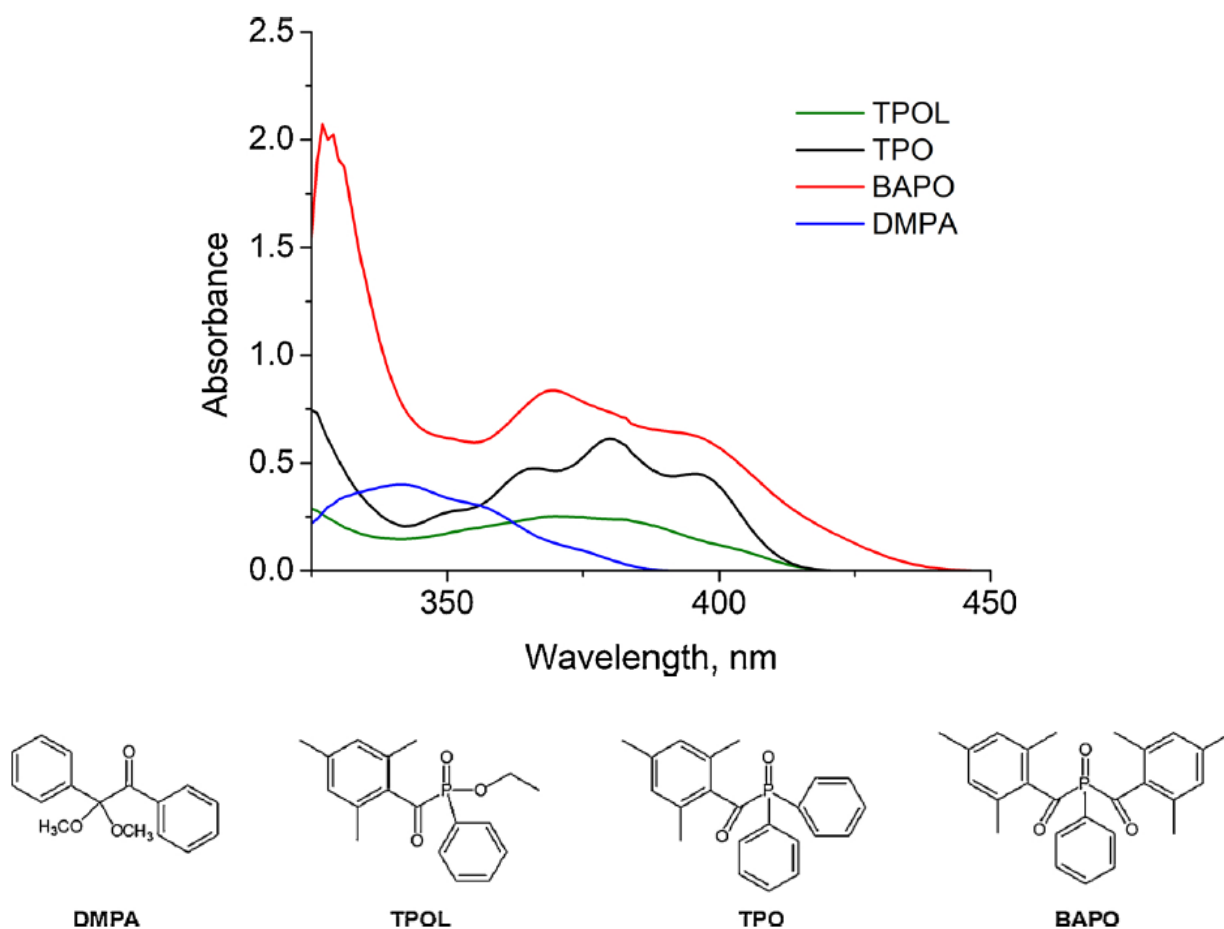


Рис. 7. Оптичні спектри фотоініціаторів: TPOL, TPO, BAPO та DMPA [31].

У роботі досліджувався вплив спектрального розподілу світлодіодних джерел на кінетику процесу. Встановлено, що максимальна швидкість генерації радикалів досягається лише за умови перекриття спектра емісії світлодіода з піком поглинання фотосенсибілізатора (для системи камфорохінону це діапазон 460-480 нм). Експерименти з використанням світлофільтрів та джерел з різною довжиною хвилі продемонстрували, що навіть незначне зміщення максимуму випромінювання (на 20-30 нм) в бік коротких або довгих хвиль призводить до різкого падіння квантового виходу ініціювання. Це пояснюється законом Гротгуса-Дрейпера, згідно з яким лише поглинуте світло може викликати хімічні зміни. Невідповідність спектрів призводить до того, що світлова енергія проходить крізь матеріал або розсіюється, не викликаючи електронного збудження молекул ініціатора, що робить процес полімеризації млявим та неоднорідним по глибині.

Окрім того, спектральний склад впливає на глибину полімеризації через явище самофільтрації. При використанні випромінювання, яке ідеально потрапляє в максимум поглинання ініціатора, спостерігається інтенсивне поглинання світла у верхніх шарах матеріалу, що призводить до швидкого твердіння поверхні, але екранує глибші шари (ефект «шкірки»). Натомість використання світла зі зміщеним спектром («slope wings» спектра поглинання) дозволяє фотонам проникати глибше в об'єм композиту, забезпечуючи більш рівномірне, хоча і повільніше, прошивання всієї товщі зразка. Таким чином, експериментально підтверджено, що варіювання інтенсивності та спектрального складу світла є ефективним інструментом керування архітектурою полімерної сітки, дозволяючи регулювати співвідношення між швидкістю процесу, ступенем конверсії та однорідністю властивостей матеріалу.

2.3. Дослідження фізичних властивостей отриманих зразків та аналіз дефектів полімерної сітки

Комплексний аналіз фізико-механічних характеристик синтезованих фотополімерних матеріалів дозволив встановити чітку кореляцію між

кінетичними параметрами реакції та експлуатаційними властивостями кінцевого продукту, що є критично важливим для розуміння фізики процесу структурування. Основним індикатором глибини полімеризації та густини утвореної просторової сітки слугувала мікротвердість поверхні, виміряна за методом Віккерса. Результати вимірювань продемонстрували, що твердість матеріалу не є константою, а зростає асимптотично в залежності від часу експозиції та інтенсивності опромінення, досягаючи плато, яке відповідає моменту вітрифікації системи. При цьому виявлено суттєвий градієнт твердості по глибині зразка: верхні шари, що перебували під безпосереднім впливом випромінювання, демонстрували значно вищі показники мікротвердості порівняно з нижніми шарами. Такий розподіл пояснюється законом Бугера-Ламберта-Бера, згідно з яким інтенсивність світла експоненціально загасає при проходженні через поглинаюче середовище, що призводить до меншої генерації радикалів та нижчого ступеня зшивання у глибоких шарах. Це спостереження має важливе практичне значення, вказуючи на необхідність пошарової полімеризації для отримання однорідних виробів значної товщини.

Невід'ємною складовою процесу формування полімерної сітки є полімеризаційна усадка – зменшення об'єму матеріалу, яке виникає внаслідок заміни ван-дер-ваальсових відстаней між молекулами рідкого мономеру на значно коротші ковалентні зв'язки у твердому полімері (рис. 8) [13].

У ході дилатометричних досліджень встановлено, що величина об'ємної усадки прямо пропорційна ступеню конверсії подвійних зв'язків: зразки з максимальною густиною зшивання демонстрували найбільшу усадку, що створює технологічну дилему між прагненням досягти високої механічної міцності та необхідністю збереження геометричної точності виробу. Динаміка усадки чітко корелює з кінетичними кривими тепловиділення, підтверджуючи, що структурна перебудова відбувається синхронно з хімічною реакцією, однак у пост-полімеризаційний період спостерігається залишкова усадка, зумовлена повільною релаксацією об'єму в застислому стані.

