

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

NERINGA ŠEPERIENĖ

**PADIDINTU JAUTRUMU MAŽŲ DOZIŲ APŠVITAI PASIŽYMINČIŲ  
POLIMERINIŲ GELIŲ IR KOMPOZITŲ KŪRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013-2017 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakultete Fizikos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinė vadovė:**

Prof. dr. Diana ADLIENĖ (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

**Redagavo:**

Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla “Technologija”)

**Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. dr. Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T) – **pirmininkė**;

Prof. dr. Saulutė BUDRIENĖ (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. habil. dr. Arvidas GALDIKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Viktoras GRIGALIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Gunta ĶIZĀNE (Latvijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. dr. Liutauras MARCINAUSKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. spalio 11 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. +370 37 300 042; faksas +370 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. rugsėjo 11 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

TURINYS:

1. ĮVADAS .....	4
<b>1.1. Darbo tikslas ir uždaviniai .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Mokslinis naujumas .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Tyrimų metodika .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4. Autoriaus indėlis .....</b>	<b>8</b>
2. DOZIMETRINIŲ GELIŲ IR POLIMERŲ KOMPOZITŲ PARUOŠIMAS IR APŠVITA.....	9
3. DOZIMETRINIO GELIO SUDĖTIES ĮTAKA GELIO JAUTRUMUI, APŠVITINUS JĮ ĮVAIRIARŪŠE FOTONINE IR DALELINE SPINDULIUOTE.....	14
<b>3.1. Tyrimo tikslas ir eiga .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2. Rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>14</b>
4. DOSIMETRINIO GELIO ERDVINĖS SKYROS NUSTATYMAS .....	24
<b>4.1. Tyrimo tikslas ir eiga .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>26</b>
5. POLIMERINIŲ KOMPOZITŲ, SKIRTŲ APSAUGANČIAM NUO JONIZUOJAMOSIOS SPINDULIUOTĖS EKRANUI UŽPILDYTI, TYRIMAS .....	28
<b>5.1. Tyrimo tikslas ir eiga .....</b>	<b>28</b>
<b>5.2. Rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>29</b>
6. IŠVADOS.....	33
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	34
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	36
TRUMPA INFORMACIJA APIE DISERTACIJOS AUTOREĮ .....	40
SUMMARY .....	41

## 1. ĮVADAS

Su jonizuojamąja spinduliuote dažniausiai susiduriame diagnostinių ir terapinių medicinos procedūrų (kompiuterinės tomografijos, rentgenografijos ar spindulinės terapijos) metu. Suplanuota ir individualiai pritaikyta apšvita yra naudojama vėžinėms ligoms gydyti ir kontroliuoti. Jonizuojamosios spinduliuotės dozė, dozės galia, apšvitos laikas ir švitinimo lauko dydis yra griežtai kontroliuojami ir matuojami kiekvienos procedūros metu [1]. Taip pat yra stebima dozė, tenkanti medicinos personalui darbo aplinkoje. Buvo pastebėta, kad net nedidelės (<5Gy) jonizuojamosios spinduliuotės dozės yra žalingos ir gali sukelti lėtines ligas, antrines vėžines ligas, pasunkinti paciento gijimą po procedūros, todėl tikslus mažų dozių matavimas yra būtinas gydymo procedūrų kokybei užtikrinti [2]. Medicinos personalui ir pacientui apsaugoti nuo jonizuojamosios spinduliuotės ilgą laiką buvo naudojami švino junginių pagrindu sudaryti kompozitai, tačiau dėl didelio toksiškumo švino naudojimą draudžia Europos Sąjungos direktyva *EC Directive 2011/65/EU, RoHS II* [3]. Būtinumas išmatuoti mažas jonizuojamosios spinduliuotės dozes, tenkančias pacientui procedūrų metu, ir apsaugoti personalą nuo žalingo apšvitos poveikio paskatino kurti bešvinį polimerinį kompozitą, kuris pasižymėtų dideliu jautrumu mažų dozių spinduliuotei ir geromis spinduliuotės silpninimo savybėmis.

Medžiagos, pasižyminčios jautrumu jonizuojamajai spinduliuotei, geba keisti chemines, fizikines bei mechanines savybes tuomet, kai yra paveikiamos didelės energijos fotonais arba dalelėmis. Itin jautrios spinduliuotei medžiagos, suformuotos iš monomerų (akrilamido, akrilo ir metakrilo rūgšties), deguonies rišiklio, jautrumą didinančių medžiagų (vario sulfato, askorbo rūgšties), želatinos ir didelio procentinio kiekio vandens, yra vadinamos hidrogeliais [4]. Hidrogeliuose polimerizacijos procesas vyksta ne tiesiogiai, bet tada, kai jonizuojamoji spinduliuotė inicijuoja vandens radiolizės reakcijas. Jos paskatina tinklinės struktūros susiformavimą gelyje. Po apšvitos kinta dozimetrinio gelio optinis tankis, mechaninės savybės, klampa. Spinduliuotės paveiktame gelyje pastebimos blausesnės sritys, kurias išmatavus magnetiniu rezonansu, ultragarsu ar optinio skaitymo metodais, galima nustatyti apšvitos dozės 3 D profilius, atvaizduojančius spinduliuotės lauko geometrines charakteristikas [D3]. Ši savybė itin svarbi kuriant dozimetrinius gelius, skirtus spinduliuotės lauko vizualizacijai radioterapijoje. Didinant spinduliuotės dozę, medžiaga tampa blausesnė ir vis mažiau skaidri ultravioletinės ir regimosios šviesos (UV-VIS) bangų ilgių ruože. Polimerizuotos medžiagos kiekis šiuo atveju priklauso nuo sugertosios dozės [5–7]. Žinoma, kad didelės (>10 Gy) jonizuojamosios spinduliuotės dozės paskatina nano- ir makroklasterių geliuose susidarymą, kurie gali migruoti jo tūryje [8, 9]. O reakcijos, vykstančios esant mažų dozių spinduliuotei (<10 Gy), yra mažai

ištirtos, bet yra itin svarbios, nes dozimetrinis gelis spinduliuotės silpninimo savybėmis yra ekvivalentus žmogaus minkštiesiems audiniams [1, 2]. Išanalizavę pokyčius dozimetriniame gelyje po apšvitos, galime sukurti jonizuojamosios spinduliuotės dozimetą ir atvaizduoti sugertąją dozę trimatėje erdvėje.

Vienas iš neinvazinių ir neardančių būdų nustatyti, kiek jonizuojamosios spinduliuotės dozės sugėrė dozimetrinis gelis, yra UV-VIS spektroskopija, kurios metu matuojama medžiagos sugertis ir pralaidumas regimosios ir ultravioletinės šviesos spektrui. Pasitelkę tyrimą, leidžiantį įvertinti medžiagos pokyčius molekulinio lygmeniu – Ramano spektroskopiją, galime įvertinti mažų spinduliuotės dozių poveikį geliams molekulių ryšių lygmeniu [10–12]. Tačiau, siekiant sužinoti, kaip plinta polimerizacija į neapšvitiną gelio tūrį ir galimą klasterių migraciją, būtina sukonstruoti konkretiems bandiniams pritaikytą nuskaitymo įrenginį, gebantį bent 0,5–0,2 mm tikslumu įvertinti gelio optinių savybių pokyčius.

Polimerų kompozitai, kurių sudėtyje yra sunkiųjų metalų (W, Pb) dalelių, pasižymi itin geromis jonizuojamosios spinduliuotės silpninimo savybėmis. Šios savybės, masinis silpninimo koeficientas, švino storio ekvivalentas (mmPb) tiesiogiai priklauso nuo kompozito sudėties bei dalelių koncentracijos [13]. Panaudoję šias žinias, galime pritaikyti medžiagas apsaugai nuo jonizuojamosios spinduliuotės skirtiems įrenginiams – ekranams. Nors sunkiųjų metalų dalelėmis papildyti ekranai pasižymi dideliu švino storio ekvivalentu ( $>0,5$  mmPb), kuris parodo, kiek tiriama medžiaga silpnina spinduliuotę, palyginti su švinu, bet apsauginis ekranas tampa neskaidrus regimajame šviesos bangų ruože [D2]. Dėl to atsiranda ekrano pritaikymo medicinoje ir pramonėje apribojimų. Bešvino, optiškai skaidraus ekrano medžiagos sukūrimas yra įmanomas pasitelkus polimerų kompozitus su amonio meta volframato junginiais, nesumažinant švino storio ekvivalento iki mažesnės nei 0,5 mm vertės [3].

Šioje darbo santraukoje glaustai aptarsime rezultatus, gautus tiriant dozimetrinių gelių ir polimerų kompozitų optinių savybių pokyčius, paveikus šias medžiagas mažų dozių (iki 10 Gy) fotonine ir daleline jonizuojamąja spinduliuotėmis. Dėmesys bus skiriamas dviem uždaviniais:

1. Dozimetrinio gelio pritaikymui mažų dozių spinduliuotei detektuoti radioterapijoje.
2. Bešvinių optiškai skaidrių polimerinių kompozitų, skirtų apsaugantiems nuo spinduliuotės ekranams užpildyti, tyrimui.

## 1.1. Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – pritaikyti dozimetrinius gelius mažų dozių (nuo 0,5 iki 5 Gy) medicininės spinduliuotės detektavimui ir sukurti polimerinius kompozitus, kurie pasižymėtų geromis apsaugojimo nuo jonizuojamosios spinduliuotės savybėmis.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Didelės energijos fotonais ir įvairiarūšė dalelių spinduliuote apšvitintuose normoksiniuose dozimetriniuose geluose ištirti mažų dozių spinduliuotės inicijuotus optinių savybių pokyčius.
2. Keičiant pasirinkto gelio sudėtį ir sudedamųjų dalių koncentracijas, suformuoti didesniu jautrumu jonizuojamajai spinduliuotei pasižyminti dozimetrinį gelį.
3. Sukonstruoti gelių optinių savybių įvertinimo įrenginį ir parengti bandinių ištyrimo metodiką.
4. Suformuoti bešvinius, skaidrius regimosios šviesos bangų ilgių ruože polimerinius kompozitus bei ištirti jų optines ir rentgeno absorbcines savybes.

Dalis darbo rezultatų buvo gauti vykdant Lietuvos mokslo tarybos projektą „Optiškai skaidrių polimerinių nanokompozitų ekranai radiacinei apsaugai“ (nanoOPERA), 2012–2014.

## 1.2. Mokslinis naujumas

Dozimetriniam geliumi, jautriam nuo 0,5 Gy iki 5 Gy fotoninei ir dalelinei spinduliuotei, kurti buvo pasirinkta metakrilo rūgštis. Dauguma autorių savo darbuose tyrinėja akrilo rūgštį ir akrilamidą. Iš metakrilo rūgšties sudaryto dozimetrinio gelio jautrumas mažų dozių srityje įvairiarūšei fotoninei ir dalelinei spinduliuotei buvo padidintas iki 30 proc. Buvo pasiekta 0,3 Gy dozometro skiriamoji geba.

Dozimetrinių gelių optinių savybių kitimui įvertinti sukurtas naujos konstrukcijos skaitytuvas. Sukurta dozių įvertinimo metodika, pasižyminti 0,20 mm optine skiriamąja geba, kuri yra pakankama dozėms matuoti ir vertinti radioterapijoje.

Remiantis žiniomis, gautomis plėtojant naują gelių įvertinimo metodiką, buvo sukonstruota BrachyDOSE sistema, skirta dozėms matuoti didelės dozės galios keteterinėje dozimetrijoje. Šiai sistemai komercializuoti buvo įsteigtas startuolis MB „Šeši partneriai“, kuris laimėjo Europos Sąjungos struktūrinių fondų programos *Horizon 2020, Phase – 1* projektą, skirtą mažų bei vidutinių įmonių produktų galimybių studijai atlikti. Disertacijos autorė yra įmonės paskirta projekto vadovė.

Tyrimų metu sukurtas bešvinis polimerinis kompozitas buvo panaudotas ekranui, skirtam radiacinei apsaugai nuo jonizuojamosios spinduliuotės

klinikinėje aplinkoje, užpildyti. Naujos kartos apsaugai nuo spinduliuotės skirto ekrano prototipas buvo išbandytas realiomis sąlygomis klinikinėje aplinkoje. Bešvinio optiškai skaidraus ekrano sudėtis ir gamybos būdas saugomi Lietuvos patento Nr. 6292 „Apsaugančios nuo radiacijos medžiagos kompozicija, radiacinei apsaugai skirtas ekranas ir jo gamybos būdas“, 2016 08 10.

### 1.3. Tyrimų metodika

Mažų dozių spinduliuotei jautrių dozimetrinių gelių optinių savybių tyrimo metodika buvo parengta remiantis literatūros šaltiniais [1–7]. Iš skirtingo monomero sudaryti nMAG, nPAG ir VIPET normoksinų gelių bandiniai buvo apšvitinti įvairiarūše fotonine ir daleline spinduliuote nuo 0,5 Gy iki 10 Gy dozėmis. Pritaikant dozimetrinį gelį iš metakrilo rūgšties mažoms dozėms detektuoti, bandiniai buvo apšvitinti nuo 0,5 Gy iki 5 Gy dozėmis 15 MeV energijos rentgeno spinduliuotės fotonais. Apšvita buvo atlikta Lietuvos sveikatos mokslų universiteto (LSMU) klinikoje: 15 MeV energijos fotonai, 1,25 MeV energijos  $^{60}\text{Co}$  šaltinis, 6 MeV ir 16 MeV energijos elektronai (Varian Clinac 2100C/D). OncoRay klinikoje Drezdene, Vokietijoje, gelių bandiniai buvo apšvitinti 230 MeV energijos protonais (IBA PROTEOS C230). Fizinių ir technologinių mokslų centre (FTMC) gelių bandiniai buvo apšvitinti greitaisiais neutronais, gautais Pu (Be) generatoriuje. Dozimetrinių gelių bandinių regimosios ir ultravioletinės šviesos (UV-VIS) spektras ir pralaidumas buvo matuojami prieš ir po apšvitos. Matavimai atlikti „UV-VIS Ocean Optics USB 4000“ spektrometru Kauno technologijos universitete, Fizikos katedroje. Siekiant padidinti iš metakrilo rūgšties sudaryto gelio jautrumą jonizuojamajai spinduliuotei, buvo keičiama gelio sudėtis ir sudedamųjų dalių (monomero, želatinos ir deguonies rišiklio) koncentracijos tirpale. Tiriant monomero sunaudojimo ir polimero susidarymo greičius, atrinkti bandiniai buvo ištirti Ramano spektrometru (inVia Rانشaw) Medžiagų mokslo institute.

