

Таким чином, запропоновані книжкові оправи разом із спрощенням конструкції, у порівнянні з виданнями в палітурці, мають додаткові можливості зовнішнього оформлення і вищу міцність, ніж видання в обкладинках.

1. Гавенко С., Кулік Л., Мартинюк М. Конструкція книги. Львів, 1999. 2. Пат. 25601 А. Україна. Конструкція книжково-журнальної обкладинки і спосіб її виготовлення / Мартинюк М.С., Гавенко С.Ф., Кулік Л.Й.; Опубл. 25.12.98. Бюл. № 6. 3. Пат. 32803 А. Україна. Книжково-журнальна обкладинка і спосіб її виготовлення / Гавенко С.Ф., Мартинюк М.С., Кулік Л.Й.; Опубл. 15.02.2001. Бюл. №1.

УДК: 655.226+733.93:225.53

*З.М. Сельменська, Т.І. Онищенко*

### РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ У ФЗМ ПРИ ВПЛИВІ ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ

*Наведено результати досліджень релаксаційних переходів у фотополімеризаційноздатних матеріалах при накладанні постійного магнітного поля.*

*Приведены результаты исследований релаксационных переходов в фотополимеризационноспособных материалах при наложении постоянного магнитного поля.*

Електрофізичні характеристики фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФЗМ) визначаються будовою та структурою олігомерного чи полімерного ланцюга, наявністю й розміщенням кратних зв'язків і циклів, природою і полярністю функціональних груп, розміром олігомерного блока в цілому. Відстань між цими групами впливає на деформаційні характеристики полімеру, характер протікання релаксаційних процесів і т. ін. Найчутливішими показниками визначення релаксаційних переходів є тангенс кута діелектричних втрат і діелектрична проникність, які за Дебаєм пов'язані з молекулярною структурою досліджуваної речовини [1,2].

Нами досліджено зміну показника тангенса кута діелектричних втрат у зовнішньому магнітному полі (МП) з індукцією 0 – 1,0 Тл у широкому діапазоні температур (від 0 до 140°C).

Електрофізичні характеристики ФЗМ визначали за трьохелектродною схемою. Мостом змінного струму Е 8-4 виміряли ємність і тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta$  комплексного опору при частоті електричного поля  $10^3$  Гц. Температуру контролювали за допомогою термопари хромель-алюмель і прилада В 7-21 [1,2].

Питомі характеристики рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФК) – відносної діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат до і після обробки в магнітному полі – розраховували за формулою плоского конденсатора:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}$$

Звідси

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$$

де  $\epsilon_0 = 8,85$  пФ/м – електрична стала;  $d$  – товщина зразка, м;  $S$  – площа конденсатора, м<sup>2</sup>;  $C$  – ємність конденсатора.

Тангенс кута діелектричних втрат визначали як відношення активної складової струму  $I_a$ , що протікає через зразок (ФЗМ) при накладанні на нього змінної напруги, до його ємнісної складової  $I_c$  (ємнісний струм або струм зміщення, зумовлений геометричною ємністю  $C_r$ ):

$$\text{tg } \delta = \frac{I_a}{I_c}$$

Отримані результати показують, що в досліджуваних ФЗМ – олігоєфіракрилатах (ОЕА)-1к і епоксикакрилатах (ЕАС)-2к – найсуттєвіші зміни діелектричних показників відбувалися в області температури склування. Характер температурної залежності тангенса кута діелектричних втрат від величини напруженості МП для 1к має параболічний вигляд (рис. 1), і її пік особливо чітко виділяє оптимальну напруженість МП для обробки рідкої РФК – 1к, яка становить 0,5 Тл і припадає саме на цю величину.