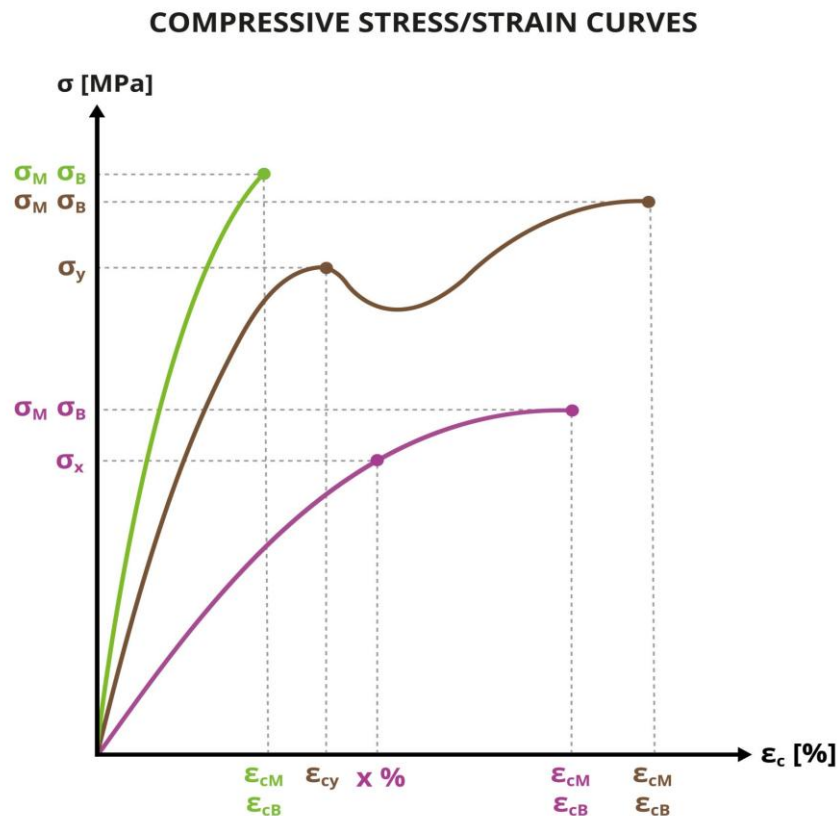


Рис. 8. Схема виникнення усадкових напружень під час формування полімерної сітки [13].

Зміна агрегатного стану та ущільнення структури суттєво впливають і на оптичні характеристики матеріалу. Спектрофотометричний аналіз показує, що в процесі полімеризації відбувається зростання показника заломлення середовища, що пов'язано зі збільшенням густини матеріалу згідно з рівнянням Лоренца-Лоренца. Крім того, досліджено зміну прозорості зразків: при швидкій полімеризації спостерігалось незначне помутніння матеріалу, викликане розсіюванням світла на оптичних неоднорідностях – доменах з різною густиною зшивання. Цей ефект підтверджує мікротетерогенну природу формування сітки (рис. 9) [38] та дозволяє використовувати оптичні методи для неруйнівного контролю якості полімеризації в реальному часі.

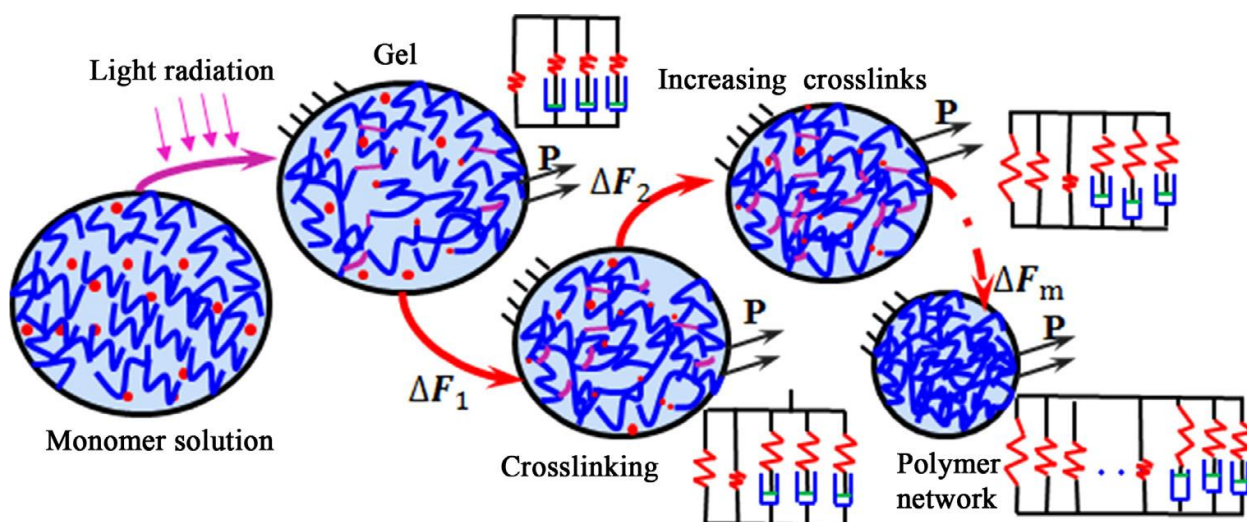


Рис. 9. Діаграма моделі фазової еволюції [38].

Прагнення до інтенсифікації технологічних процесів шляхом підвищення потужності джерел випромінювання призводить до виникнення специфічних дефектів на мікро- та макрорівнях, які суттєво знижують надійність полімерних матеріалів. Детальний аналіз структури швидко затверділих зразків виявив, що висока швидкість ініціювання порушує рівноважний перебіг релаксаційних процесів. Ключовою проблемою швидкої фотополімеризації є виникнення значних внутрішніх напружень. Оскільки утворення жорсткого каркаса сітки відбувається швидше, ніж матеріал встигає адаптуватися до зменшення власного об'єму шляхом в'язкої течії, у структурі «заморожуються» механічні напруження. Це явище на макрорівні проявляється у вигляді деформації зразків, відшарування від підкладки або утворення внутрішніх мікротріщин, які стають центрами руйнування матеріалу під навантаженням.

На молекулярному рівні швидка полімеризація призводить до формування топологічно недосконалої сітки. Через ранню вітрифікацію та обмеження дифузії в системі залишається значна кількість «замурованих» вільних радикалів та непрореагованих подвійних зв'язків (підвішених груп), які не змогли знайти партнера для реакції. Ці залишкові активні центри є потенційним джерелом хімічної нестабільності полімеру: з часом вони можуть вступати у повільні пост-полімеризаційні реакції або окиснюватися, що призводить до зміни кольору та

крихкості матеріалу в процесі старіння. Крім того, висока концентрація ініціатора та швидка генерація ланцюгів сприяють утворенню коротких, сильно напружених ланцюгів між вузлами сітки та підвищеній ймовірності внутрішньомолекулярної циклізації, що знижує ефективну зв'язність сітки та її еластичність.

Окремим типом дефекту, характерним для фотополімеризації на повітрі, є утворення інгібованого поверхневого шару [39-41]. Кисень повітря, дифундуючи у верхні шари реакційної суміші, ефективно гасить збуджені стани ініціатора та перехоплює радикали росту, обриваючи ланцюгові реакції. У результаті поверхня зразка залишається липкою, недополімеризованою, з низькою твердістю та високим вмістом залишкового мономеру, що вимагає додаткової механічної обробки або використання захисних покриттів під час синтезу. Таким чином, аналіз дефектності структури підтверджує необхідність пошуку компромісу між швидкістю процесу та якістю формування полімерної сітки, що може бути реалізовано через використання режимів «м'якого старту» або імпульсного опромінення.