Buvo parengta polimerizacijos išplitimo gelyje ir jo skiriamosios gebos tyrimo metodika naujos konstrukcijos bandinių standartines kiuvetėse skaitytuvu. Sudarant optinių parametų ištyrimo metodiką buvo remtasi literatūros šaltiniais [5, 6]. Didesnio jautrumo jonizuojamajai spinduliuotei pasižyminčio gelio skiriamoji geba buvo tiriama skaitytuvu išmatavus bandinius kiuvetėse išilgai horizontaliosios ašies. Bandiniai buvo matuojami prieš juos paveikiant jonizuojamąją spinduliuotę ir po 15 MeV fotonų apšvitos nuo 0,5 Gy iki 5 Gy dozėmis. Etaloniniai gelių bandiniai buvo apšvitinti tolygiai per visą bandinio plotą. Jų ištyrimo rezultatai buvo panaudoti skaitytuvo kalibracinei kreivei sudaryti ir matavimo paklaidoms nustatyti. Polimerizacijos į neapšvitintą bandinio dalį plitimas (tamsinė polimerizacija) buvo tiriamas apšvitinus 1 cm ilgio kiuvetės dalį ir registruojant detektoriaus gaunamą signalą išilgai horizontaliosios bandinio ašies.

Polimerinio kompozito, skirto apsaugančiam nuo jonizuojamosios spinduliuotės ekranui užpildyti, kūrimo metodika buvo parengta vykdant „Optiškai skaidrių polimerinių nanokompozitų ekranai radiacinei apsaugai“ (nanoOPERA) projektą. Siekiant sukurti optiškai skaidrius ir pasižyminčius ne mažesniu nei 0,5 mm švino storio ekvivalentu (mmPb) polimerų kompozitus, buvo keičiama amonio metavolframato koncentracija, atliekami bandymai su skirtingais tirštiniais (želatina, poliakrilamidu). Tiriant medžiagos švino storio ekvivalento ir pralaidumo regimosios šviesos bangų ruože kitimą, esant didelei radiacinei apkrovai, kompozitų bandiniai buvo švitinami rentgeno spinduliuote 150 keV energijos fotonais (GULMAY D3225) 10 Gy doze.

#### **1.4. Autoriaus indėlis**

Disertacijos autorė paruošė visus pirminius padidinto jautrumo nPAG, nMAG ir VIPET polimerinių gelių pavyzdžius. Išmatavo visų bandinių UV-VIS spektrus ir atliko rezultatų analizę. Taip pat išanalizavo standartinio ir padidinto jautrumo nMAG gelio Ramano spektrus. Sukonstravo bandinių skaitymo įrenginį, pritaikė jį geliams kiuvetėse įvertinti ir parengė matavimų metodiką. Išmatavo  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  kompozitų švino storio ekvivalentus (mmPb) bei bandinių UV-VIS pralaidumo spektrus prieš apšvitą jonizuojamąją spinduliuotę ir po apšvitos. Sumodeliavo AMWO-PX polimerinių bešvinių kompozitų silpimo charakteristikas, masinio silpimo koeficiento vertes XCOM duomenų bazėje.

#### **Disertacijos struktūra**

Disertaciją sudaro 5 skyriai. Pirmą skyrių sudaro įžanga, tikslas ir uždaviniai, rezultatų aprobacija. Antrame skyriuje pateikta literatūros analizė. Darbo metodai, eiga ir matavimų įranga aprašyti trečiame skyriuje. Darbo rezultatai pateikti ketvirtame skyriuje. Paskutiniame, penktame, skyriuje apžvelgiami darbo rezultatai. Disertaciją sudaro 140 puslapių, 98 paveikslai, 12 lentelių ir 128 literatūros šaltiniai.

#### **Rezultatų aprobacija**

Pagrindiniai darbo rezultatai buvo paskelbti 6-iose mokslinėse publikacijose: 3 straipsniai buvo publikuoti *Web of Science Clarivate Analytics* duomenų bazėje esančiuose leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą. 3 straipsniai buvo publikuoti konferencijų, turinčių *CPCI* statusą, leidiniuose *Clarivate Analytics* duomenų bazėje.

Darbo rezultatai buvo pristatyti 9 tarptautinėse ir 1 nacionalinėje konferencijoje.

Darbo rezultatai buvo paskelbti 1-ame Lietuvos patente Nr. B6292.



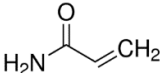
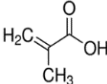
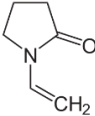
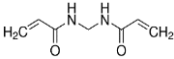
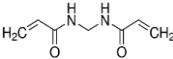
## 2. DOZIMETRINIŲ GELIŲ IR POLIMERŲ KOMPOZITŲ PARUOŠIMAS IR APŠVITA

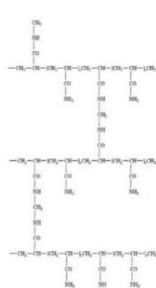
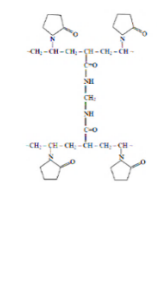
Šiame skyriuje glaustai aptarsime narmokslinių dozimetrinių gelių ir polimerų kompozitų paruošimo metodiką, sudedamąsias dalis, procentines koncentracijas. Taip pat pateiksime bandinių apšvitos fotonine ir įvairiarūšė spinduliuote būdus ir spinduliuotės parametrus.

### Dozimetrinių gelių paruošimas ir apšvita

Dozimetrinių gelių bandiniai buvo paruošti iš trijų skirtingų monomerų: akrilamido, metakrilo rūgšties ir *N*-vinilpirolidono, kartu įmaišant tinklinimo agento *N,N*- metilen-*bis*-akrilamido, deguonies rišiklio tetrakis-hidroksimetil fosforo chlorido, želatinos ir didelio procentinio kiekio distiliuoto, dejonizuoto vandens. Suformuotus dozimetrinius gelius (nPAG, nMAG, VIPET) sudarančios medžiagos, jų savybės ir galimas polimerizacijos produktas pateikti 1 lentelėje.

2.1 lentelė. Dozimetrinius gelius sudarančios medžiagos

Gelio sudedamosios dalys	nPAG	nMAG	VIPET
	Distiliuotas vanduo (≥99% HPLC, Sigma Aldrich);		
	Želatina, kiaulės odos (A tipo, 300 bloom stiprumo, Sigma- Aldrich)		
Monomeras	Akrilamidas (AAM), ≥99 proc., Sigma-Aldrich 	Metakrilo rūgštis (MAA), 99 proc., Sigma-Aldrich 	<i>N</i> -vinilpirolidonas (VIPE), ≥99 proc. Sigma-Aldrich 
Susiuvėjas	<i>N,N</i> - metilen- <i>bis</i> -akrilamidas (BIS), 99 proc., Sigma-Aldrich 	-	<i>N,N</i> - metilen- <i>bis</i> -akrilamidas (BIS), 99 proc., Sigma-Aldrich 

Deguonies rišiklis	Tetrakis-hidroksimetil fosforo chloridas (THPC), 80% H <sub>2</sub> O tirpalas, Sigma-Aldrich $\begin{array}{c} \text{OHCH}_2 \\   \\ \text{OHCH}_2 - \text{P}^+ \text{Cl}^- - \text{OHCH}_2 \\   \\ \text{OHCH}_2 \end{array}$		
Polimerizacijos produktas	Iš akrilamido sudarytas tinklinis polimeras 	Polimetakrilatas $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CO}_2\text{H} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Iš <i>N</i> -vinilpirolidono sudarytas tinklinis polimeras 

nPAG, nMAG, VIPET dozimetrinių gelių procentinė sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

**2.2 lentelė.** Dozimetrinių gelių procentinės sudėtis

	<b>nPAG</b>	<b>nMAG</b>	<b>VIPET</b>
<b>Vanduo</b>	89 proc.	86 proc.	80 proc.
<b>Želatina</b>	5 proc.	8 proc.	7 proc.
<b>Monomeras</b>	3 proc. (Akrilamidas)	5 proc. (Metakrilo r.)	4 proc. ( <i>N</i> -vinilpirolidonas)
<b>Tinklintojas</b>	3 proc. ( <i>N,N</i> - metilen- <i>bis</i> -akrilamidas)	-	4 proc. ( <i>N,N</i> - metilen- <i>bis</i> -akrilamidas)
<b>Deguonies rišiklis</b>	10 mmol. (Tetrakis-hidroksimetil fosforo chloridas)	2 mmol. (Tetrakis-hidroksimetil fosforo chloridas)	10 mmol. (Tetrakis-hidroksimetil fosforo chloridas)

Dozimetriniams geliams suformuoti naudojome šiuose receptus [14–20, D1]:

**nPAG:** 5 w/w proc. (svorinės dalys) želatinos (300 bloom stiprumo) buvo ištirpinta dalyje distiliuoto kambario temperatūros (22°C) vandens. Kai po 15–20 min. želatina buvo iki galo išbrinkusi, ir likusi dalis vandens buvo supilta į

tirpalą. Tirpalas buvo nuolatos maišomas ir šildomas magnetine maišykle („Heidolph MR 3001 K“) iki 40 °C, kol tapo skaidrus. Tada 3 w/w proc. akrilamido buvo įpilta į tirpalą. Nuolat maišant ir šildant, akrilamidui iki galo ištirpus, į tirpalą įmaišyta 3 w/w proc. *N,N*-metilen-*bis*-akrilamido. Tirpalui tapus skaidriam, buvo įpilta 10 mmol. deguonies rišiklio tetrakis-hidroksimetil fosforo chlorido (THPC). Mišinys buvo maišomas ir šildomas iki 45 °C temperatūros, kol visiškai ištirpo ir išsimaišė įpiltos medžiagos. Pagamintas tirpalas buvo supiltas į standartines PMMA (BRAND) kiuvetes.

**nMAG:** 8 w/w proc. želatinos (300 bloom stiprumo) buvo ištirpinta dalyje distiliuoto vandens kambario temperatūroje. Po 15–20 min. želatina buvo iki galo išbrinkusi, likusi dalis vandens buvo supilta į tirpalą. Tirpalas buvo nuolatos maišomas ir šildomas magnetinė maišykle iki 35 °C, kol tapo skaidrus ir visiškai ištirpo priemaišos. Nuolat maišant ir šildant į tirpalą buvo įpilta 5 w/w proc. metakrilo rūgšties. Tirpalui išsimaišius ir nuskaidrėjus, buvo įpilta 2 mmol. deguonies rišiklio THPC. Mišinys buvo maišomas ir šildomas iki 45 °C temperatūros tol, kol tirpalas inde tapo skaidrus, visiškai išsimaišė visos įpiltos medžiagos. Pagamintas tirpalas buvo supiltas į standartines PMMA kiuvetes.

**VIPET:** 7 w/w proc. želatinos (300 bloom stiprumo) buvo ištirpinta dalyje distiliuoto vandens (89 w/w proc) kambario temperatūroje. Kai želatina buvo pilnai išbrinkusi po 20 min., likusi dalis vandens kambario temperatūroje (25 °C) buvo supilta į indą su tirpalu. Mišinys buvo nuolatos maišomas ir šildomas iki 45 °C temperatūros, kol želatina visiškai ištirpo ir tirpalas tapo skaidrus. Tuomet 4 w/w proc. *N,N*-metilen-*bis*-akrilamido buvo įpilta į tirpalą. Nuolat maišant ir šildant BIS visiškai ištirpus, kai mišinys atvėso iki 35 °C į tirpalą buvo įpilta 4 w/w proc. *N*-vinilpirolidono (VIPE). Tirpalui tapus skaidriam, buvo įpilta 10 mmol deguonies rišiklio THPC. Mišinys buvo maišomas ir šildomas iki 45 °C temperatūros, kol tapo visiškai skaidrus, visiškai išsimaišė visos įpiltos medžiagos. Pagamintas tirpalas supiltas į standartines PMMA kiuvetes ir paliktas 5-10 min kol atvės.. Atvėsęs gelis sandariai uždarytas buvo laikomas tamsioje vėsioje vietoje, kad neprasidėtų savaiminės polimerizacijos procesas.

Paruoštų dozimetrinių gelių bandinių pavyzdžiai standartinėse PMMA kiuvetėse pateikti 2.1 pav.



**2.1 pav.** Dozimetrinių gelių pavyzdžiai standartinėse PMMA kiuvetėse

Gelių bandiniai kiuvetėse buvo apšvitinti jonizuojamąja spinduliuote ne anksčiau nei 24 val. po jų gamybos. Šis laikas reikalingas, kad bandiniai atvėstų ir sustingtų. Kiuvetės buvo apšvitinto fotonine 15 MeV energijos rentgeno spinduliuote (medicininis linijinis greitintuvas „Varian Clinac DMX“), 1,25 MeV vidutinės energijos  $^{60}\text{Co}$  (ROKUS M) šaltiniu. Apšvitos dozės buvo nuo 0,5 Gy iki 10 Gy. Atstumas nuo spinduliuotės šaltinio iki bandinio – 100 cm linijinio greitintuvo atveju ir 75 cm  $^{60}\text{Co}$  atveju. Nustatytas apšvitos laukas buvo  $10\times 10$  cm linijinio greitintuvo ir  $20\times 20$  cm medicininio  $^{60}\text{Co}$  šaltinio atvejais. Fotoninė apšvita buvo atlikta LSMU Kauno klinikų Onkologijos liginėje.

nPAG, nMAG ir VIPET gelių bandiniai 230 MeV energijos protonais 0,5–5 Gy dozėmis buvo apšvitinti IBA PROTEOS C230 („Ion Beam Applications S.A“) medicininis protonų šaltiniu OncoRay klinikoje Dresdene, Vokietijoje. Greitaisiais neutronais bandiniai buvo apšvitinti 1,31 Sv; 2,7 Sv; 4,85 Sv dozėmis V1,V2 ir centriniame Pu(Be) neutronų generavimo kanaluose Fizinių ir technologinių mokslų centre Vilniuje. Gelių bandiniai 6 MeV ir 16 MeV energijos elektronais buvo apšvitinti medicininis greitintuvas „Varian Clinac 2100C/D“ LSMU Kauno klinikose. Apšvitos dozės buvo nuo 0,5 Gy iki 10 Gy, dozės galia 3 Gy/min. Siekiant užtikrinti numatytos apšvitos dozės tikslumą, atliekant bandinių apšvitą, jonizuojamosios spinduliuotės šaltinių išspinduliuotos dozės buvo išmatuotos jonizacine kamera „Farmer 30013 (PTW)“. Šie  $k_{Tp}$  – temperatūros ir slėgio pataisos koeficiento matavimai buvo panaudoti nustatant sukonstruoto bandinių skaitytuvo matavimo tikslumą. Gelių bandiniai UV-VIS spektrometru („Ocean Optics USB 4000“) buvo tiriami praėjus bent 12 val. po apšvitos. Šis laikas reikalingas, kad pasibaigtų gelio pralaidumui regimajam spektrui įtaką turinčios polimerizacijos reakcijos [D1].