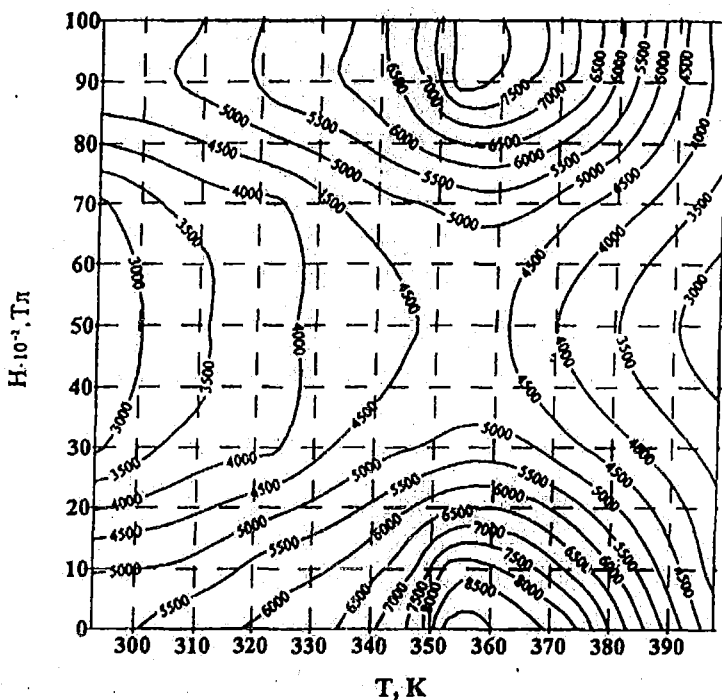
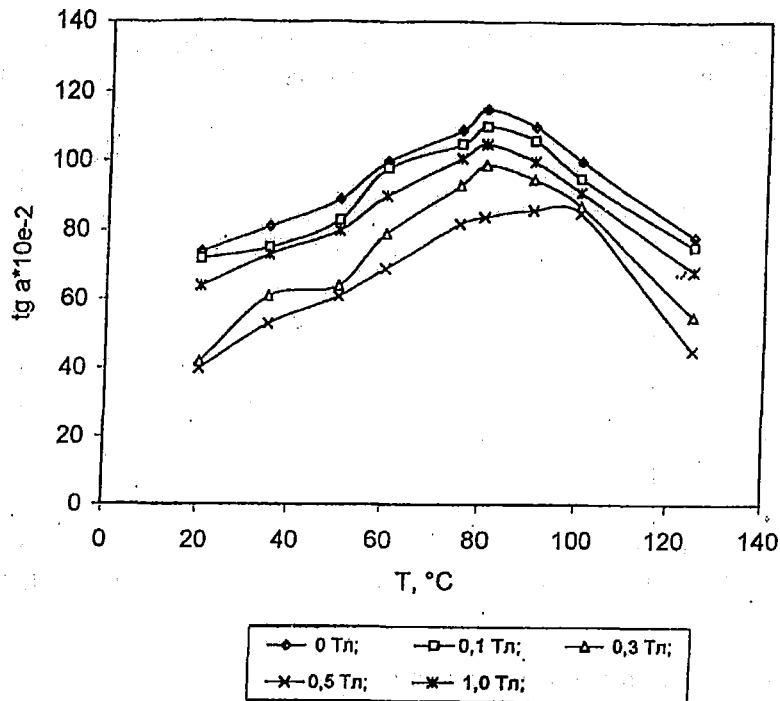


Рис. 1. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат від величини напруженості магнітного поля для олігоєфіракрилатів

Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат від величини напруженості МП показує, що для РФК 2к тангенс кута втрат вирисовується в пряму лінію в області напруженостей 0,4–0,6 Тл. Це свідчить про те, що дана напруженість МП є прийнятною для обробки композиції 2к. На рис.2 спостерігається зміна положення головного максимуму тангенса кута діелектричних втрат, що відповідає температурі склування. У зразках, оброблених МП, температура склування зміщується в бік вищих температур, а також збільшується ширина  $\alpha$ -переходу і зменшується його інтенсивність. Змінювання даного переходу, можливо, зумовлене збільшенням міжмолекулярної відстані в аморфних областях у результаті ущільнення упакування чи упорядкування цих областей під дією МП і в процесі полімеризації.

Температура склування для ФЗМ на основі РФК 1к (див. рис. 2) при оптимальній напруженості МП 0,5 Тл і часі оброблення 3 год. змінюється з 73 (для необробленої композиції) до 85°C (після магнітної обробки). Для ФЗМ з РФК 2к цей показник знаходиться в межах, відповідно, від 84 до 90 – 105°C. Такі зміни зумовлені структурою сітки тримірних полімерів, міжмолекулярною взаємодією й молекулярною рухливістю і проявляються в макроскопічному масштабі, насамперед в зміні і релаксаційних властивостей полімеру. Область температури склування для фотополімерів з олігоєфіракрилатів та епоксикакрилатів знаходиться в межах 80 – 110°C і характеризується найбільшою рухливістю молекулярних сегментів.



**Рис. 2. Вплив МП на зміну тангенса кута діелектричних втрат для ФЗМ на основі епоксикарилатів**

Згин кривої, який маємо вище температури склування (див. рис. 2), очевидно, пов'язаний зі зміною фізичної структури РФК і утворенням нових форм упорядкування макромолекул. Слід зауважити, що, згідно з сучасними уявленнями про роль асоціативних утворень в олігомерних рідинах, реакційні групи в таких асоціатах можуть розташовуватися в кінетично вигідному чи невигідному порядку. Для таких систем швидкість росту обмежується у неупорядкованих областях чи асоціатах з кінетично невигідним розміщенням зв'язків. Тому необхідна певна затрата енергії на руйнування безладу і зближення реакційних груп олігомеру з ланцюгом, що збільшується. Енергія МП сприяє створенню упорядкованості в лабільних сегментарних заготовках, що значною мірою визначає порядок просторово-сітчастого полімеру. Отже, вплив МП на сегменти приводить до деякої їх орієнтації відносно інших і, відповідно, до впорядкування структури шляхом орієнтування ланок полімерних ланцюгів і зменшення тангенса кута діелектричних втрат. Тому, власне, з орієнтацією макромолекул пов'язане різке зниження тангенса діелектричних втрат у РФК в області температури склування при обробці в постійному магнітному полі порівняно з діелектричними втратами вихідного полімеру.