Фотофронтальна полімеризація – це режим полімеризації, яка базується на ефекті фотознебарвлення та вимагає безперервного потоку випромінювання, зазвичай ультрафіолетового світла, для створення поширеного хвильового фронту формування сітки (рис. 10) [40].

Хід фотополімеризації зразків AESO-VDM з (a) та без (b) фотоініціатора (PI), дослідженого за допомогою позитронної анігіляційної спектроскопії часу життя (positron annihilation lifetime spectroscopy – PALS) наведено на рис. 11 та 12, згідно протоколу неперервного УФ-опромінення (табл. 1) [18, 19, 23, 36].

Зразки опромінювали УФ-світлом 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 один для верхньої частини (протилежно світлу).

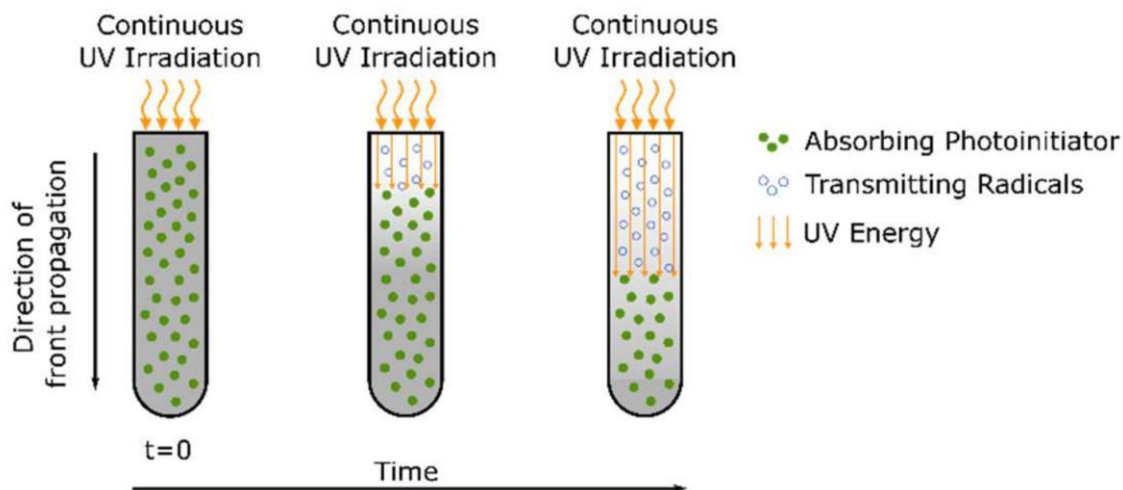


Рис. 10. Схематичне зображення фотофронтальної полімеризації, що показує ефект фотознебарвлення під час впливу світла [40].

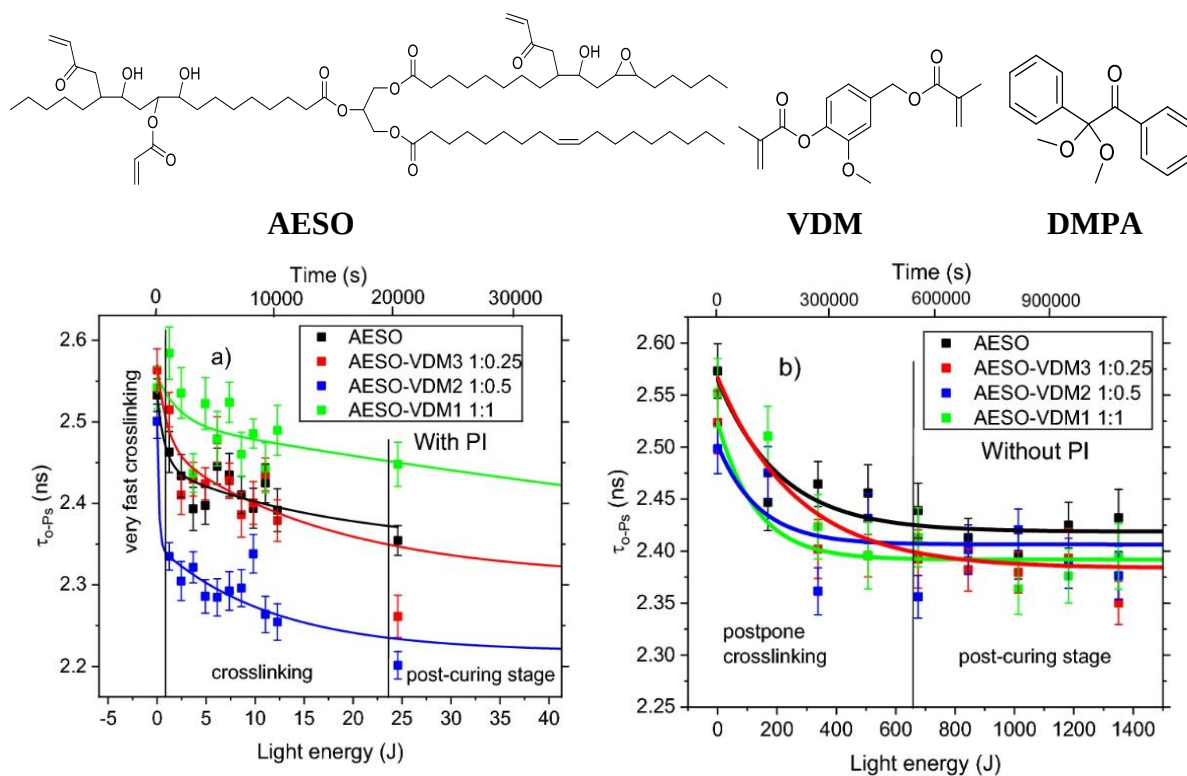
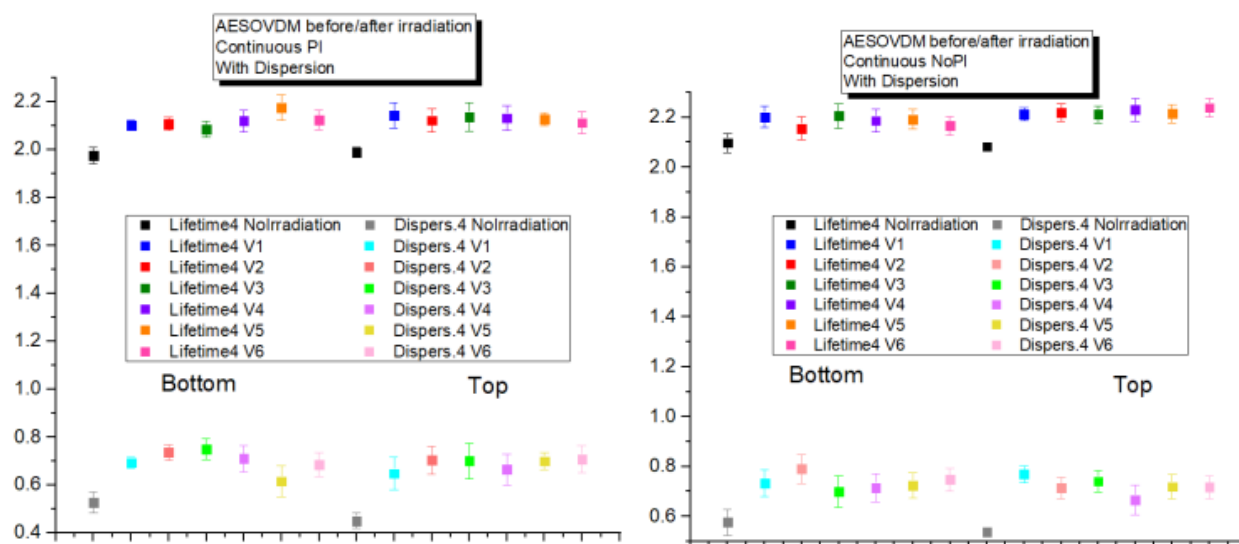


Рис. 11. Хімічна структура AESO, VDM і DMPA (схема зверху рисунку) та хід фотополімеризації зразків AESO-VDM з (a) та без (b) фотоініціатора (PI), дослідженого за допомогою PALS. Показано загальний час опромінення як «Час» (верхня вісь X) та світлову енергію, поглинуту в об'ємі зразка, як «Світлову енергію» (нижня вісь X) [18, 19, 23, 36].