## Polimerų kompozitų paruošimas ir apšvita

Polimerų kompozitai, skirti jonizuojamąją spinduliuotę silpninančiam ekranui užpildyti, buvo ruošiami šia tvarka:

1. Į kolbą įpilamas apskaičiuotas tūris kambario temperatūros destiliuoto vandens ir suberiama apskaičiuota masė nejoninio poliakrilamido PAA (Mr~32000 a.m.v). Nemaišomas ir nekaitinamas mišinys išlaikomas apie 0,5 val., kol PAA išbrinksta vandenyje.
2. Kai PAA išbrinksta mišinys kolboje pradedamas lėtai maišyti mechanine maišykle ir šildomas iki 70 °C. Pasiekus šią temperatūrą, mišinys yra maišomas dar apie 0,5 val.
3. Į susidariusį skaidrų, klampų ir nuolatos maišomą iki 80 °C temperatūros pašildytą PAA gelį mažomis porcijomis suberiama apskaičiuota amonio metavolframato kristalinio hidrato  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$  („Sigma-Aldrich“,  $\geq 85$  proc.  $\text{WO}_3$ ) masė.

Gautas mišinys palaikant 80 °C temperatūrą maišomas dar apie 0,5 val., kol visiškai ištirpsta amonio metavolframato druska ir gaunamas homogeniškas ir skaidrus gelis (kompozitas).

4. Nutraukiamas maišymas, kolba su joje esančiu gautu geliu išimama iš kaitinamos vandens vonios ir įstatoma į ultragarsinę vonelę („Velleman VTUSC3“, vol. 2,6 L, 170 W), užpildytą vandeniu, šildomu iki 50 °C temperatūros.
5. Gelis kolboje sonifikuojamas 42 kHz ultragarsu ne mažiau kaip 15 min., kad iš gelio pasišalintų jo ruošimo metu disperguoti oro burbuliukai. Tokiu geliu (kompozitu), nespėjus jam ataušti iki aplinkos temperatūros, yra užpildomos standartinės PMMA kiuvetės ir ekrana imituojantys 10 mm storio bandiniai (lėkštelės). Bandiniai dar 10 min. yra sonifikuojami ultragarsinėje vonelėje.

Pirma, ieškant geriausiai gelį sutirštinančios medžiagos ir jos koncentracijos, buvo paruošti 10 mm storio (lėkštelėse) šių sudėčių bandiniai:

1. 65,9 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 32,9 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,2 proc. metil karboksil celiuliozė.
2. 40 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 58,8 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,2 proc.  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$  (poliakrilamidas).
3. 50 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 1 proc.  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$  (poliakrilamidas), 49 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. 50 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 4,75 proc. želatina, 45,25 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tuomet AMWO-PX kompozitai buvo paruošti standartinėse PMMA kiuvetėse keičiant poliakrilamido,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{H}_2\text{O}$  koncentracijas. Šių variacijų tikslas buvo surasti polimero kompozitą, kuris pasižymėtų geru (>85 proc.) pralaidumu regimosios šviesos bangų ruože ir dideliu švino storio ekvivalentu, kuris yra ne mažesnis negu 0,5 mmPb. Paruoštų bandinių sudedamosios dalys bei jų koncentracijos:

1. AMWO-P15: 1 proc. PAA, 15 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 84 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. AMWO-P30: 1 proc. PAA, 30 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 69 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. AMWO-P50: 1 proc. PAA, 50 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 49 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. AMWO-P60: 1 proc. PAA, 60 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 39 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. AMWO-P70: 1 proc. PAA, 70 proc.  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 29 proc.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tiriant, kaip pakinta bandinių švino storio ekvivalentas ir pralaidumas regimojo spektro bangos ilgių šviesai, polimerinių kompozitų bandiniai buvo apšvitinti 150 keV energijos fotonais rentgeno teleterapijos įrenginyje („Gulmay D3225“) 10 Gy doze. Švino storio ekvivalentas bei UV-VIS spektrai buvo matuojami prieš apšvitą ir po apšvitos. Gauti matavimų rezultatai aptarti penktame skyriuje.

### 3. DOZIMETRINIO GELIO SUDĖTIES ĮTAKA GELIO JAUTRUMUI, APŠVITINUS JĮ ĮVAIRIARŪŠE FOTONINE IR DALELINE SPINDULIUOTE

#### 3.1. Tyrimo tikslas ir eiga

Šio tyrimo tikslas buvo ištirti, kuris iš dozimetrinių gelių (nPAG, nMAG, VIPET), pagamintų su skirtingu monomeru, pasižymi didžiausiu jautrumu mažų dozių nuo 0,5 Gy iki 5 Gy fotoninei ir dalelinei spinduliuotėms.

Remiantis literatūros šaltiniais [5, 7, 9] buvo išsiaiškinta, kad kai gelis yra paveikiamas jonizuojamąja spinduliuote, skirtingos monomero, deguonies rišiklio, želatinos ir tinklintojo koncentracijos daro tiesioginę įtaką dozimetrinio gelio polimerizacijai. Šį pokytį galima analizuoti remiantis UV-VIS spektrais, optinių parametrų įvertinimu, Ramano spektroskopijos tyrimais [D1]. Norėdami išsiaiškinti, kaip dozimetrinio gelio sudėtyje esančių sudedamųjų dalių koncentracija paveikia jo jautrumą mažų dozių rentgeno, gama, elektronų, protonų ir neutronų spinduliuotei, suformavome nPAG, nMAG, VIPET tipų gelius ir apšvitinome juos mažomis, iki 10 Gy, dozėmis. Remdamiesi UV-VIS spektroskopijos metu gautais pralaidumo regimajai šviesai spektrais ir per bandinį praėjusio signalo intensyvumo matavimais peršviečiant gelį, išrinkome dozimetrinį gelį, kuris pasižymėjo didžiausiu jautrumu įvairiarūšei spinduliuotei. Tuomet tyrimus tęsėme keisdami pasirinkto dozimetrinio gelio sudedamųjų dalių (monomero, želatinos, deguonies rišiklio) koncentracijas. Bandinius kiuvetėse apšvitinome 15 MeV energijos fotonais. Pradinio gelio, suformuoto remiantis literatūros šaltiniais ir padidinto jautrumo (pakeistos sudėties) gelio polimero susiformavimo ir monomero sunaudojimo greičius ištyrėme atlikdami Ramano spektroskopijos tyrimą ir nustatėme, koku dėsningumu mažėja santykinis smailės 808 cm<sup>-1</sup> intensyvumas ir didėja 1411 cm<sup>-1</sup> smailės intensyvumas.

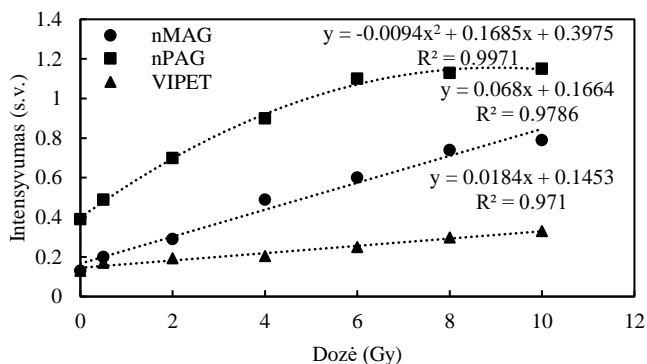
#### 3.2 Rezultatai ir jų aptarimas

Išmatavę nPAG, nMAG ir VIPET gelių, apšvitintų įvairiarūšė spinduliuote, UV-VIS spektrus (signalo intensyvumą), pasirinkome 650 nm (raudonos šviesos lazerio) bangos ilgio reikšmes dozėms iki 10 Gy. 650 nm bangos ilgis pasirinktas siekiant pritaikyti gelių bandinių skaitymo įrenginių bandiniams ištirti ir palyginti skaitytuvu gautus rezultatus su UV-VIS spektrometro vertėmis. Šios reikšmės ir gelių jautrumo 15 MeV rentgeno spinduliuotei, <sup>60</sup>Co (gama), protonų, elektronų spinduliuotėms palyginimas pateiktas 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 ir 3.2.4 paveiksluose. Gelių jautrumas spinduliuotei buvo nustatytas išvedant tiesės lygtį per taškus ir apskaičiuojant tiesės polinkio kampą (tangentą) pagal 3.1 formulę:

$$S = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} ; \quad (3.1)$$

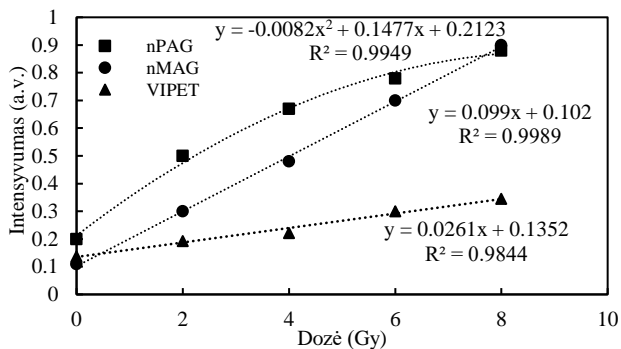
čia  $y_2, y_1$  – detektoriaus išmatuoto intensyvumo ant ordinačių ašies vertės,  $x_2, x_1$  – dozės vertės ant abscisų ašies.

3.2.1 pav. matome, kad VIPET ir nMAG gelio išmatuotos intensyvumo vertės išsidėsto į kylančias tieses, kurių  $R^2 = 0,9786$  ir  $R^2 = 0,971$  atitinkamai nMAG ir VIPET gelių. nPAG gelio atveju yra pritaikytas antros eilės polinomas. 15 MeV rentgeno spinduliuotei šiuo atveju jautriausias yra nMAG gelis, kurio apskaičiuotas jautrumo koeficientas siekia 0,068 (s.v.). nPAG dozimetrinio gelio kreivė buvo padalinta į kylančiąją ir soties (nuo 6 Gy) dalis. Kylančiosios dalies jautrumo spinduliuotei koeficientas siekia 0,12 (s.v.). VIPET dozimetrinis gelis yra mažiausio jautrumo – 0,018 (s.v.).



3.2.1 pav. nPAG, nMAG ir VIPET polimerinių gelių jautrumo 15 MeV energijos rentgeno spinduliuotei palyginimas

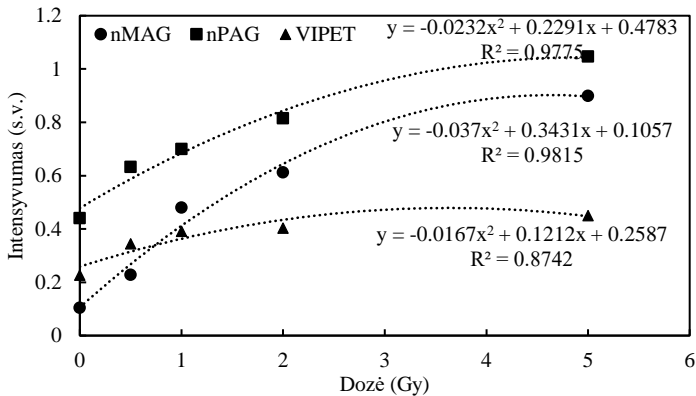
3.2.2 pav. yra palygintas dozimetrinių gelių jautrumas  $^{60}\text{Co}$  gama šaltinio spinduliuotei, kuri taip pat yra taikoma radioterapijoje.



3.2.2 pav. nPAG, nMAG ir VIPET polimerinių gelių jautrumo  $^{60}\text{Co}$  spinduliuotei palyginimas

Šiuo atveju nMAG gelio jautrumas medicininio  $^{60}\text{Co}$  šaltinio išspinduliuotiems gama fotonams yra 0,099 (s.v.), VIPET – 0,026 (s.v.), nPAG – 0,118 (s.v.). nPAG dozimetriniam geliui pritaikėme antros eilės polinomine funkcija. Šios apšvitos atveju didžiausiu jautrumu pasižymėjo iš metakrilo rūgšties sudarytas dozimetrinis gelis. nPAG gelio išmatuotos intensyvumo vertės pasiekia soties reikšmę esant 6 Gy. dozei. Mažiausiai jautrus gelis  $^{60}\text{Co}$  šaltinio spinduliuotei – VIPET.

Išsiaiškinę dozimetrinių gelių jautrumą fotonų spinduliuotėms, tyrimą tęsėme apšvitindami nPAG, nMAG ir VIPET gelius protonais ir elektronais. Jautrumo protonų apšvitai rezultatai pavaizduoti 3.2.3 pav.

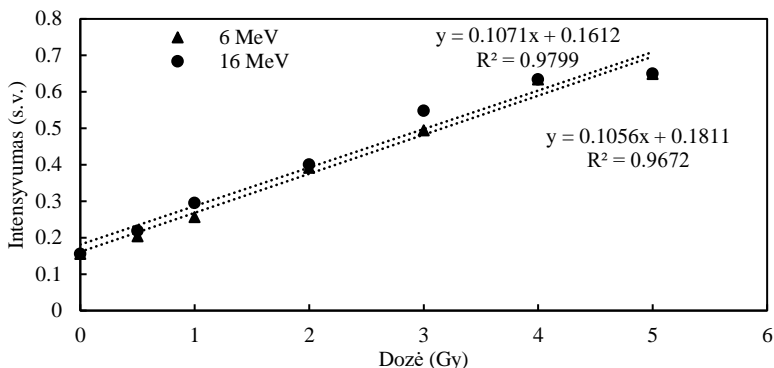


**3.2.3 pav.** nPAG, nMAG ir VIPET polimerinių gelių jautrumo 230 MeV protonų spinduliuotei palyginimas

Šiuo atveju nPAG jautrumo koeficientas protonų spinduliuotei – 0,13 (s.v.), nMAG – 0,22 (s.v.), VIPET – 0,058 (s.v.). Kaip matome, VIPET gelio jautrumas yra mažiausias.