Про характер структурних перетворень ФЗМ (до і після впливу зовнішнього МП на РФК) можна робити висновки на підставі змінювання їх діелектричної проникності, яка зазнає змін при різноманітних порушеннях у будові фізичної сітки. Як правило, провідність об'єктів дослідження добре описується емпіричним рівнянням Мота для неупорядкованих систем:

$$G = G_{\omega=0} * \omega^\alpha$$

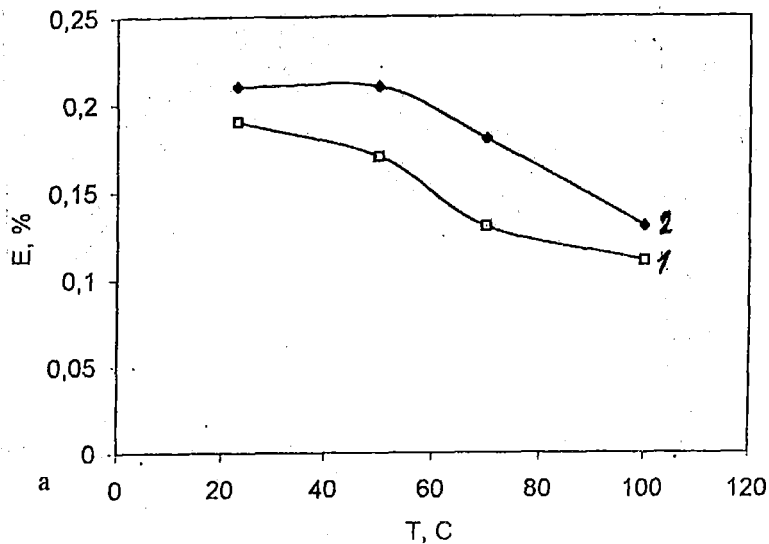
Частотна залежність  $\epsilon$  задовільно описується степеневим рівнянням

$$\epsilon = \epsilon_{\omega=0} * \omega^\gamma$$

де  $\omega$  – кругова частота.

Як видно з рис. 3, для досліджуваних ФЗМ властиве змінювання діелектричної проникності на 7–14%. Характер зміни для різних полімерів залежить від температури і напруженості МП. Оскільки провідність здійснюється шляхом стрибків носіїв заряду по локалізованих ділянках, то при наявності “пошкоджень” ФЗМ утворюється розвинута межа розділення фаз, тобто збільшується  $\epsilon_{\omega=0}$ , а відповідно, і саме  $\epsilon$ . На цій межі відбуваються утворення подвійного елек-

тричного шару, перерозподіл у середині багатошарового діелектрика відповідно до умов  $E_1\chi_1 = E_2\chi_2$  ( $E_i\chi_i$  – напруженість електричного поля і провідність  $i$ -го шару) і, як наслідок, з'являється



**Рис. 3. Вплив МП на діелектричну проникність ФЗМ на основі олігоефіракрилатів: 1 – до магнітної обробки; 2 – після магнітної обробки**

додаткова ємність  $\Delta C$ . Це спричиняє зростання рівня упорядкованості оброблених у МП матеріалів. Після впливу МП діелектрична проникність ФЗМ збільшується, що свідчить про появу новоутворень, час релаксації яких відрізняється від часу релаксації самого досліджуваного ФЗМ, а також про утворення нових носіїв заряду і виникнення нового механізму провідності. Ймовірно, що ці зміни зумовлені орієнтацією макромолекул, які мають анізотропію магнітної сприйнятності [2]. Орієнтація макромолекул у МП є однією з причин зміни діелектричної проникності досліджуваних РФК і ФЗМ.

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що вплив МП суттєво змінює тангенс кута діелектричних втрат і діелектричну проникність полімерних матеріалів на основі олігоефіракрилатів та епоксикакрилатів, а також положення максимуму втрат температурної залежності  $\text{tg}\delta - T$ . Дія постійного МП на олігоефіракрилати в області температури склування спричиняє зменшення величини діелектричних втрат, підвищення діелектричної проникності й зсув максимуму кривих для олігоефіракрилатів в область вищих температур. Для епоксикакрилатів положення головного максимуму температурної залежності  $\text{tg}\delta - T$  виражено чіткіше, що, імовірно, пояснюється більшою сприйнятністю МП полімерами даного класу.

Таким чином, наші дослідження показали, що зміна структури і властивостей полімерних матеріалів, зокрема олігоефіракрилатів та епоксикакрилатів, при дії постійного МП приводить до утворення більш щільної і впорядкованої тримірної сітки й підвищення їх міцності, позитивно впливає на експлуатаційні властивості ФЗМ, а отже, і фотополімерних форм на їх основі. При впливі зовнішнього постійного МП на досліджувані РФК і ФЗМ на їх основі також спостерігається значне поліпшення діелектричних властивостей і мікротвердості полімерів і виробів з них.

1. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. М., 1980. 2. Эмме Ф. Диэлектрические измерения. М., 1967.