Табл. 1. Протокол часу освітлення для зразків AESO-VDM [18, 19, 23, 36].

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

**Рис. 12.** Результати PALS (вісь Y: час життя τ_{0-Ps} у нс; вісь X: протокол часу освітлення) для затверділих зразків під час безперервного УФ-опромінення [18, 19, 23, 36].

Результати, отримані за допомогою PALS та ATR-FTIR для затверділих зразків під час безперервного УФ-опромінення, показані на рис. 12 та 13, відповідно до використаного часового протоколу (табл. 1) [18, 19, 23, 36]. 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 для тривалих періодів опромінення матеріалу (збільшення дози освітлення), зі значною трансформацією його атомних або молекулярних властивостей (фотоіндуковані структурні зміни). Водночас можна побачити різну чутливість використаних методів до змін поверхні досліджуваних матеріалів. У той час як FTIR чутливий до збільшення дози опромінення від УФ-світла на стороні зразка, зверненій до світла, оскільки він чутливий до змін площі поверхні, PALS характеризує властивості об'єму зразка, оскільки енергетичний спектр позитронів від джерела

^{22}Na є безперервним. Отже, часи життя PALS не можуть враховувати зміни в тонкому шарі на поверхні зразка, а залежність часів життя, а також дисперсії практично постійна від дози. Винятком є початок процесу опромінення УФ-лампю, де, ймовірно, під впливом інтенсивного УФ-світла, зміни локального вільного об'єму (збільшення) вже відбулися по всьому об'єму зразка, а також розширення розподілу розмірів цих локальних вільних об'ємів. Це проявляється збільшенням дисперсії часів життя, проаналізованих за допомогою програми LT у режимі безперервного життя. Це може свідчити про процеси деградації.

Аналізуючи зміни поверхні за допомогою ATR-FTIR під час безперервного УФ-опромінення, можна спостерігати кілька помітних піків у записаних спектрах (рис. 13) [19]: піки $1180\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (C–O–C), $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (C=O), $2700\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ (C–H) та $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (O–H) (табл. 2) [47]. У випадку зразка з PI, що безпосередньо контактує з УФ-світлом під час «знизу» фотополімеризації (рис. 13a), піки представляють збільшення груп O–H та C=O всередині зразка з кожним періодом опромінення, тоді як піки представляють зменшення груп C–H та C–O–C. Це може бути пов'язано з фотоструктурними змінами всередині полімерної матриці внаслідок існування ефектів підпорогового випромінювання в полімерах, що призводить до спостережуваних змін інтенсивності ІЧ-смуг та фотодеградації. Цікаво, що у випадку зразка з фотоініціатором (PI), протилежно до світла «зверху» (рис. 13b), такого ефекту не спостерігалось.

З іншого боку, у випадку зразка без фотоініціатора (PI), що безпосередньо контактує з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу» (рис. 13c), такі зміни інтенсивності ІЧ-смуг ще більш виражені порівняно зі зразком з фотоініціатором (PI) (рис. 13a). Це свідчить про менш щільну (затверділу) структуру. Водночас, ефект незначно спостерігається у випадку зразка без фотоініціатора (PI), протилежно до світла «зверху» (рис. 13d), демонструючи переважне збільшення інтенсивності O–H груп всередині зразка з кожним періодом опромінення. Поява та збільшення інтенсивності смуг карбонільних C=O ($1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$) також були виявлені при вивченні окислення поліетилену та інших полімерів, індукованого гамма-опроміненням [35], що є прямим доказом окислювальної деградації.

Таким чином, отримані результати [19, 23, 36] 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.

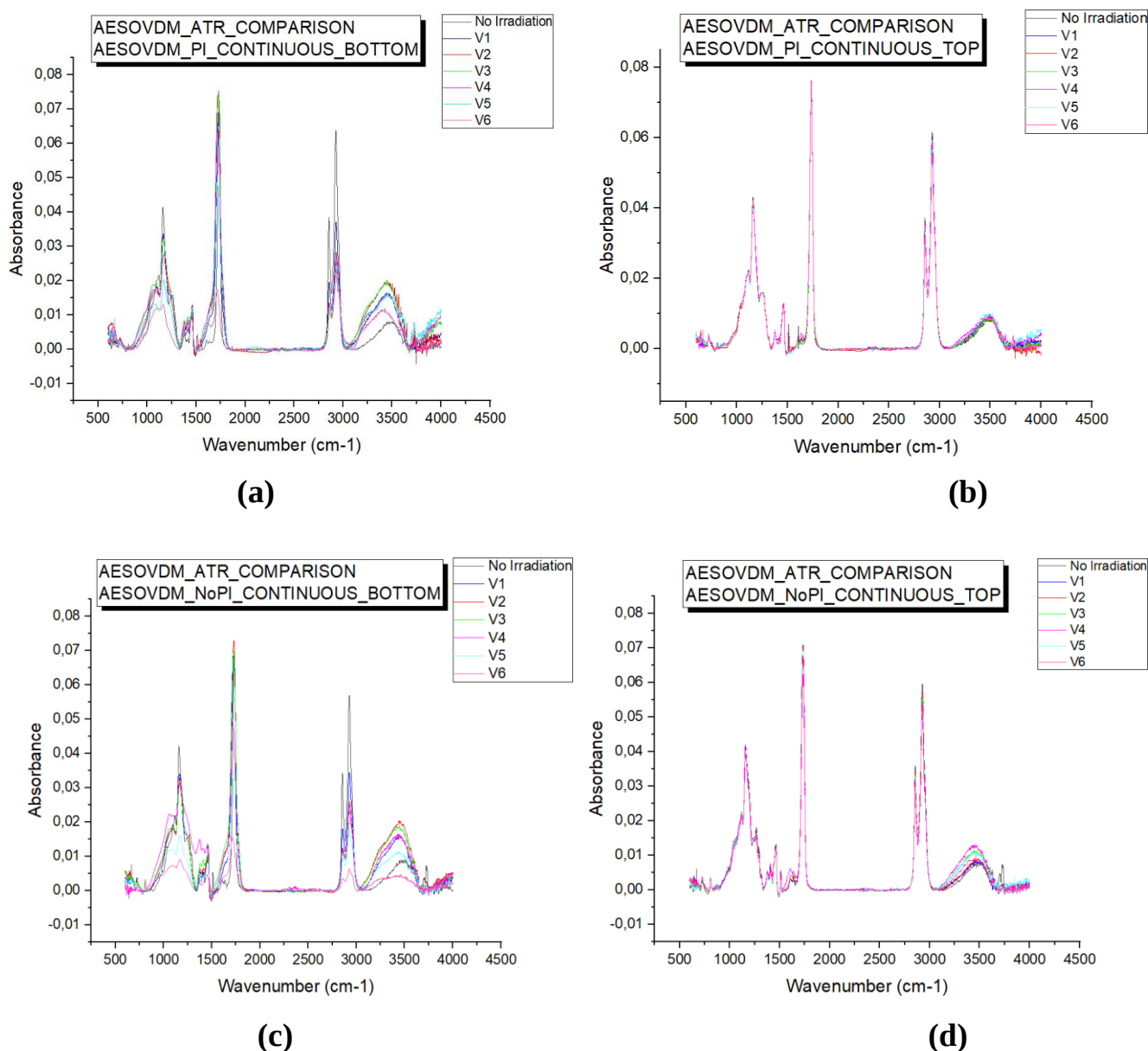


Рис. 13. Результати ATR-FTIR для затверділих зразків AESO:VDM (1:0.5) з (а – безпосередньо в контактi з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу», b – навпроти світла «зверху») та без (с – безпосередньо в контактi з УФ-світлом під час фотополімеризації «знизу», d – навпроти світла «зверху») фотоініціатора (PI) під час безперервного УФ-опромінення [19, 23, 36].