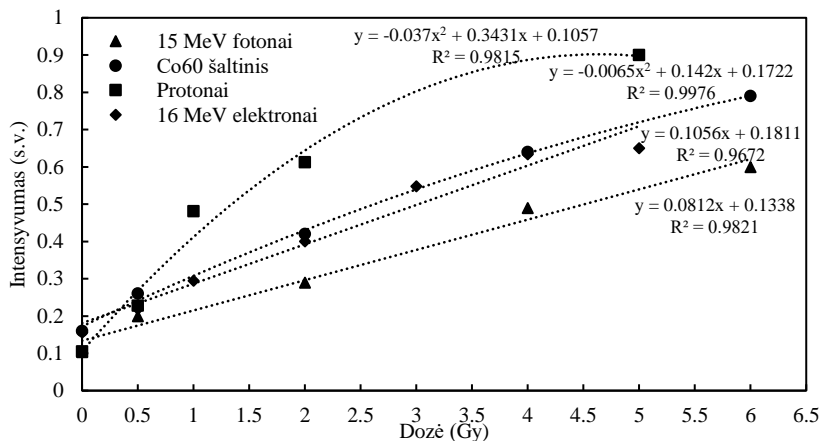
Nustatėme, kad geriausiu jautrumu mažoms dozėms, iki 10 Gy, pasižymėjo nMAG pirminės (nepakeistos) sudėties dozimetrinis gelis. Atlikdami šio gelio apšvitą 6 MeV ir 16 MeV energijų elektronais, siekėme išsiaiškinti, kokį poveikį šio gelio jautrumui turi energijos, naudojamos radioterapijoje. Bandymų rezultatus iliustruoja 3.2.4 pav. Iš metakrilo rūgšties monomero sudaryto gelio jautrumo elektronų spinduliuotei tyrimas parodė, kad šio gelio jautrumas skirtingoms energijoms yra vienodas – 0,11 (s.v.). Tai rodo, kad gelis nėra jautrus energijų pokyčiui, taigi ši savybė palengvina gelio panaudojimą dozimetrijos medicinoje tikslams, nes dozometro kalibracija nėra reikalinga kiekvienai energijai atskirai.





3.2.4 pav. nMAG gelio apšvitinto 6 MeV ir 16 MeV energijų elektronais palyginimas

3.2.5 pav. yra pateiktas nMAG dozimetrinio gelio įvairiarūšei spinduliotei palyginimas. Matome, kad iš metakrilo rūgšties monomero sudaryto gelio jautrumas įvairiarūšei spinduliotei mažų dozių intervalu yra panašus. Išsiskiria tik protonų spinduliuotės atvejis. Tai leidžia daryti prielaidą, kad šis gelis yra labiau pritaikomas fotonų spinduliotei detektuoti ar 3D atvaizduoti.



3.2.5 pav. Iš metakrilo rūgšties (nMAG) sudaryto gelio jautrumo fotoninei ir dalelinei spinduliotei palyginimas

Apžvelgę nMAG, nPAG ir VIPET dozimetrinių gelių jautrumo įvairiarūšiai spinduliotei rezultatus, gautus išmatavus UV-VIS spektro intensyvumą, matome, kad VIPET gelis pasižymėjo mažiausiu jautrumu fotoninei ir dalelinei mažų jonizuojamosios spinduliuotės dozių (iki 10 Gy) spinduliotei. nPAG gelis

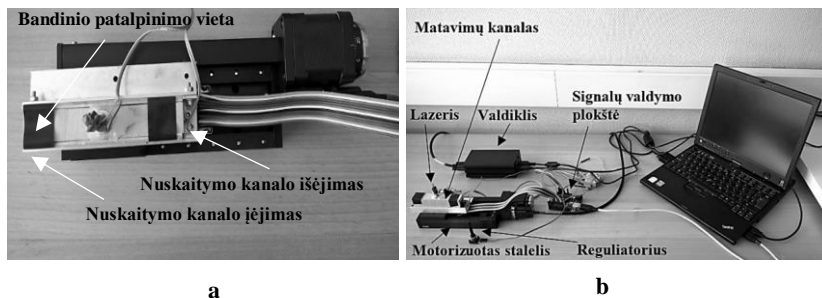
pasižymėjo įsisotinimu esant 3 Gy dozei 15 MeV fotonų ir  $^{60}\text{Co}$  gama spinduliuotei. Kadangi dozimetrinis gelis yra naudojamas spinduliuotės dozės matavimo arba 3D atvaizdavimo tikslais, greitai pasiekiamas dozės įsisotinimas parodo, kad dozimetrinis gelis nėra veiksmingas. Tokiu atveju sunku nustatyti ir pagrindinę intensyvumo smailę išmatuotame UV-VIS spektre, kuris parodo santykinį polimero padidėjimą. nMAG dozimerinis gelis, apšvitintas 15 MeV energijos fotonais nuo 0,5 Gy iki 5 Gy dozėmis, pasižymėjo geriausiu tiesiškumu, todėl buvo pasirinktas tolimesniems jautrumo spinduliuotei gerinimo eksperimentams.

Toliau didinat iš metakrilo rūgšties sudaryto gelio jautrumą, buvo keičiamos monomero, želatinos ir deguonies rišklio (THPC) koncentracijos. Gelio sudedamųjų dalių svorinės dalies vertės gelio mišinyje pateiktos 3.2.1 lentelėje.

### 3.2.1 lentelė. nMAG gelio sudedamųjų dalių svorinės vertės

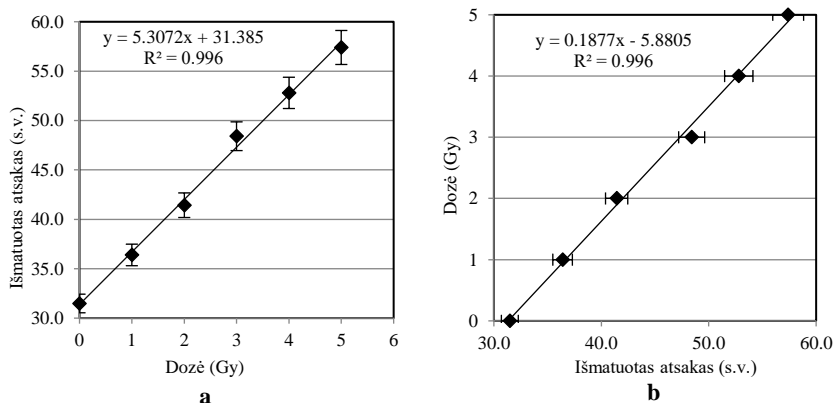
nMAG gelio komponentai	Svorinė dalis gelyje
Metakrilo rūgštis, MA	2, 4, 6, 8 proc. w/w
Tetrakis hidroksimetil fosforo chloridas, THPC	3, 5, 10, 15 mmol
Želatina	4, 5, 6 proc. w/w

Keičiant dozimetrinio gelio sudedamųjų dalių koncentracijas, buvo paruošti bandiniai standartinėse PMMA kiuvetėse. Bandiniai buvo apšvitinti 15 MeV energijos fotonais iki 5 Gy dozėmis. Prieš apšvitą ir po apšvitos buvo išmatuotas visų bandinių UV-VIS spektras, nustatytas smailės, rodančios susidariusio polimero kiekį, intensyvumas. Visi bandiniai buvo išmatuoti naujai sukonstruotu skaitytuvu ir nustatyta, koku dėsningumu kinta skaitytuvo išmatuotas atsakas didinant apšvitos dozes iki 5 Gy. Sukonstruoto bandinių skaitytuvo schema pateikta 3.2.6 pav.



3.2.6 pav. a) Dozimetrinių gelių kiuvetėse įvertinimo įrenginys, b) bandinių įvertinimo sistema

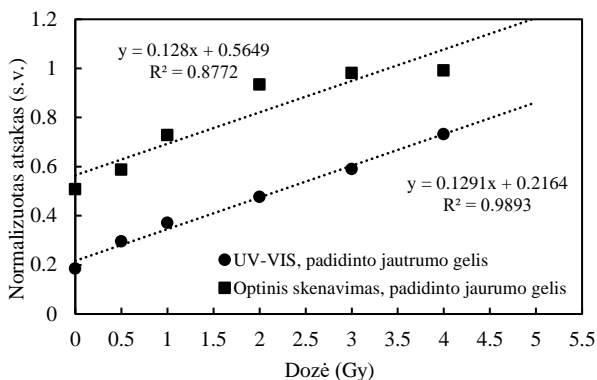
Standartinis nuokrypis buvo apskaičiuotas išmatavus kiekviena doze apšvitintą bandinį po 10 kartų ir išvedus vidurkį. Dozės matavimo standartinis nuokrypis kito nuo 0,1 iki 0,3 atitinkamai esant 0,5 Gy ir 5 Gy dozėms. 3.2.7 pav. a ir b grafikuose pavaizduotos pagrindinės optinio skaitytuvo charakteristikos: sugertosios dozės nustatymo ir kalibracinė kreivės.



**3.2.7 pav.** a) kalibracinė kreivė, b) sugertajai dozei nustatyti skirta kreivė

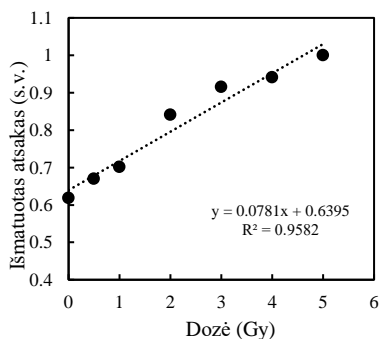
Sukonstruoto skaitytuvo matavimų tikslumui patikrinti dozės apšvitos metu buvo matuojamos su jonizacine kamera („PTW Freiburg“). Apskaičiuoti temperatūros, drėgmės ir slėgio korekcijos koeficientai  $k_{TP}$ . Nustatytas  $k_{TP}$  lygus 1,018917. Tai reiškia, kad 1 Gy apšvitos išspinduliuota linijinio greitintuvo atitinka 0,947840 Gy sugertosios dozės. 2 Gy atitinka 1,961920 Gy, 3 Gy – 2,981929 Gy, 4 Gy – 3,913134 Gy, 5 Gy – 4,904496 Gy. Atsižvelgdami į jonizacinės kameros rodmenis nustatėme, kad sukonstruoto bandinių skaitytuvo dozės nustatymo tikslumas kinta nuo 9,2 proc. esant 0,5 Gy dozei iki 10,4 proc., kai bandinys apšvitintas 5 Gy doze.

Palyginus UV-VIS spektroskopu ir skaitytuvu gautus duomenis buvo nustatyta, kad geriausiu jautrumu 15 MeV fotonų spinduliuotei mažų dozių srityje pasižymi nMAG gelis, turintis 8 proc. metakrilo rūgšties, 15 mm THPC ir 6 proc. želatinos. 3.2.8 pav. lyginame UV-VIS spektroskopu ir bandinių skaitytuvu gautas padidinto jautrumo gelio kreives. Apskaičiuotas gelio jautrumas: 0,129 (s.v.) UV-VIS spektroskopo atveju ir 0,128 (s.v.) – optinio skaitytuvo atveju. Iš metakrilo rūgšties sudaryto (nMAG) gelio jautrumas buvo padidintas 30 proc.

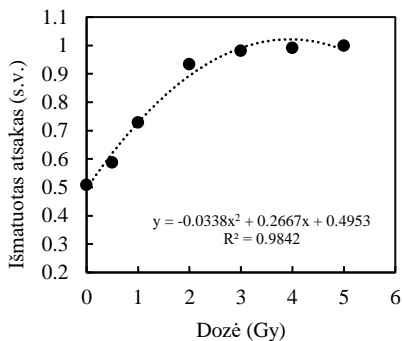


**3.2.8 pav.** Padidinto jautrumo gelio išmatuotų verčių UV-VIS spektroskopu ir sukonstruotu skaitytuvu palyginimas

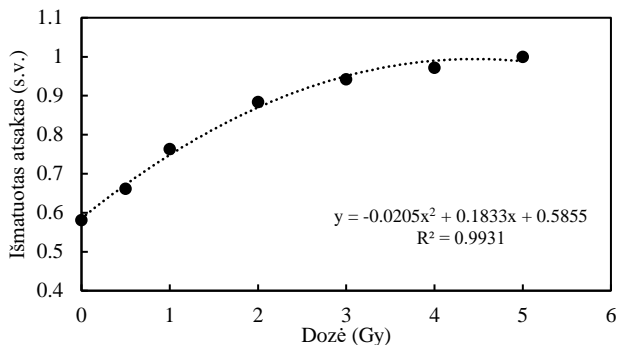
3.2.9–3.2.11 pav. pateikiame skaitytuvu išmatuotas padidinto jautrumo gelio, apšvitinto 15 MeV energijos fotonais iki 5 Gy dozėmis, jautrumo kreives. Šios kreivės vaizduoja, kaip surastos optimalios metakrilto rūgšties, deguonies rišiklio THPC ir želatinos koncentracijos padidino pradinio gelio jautrumą 15 MeV energijos fotonų spinduliotei.



**3.2.9 pav.** Skaitytuvu išmatuoto signalo verčių priklausomybė apšvitinus 8 proc. metakrilto rūgšties koncentraciją turintį nMAG gelį nuo 0,5 Gy iki 5 Gy

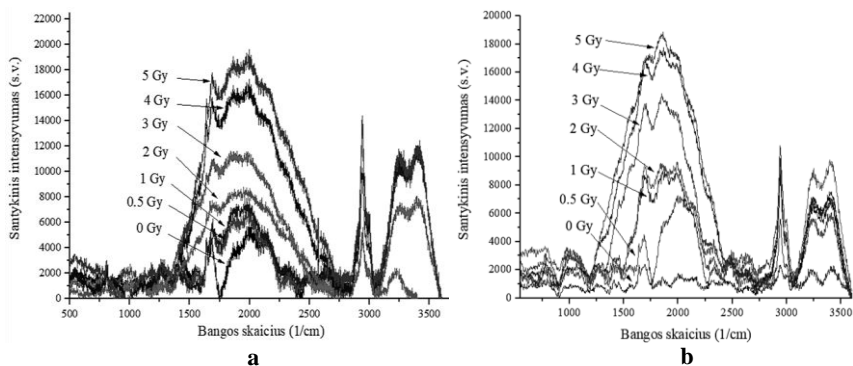


**3.2.10 pav.** Skaitytuvu išmatuoto signalo verčių priklausomybė apšvitinus 15 mm THPC koncentraciją turintį nMAG gelį nuo 0,5 Gy iki 5 Gy dozėmis



**3.2.11 pav.** Skaitytuvu išmatuoto signalo verčių priklausomybė apšvitinus 6 proc. želatinos koncentraciją turintį nMAG gelį nuo 0,5 Gy iki 5 Gy dozėmis

Tačiau vien UV-VIS spektrų ir sukonstruoto skaitytuvo užfiksuoto atsako matavimų neužtenka nustatyti, ar gelis po apšvitos polimerizavosi ir koks galimas kiekis polimero susidarė. Norėdami nustatyti, kokius pokyčius – polimerizaciją – sukelia kiekviena apšvitos dozė, turime nustatyti, koku greičiu gelyje mažėja monomero ir kaip greitai daugėja polimero. Šiam tikslui pasiekti bandiniai buvo ištirti neardančiuoju Ramano spektroskopijos būdu. Pirmiausia buvo atlikta medžiagų metakrilo rūgšties, želatinos ir tetrakis-hidroksimetil fosforo chlorido grynų medžiagų Ramano spektrų analizė ir nustatytos geriausiai išsiskiriančios, nepersidengiančios charakteringos smailės. Tuomet buvo išanalizuoti 15 MeV energijos fotonais nuo 0,5 Gy iki 5 Gy apšvitintų dozimetrinių gelių spektrai. Šių spektrų palyginimas pateiktas 3.2.12 pav.