Табл. 2. Ідентифікація основних ІЧ-смуг [47].

Основна функціональна група	Область частоти поглинання			
O–H	3650-3540			
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	680-610	630
–CH ₃	2880-2860	2970-2950	1470-1430	1380-1370
O–H	2700-2500	1410-1310	1350-1260	720-590
C≡C	2260-2100	2140-2100		
C=O	1750-1700			
C=C	1680-1620	1600-1500		
C–C	1350-1000			
C–N	1340-1250			
C–O–C	1200-1180			
–C–H	770-730			

Результати, отримані за допомогою ЕПР-спектроскопії для затверділих зразків під час УФ-опромінення та темряви, показані на рис. 14 [19, 36]. Спостерігалось поступове зниження концентрації вільних радикалів протягом темряви тривалістю 3 та 6 хвилин. Тобто, в темряві популяція радикалів з часом зменшується .

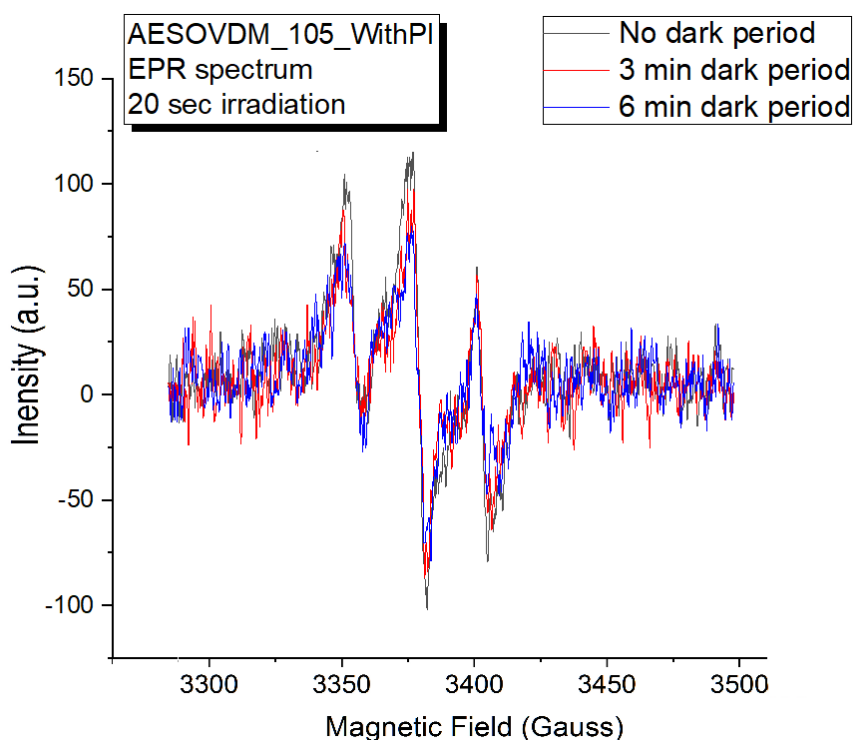


Рис. 14. Результати ЕПР для затверділих зразків AESO:VDM (1:0.5) з фотоініціатором (PI) під час УФ-опромінення та темряви [19, 36].

Таким чином, результати ЕПР [19, 36] показують, що опромінення призводить до максимального утворення радикалів внаслідок активації фотоініціатора, тоді як за відсутності світла радикали поступово розпадаються через реакції полімеризації та термінації, що призводить до зниження концентрації радикалів.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ ОКРЕМИХ ТЕМ ШКІЛЬНОГО КУРСУ

3.1. Розробка навчальних демонстрацій для курсу фізики

Впровадження результатів експериментального дослідження кінетики та фізики фотополімеризації у шкільний курс фізики дозволяє суттєво модернізувати систему демонстраційного експерименту, надаючи вчителю інструментарій для візуалізації швидкоплинних процесів та абстрактних понять. Методична розробка демонстрацій базується на принципі наочності та передбачає використання безпечних фотополімерних композицій, що тверднуть під дією ультрафіолетового світла, у поєднанні з сучасними мультимедійними засобами навчання. Для теми «Оптика», що вивчається у 9-му та 11-му класах, розроблено серію дослідів, спрямованих на демонстрацію залежності оптичної густини середовища від його агрегатного стану та хімічної будови. Базовий експеримент полягає у спостереженні зміни траєкторії та інтенсивності розсіювання лазерного променя під час проходження через кювету з фотополімером у процесі його опромінення. Оскільки полімеризація супроводжується зростанням показника заломлення внаслідок ущільнення речовини, учні мають змогу спостерігати динаміку оптичних ефектів у реальному часі. Особливу дидактичну цінність має демонстрація ефекту Тіндаля (wikipedia: Ефект Тіндаля – світіння оптично неоднорідного середовища внаслідок розсіювання світла, яке через нього проходить), який стає яскраво вираженим на етапі гелеутворення: виникнення мікрогетерогенної структури (мікротелів), розмір яких співмірний з довжиною світлової хвилі, призводить до інтенсивного розсіювання світла, що дозволяє візуалізувати поняття «оптично неоднорідне середовище» та пояснити фізичну природу розсіювання світла в каламутних середовищах.

При вивченні теми «Агрегатні стани речовини» та «Фазові переходи» (8-й та 10-й класи) фотополімеризація слугує унікальною моделлю ізотермічного фазового переходу «рідина – тверде тіло», який, на відміну від кристалізації води, відбувається не внаслідок охолодження, а за рахунок утворення хімічних зв'язків. Запропонована методика включає демонстрацію виділення прихованої теплоти перетворення: використання цифрового датчика температури, зануреного у краплю полімеру, дозволяє вивести на екран графік різкого підвищення температури у момент затвердіння, що наочно ілюструє закон збереження енергії та поняття внутрішньої енергії тіла. Це дає можливість вчителю пояснити учням, що перехід у більш впорядкований твердий стан (хоча у випадку полімерів це аморфний твердий стан) енергетично вигідний і супроводжується виділенням надлишку енергії. Такий підхід руйнує стереотипне уявлення учнів про те, що твердіння можливе лише при зниженні температури, розширюючи їхні знання про природу конденсованого стану речовини.

У контексті теми «Властивості твердих тіл» та «Механічні деформації» (10-й клас) результати дослідження напружено-деформованого стану полімерної сітки адаптовано для демонстрації явища фотопружності (фотоеластичності). Методика експерименту передбачає розміщення полімеризованого зразка між двома поляроїдами (поляризатором та аналізатором) на просвіт. Внаслідок полімеризаційної усадки, про яку йшлося у другому розділі, у матеріалі виникають внутрішні механічні напруження, що робить його оптично анізотропним. Учні спостерігають появу кольорових смуг (ізохром), конфігурація яких відображає розподіл напружень у зразку. Цей дослід дозволяє візуалізувати абстрактне поняття «механічне напруження» та продемонструвати відмінність між аморфними та кристалічними тілами, а також пояснити природу крихкості матеріалів. Додатково пропонується проведення порівняльного аналізу механічних властивостей (твердості та пружності) зразків, отриманих при різній експозиції, що демонструє залежність макроскопічних властивостей

тіла від його внутрішньої мікроструктури, реалізуючи таким чином один із ключових світоглядних висновків шкільного курсу фізики.

3.2. Впровадження лабораторних робіт у курс хімії

Інтеграція дослідження процесів фотополімеризації у практичну складову шкільного курсу хімії відкриває широкі перспективи для оновлення змісту лабораторних робіт, перетворюючи їх з ілюстративних на дослідницькі. Традиційне вивчення теми «Швидкість хімічної реакції» у 9-му та 11-му класах зазвичай обмежується розглядом впливу концентрації реагентів та температури на перебіг реакції взаємодії кислот з металами або солями. Впровадження лабораторної роботи з фотополімеризації дозволяє розширити уявлення учнів про фактори впливу на кінетику, ввівши поняття фотохімічного ініціювання. Розроблена методика лабораторного заняття передбачає дослідження залежності часу затвердіння полімерної композиції від інтенсивності світлового потоку, яка варіюється шляхом зміни відстані від джерела випромінювання до зразка. Учні експериментально фіксують час досягнення точки гелеутворення, коли рідина втрачає плинність, і будують графік залежності швидкості реакції від освітленості. Такий підхід не лише ілюструє закон діючих мас у контексті радикальних реакцій, але й демонструє практичне застосування фотохімії у промисловості, пояснюючи, чому певні матеріали необхідно зберігати у захищених від світла ємностях.

У контексті вивчення теми «Синтетичні високомолекулярні речовини і полімерні матеріали на їх основі» (10-й та 11-й класи) використання фотополімерів дозволяє реалізувати лабораторну роботу з отримання зшитих полімерів (реактопластів), що є складно реалізованим завданням при використанні традиційних термічних методів через їх небезпеку та тривалість. Запропонована методика фокусується на порівняльному аналізі властивостей мономеру та отриманого полімеру. Учні досліджують зміну розчинності речовини (мономер розчиняється в органічних розчинниках, тоді як зшитий полімер лише набухає або залишається інертним), що дає змогу сформулювати

поняття про тривимірну структуру полімерної сітки та її стійкість до хімічних впливів. Важливим елементом роботи є спостереження екзотермічного ефекту реакції полімеризації: учні тактильно або за допомогою термометрів фіксують розігрів зразка під час опромінення. Це спостереження слугує емпіричним доказом того, що утворення нових хімічних зв'язків супроводжується виділенням енергії, що закріплює знання з термохімії.

Окрему методичну увагу в розроблених лабораторних роботах приділено явищу інгібування реакції киснем повітря, яке часто розглядається як побічний ефект, але має значний навчальний потенціал. Досліджуючи причини утворення липкого поверхневого шару на полімері, учні знайомляться з поняттям інгібіторів хімічних реакцій та механізмами обриву ланцюга. Запропоноване завдання, де учні порівнюють якість поверхні зразка, полімеризованого на повітрі та під гліцериновим шаром (який перекриває доступ кисню), наочно демонструє вплив зовнішнього середовища на перебіг хімічних перетворень. Використання доступних і безпечних світлотверднучих матеріалів (наприклад, стоматологічних адгезивів або спеціалізованих смол для дитячої творчості) дозволяє проводити такі роботи у звичайному хімічному кабінеті без необхідності використання витяжних шаф, що суттєво спрощує організацію навчального процесу та підвищує мотивацію учнів до вивчення хімії через безпосередній контакт із сучасними технологіями.

3.3. Сценарій інтегрованого уроку-дослідження «Фотополімери: від стоматології до 3D-друку»

Логічним завершенням впровадження результатів дослідження у навчальний процес є розробка сценарію бінарного інтегрованого уроку, який об'єднує знання з фізики та хімії навколо спільного технологічного об'єкта. Урок на тему «Фотополімери: від стоматології до 3D-друку» спроектовано за технологією проблемного навчання та спрямовано на формування в учнів цілісного наукового світогляду через демонстрацію еволюції наукової ідеї від лабораторного відкриття до масової технології. Методична структура заняття

базується на послідовності етапів «виклик – осмислення – рефлексія», де роль вчителя трансформується від транслятора знань до фасилітатора дослідницької діяльності. На етапі актуалізації опорних знань створюється проблемна ситуація: учням пропонується пояснити механізм миттєвого твердіння сучасної фотополімерної пломби, що актуалізує знання про будову речовини та хімічні реакції. Основна частина уроку побудована у формі роботи в малих групах, кожна з яких отримує кейс-завдання з використанням реальних зразків фотополімерів та джерел УФ-випромінювання.

Ключовим методичним прийомом уроку є деконструкція технології 3D-друку (SLA/DLP), яку учні розглядають як керований процес пошарової фотополімеризації. Використовуючи знання з оптики, учні моделюють процес фокусування лазера на поверхні рідкого мономеру, пояснюючи необхідність точного дозування енергії для забезпечення роздільної здатності друку. З хімічної точки зору аналізується склад фотополімерних смол, роль інгібіторів та вплив кисню на якість друку. Особлива увага приділяється екологічному аспекту та техніці безпеки: обговорюється токсичність рідких мономерів та інертність твердих полімерів, що формує культуру поводження з хімічними речовинами. Кульмінацією уроку є демонстрація залежності властивостей отриманого виробу від параметрів пост-обробки (додаткового опромінення в УФ-камері), що наочно ілюструє вивчене в другому розділі явище досягнення граничної конверсії та покращення фізико-механічних характеристик. Такий формат уроку дозволяє реалізувати наскрізні змістові лінії «Екологічна безпека і сталий розвиток» та «Підприємливість і фінансова грамотність», показуючи зв'язок фундаментальної науки з інноваційною економікою.

3.4. Експериментальна перевірка ефективності запропонованої методики та аналіз результатів педагогічного дослідження

Для підтвердження гіпотези про те, що використання експериментальних досліджень фотополімеризації сприяє підвищенню якості знань та інтересу учнів до вивчення природничих дисциплін, було організовано та проведено

педагогічний експеримент. Дослідження здійснювалося в умовах реального навчального процесу на базі закладів загальної середньої освіти і включало три етапи: констатувальний, формувальний та контрольний. На констатувальному етапі за допомогою вхідного тестування та анкетування було виявлено, що більшість учнів мають фрагментарні уявлення про природу полімерів, не розуміють фізичних механізмів твердіння речовин без зміни температури та мають низьку мотивацію до вивчення тем, пов'язаних з органічною хімією та молекулярною фізикою. Ці дані слугували основою для формування контрольних та експериментальних груп, які були вирівняні за рівнем успішності. Результати педагогічного експерименту показано на рис. 15.