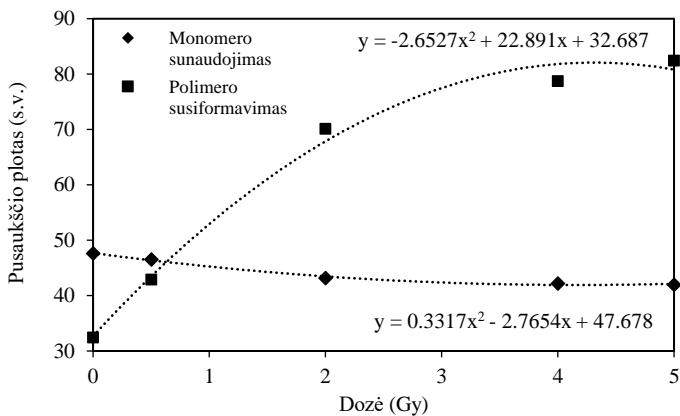
**3.2.12 pav. a)** pirminio nMAG dozimetrinio gėlio Ramano spektrų palyginimas, **b)** padidinto jautrumo nMAG dozimetrinio gėlio Ramano spektrų palyginimas

Analizuodami grynų medžiagų, pirminio ir padidinto jautrumo gelių Ramano spektrus, išskyrėme šias charakteringas smailės:  $801\text{ cm}^{-1}$ -  $\nu(\text{C-COOH})$ ,  $1403\text{ cm}^{-1}$ -  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $1441\text{ cm}^{-1}$ -  $\nu(\text{CO})_s$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$  -  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $2937\text{ cm}^{-1}$  ir  $2997\text{ cm}^{-1}$ -  $\nu(\text{CH}_2)_s$ . Pritaikėme Gauso funkciją pikų smailės aukščiui (intensyvumui), smailės centrui (pozicijai absčių ašyje) ir pusaukščio plotui (FWHM) surasti. Remdamiesi literatūros šaltiniais [10–12] padarėme išvadą, kad smailės aukštis (intensyvumas) ir plotas po smaile tiesiogiai priklauso nuo susidariusio polimero kiekio. Nuo  $1200\text{ cm}^{-1}$  iki  $2400\text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje matome plačios suminės smailės aukščio ir ploto didėjimą didinant apšvitęs dozę iki 5 Gy. Pirminio ir padidinto jautrumo gelio suminės smailės intensyvumo, pusaukščio pločio ir smailės poslinkio palyginimas pateiktas 3.2.2 lentelėje.

**3.2.2 lentelė.** Pagrindiniai  $1200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  suminio piko parametrai pirminio ir padidinto jautrumo nMAG gelių Ramano spektruose

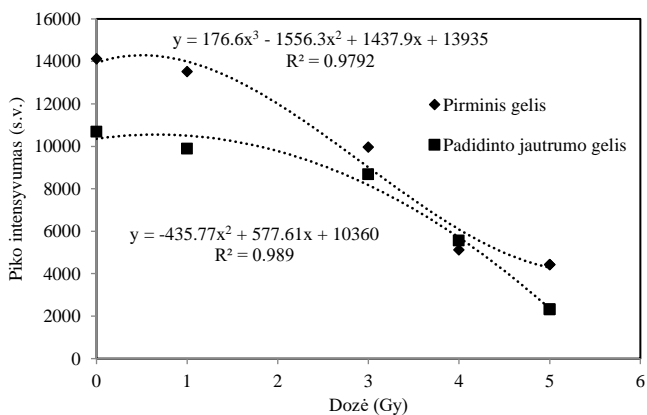
Dozė, Gy	Smailės pozicija		Smailės intensyvumas, (s.v.)		Pusaukščio plotis, (s.v.)	
	Pirminis	Pad.jaut.	Pirminis	Pad.jaut.	Pirminis	Pad.jaut.
0	1861	1875	3822	1399	143	78
0.5	1906	1989	5873	5556	622	326
1	1943	1947	6158	8050	650	526
2	1948	1957	6350	8248	695	677
3	1952	1962	11639	13633	781	723
4	1959	1965	16528	17032	799	750
5	1969	1977	18766	21402	832	762

Monomero sunaudojimui nustatyti pasirinkome gerai spektre matomą ir nepersidengiančią su kitomis  $808\text{ cm}^{-1}$  smailę. Polimero daugėjimą gelyje analizavome stebėdami  $1411\text{--}1414\text{ cm}^{-1}$  smailių didėjimą. Polimetakrilato susidarymą rodo  $\text{C}=\text{C}$  dvigubąjį ryšį parodančios smailės intensyvumo mažėjimas ir  $\text{C-C}$  viengubąjį ryšį atspindinčio smailės aukščio didėjimas. Monomero mažėjimo ir polimero susiformavimo dėl didėjančios iki 5 Gy apšvitęs dozės dėsningumas pavaizduotas 3.2.13 pav.



**3.2.13 pav.** Monomero mažėjimo ir polimero susiformavimo dėsningumas padidinto jautrumo dozimetriniame gelyje

Palyginome pirminio nMAG gelio ir padidinto jautrumo gelio  $2940\text{ cm}^{-1} - \nu(\text{CH}_2)_s$  smailės, parodančios metakrilo rūgšties mažėjimą, dėsningumus. 3.2.14 pav. pateikiamas pirminio ir padidinto jautrumo mažų dozių fotonų spinduliotei nMAG gelių  $2940\text{ cm}^{-1}$  Ramano piko mažėjimas. Tolygesnis piko mažėjimas padidinto jautrumo gelio atveju parodo, kad metakrilo rūgštis efektyviau sunaudojama šiame gelyje. Greitesnis charakteringo piko mažėjimas parodo greitesnę monomero sunaudojimą.



**3.2.14 pav.** Pirminio ir padidinto jautrumo dozimetrinių gelių  $2940\text{ cm}^{-1}$  smailės kitimo dėsningumas

Remdamiesi nMAG pirminio ir padidinto jautrumo dozimetrinių gelių UV-VIS spektrų, skaitytuvo ir Ramano smalių analizės rezultatais, padarėme išvadą, kad dozimetrinis gelis, sudarytas iš 8 w/w proc. želatinos, 15 mmol tetrakis hidroksimetil fosforo chlorido, 6 w/w proc. želatinos ir 86 proc. distiliuoto vandens, pasižymi optimaliu padidintu jautrumu mažų dozių jonizuojamajai spinduliutei. Padidinto jautrumo gelyje polimerizacijos metu (iki 4 Gy) metakrilo rūgštis buvo sunaudota greičiau negu nepakeistos sudėties dozimetriniame gelyje. Galime daryti išvadą, kad padidinto jautrumo iš metakrilo rūgšties sudarytas gelis yra pakankamai jautrus nuo 0,5 Gy iki 5 Gy fotonų dozėms detektuoti.

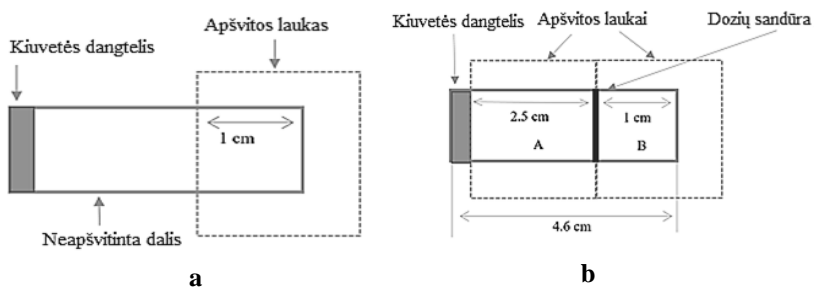
#### 4. DOSIMETRINIO GELIO ERDVINĖS SKYROS NUSTATYMAS

##### 4.1. Tyrimo tikslas ir eiga

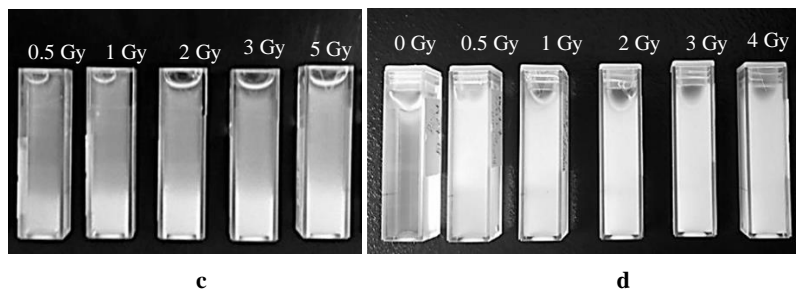
Šio tyrimo tikslas – išanalizuoti polimerizacijos išplitimą į neapšvitintą gelio tūrį padidinto jautrumo nMAG dozimetriniame gelyje. Buvo paruošti padidinto jautrumo (8 w/w proc. želatinos, 15 mmol tetrakis hidroksimetil fosforo chlorido, 6 w/w proc. želatinos ir 86 proc. distiliuoto vandens) nMAG gelio bandiniai standartiniuose PMMA kiuvetėse ir apšvitinti trimis skirtingais metodais:

1. 1 cm ilgio bandinio (kiuvetės) dalis buvo apšvitinta 15 MeV energijos fotonų dozėmis nuo 0,5 Gy iki 5 Gy, kita dalis liko neapšvitinta.
2. 1 cm ilgio gelio bandinio (kiuvetės) dalis buvo apšvitinta 2 Gy doze, likusi kiuvetės dalis – 15 MeV energijos fotonų dozėmis nuo 0,5 iki 5 Gy.
3. 0,5 cm ilgio dalis kiuvetės viduryje buvo apšvitinta 4 Gy ir 5 Gy dozėmis taip, kad polimerizacija galėtų plisti į abi kiuvetės puses vienodai.

Pirmasis ir antrasis bandinių apšvitos metodai ir pagal šiuos metodus apšvitintų kiuvėčių nuotraukos pavaizduotos 4.1.1 pav.

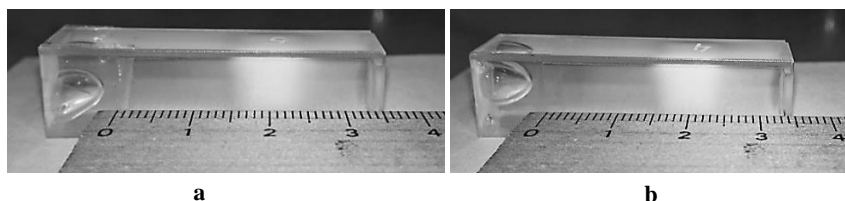




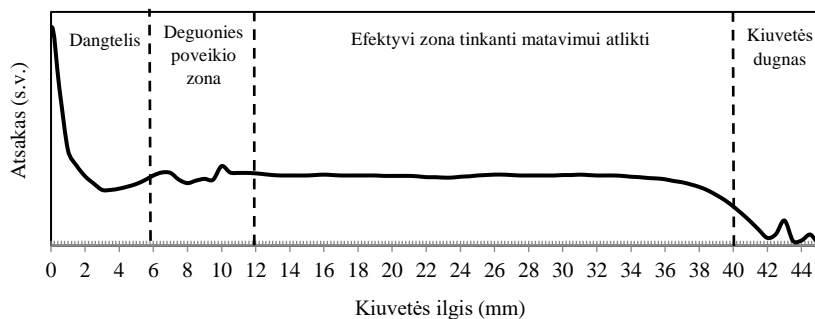


**4.1.1 pav.** a) ir b) nMAG bandinių apšvitos būdai, c) ir d) apšvitos paveiktų kiuvėčių nuotraukos

Trečiuoju metodu apšvitinti bandiniai pavaizduoti 4.1.2 pav. Iš pateiktų gelių nuotraukų matome, kad jonizuojamosios spinduliuotės polimerizuota sritis vizualiai atrodo tolygiai išplitusi į neapšvitintą gelio dalį. Paveiksle matoma atžyma pridėjus liniuotę rodo efektyvų bandinio matavimų langą, kuriame buvo atliktas matavimas skaitytuvu. 4.1.3 pav. pavaizduotos kiuvetės zonos, kurias „aptinka“ sukonstruotas skaitytuvas.



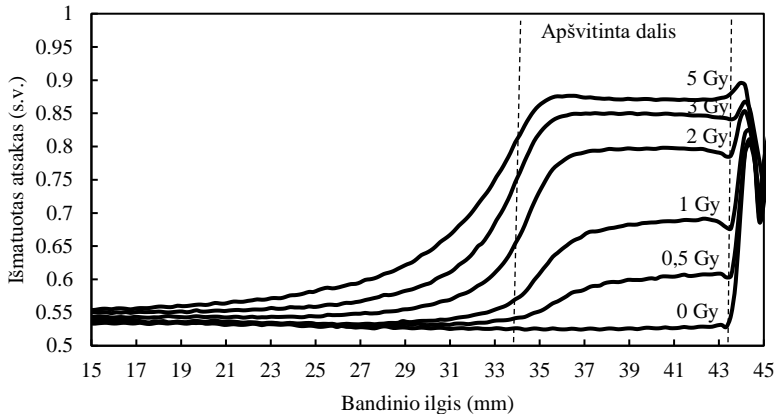
**4.1.2 pav.** a) 5 Gy doze apšvitintas padidinto jautrumo nMAG gelis, b) 4 Gy doze apšvitintas padidinto jautrumo nMAG gelis



**4.1.3. pav.** Kiuvetės matavimo įrenginiu išmatuotos bandinio zonos

## 4.2. Rezultatai ir jų aptarimas

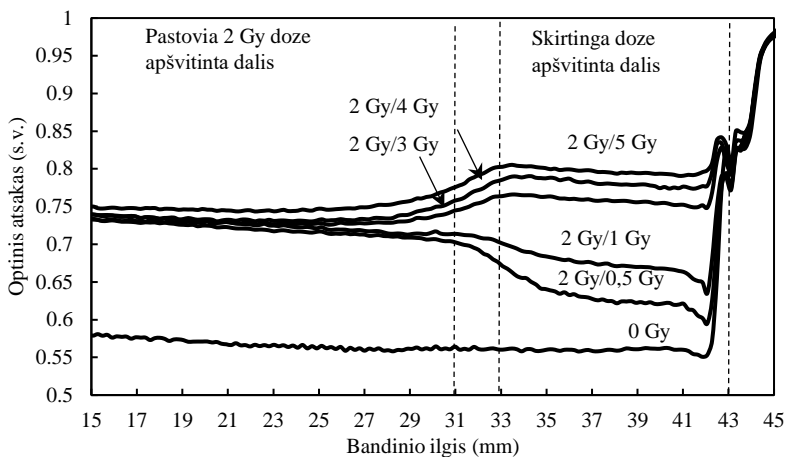
Pasikeitusios apšvitintų bandinių optinės savybės (lazerio šviesos intensyvumo sumažėjimas už bandinio) buvo iširtos sukonstruotu skaitytuvu išilgai kiuvetės horizontaliosios ašies tam, kad galėtume įvertinti polimerizacijos išplitimą į neapšvitintą galio sritį ir stebėti, kas vyksta, kai viena šalia kitos skirtingos dozės inicijuoja gelio polimerizaciją. Skaitytuvu gauti dozių profiliai 4.2.1 ir 4.2.2 pav. Bandinio nuskaitymo žingsnis 0,20 mm.



**4.2.1 pav.** Padidinto jautrumo nMAG gelio išmatuoto atsako pasiskirstymas, kai 1 cm ilgio kiuvetės dalis apšvitinta dozėmis nuo 0,5 Gy iki 5 Gy

3.2.14 pav. matomas nuožulnumas dozių profiliuose susidaro dėl polimerizacijos plitimo į neapšvitintą sritį, kai gelis jau nėra veikiamas jonizuojamosios spinduliuotės. Didėjant apšvitimo dozei, riba, susidariusi tarp neapšvitintos gelio srities ir apšvitintos, statėja. Šis reiškinys gali vykti dėl to, kad didesnėmis nei 2 Gy dozėmis apšvitintuose geliuose vyrauja tvarkingas polimerizacijos produktų – klasterių – išsidėstymas. Susidaro tankesnė tinklinė struktūra, trukdanti migruoti reaktyviems radikalams, kurie inicijuoja polimerizacijos reakcijas. Atsižvelgiant į dozės profilio kreivių nuožulnumą buvo apskaičiuota  $\Delta P$  „šešelinė“ kreivės sritis toje vietoje, kur kreivė auga nuo 10 proc. iki 90 proc. savo maksimalios vertės. Ši sritis leidžia preliminariai įvertinti polimerizacijos išplitimą. Apskaičiuotos  $\Delta P$  vertės esant skirtingoms dozėms: 5 Gy – 6 mm, 3 Gy – 5 mm, 2 Gy – 4 mm, 1 Gy – 3 mm, 0,5 Gy – 2 mm.

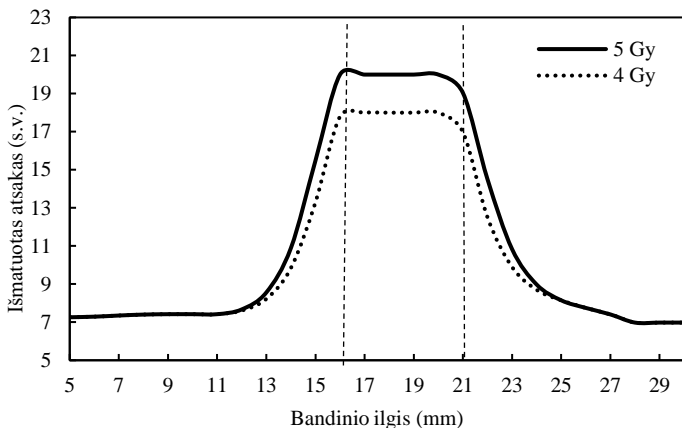
Antruoju metodu apšvitintų kiuvečių skaitytuvu iširtas atsakas pavaizduotas 3.2.15 pav.



**4.2.2 pav.** Padidinto jautrumo nMAG gelio išmatuoto atsako pasiskirstymas apšvitinus 1 cm ilgio kiuvetės dalį dozėmis nuo 0,5 Gy iki 5 Gy ir kitą kiuvetės dalį 2 Gy doze

Šiame apšvitos kreivių profilių palyginime matome pereinamąją sritį tarp skirtingų dozių. Pereinamosios srities dydis priklauso nuo spinduliuotės dozės. Didesnis polimerizacijos išplitimas pastebimas mažesnių nei 2 Gy dozių atveju. Esant didesnėms dozėms nei klinikinėje praktikoje naudojama 2 Gy dozė, pereinamosios srities plitimas paaiškinamas abipusiu polimerizacijos plitimu. Kadangi abi kiuvetės dalys buvo švitinamos atskirai, polimerizacijos plitimas į neapšvitintą gelio sritį prasidėjo jau po pirmosios bandinio dalies apšvitos.

4.2.3 pav. pavaizduoti 5 Gy ir 4 Gy dozėmis apšvitintų padidinto jautrumo nMAG gelių tyrimo skenavimo įrenginiu rezultatai. Apskaičiuotas polimerizacijos išplitimo parametras  $\Delta P$  parodė, kad, esant 5 Gy dozei, polimerizacija išplita į abi bandinio puses vienodai – po 5 mm. O, bandinį apšvitinus 4 Gy doze,  $\Delta P$  siekia 2 mm.



**4.2.3 pav.** 5 Gy ir 4 Gy dozėmis apšvitintų padidinto jautrumo nMAG gelių išmatuoto atsako pasiskirstymas

Šis tyrimas parodo, kad kai polimerizacijos plitimas nėra ribojamas bandinio sienelėmis, vykstanti polimerizacija neišplinta per visą neapšvitintą bandinio dalį. Bandinio dalyse nuo 5 mm iki 11 mm ir nuo 28 mm iki 30 mm nebuvo užfiksuotas padidėjęs atsakas, praeinančios lazerio šviesos intensyvumo sumažėjimas.

Polimerizacijos plitimas į neapšvitintą bandinio dalį, kai jonizuojamosios spinduliuotės šaltinis neveikia gelio (tamsinė polimerizacija), aiškinamas remiantis susidariusių klasterių kaip elementariosios bangos plitimu. Didesnė spinduliuotės dozė sukuria didesnę kiekį radiolizės produktų gelio tūrio vienetu [21, 22]. Šie radikalai inicijuoja tinklinimo procesą, dėl kurio susikuria tinklinė gelio struktūra. Taigi, galimai tankesnė tinklinė struktūra sumažina UV-VIS pralaidumą.

Apžvelgę į tyrimo rezultatus, galime daryti išvadą, kad iš metakrilo rūgšties sudaryto gelio polimerizacija plinta simetriškai, kai nėra ribojamas jos plitimas.  $\Delta P$  didėja nuo 2 mm esant 0,5 Gy dozei iki 6 mm esant 5 Gy dozei. Tai parodo, kad skaitytuvus yra pakankamai tikslus polimerizacijos išplitimui ir toje srityje sugertai dozei nustatyti.

## 5. POLIMERINIŲ KOMPOZITŲ, SKIRTŲ APSAUGANČIAM NUO JONIZUOJAMOSIOS SPINDULIUOTĖS EKRANUI UŽPILDYTI, TYRIMAS

### 5.1. Tyrimo tikslas ir eiga

Šios tyrimų dalies tikslas yra sukurti polimero kompozitą, kurio sudėtyje nebūtų toksiško švino, pasižymintį geromis jonizuojamosios spinduliuotės

silpninimo savybėmis bei skaidrumu regimosios šviesos spektrui. Taip pat, atsižvelgiant į medžiagos švino storio ekvivalentą (mmPb), atrinkti tinkamiausią kompozitą apsaugančiam nuo jonizuojamosios spinduliuotės ekranui užpildyti.

Šiam tikslui pasiekti buvo suformuoti amonio meta volframato  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  bandiniai su skirtingais tirštikliais ir išmatuotas jų švino storio ekvivalentas prieš bandinį apšvitinam medicininės rentgeno spinduliuotės (GULMAY D3225) įrenginiu ir po 10 Gy apšvitos. Švino storio ekvivalentai buvo nustatyti išmatavus spinduliuotės dozę ore (kerma)  $K(0)$  Gy ir praėjusią per bandinį spinduliuotę  $D(x)$ . Šių dydžių santykis parodo medžiagos pralaidumą rentgeno spinduliuotei ir gaunamas apskaičiavus [3]:

$$B(x) = \frac{D(x)}{K(0)}, \quad (5.1)$$

čia  $x$  – bandinio storis (mm).

Švino storio ekvivalentas nustatomas pagal šią išraišką [3]:

$$x = \frac{l}{\alpha\gamma} \ln \left( \frac{\beta^{-\gamma} + \frac{\beta}{\alpha}}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \right), \quad (5.2)$$





čia  $\alpha$ ,  $\beta$  ir  $\gamma$  – parametrai, priklausantys nuo rentgeno aparato nustatytos įtampos.

Taip pat bandiniai buvo suformuoti standartinėse PMMA kiuvetėse, išmatuotas jų UV-VIS spektras ir ištirtas pralaidumas regimosios šviesos bangų ruože. Atspindžio matavimai nebuvo atlikti. Dalis darbo rezultatų buvo gauti vykdant Lietuvos mokslo tarybos projektą „Optiškai skaidrių polimerinių nanokompozitų ekranai radiacinei apsaugai“ (nanoOPERA), 2012–2014.

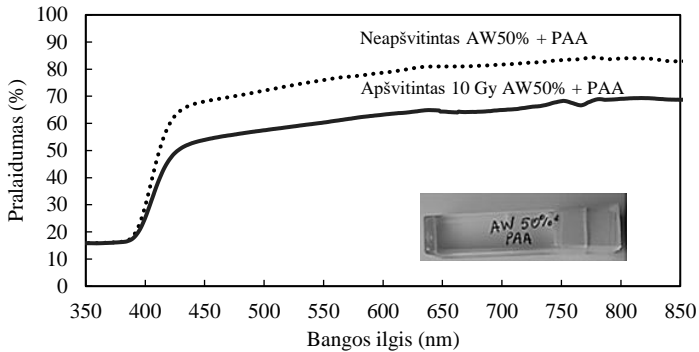
## 5.2. Rezultatai ir jų aptarimas

Ištirtų amonio meta volframato  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  kompozito bandinių švino storio ekvivalentai bei UV-VIS spektro tyrimo rezultatai pateikti 5.2.1 lentelėje ir 5.2.1 ir 5.2.2 pav.

**5.2.1 lentelė.**  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$  kompozitų su skirtingais tirštikliais švino storio (mmPb) ekvivalentai prieš ir po 10 Gy apšvitos

Tirtas kompozitas	Bandinio storis, (mm)	Švino storio ekvivalentas, (mmPb)		Bandinio nuotrauka
		Prieš apšvitą	Po 10 Gy apšvitos	
65,9 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$ +32, proc. $\text{H}_2\text{O}$ +1,2 proc., (metil karboksi celiuliozė)	10	0,42	0,40	
40 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$ +58,8 proc., $\text{H}_2\text{O}$ +1,2 proc. $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$ (poliakrilamidas)	10	0,36	0,26 (apšvitintas 50 Gy)	
50 proc., $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$ +1 proc. $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$ (poliakrilamidas) +49 proc, $\text{H}_2\text{O}$	10	0,49	0,39	
50 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$ +4,75 proc. želatina, +45,25 proc. $\text{H}_2\text{O}$	10	0,49	0,49	

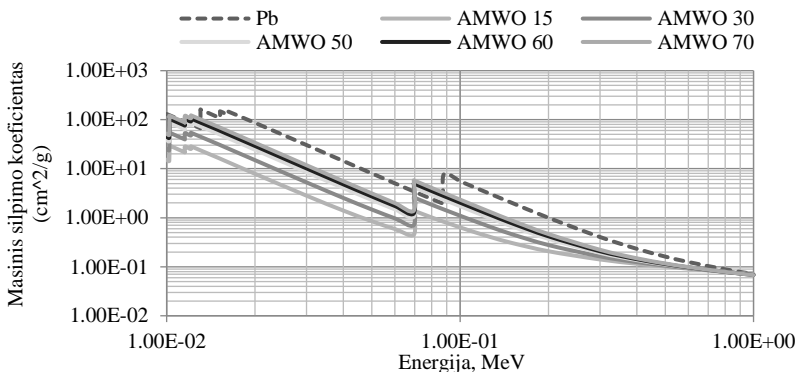
Ištirti kompozitų pavyzdžiai parodė, kad  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\times\text{H}_2\text{O}$ , sumaišytas su 4,75 proc. želatinos arba 1,2 proc. metil karboksi celiuliozės tirštikliais, nepasižymi pralaidumu regimosios šviesos bangų ruože, todėl šie tirpalai netinka optiškai skaidriam ekranui užpildyti. Iš visų ištirtų amonio meta volframato kompozitų geriausiu – 80 proc. – pralaidumu regimosios šviesos spektrui pasižymėjo bandiniai su poliakrilamidu (PAA). UV-VIS šviesos pralaidumo tyrimai buvo atlikti su atrinktais amonio meta volframato ir poliakrilamido bandiniais prieš bandinio apšvitą ir po 10 Gy dozės apšvitos. Pralaidumo spektras pateiktas 5.2.1 pav.



**5.2.1 pav.** Amonio meta volframato kompozito su poliakrilamidu pralaidumas regimosios šviesos bangos ilgių ruože prieš ir po 10 Gy rentgeno spinduliuotės apšvitos

Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektro pralaidumas po 10 Gy rentgeno spinduliuotės apšvitos sumažėjo tik 16 proc.