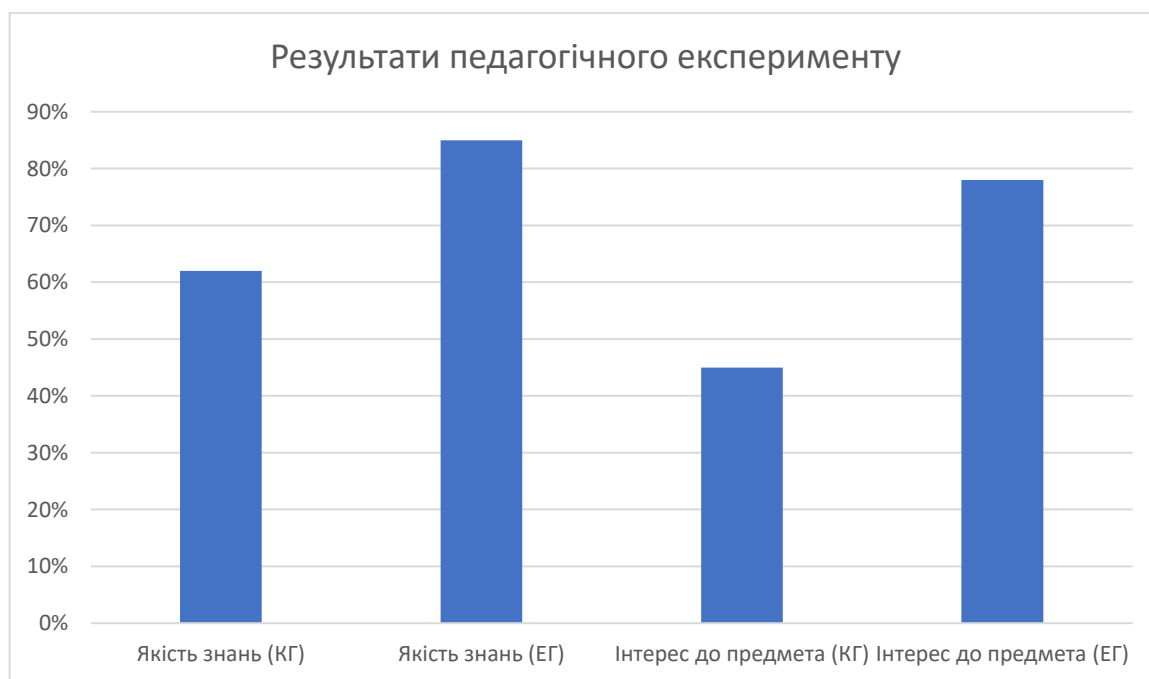


Рис. 15. Порівняння показників експериментальної (ЕГ) та контрольної (КГ) груп. Статистична значущість підтверджена за t-критерієм Стьюдента ($p < 0,05$).

На формувальному етапі в експериментальних класах викладання здійснювалося за розробленою методикою, що включала демонстраційні досліди, лабораторні роботи з фотополімерами та інтегровані уроки, описані в попередніх пунктах розділу 3, тоді як у контрольних класах навчання велося за традиційною методикою. Кінцевий контроль знань, проведений по завершенню вивчення відповідних тем, засвідчив наявність статистично значущої різниці у результатах навчальних досягнень учнів. Аналіз коефіцієнта якості знань показав його зростання в експериментальній групі порівняно з контрольною, особливо у питаннях, що вимагали застосування знань у нестандартних ситуаціях та встановлення міжпредметних зв'язків. Окрім когнітивного компонента, фіксувалося підвищення мотиваційного критерію: результати повторного анкетування продемонстрували зростання інтересу учнів до інженерних та наукових спеціальностей. Статистична обробка отриманих даних з використанням t-критерію Стюдента підтвердила достовірність отриманих результатів на рівні значущості 0,05, що дає підстави стверджувати про ефективність розробленої методичної системи та доцільність її впровадження у широку педагогічну практику.

ВИСНОВКИ

1. У магістерській роботі вирішено актуальне науково-практичне завдання, що полягає у встановленні закономірностей формування полімерної сітки під час фотополімеризації та теоретичному обґрунтуванні й практичній реалізації методики використання цього процесу для вдосконалення навчання фізики та хімії у закладах середньої освіти. На основі систематизації та узагальнення теоретичних даних з'ясовано, що фотополімеризація є складним фізико-хімічним процесом, який поєднує квантові явища поглинання світла, кінетику ланцюгових радикальних реакцій та фазові переходи золь-гель. Аналіз наукової літератури дозволив ідентифікувати ключові механізми формування топології полімерної сітки, зокрема мікрогетерогенний характер структуроутворення, роль дифузійних обмежень та явище вітрифікації, яке обмежує граничну конверсію реакції. Встановлено, що сучасні методи дослідження, такі як дилатометрія, віскозиметрія та спектроскопія, можуть бути адаптовані для навчальних цілей, що відкриває можливості для демонстрації фундаментальних законів природи на прикладі сучасних матеріалів.

2. В результаті приведеного, в якості прикладу, експериментального дослідження кінетики фотополімеризації модельних диметакрилатних систем та фотополімерів на основі рослинних олій виявлено складну нелінійну залежність швидкості формування полімерної сітки та фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу від енергетичних параметрів джерела випромінювання. Показано, що збільшення інтенсивності світлового потоку призводить до прискорення настання точки гелеутворення, проте може спричиняти формування дефектної структури з високими внутрішніми напруженнями внаслідок швидкої вітрифікації системи. Доведено критичну важливість узгодження спектрального складу випромінювання зі спектром поглинання фотоініціатора для забезпечення рівномірної конверсії по глибині зразка. Отримані дані щодо кореляції між ступенем зшивання, мікротвердістю та оптичними характеристиками (показником заломлення) стали фізичною

основою для розробки серії демонстраційних експериментів, що ілюструють зв'язок мікроструктури речовини з її макроскопічними властивостями.

3. Аналіз навчальних програм та державних стандартів базової і повної загальної середньої освіти дозволив визначити змістові лінії курсів фізики та хімії, в межах яких інтеграція знань про фотополімери є найбільш доцільною та ефективною. Встановлено, що теми «Оптика», «Агрегатні стани речовини», «Властивості твердих тіл» у курсі фізики та «Швидкість хімічної реакції», «Полімери» у курсі хімії мають значний потенціал для впровадження міжпредметних зв'язків. На основі цього розроблено та методично обґрунтовано систему навчальних експериментів, яка включає демонстрації зміни оптичної густини середовища, виділення теплоти при фазовому переході, ефекту фотопружності, а також лабораторні роботи з дослідження кінетики реакції та впливу інгібіторів. Запропонована методика дозволяє візуалізувати абстрактні поняття, такі як час релаксації, аморфний стан та енергія активації, роблячи їх зрозумілими для учнів через безпосереднє спостереження.

4. Ефективність розробленої методики перевірено в ході педагогічного експерименту, результати якого засвідчили позитивну динаміку рівня навчальних досягнень учнів експериментальних класів порівняно з контрольними. Статистичний аналіз даних підтвердив, що використання демонстрацій та лабораторних робіт на основі фотополімерів сприяє не лише глибшому засвоєнню теоретичного матеріалу, але й підвищенню мотивації учнів до вивчення природничих дисциплін, формуванню наукового світогляду та розвитку дослідницьких компетентностей. Практичне значення роботи полягає у створенні готового методичного забезпечення, яке може бути безпосередньо впроваджене в освітній процес, сприяючи модернізації шкільного фізичного та хімічного експерименту відповідно до вимог сучасної STEM-освіти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. С.П. Величко. Розвиток системи навчального фізичного експерименту в середній і вищій школі. Кіровоград: Імекс-ЛТД, 2016. 482 с.
2. С.У. Гончаренко. Педагогічні дослідження: Методологічні поради молодим науковцям. Київ: Вінниченко, 2018.
3. Державний стандарт базової середньої освіти: затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 30.09.2020 р. № 898.
4. М.Т. Мартинюк. Методологічні та методичні основи навчання фізики: монографія. Умань: ВПЦ «Візаві», 2015.
5. Навчальні програми з фізики та хімії для 7-11 класів закладів загальної середньої освіти. Київ: Міністерство освіти і науки України, 2022.
6. О.Г. Ярошенко. Методика навчання хімії: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ: Грамота, 2019.
7. E. Andrzejewska. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // Progress in Polymer Science. 2001. V. 26, No. 4. P. 605-665.
8. C. Decker. Kinetic study and new applications of UV radiation curing // Macromolecular Rapid Communications. 2002. V. 23. P. 1067-1093.
9. J.L. Ferracane. Resin composite shrinkage and stress change during polymerization // Dental Materials, 2005. V. 21. P. 1042-1047.
10. P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.
11. J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 466 p.
12. ISO 4049:2019. Dentistry – Polymer-based restorative materials. Geneva: International Organization for Standardization, 2019.
13. G. Odian. Principles of Polymerization. 4th ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. 832 p.
14. R.F.T. Stepto. Polymer Networks: Principles of Their Formation, Structure and Properties. London: Blackie Academic & Professional, 1998.