Tolimesnis polimerinių kompozitų tyrimas apima skirtingas  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  koncentracijas. Remdamiesi 5.2.1 lentelėje pateiktais švino storio ekvivalento matavimais po 10 Gy apšvitos padarėme išvadą, kad polimero kompozitas, turintis amonio meta volframato (AMWO-PX), pasižymi geromis jonizuojamosios spinduliuotės silpninimo savybėmis, tačiau ištirtų tirpalų švino storio ekvivalentas nesiekė 0,5 mm Pb. Norėdami nustatyti optimalią AMWO-PX kompozito koncentraciją, kuriai esant spinduliuotės silpninimas yra didžiausias, XCOM duomenų bazėje keisdami  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  koncentraciją nuo 15 proc. iki 70 proc., sumodeliavome masinio silpimo koeficiento verčių priklausomybę nuo fotonų energijos. Modeliavimo rezultatai pateikti 5.2.2 pav.



**5.2.2 pav.** Skirtingų AMWO –PX koncentracijų spinduliuotės masinio silpimo koeficientų palyginimas

Spinduliuotės silpninimo parametrų modeliavimas parodė, kad 70–88 keV energijos ruože AMWO-P50, AMWO-P60, AMWO-P70 kompozitai pasižymi geresniu fotonų spinduliuotės silpninimu nei grynas švinas, kurio staigus silpimo koeficiento padidėjimas  $K_0$  yra 69,5 keV.

Remiantis masinio silpimo koeficiento modeliavimu, skirtingų koncentracijų  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  bandiniai buvo apšvitinti 150 keV rentgeno spinduliuote. AMWO-PX kompozitų tankis, tiesinis silpimo koeficientas, pralaidumas ultravioletinės ir regimosios šviesos ruože, švino storio ekvivalentai prieš apšvitą ir po 10 Gy apšvitos pateikti 5.2.2 lentelėje.

**5.2.2 lentelė.** AMWO-PX kompozitų spinduliuotės silpninimo savybės

Ištirti kompozitai	Tankis, (g/cm <sup>3</sup> )	Tiesinis silpimo koeficientas, (cm <sup>-1</sup> )	Optinis pralaidumas, (proc.)	Švino storio ekvivalentas, (mmPb)		
				XCOM	Prieš apšvitą	Po 10 Gy, 150 KeV apšvitos
AMWO-P15: 1 proc. PAA +15 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ +84 proc. H <sub>2</sub> O	1,189	0,52	90	0,13	0,17	0,15
AMWO-P30 1 proc. PAA +30 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ +69 proc. H <sub>2</sub> O	1,390	1,00	90	0,26	0,30	0,28
AMWO-P50 1 proc. PAA +50 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ +49 proc. H <sub>2</sub> O	1,849	2,19	89	0,56	0,57	0,57
<b>AMWO-P60</b> <b>1 proc. PAA</b> <b>+60 proc.</b> <b><math>(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_4</math></b> <b>+39 proc. H<sub>2</sub>O</b>	<b>2,046</b>	<b>2,47</b>	<b>89</b>	<b>0,63</b>	<b>0,62</b>	<b>0,61</b>
AMWO-P70 1 proc. PAA +70 proc. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ +29 proc. H <sub>2</sub> O	2,475	3,63	86	0,75	0,72	0,71

AMWO-P60 kompozitas pasižymėjo ultravioletinės ir regimosios šviesos 89 proc. pralaidumu. Jo švino storio ekvivalentas po 10 Gy apšvitos pakito



nedaug, nuo 0,62 mmPb iki 0,61 mmPb. Su šiuo kompozitu buvo atliktas papildomas tyrimas: bandinys buvo atšaldytas iki  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir taip laikytas 12 val., tuomet pašildytas iki  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Toks temperatūros kaitos ciklas buvo pakartotas 7 kartus. Atlikus temperatūros bandymą, optinis pralaidumas, remiantis UV-VIS spektro matavimais, pakito nedaug.

Remiantis atliktais tyrimais, ekranui, apsaugančiam nuo jonizuojamosios spinduliuotės, užpildyti buvo pasirinktas AMWO-P60: 60 proc. amonio meta volframato polimerinis kompozitas. Ekranu prototipas, užpildytas šiuo kompozitu, buvo išbandytas klinikinėje aplinkoje ir patvirtintas tolimesniam komercializavimo etapui. Apsaugai nuo jonizuojamosios spinduliuotės skirtu ekranu užpildo sudėtis ir gamybos metodas saugomi Lietuvos patento Nr. 6292.

## 6. IŠVADOS

1. Dozimetrinių gelių optinių savybių analizė, juos apšvitinus mažomis ( $<10\text{ Gy}$ ) jonizuojamosios spinduliuotės dozėmis, parodė, kad gelio jautrumas spinduliuotei tiesiogiai priklauso nuo gelio cheminės sudėties ir apšvitos, dėl kurios įvyksta polimerizacija, parametru. Standartinės cheminės sudėties iš metakrilo rūgšties (nMAG) sudarytas gelis pasižymėjo didžiausiu jautrumu įvairiarūšei jonizuojamajai spinduliuotei. Nustatytas nMAG gelio jautrumas 15 MeV energijos rentgeno spinduliuotei – 0,068 (s.v.), gama ( $^{60}\text{Co}$ ) spinduliuotei – 0,099 (s.v.), elektronų spinduliuotei – 0,11(s.v.) ir protonų spinduliuotei – 0,22 (s.v.).
2. Keičiant nMAG gelio cheminę sudėtį, gelio jautrumas didelės energijos (15 MeV) fotonams buvo padidintas 30 proc. Padidinto jautrumo nMAG gelio sudėtis: 8 proc. metakrilo rūgšties, 6 proc. želatinos, 86 proc. distiliuoto, dejonizuoto vandens ir 15 mmol hidrolsimetil fosforo chlorido.
3. Pristatytas ir eksperimentiškai išbandytas naujas dozimetrinių gelių optinių savybių matavimo metodas ir sukonstruotas gelių įvertinimo įrenginys. Sukurta matavimo sistema leidžia įvertinti apšvitintus bandinius 0,20 mm erdvinės skyros tikslumu.
4. Gelių erdvinės skyros tyrimas parodė, kad didesnės apšvitos dozės ( $>2\text{ Gy}$ ) inicijuoja polimerizacijos plitimą į kaimynines sritis dėl gelyje po apšvitos susidariusių reaktyvių radikalų. Polimerizacijos išplitimas padidinto jautrumo nMAG gelyje buvo tolygus ir kito nuo 2 mm esant 0,5 Gy dozei iki 6 mm esant 5 Gy dozei.
5. Polimerinių kompozitų, kurių sudėtyje yra 1 proc. AAM ir skirtingos  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{xH}_2\text{O}$  koncentracijos, tyrimas parodė, kad bešvinis 60 proc. amonio meta volframato kompozitas yra labiausiai tinkamas apsaugančioms nuo jonizuojamosios spinduliuotės priemonėms gaminti, nes jo švino storio ekvivalentas yra didesnis negu rekomenduojamas 0,5 mmPb ir ultravioletinės bei gerimosios šviesos spektro pralaidumas – 89 proc.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. BALDOCK, C. (2010). Polymer gel dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, 201055, R1–R63. doi:10.1088/0031-9155/55/5/R01.
2. MOORE, C. S., et al. (2004). Quality assurance of registration of CT and MRI data sets for treatment planning of radiotherapy for head and neck cancers. *Applied Clinical Medical Physics*, 2004, 5(1), 25-35.
3. ADLIENĖ, D., et al. (2015). Evaluation of new transparent tungsten containing nanocomposites for radiation protection screens. *Radiation protection dosimetry*. Oxford: Oxford University Press. ISSN 0144-8420. 2015, 165, (1-4), 406-409.
4. ADLIENE D., et al. (2014). Application of optical methods for dose evaluation in normoxic polyacrylamide gels irradiated at two different geometries. *Nuclear instruments & methods in physics research A: Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*. Amsterdam: Elsevier Science. ISSN 0168-9002. 2014, (741), 88-94.
5. MCAULEY, K. (2006). Fundamentals of Polymer Gel Dosimeters. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 56, pp. 35-44. doi:10.1088/1742-6596/56/1/004.
6. ANDREWS, H. L., et al. (1957). Dosimeter for depth dose measurements. *Review Scientific Instruments*. 1957, (28), 329-332.
7. YOSHIOKA, M. (2011). Examination of fundamental characteristics of a polymer gel detector in a proton beam irradiation. *Radiation Measurements*. 2011, 46, 64-71.
8. VAICIUNAITĖ, N. and ADLIENE, D. (2016). Investigation of diffusion properties in proton irradiated polymer gels. *12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport*. July 03-07, 2016, Kaunas Lithuania.
9. MATTEA, F. (2015). Molecular structure effects on the post irradiation diffusion in polymer gel dosimeters. *Applied Radiation and Isotopes*. 2015, 100, 101-107.
10. RAGHAVENDRA, R., et al. (2008). Raman spectroscopy for the characterization of the polymerization rate in an acrylamide-based photopolymer. *Applied Optics*. 2008, 47(2), 206-212. doi.org/10.1364/AO.47.000206.
11. BALDOCK, C., et al. (1998). Fourier transform Raman spectroscopy of polyacrylamide gels (PAGs) for radiation dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*. 1998, (43), 3617–3627.
12. BONG, J., et al. (2011). Raman Spectroscopy of Irradiated Normoxic Polymethacrylic Acid Gel Dosimeter. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2011, 32(2), 625. doi10.5012/bkcs.2011.32.2.625.

13. BOTELHO, M., et al. (2011). X-ray transmission through nanostructured and microstructured CuO materials. *Applied Radiation and Isotopes*. 2011, 69(2), 527-530.
14. HURLEY, C., et al. (2005). A study of a normoxic polymer gel dosimeter comprising methacrylic acid, gelatin and tetrakis (hydroxymethyl)phosphonium chloride (MAGAT) *Applied Radiation and Isotopes*. 2005, 63, 443-56.
15. JIRASEK, A., et al. (2009). How Does the Chemistry of Polymer Gel Dosimeters Affect their Performance? In *Journal of Physics. Conference Series* 164, 2009. 012003. doi:10.1088/1742-6596/164/1/012003\_c.
16. OKAY, O. (2009). *General Properties of Hydrogels*. In: Gerlach G., Arndt KF. (eds) *Hydrogel Sensors and Actuators. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors (Methods and Applications)*, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg.
17. RUI, L., et al. (2008). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications*, pp. 485-486.
18. JIRASEK, A. I. and DUZENLI C. (2001). Effects of crosslinker fraction in polymer gel dosimeters using FT Raman spectroscopy, *Physics in Medicine and Biology*. 2001, 46, 1949-196.
19. ADINEHVAND, K., et al. (2008). Verification of dose rate and energy dependence of MAGICA polymer gel dosimeter with electron beams. *Iranian Journal of Radiation Research*. 2008, 6 (1), 31-36.
20. ZEHTABIAN, M., et al. (2001). Investigation of the dose rate dependency of the PAGAT gel dosimeter at low dose rates. *Radiation Measurements*. 2012, 47(2), 139-144. doi10.1016/j.radmeas.2011.11.002.
21. YOSHIOKA, M. (2011). Examination of fundamental characteristics of a polymer gel detector in a proton beam irradiation. *Radiation Measurements*. 2011, 46, 64-71.
22. ZEIDAN O, A., et al. (2010). Dosimetric evaluation of a novel polymer gel dosimeter for proton therapy. *Medical Physics*. 2010, 37(5), 2145-52.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės *Clarivate Analytics Web of Science* leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. [D1] ADLIENĖ, Diana; JAKŠTAS, Karolis; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**. Application of optical methods for dose evaluation in normoxic polyacrylamide gels irradiated at two different geometries. *Nuclear instruments & methods in physics research A: Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*. Amsterdam: Elsevier Science, 2014, vol. 741, pp. 88-94. ISSN 0168-9002. doi: 10.1016/j.nima.2013.12.057 [Compendex; INSPEC; Science Citation Index Expanded (Web of Science); Academic Search Premier] [IF: 1,216; AIF: 2,184; IF/AIF: 0,557; kvartilis: Q2 (2014, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,24, SNIP: 1,303, SJR: 0,852 (2014, Scopus JM)] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,334].
2. [D2] ADLIENĖ, Diana; GRIŠKONIS, Egidijus; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; PLAIPAITĖ-NALIVAICO, Rita. Evaluation of new transparent tungsten containing nanocomposites for radiation protection screens. *Radiation protection dosimetry*. Oxford: Oxford University Press, 2015, vol. 165, iss. 1-4, pp. 406-409. ISSN 0144-8420. eISSN 1742-3406. [Current Contents / Agriculture, Biology & Environmental Sciences; Current Contents / Physical, Chemical & Earth Sciences; INSPEC; MEDLINE; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 0,894; AIF: 2,390; IF/AIF: 0,374; kvartilis: Q3 (2015, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 0,82, SNIP: 0,754, SJR: 0,456 (2015, Scopus JM)] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,250].
3. [D3] ADLIENĖ, Diana; JASELSKĖ, Evelina; RUDŽIANSKAS, Viktoras; **ŠEPERIENĖ, Neringa**. First approach to ionizing radiation based 3D printing: fabrication of free standing dose gels using high energy gamma photons. *Nuclear instruments and methods in physics research, Section B: Beam interactions with materials and atoms*. Amsterdam: Elsevier, 2018, Vol. 00, pp. 1-5. ISSN 0168-583X. eISSN 1872-9584. doi: 10.1016/j.nimb.2018.01.033 [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 1,109; AIF: 2,317; IF/AIF: 0,479; kvartilis: Q3 (2016, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,22, SNIP: 0,906, SJR: 0,691 (2016, Scopus JM)] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,250].

### Publikacijos tarptautinių mokslinių konferencijų (*WoS Proceeding*) leidiniuose

1. **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; ADLIENĖ, Diana. Optical properties of photon irradiated N-vinylpyrrolid one based polymer gel. In: *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014: 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12-15, 2014: program and materials*.

- Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas: Technologija, 2014, pp. 464-467. ISSN 2351-583X. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,500].
2. **VAIČIŪNAITĖ N.**, ŠEPERYS R. Raman spectroscopy of polymerization processes in nPAG and nMAG dose gels. In: *Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 12th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 5-7 November, 2015: program and materials*. Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, ISSN 1822-5721. 2015, pp. 141-144. [Indėlis: 0,500].
  3. ADLIENĖ, Diana; JAKŠTAS, Karolis; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; LAURIKAITIENĖ, Jurgita; ČERAPAITĖ-TRUŠINSKIENĖ, Reda. Application of dose gels in HDR brachytherapy. In: *IFMBE Proceedings: World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, June 7-12, 2015, Toronto, Canada*. Editors: David A. Jaffray. Berlin: Springer, 2015, vol. 51, pp. 724-727. ISSN 1680-0737. doi: 10.1007/978-3-319-19387-8\_178 [Scopus; Conference Proceedings Citation Index - Science (Web of Science)] [M.kr.: 08T, 02B] [Indėlis: 0,200].