15. L.R.G. Treloar. The Physics of Rubber Elasticity. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 310 p.
16. D.C. Watts. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks // Dental Materials, 2005. V. 21. P. 27-35.
17. 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. V. 77. P. 7257-7261.
18. 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. V. 32. P. 2336-2349.
19. T.S. Kavetsky, 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. V. 26(4). P. 718-732.
20. M. Güneş, E. Ertaş, S. Tumur, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, P. Grozdov, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // Magnetochemistry, 2025. V. 11. P. 53.
21. M. Güneş, E. Ertaş, S. Tumur, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, P. Grozdov, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // Preprint, 2025. P. 1-14. <https://doi.org/10.20944/preprints202505.1245.v1>.
22. T. Kavetsky, A. Tuzhykov, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, P. Grozdov, O. Šauša, B. Zgardzińska, J. Warowna, V. Soloviev, A. Kiv. Positron annihilation and AI-driven methodology in biosensing // Proceedings of the X Ukrainian Scientific

- Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-10) (Uzhhorod, Ukraine, 26-30 May, 2025), P. 38-39.
23. T. Kavetsky, P. Grozdov, M. Stievenard, O. Zubrytska, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Microstructural features of the polymer network during photopolymerization // Proceedings of the 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.
 24. A.E. Kiv, V.N. Soloviev, A.O. Bielinskyi, M.A. Slusarenko, T.S. Kavetsky, 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. V. 27(3). P. 366-377.
 25. 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. V. 201. P. 110618.
 26. 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. V. 15. P. 6607.
 27. 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. V. 15. P. 3136.
 28. 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. V. 198. P. 112424.
29. 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. V. 17(1). P. 54.
 30. M. Lebedevaite, V. Talacka, J. Ostrauskaite. High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing // *Journal of Applied Polymer Science*, 2021. V. 138. P. e50233.
 31. 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. V. 161. P. 113210.
 32. A. Navaruckiene, E. Skliutas, S. Kasetaitė, S. Rekštytė, V. Raudonienė, D. Bridziuvienė, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite. Vanillin acrylate-based resins for optical 3D printing // *Polymers*, 2020. V. 12. P. 397.
 33. 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. V. 11. P. 116.
 34. H. Švajdlenková, A. Kleinová, O. Šauša, J. Rusnák, T.A. Dung, T. Koch, P. Knaack. Microstructural study of epoxy-based thermosets prepared by “classical” and cationic frontal polymerization // *RSC Advances*, 2020. V. 10. P. 41098.
 35. 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. V. 196. P. 109846.
 36. T. Kavetsky, O. Zubrytska, M. Stievenard, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, A. Bielinskyi, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Complex network methods, PALS, ATR-FTIR and EPR study of photopolymerization // In: P. Petkov, M.E. Achour, C. Popov (Eds.), *Nanotechnological Advances in Environmental, Cyber and CBRN Security. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*. Springer, Dordrecht, 2025. Chap. 19. P. 265-284.

37. H. Svajdlenkova, O. Sausa, G. Peer, C. Gorsche. *In situ* investigation of the kinetics and microstructure during photopolymerization by positron annihilation technique and NIR-photorheology // RSC Advances, 2018. V. 8. P. 37085.
38. J. Wu, Z. Zhao, C.M. Hamel, X. Mu, X. Kuang, Z. Guo, H.J. Qi. Evolution of material properties during free radical photopolymerization // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2018. V. 112. P. 25-49.
39. M. Sangermano. Advances in cationic photopolymerization // Pure and Applied Chemistry, 2012. V. 84(10), P. 2089-2101.
40. M. Lang, S. Hirner, F. Wiesbrock, P. Fuchs. A review on modeling cure kinetics and mechanisms of photopolymerization // Polymers, 2022. V. 14. P. 2074.
41. J. Christmann, C. Ley, X. Allonas, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn. Experimental and theoretical investigations of free radical photopolymerization: Inhibition and termination reactions // Polymer, 2019. V. 160. P. 254-264.
42. C. Ebner, J. Mitterer, P. Eigruher, S. Stieger, G. Riess, W. Kern. Ultra-high through-cure of (meth)acrylate copolymers via photofrontal polymerization // Polymers, 2020. V. 12. P. 1291.
43. A.B. Kousaalya, B. Ayalew, S. Pilla. Photopolymerization of acrylated epoxidized soybean oil: A photocalorimetry-based kinetic study // ACS Omega, 2019. V. 4. P. 21799-21808.
44. K. Kim, J. Sinha, G. Gao, K.K. Childress, S.M. Sartor, A.M. Salazar, S. Huang, C.B. Musgrave, J.W. Stansbury. High-efficiency radical photopolymerization enhanced by autonomous dark cure // Macromolecules, 2020. V. 53. P. 5034-5046.
45. M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson. Light-controlled radical polymerization: Mechanisms, methods, and applications // Chemical Reviews, 2016. V. 116. P. 10167-10211.
46. Handbook of UV Degradation and Stabilization. 3rd Edition, G. Wypych, Editor. ChemTec Publishing, Toronto, 2020. 465 p.
47. J. Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 1-23.

ДОДАТКИ

Додаток А.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМАТИКОЮ РОБОТИ

Гроздова Павла Володимировича

1. M. Güneş, E. Ertaş, S. Tumor, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, **P. Grozdov**, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // ***Magnetochemistry***, 2025, V.11, P.53(1-14). (IF = 2.6, Scopus, WoS, Q2; Open Access).
2. M. Güneş, E. Ertaş, S. Tumor, P. Zulfugarova, F. Nuriyeva, T. Kavetsky, Y. Kukhazh, **P. Grozdov**, O. Šauša, O. Smutok, D. Ganbarov, A. Kiv. Synthesis and antibacterial evaluation of silver-coated magnetic iron oxide/activated carbon nanoparticles derived from *Hibiscus esculentus* // ***Preprint***, 2025, P.1-14. <https://doi.org/10.20944/preprints202505.1245.v1>. (WoS; Open Access)
3. T. Kavetsky, A. Tuzhykov, Y. Kukhazh, N. Hoivanovych, **P. Grozdov**, O. Šauša, B. Zgardzińska, J. Warowna, V. Soloviev, A. Kiv. Positron annihilation and AI-driven methodology in biosensing // ***Proceedings of the X Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-10)*** (Uzhhorod, Ukraine, 26-30 May, 2025), P.38-39.
4. T. Kavetsky, **P. Grozdov**, M. Stievenard, O. Zubrytska, O. Šauša, H. Švajdlenková, V. Soloviev, J. Ostrauskaite, A. Kiv. Microstructural features of the polymer network during photopolymerization // ***Proceedings of the 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.