### **Kitos publikacijos**

1. ŠEPERYS, Rimas; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; ADLIENĖ, Diana; ZACHAROVAS, Stanislovas; BAKANAS, Ramūnas. Evaluation of digital test holograms embossed in different plastics. In: *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014: 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12-15, 2014: program and materials*. Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas: Technologija, 2014, pp. 460-463. ISSN 2351-583X. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 08T] [Indėlis: 0,200].
2. GRIŠKONIS, Egidijus; ADLIENĖ, Diana; PROSYČEVAS, Igoris; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis; NARMONTAS, Pranas; ŠEPERYS, Rimas. Investigation of X-ray attenuating properties of high concentration phosphotungstic acid solutions. In: *Medical Physics in the Baltic States: proceedings of the 11th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 10-12 October, 2013*. Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2013, pp. 123-126. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 02B] [Indėlis: 0,142].

## Žodiniai pranešimai konferencijose

1. **VAIČIŪNAITĖ N., ADLIENĖ D.** Protonais apšvitintų dozimetrinių gelių polimerizacijos analizė. 7-oji Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, 2017-02-09, Vilnius, Lietuva.

## Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. **GRIŠKONIS, Egidijus; ADLIENĖ, Diana; PROSYČEVAS, Igoris; VAIČIŪNAITĖ, Neringa; URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis; NARMONTAS, Pranas; ŠEPERYS, Rimas.** Investigation of X-ray attenuating properties of high concentration phosphotungstic acid solutions. In: *Medical Physics in the Baltic States: proceedings of the 11th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 10-12 October, 2013.* Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2013, pp. 123-126. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 02B] [Indėlis: 0,142].
2. **VAIČIŪNAITĖ, Neringa; ADLIENĖ, Diana.** Optical properties of photon irradiated N-vinylpyrrolid one based polymer gel. In: *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014: 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12-15, 2014: program and materials.* Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas: Technologija, 2014, pp. 464-467. ISSN 2351-583X. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,500].
3. **ŠEPERYS, Rimas; VAIČIŪNAITĖ, Neringa; ADLIENĖ, Diana; ZACHAROVAS, Stanislovas; BAKANAS, Ramūnas.** Evaluation of digital test holograms embossed in different plastics. In: *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014: 5th international conference, Kaunas, Lithuania, May 12-15, 2014: program and materials.* Kaunas University of Technology, Vytautas Magnus University, Lithuanian Energy Institute, Riga Technical University, Hydrogen Energy Association. Kaunas: Technologija, 2014, pp. 460-463. ISSN 2351-583X. [Conference Proceedings Citation Index] [M.kr.: 08T] [Indėlis: 0,333].
4. **ADLIENĖ, Diana; GRIŠKONIS, Egidijus; VAIČIŪNAITĖ, Neringa; PLAIPAITĖ-NALIVAİKO, Rita; PROSYČEVAS, Igoris.** Evaluation of new transparent tungsten containing nanocomposites for radiation protection screens. In: *Medical physics international: International conference on radiation protection in medicine, 30 May - 2 June 2014, Varna, Bulgaria.*

- York: the International Organization for Medical Physics (IOMP), 2014, vol. 2, no. 1, pp. 379-379. ISSN 2306-4609. [M.kr.: 02B] [Indėlis: 0,200].
5. ŠEPERYS, Rimas; **VAIČIŪNAITĖ, Neringa**; ADLIENĖ, Diana; ZACHAROVAS, Stanislovas; BAKANAS, Ramūnas. Enhancement of the developed hologram quality using ultrasonic bath. In: *11th International conference on nanosciences and nanotechnologies (NN14), 8-11 July 2014, Thessaloniki, Greece: abstract book*. Organize by: Aristotle University of Thessaloniki, .. [et al.]. [S. l: s.n, 2014, pp. 230-230. [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,200].
  6. ADLIENĖ D., **VAIČIŪNAITĖ N.**, ŠEPERYS R. Variations of optical properties of photon irradiated nPAG, nMAG and VIPET polymer dose gels. In: *Optimisation in X-ray and Molecular Imaging 2015, 28-30th May 2015, Gothenburg, Švedija*. [Indėlis: 0,333].
  7. **ŠEPERIENĖ, Neringa**; [Vaičiūnaitė, Neringa] ; Kauno technologijos universitetas. ŠEPERYS, RIMAS; MB "Šeši partneriai". Raman spectroscopy of polymerization processes in nPAG and nMAG dose gels. In: *Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 12th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 5-7 November 2015*. Kaunas: Kaunas University of Technology. 2015. p. 141-144. ISSN: 1822-5721. [Indėlis: 0,500].
  8. **VAICIUNAITE N.**, ADLIENE D. Investigation of diffusion properties in proton irradiated polymer gels. 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, ISSFIT-12, July 3-7, 2016, Kaunas, Lietuva. [Indėlis: 0,500].
  9. **ŠEPERIENĖ, Neringa**; ADLIENĖ, Diana; JASELSKĖ, Evelina. Proton irradiation induced radiation effects in dose gels. In: *REI – 19: the 19th international conference on radiation effects in insulators, 2nd – 7th July 2017, Versailles, France: book of abstracts*. [S. l.]: [s.n.], 2017, pp. 55-56. [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,333].

### **Publikuotas Lietuvos patentas**

1. KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS (LT). Radiation protecting material composition, screen for radiation protection and method of making the same. Inventors: Egidijus GRIŠKONIS, Stanislovas ZACHAROVAS, Diana ADLIENĖ, Pranas NARMONTAS, Rimas ŠEPERYS, Ramūnas BAKANAS, **Neringa VAIČIŪNAITĖ**. LT patent LT 6292. 2016-08-10.

## TRUMPA INFORMACIJA APIE DISERTACIJOS AUTORE

Neringa Šeperienė (Vaičiūnaitė) gimė 1988 m. balandžio 29 d. Marijampolėje; 2006 m. baigė Marijampolės Sūduvos gimnaziją; 2006–2010 m. įgijo taikomosios fizikos bakalaurą Kauno technologijos universitete, Matematikos ir gamtos mokslų fakultete; 2010–2012 m. įgijo medicinos fizikos magistro laipsnį Kauno technologijos universitete, Matematikos ir gamtos mokslų fakultete; 2010 m. buvo išrinkta į „Geriausių Lietuvos aukštųjų universitetų absolventų 100“ šimtuką; 2011 m. buvo apdovanota rektoriaus skatinamąja stipendija už išskirtinius studijų ir mokslo rezultatus; 2013–2017 m. studijavo medžiagų inžinerijos krypties doktorantūrą Kauno technologijos universitete, Matematikos ir gamtos mokslų fakultete; 2012–2014 m. projekto inžinierė Matematikos ir gamtos mokslų fakultete, Mechanikos ir dizaino fakultete; Nuo 2014 m. – projektų administratorė ir steigėja MB „Šeši partneriai“; 2015 m. gavo Lietuvos Mokslo Tarybos doktoranto stipendiją mokslinei veiklai; Nuo 2016 m. – KTU studentų korporacijos TauTiTo pirmininkė; 2017 m. buvo apdovanota prof. Igno Končiaus stipendija.

Neringa ketverius metus buvo KTU lengvosios atletikos rinktinės narė. 2016 m. tapo KTU Radijo klubo ir Lietuvos radijo sporto federacijos narė. Studijų metais aktyviai dalyvavo mokslo populiarinimo renginiuose „Tyrėjų naktis“, „Erdvėlavis Žemė“ ir „Piknik Naucowy“.

### Kontaktai:

Neringa Šeperienė  
e-paštas: [neringa.vaiciunaite@ktu.lt](mailto:neringa.vaiciunaite@ktu.lt)  
+370 611 34 592



# THE DEVELOPMENT OF POLYMER STRUCTURES WITH THE ENHANCED SENSITIVITY TO LOW DOSE IRRADIATION

## SUMMARY

Polymer structures are well known materials that are changing their properties due to irradiation by high energy particles and photons. Highly radiation sensitive structures made basically of monomer, oxygen scavenger, gelatin and water are known as hydrogels. When ionizing radiation is applied the polymerization process triggers and the amount of polymerized material is a function of absorbed radiation dose. It is known that radiation induce water radiolysis and net structure of gel starts its formation. The density of the cross linked net is a potential property enabling evaluation of polymerized structures. Evaluation might be performed using different methods including UV-VIS spectrometry, since radiation induced polymerization in hydrogels is responsible for optical density changes in these gels. It is also known that polymer composites have outstanding feature to attenuate radiation due to dose absorption in material which depends on material composition. This feature is used in radiation protection equipment. The behavior of polymeric structures under irradiation is very important due to radiation induced chemical and structural changes, however the majority of performed investigations is related to the evaluation of physical properties of materials after irradiation to high doses >10 Gy.

The research presented in this dissertation was focused on the investigations of dose sensitivity of polymer composites irradiated to low doses up to 10 Gy. Performed investigations were addressed to two objectives: development of dose gels with enhanced sensitivity to low dose irradiation for 3D dosimetry in radiotherapy and development of lead free optically transparent polymer composites as filling material in radiation protection screens.

Specific aims of the study included the following:

1. Preparation of reference normoxic gels, their irradiation by high-energy photons and various particle beams, and assessment of optical characteristic changes due to low-dose induced polymerization processes in the irradiated dose gels.
2. Development of advanced polymerized dose gels that are sensitive to varying composition of low-dose photon irradiation and concentrations of gel constituents.
3. Development of photo-scanning method and instrumentation for dose gel read out.
4. Development of lead-free transparent polymeric composites with effective X-ray radiation shielding properties.

Most of the experimental work was carried out in Kaunas University of Technology: Faculty of Mathematics and Natural Sciences Department of Physics and Institute of Materials Science. Proton irradiation of the samples was performed in OncoRay Clinic in Dresden, Germany. Samples electron and photon irradiation was performed in Lithuanian Health Science University Kaunas Clinics and Oncology hospital. Samples neutron irradiation was performed in Center for Physical Sciences and Technology (FTMC) in Vilnius.

The analysis of the optical characteristics of dose gels that are irradiated to low doses (<10 Gy) has shown that the sensitivity of gels was directly dependent on the type of irradiation that is responsible for the gel's polymerization and chemical content of gels. It was found that the standard nMAG gel was most sensitive to all types of irradiation as compared to nPAG and VIPET gels. The sensitivity parameter of nMAG gel to 15 MeV X-rays was 0.068 (a.u.), to gamma photons (60Co source) — 0.099 (a.u.), to electrons — 0.11 (a.u.), to protons — 0.22 (a.u.).

By varying concentrations of the nMAG gel components, the dose gel of advanced composition was developed, which recorded the enhanced by 30 % sensitivity to high-energy photons. The composition of the advanced nMAG gel was as follows: 8 % w/w of methacrylic acid as a monomer, 6 % w/w of gelatin, 86 % w/w of purified water, and 15 mM of hydroxymethyl phosphonium chloride, as an oxygen scavenger.

A new photo scanning dosimetry instrumentation for dose evaluation in the irradiated gels was developed, constructed, and implemented for the experimental measurements. The constructed system allowed the scanning of irradiated polymer gel samples with a spatial resolution of 0.20 mm. It was shown that the polymerization spread out in the irradiated dose gels was dependent on the proliferation of the radiation produced reactive radicals within the gel. The polymerization spread out was smooth and varied from 2 mm (0.5 Gy) to 6 mm (5 Gy) away from the irradiated volume.

The development and investigation of different lead-free polymeric composites, recording X-ray attenuation properties that are similar to those of lead, revealed that most promising composites contained water, 1 %  $(C_3H_5NO)_n$  (polyacrylamide), and different concentrations of  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ . It was shown that  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  concentration of 60 % in the composite was sufficient enough for its application in the radiation protection equipment, since the estimated lead equivalent of the composite was 0.63 mmPb, and UV-VIS transparency was 89 %.

Experience obtained developing photo-scanning method was used constructing prototype of catheter based gel dosimetry system BrachyDOSE

which is aimed for dose measurement and verification in high dose rate brachytherapy. For the commercialization of the proposed dosimetry system SME “Šeši partneriai“ was established, which has won the international competition and got financial support from EU structural funds in the frame of Horizon 2020 project for SMEs, Phase - 1 for the feasibility study related to the commercialization of the product. The author of this dissertation is the main project manager and investigator in the company.

The developed lead free polymer composite was used as a filling for the radiation protection screen. A new type of radiation protection screen prototype was tested in clinical environment and protected under LT patent Nr. B6292. “Radiation protecting material composition, screen for radiation protection and method of making the same”.

## CONCLUSIONS

1. The analysis of the optical characteristics of dose gels that are irradiated to low doses (<10 Gy) has shown that the sensitivity of gels was directly dependent on the type of irradiation that is responsible for the gel’s polymerization and chemical content of gels. It was found that the standard nMAG gel was most sensitive to all types of irradiation as compared to nPAG and VIPET gels. The sensitivity parameter of nMAG gel to 15 MeV X-rays was 0.068 (a.u.), to gamma photons ( $^{60}\text{Co}$  source) — 0.099 (a.u.), to electrons — 0.11 (a.u.), to protons — 0.22 (a.u.).
2. By varying concentrations of the nMAG gel components, the dose gel of advanced composition was developed, which recorded the enhanced by 30 % sensitivity to high-energy photons. The composition of the advanced nMAG gel was as follows: 8 % w/w of methacrylic acid as a monomer, 6 % w/w of gelatin, 86 % w/w of purified water, and 15 mM of hydroxymethyl phosphonium chloride, as an oxygen scavenger.
3. A new photo scanning dosimetry instrumentation for dose evaluation in the irradiated gels was developed, constructed, and implemented for the experimental measurements. The constructed system allowed the scanning of irradiated polymer gel samples with a spatial resolution of 0.20 mm.
4. It was shown that the polymerization spread out in the irradiated dose gels was dependent on the proliferation of the radiation produced reactive radicals within the gel. The polymerization spread out was smooth and varied from 2 mm (0.5 Gy) to 6 mm (5 Gy) away from the irradiated volume.
5. The development and investigation of different lead-free polymeric composites, recording X-ray attenuation properties that are similar to those

of lead, revealed that most promising composites contained water, 1 %  $(C_3H_5NO)_n$  (polyacrylamide), and different concentrations of  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ . It was shown that  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  concentration of 60 % in the composite was sufficient enough for its application in the radiation protection equipment, since the estimated lead equivalent of the composite was 0.63 mmPb, and UV-VIS transparency was 89 %.

UDK 544.773.43+620.179.152.1](043.3)

SL344. 2018-08-22, 2,45 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas