

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.41.+e, 61.82.Pv, 72.80.Le, 72.80.Tm, 81.05.Lg, 82.35.Lr, 82.35.Np

Теплові флюктуації електромагнетного поля в ПВХ, наповненому мікро- та нанодисперсним графітом

Б. Б. Колупаєв, Б. С. Колупаєв*, В. В. Левчук*, Ю. Р. Максимцев*,
В. О. Сідлецький*

*Міжнародний економіко-гуманітарний університет
імені академіка Степана Дем'янчука, факультет кібернетики,
вул. Академіка С. Дем'янчука, 4,
33027 Рівне, Україна*

**Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Степана Бандери, 12,
33000 Рівне, Україна*

На основі статистичної теорії електромагнетних процесів за допомогою рівняння балансу густини енергії проаналізовано специфіку поведінки полівінілхлориду (ПВХ), наповненого мікро- та нанодисперсним графітом, у електромагнетному полі частотою 1–100 кГц і температурному діапазоні $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$. Показано, що при вмісті графіту, одержаного фізико-хімічною методою та методою хіміко-електрофізичного диспергування, в кількості $0 \leq \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$ є істотна різниця не лише у величинах електропровідності композитів, але й у характерах її температурно-концентраційних залежностей. З використанням закону дисипації встановлено релаксаційну природу та кількісний взаємозв'язок між електро- і теплофізичними властивостями матеріалу.

Corresponding author: Vasyl Vasyl'ovych Levchuk
E-mail: levchuk_vv@ukr.net

*Academician Stepan Demianchuk International University of
Economics and Humanities, Department of Cybernetics,
4 Academician S. Demianchuk Str., 33027 Rivne, Ukraine*
**Rivne State University of Humanities,
12 Stepan Bandera Str., 33000 Rivne, Ukraine*

Citation: B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksymtsev, and V. O. Sidletsky, Thermal Fluctuations of Electromagnetic Field in the PVC Filled with Micro- and Nanodisperse Graphite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 2: 155–167 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.02.0155.

Ключові слова: нано- та мікродисперсний графіт, полівінілхлорид, флюктуації, дисипація, релаксація.

Based on the statistical theory of electromagnetic processes, using the equation of balance of energy density, the features of behaviour of the polyvinylchloride (PVC) filled with micro- and nanodispersed graphite in electromagnetic field with frequency of 1–100 kHz and temperature range $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$ are analysed. As shown, in the range of graphite concentration $0 \leq \varphi \leq 5.0 \text{ vol.}\%$, there is a significant difference not only in the values, but also in the character of the temperature and concentration dependences of electrical conductivity of composite contained graphite synthesized by physical-chemical method and method of the chemical and electrophysical dispersion. Using the law of dissipation, both the relaxation nature and the quantitative interrelation between the electro- and thermophysical properties of investigated material are revealed.

Keywords: nano- and microdisperse graphite, polyvinylchloride, fluctuations, dissipation, relaxation.

На основе статистической теории электромагнитных процессов с помощью уравнения баланса плотности энергии проанализирована специфика поведения поливинилхлорида (ПВХ), наполненного микро- и нанодисперсным графитом, в электромагнитном поле частотой 1–100 кГц и температурном диапазоне $298 \text{ K} \leq T \leq T_c + 10 \text{ K}$. Показано, что при содержании графита, полученного физико-химическим методом и методом химико-электрофизического диспергирования, в диапазоне $0 \leq \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$ имеется значительное различие не только в величинах электропроводности композитов, но и в характере её температурно-концентрационных зависимостей. С использованием закона диссипации установлена релаксационная природа и количественная взаимосвязь между электро- и теплофизическими свойствами материала.

Ключевые слова: нано- и микродисперсный графит, поливинилхлорид, флуктуации, диссипация, релаксація.

(Отримано 23 листопада 2017 р.)

1. ВСТУП

Встановлено [1], що властивості полімерів обумовлено властивостями їхніх макромолекул, гнучкість яких (поряд із можливістю зберігати інформацію) є визначальною у формуванні специфіки поведінки тіла в зовнішніх полях різної фізичної природи. Відповідно, пошуки можливостей цілеспрямованої зміни гнучкості молекулярних ланцюгів за допомогою дисперсного наповнювача знаходяться в центрі уваги дослідників. Проте, особливо значні труднощі виникають при створенні гетерогенних полімерних систем (ГПС) на основі гнучколанцюгових полімерів з наповнювачами у вигляді мікро- та нанодисперсних порошків напівметалів.

При цьому, зокрема, не виявлено вплив типу та вмісту дисперсного графіту на сегментальну рухливість макромолекул ПВХ, як типового представника гнучколанцюгових полімерів.

Слід також додати, що у випадку ГПС систематичних досліджень чинників взаємозв'язку між комплексом властивостей композитів при їх взаємодії з зовнішнім динамічним механічним, температурним та електромагнетним полями явно недостатньо. Лише для металів показано [2], що між коефіцієнтами тепло- (λ) та електропровідності (σ) є кількісний взаємозв'язок. Це дає підстави стверджувати, що фізичною природою даних взаємозв'язків є кінетичний процес.

Відповідно, метою роботи є дослідження релаксаційної поведінки ГПС, одержаних на основі ПВХ з мікро- та/або нанодисперсним графітом, в температурному та електромагнетному полях й встановлення кількісного взаємозв'язку між відповідними кінетичними коефіцієнтами зразків. Об'єднувальною особливістю таких систем є наявність термофлюктуаційних процесів, які реалізуються в полях різної фізичної природи.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Об'єктом дослідження слугували композити на основі ПВХ марки ISO 1628-2 молекулярної маси $1,4 \cdot 10^5$ г/моль. Мікродисперсні порошки графіту Г-1 одержували в результаті хеміко-електрофізичного диспергування матеріалу за методикою, описаною в роботі [3]. Нанодисперсні порошки графіту Г-2 одержували за допомогою фізико-хемічного методу. При цьому використовували графітові електроди у вигляді паралелепіпедів розмірами $200 \times 33 \times 19$ мм³. Електролітом було обрано розчин кухонної солі в дистильованій воді (концентрація 0,5 г/л) за температури 371 К; густина струму 10^{-2} А/см². Тривалість експерименту становила 8 год. Для рівномірного використання площі електрод здійснювався реверс напрямку постійного струму через кожні 0,5 год. Величина рН електроліту, визначена за допомогою йонметра И-130м, впродовж експерименту становила 8,0.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили за температури 298 К на дифрактометрі ДРОН-4 при анодній напрузі 41 кВ і силі струму 21 мА. Крок сканування дифрактограми дорівнював $0,05^\circ$, а час експозиції — 5 с. Реєстрування дифрактограм нанокристалів та еталонного порошку графіту проводили за однакових умов. Визначення середніх розмірів D нанокристалів графіту здійснювали методом Дебая–Шеррера за формулою [4]:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

де λ — довжина хвилі Рентгенового випромінення, β — напівширина рефлексу, Θ — кут дифракції. Обробку результатів експерименту проводили за допомогою програм X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 та Origin 6.0. Встановлено, що величина D не залежить від об'ємного вмісту порошків Г-1 і Г-2 й складає 0,9–1,0 мкм та 40 ± 2 нм відповідно.

Величину теплоємності C_p , густини ρ і температурного коефіцієнту об'ємного розширення α визначали згідно з [3]. Джерелом електромагнетного поля слугував генератор Р5083 з використанням триелектродної вимірної конденсаторної комірки. ГПС готували в T - p -режимі при $T = 393$ К і $p = 8,0$ МПа з наступним охолодженням зі швидкістю у 3 град/хв.

3. МОДЕЛЬ

3.1. Загальні характеристики, основні поняття

В ПВХ $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$, як типовому представнику лінійних гнучколанцюгових полімерів, можуть бути лише флюктуаційні структурні елементи (мікроблоки або суперсітки) зі скінченним часом життя τ_i ($i = 1, 2$) [5]. В рамках моделю представимо мікроблоки ПВХ точковими масами M_1 та M_2 , які мають вигляд атомових груп CH_2 ($M_1 = 23,28 \cdot 10^{-27}$ кг) та CHCl ($M_2 = 80,46 \cdot 10^{-27}$ кг), що об'єднані інтра- та інтермолекулярними зв'язками електромагнетної природи [6]. При $\tau_i > t_0$ (t_0 — період коливань електромагнетного поля) та $298 \text{ К} \leq T \leq T_c$ (T_c — температура склування) утворені в ПВХ структури є дискретними і термодинамічно стабільними й проявляють різні форми рухливості [7]. Важливо, що, окрім T і ω ($\omega = 2\pi/t_0$), на них можна впливати за допомогою дисперсних наповнювачів, змінюючи величину τ_i [1]. Однак теоретичні розробки та технологія дослідження ГПС на основі нано- та мікронапівметалів наштовхуються на значні труднощі. Насамперед, це обумовлено тим, що взаємодія електромагнетного (ЕМ) поля з такою системою залежить від структурних змін і релаксаційного стану полімерів [8].

Обмежившись фактом існування флюктуаційних структурних елементів зі скінченним часом життя τ_i , розглянемо електричний коливний контур, простір між пластинами конденсатора якого заповнений ГПС. Припустимо, що всі елементи контуру мають температуру термостата. За рахунок теплового руху структурних елементів системи, між якими діють сили інтра- та інтермолекулярної взаємодії, в колі активізуються теплові коливання рівноважних і нерівноважних зарядів, які можна розглядати як Броунів рух [7]. При цьому роль координати відіграє заряд q , швидкості v — електричний струм I , а рівняння Лянцева та Фок-

кера–Планка набувають вигляду [9]:

$$\frac{dq}{dt} = I, \quad L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{1}{C}q = \varepsilon, \quad (1)$$

де L , R , C — індуктивність, активний опір, ємність відповідно, ε — Лянжевенове джерело ЕРС, еквівалентне тепловому руху заряджених частинок в колі L , R , C .

У випадку дії ЕМ-поля на ГПС використаємо елементи термодинаміки нерівноважних процесів з урахуванням теплових явищ у композиті [10]. Наявність флюктуацій структуроутворення гнучколанцюгових полімерів і ГПС на їх основі уможлиблює також використати елементи статистичної теорії електромагнетних процесів [1], оскільки мікроскопічні рівняння для напруженостей ЕМ-поля мають однакову природу взаємозв'язку q , I та E , B (1). Відповідно, рівняння мікроскопічного балансу густини енергії ЕМ-поля запишемо у вигляді [9]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} + \frac{C}{4\pi} \operatorname{div}[\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}] = -(\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}), \quad (2)$$

де $(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)/(8\pi) = U$ і $C[\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}]/(4\pi) = \mathbf{S}$ — густини енергії та потоку енергії (Пойнтингів вектор) ЕМ-поля відповідно. За наявності теплових (рівноважних) флюктуацій ЕМ-поля (δE , δB) співвідношення (2) для середньої густини енергії набуває вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle U \rangle + \operatorname{div} \langle \mathbf{S} \rangle = -\langle (\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) \rangle \equiv (\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) - \langle (\delta \mathbf{j} \cdot \delta \mathbf{E}) \rangle, \quad (3)$$

де $\langle U \rangle = U + \frac{\langle (\delta E)^2 \rangle + \langle (\delta B)^2 \rangle}{8\pi}$, $\langle \mathbf{S} \rangle = \mathbf{S} + \frac{C}{4\pi} \langle [\delta E \cdot \delta B] \rangle$. Враховуючи, що в ЕМ-хвилі компоненти векторів \mathbf{E} (\mathbf{H}) і \mathbf{D} (\mathbf{B}) пропорційні між собою, а $\operatorname{div}[\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}] = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{2} \right)$, то об'ємна густина

енергії $W = \varepsilon \varepsilon_0 E^2 = \mu \mu_0 H^2$, й у випадку слабкого однорідного поля при відсутності крайових ефектів матимемо $\langle U \rangle = CU^2$.

Використовуючи співвідношення (2), розглянемо наявність між пластинами конденсатора композиту у вигляді циліндричного тіла радіуса r та довжини l , яка дорівнює віддалі між пластинами конденсатора. Під дією ЕМ-поля в системі виникає напруженість поля $\mathbf{E} = \mathbf{j}/\sigma$ (σ — питома електропровідність). З умови неперервності тангенційної складової \mathbf{E} на межі поділу середовищ ГПС–вакуум є поле аналогічної величини \mathbf{E} в точках поблизу поверхні ГПС. Вектор \mathbf{H} , відповідно, перпендикулярний до \mathbf{j} , а $\langle \mathbf{S} \rangle$ напрямлений по радіусу $\mathbf{r} \perp \mathbf{j}$. Величина напруженості \mathbf{H} на біч-

ній поверхні системи буде $\mathbf{H} = \mathbf{j}r/2$, а $\langle S \rangle = \mathbf{j}^2 r / (2\sigma)$.

Таким чином, енергія ЕМ-поля, яка надходить у ГПС крізь бічну поверхню зразка радіуса r та довжини l за час t , становить величину

$$W = 2\pi r l S t = \frac{\pi j^2 r^2 l}{\sigma} t. \quad (4)$$

Згідно із співвідношенням (3), ця енергія відповідає кількості тепла ΔQ , що виділяється в композиті та зумовлено флюктуаційною структурою:

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_0^t \frac{\pi j^2 r^2 l}{\sigma} dt = \int_0^t \frac{U^2}{R} dt. \quad (5)$$

З точки зору термодинаміки [10] процес взаємодії ЕМ-поля з речовиною за наявності дисипативних процесів, обумовлених опором R , є незворотнім. Його кількісною мірою виступає величина термічного заряду дисипації. За критерій незворотності процесу виберемо відношення роботи дисипації до загальної її величини [9], тобто

$$K_1 = \frac{\Delta Q}{\langle U \rangle + \Delta Q} = \frac{2t_0}{\tau + 2t_0}, \quad (6)$$

де τ — час Максвеллової релаксації ($\tau = RC$).

Про ступінь нерівноважності стану системи можна судити також по тому, наскільки нерівномірно розподілені значення узагальненого потенціалу Π в об'ємі V системи при кількості заряду dq . Враховуючи, що рух структурних елементів ПВХ можна розглядати як суперпозицію двох процесів, обумовлених існуванням теплових флюктуацій ЕМ-поля, критерій нерівноважного стану матиме вигляд [10]:

$$K_2 = \frac{d\Pi dq}{(\Pi + d\Pi) dq} = \frac{P\Delta V}{C_p m \Delta T + P\Delta V}, \quad (7)$$

де P , C_p , m , ΔV — внутрішній тиск, теплоємність, маса та зміна об'єму системи відповідно.

Співвідношення (7) виливає з умови співставлення кількості теплоти дисипації з роботою входу узагальненого заряду в систему [9]. Оскільки K_1 та K_2 характеризують узагальнені енергообмінні процеси, доповнюючи і поглиблюючи зміст термодинамічного критерію, з умови рівності (6) і (7) знаходимо, що

$$C_p = \frac{4P\alpha\omega\tau}{\pi r}. \quad (8)$$

3.2. Експеримент, результати та їх обговорення

На рисунках 1–4 представлено частотно-концентраційні залежно-

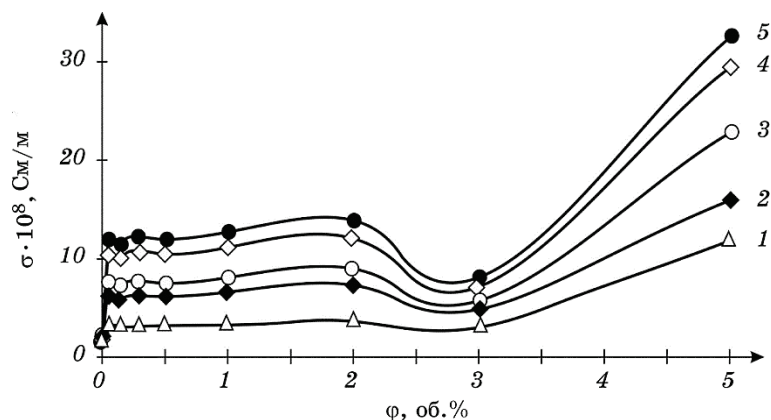


Рис. 1. Частотно-концентраційні залежності питомої провідності систем ПВХ + високодисперсний графіт в діапазоні частот 1–10 кГц: 1 — 2 кГц, 2 — 4 кГц, 3 — 5 кГц, 4 — 7 кГц, 5 — 8 кГц.

Fig. 1. Dependences of specific conductivity of the 'PVC + highly dispersive graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 1–10 kHz: 1—2 kHz, 2—4 kHz, 3—5 kHz, 4—7 kHz, 5—8 kHz.

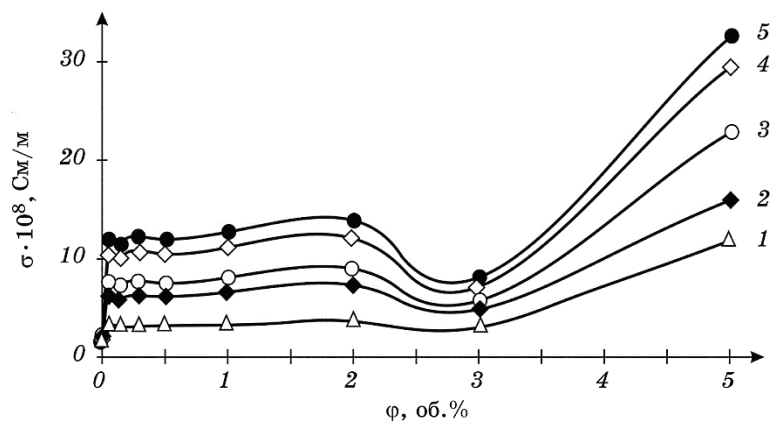


Рис. 2. Частотно-концентраційні залежності питомої провідності систем ПВХ + високодисперсний графіт в діапазоні частот 10–100 кГц: 1 — 20 кГц, 2 — 40 кГц, 3 — 50 кГц, 4 — 70 кГц, 5 — 80 кГц.

Fig. 2. Dependences of specific conductivity of the 'PVC + highly dispersive graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 10–100 kHz: 1—20 kHz, 2—40 kHz, 3—50 kHz, 4—70 kHz, 5—80 kHz.

сті величини питомої електропровідності σ ПВХ, яка містить в якості наповнювача мікродисперсний (Г-1) (рис. 1 і 2) або нанодисперсний (Г-2) (рис. 3 і 4) графіт при $T = 298$ К.

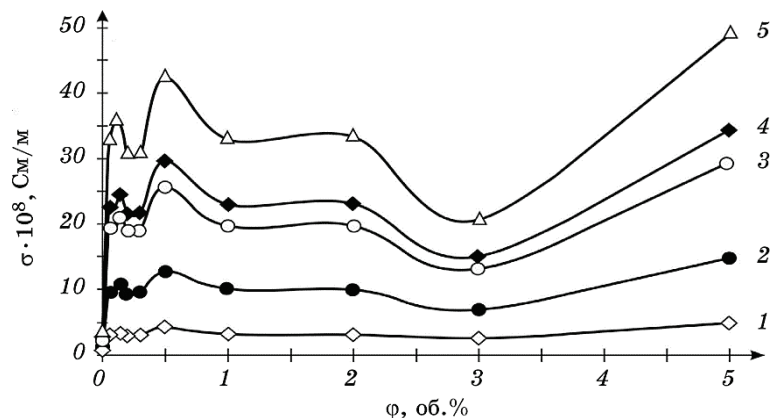


Рис. 3. Частотно-концентраційні залежності питомої провідності систем ПВХ + нанодисперсний графіт в діапазоні частот 1–10 кГц: 1 — 1 кГц, 2 — 3 кГц, 3 — 6 кГц, 4 — 7 кГц, 5 — 10 кГц.

Fig. 3. Dependences of specific conductivity of the 'PVC + nanodispersed graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 1–10 kHz: 1—1 kHz, 2—3 kHz, 3—6 kHz, 4—7 kHz, 5—10 kHz.

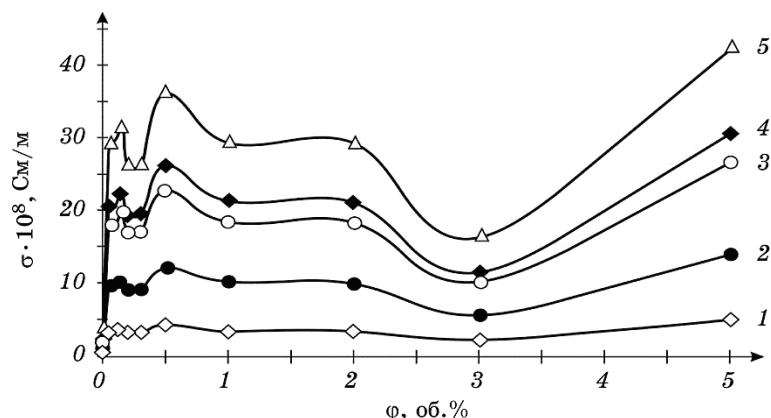


Рис. 4. Частотно-концентраційні залежності питомої провідності систем ПВХ + нанодисперсний графіт в діапазоні частот 10–100 кГц: 1 — 10 кГц, 2 — 30 кГц, 3 — 60 кГц, 4 — 70 кГц, 5 — 100 кГц.

Fig. 4. Dependences of specific conductivity of the 'PVC + nanodispersed graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 10–100 kHz: 1—10 kHz, 2—30 kHz, 3—60 kHz, 4—70 kHz, 5—100 kHz.

Слід зазначити, що між ними є істотна різниця, зокрема, в діапазоні концентрацій $0 \leq \varphi \leq 3,0$ об.%. Г-1 залежність $\sigma = f(\varphi)_T$ носить лінійний характер в області частот $1 \text{ кГц} \leq \omega \leq 100 \text{ кГц}$ при зміні величини питомої провідності в межах $2,0 \cdot 10^{-8} \leq \sigma \leq 150,0 \cdot 10^{-8} \text{ См/м}$; при вмісті наповнювача $3,0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% спостерігається інтенсивне зростання величини σ композиту з характерним збільшенням градієнту $(\Delta\sigma/\Delta\varphi)_{\omega}$.

У випадку ПВХ, наповненого нанодисперсним графітом (рис. 3 і 4), залежності $\sigma = f(\varphi)_T$ проявляють чітко виражений нелінійний характер при всіх значеннях частот з двома локальними мінімумами. Перший з них спостерігається при $\varphi = 0,3$ об.%, другий — при $\varphi = 3,0$ об.% Г-2.

Причому відносно зменшення питомої провідності композитів зростає з частотою зовнішнього ЕМ-поля. Це свідчить про енергетичну й ентропійну взаємодію між структурними елементами композитів на межі поділу фаз ПВХ–нанодисперсний графіт. При $\varphi > 3,0$ об.% Г-2 залежність $\sigma = f(\varphi)_T$ лінійно зростає по мірі збільшення провідної фази в структурі композиту.

Використовуючи співвідношення (4), знайдемо величину тиску P , якого зазнає ГПС площею S за час t при падінні на неї ЕМ-хвилі з амплітудою E_{max} . Відповідно, $P = E^2 \sigma t$, що у випадку ПВХ, як полімерної матриці, при $T = 298 \text{ К}$ і $t = 10^{-3} \text{ с}$ становить $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$.

На рисунках 5 і 6 представлено результати досліджень залежностей величини P від частоти ЕМ-поля та вмісту мікро- і нанодисперсного графіту в ПВХ.

Видно, що величина внутрішнього тиску в випадку систем ПВХ з нанодисперсним графітом в діапазоні його вмісту до 3 об.% перевищує в середньому в 2 рази аналогічні значення для композиту з мікродисперсним графітом. При 3 об.% наповнювача величини P у композитах обох типів практично зрівнюються (при незначному домінуванні внутрішнього тиску в системах з мікродисперсним графітом). Така ж тенденція спостерігається і при 5 об.% наповнювача, але лише до частоти поля 40 кГц.

Оцінимо концентрацію n носіїв струму в ГПС з умови, що їх тиск ізотропний і не перевищує межу міцності композиту, тобто $P < G$, де $P = nkT$, G — межа міцності матеріалу.

Виявилось, що при $0,05 < \varphi \leq 5,0$ об.% Г-2 та $T = 298 \text{ К}$ при $t = 10^{-4} \text{ с}$ величина n змінюється в діапазонах $5,0 \cdot 10^{16} \leq n \leq 3,0 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ та $4,5 \cdot 10^{16} \leq n \leq 1,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ у випадку нано- та мікродисперсного наповнювачів відповідно.

При дії на систему температурного поля T в композиті зростає інтенсивність теплового руху структурних елементів та тепловий тиск P_T , який компенсується внутрішнім тиском P_B , обумовленим силами взаємодії між підсистемами.

Вважаючи структурні підсистеми ПВХ-композиту незалежними, рівняння стану ГПС задовольняє умову балансу, яка вимагає, щоб зовнішній тиск $P + P_0$ (P_0 — атмосферний тиск) разом з вну-

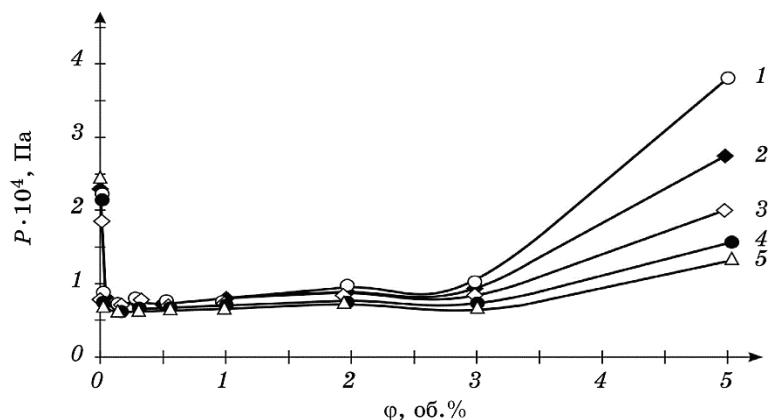


Рис. 5. Частотно-концентраційні залежності внутрішнього тиску систем ПВХ + високодисперсний графіт в діапазоні частот 1–100 кГц: 1 — 1 кГц, 2 — 5 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 50 кГц, 5 — 100 кГц.

Fig. 5. Dependences of internal pressure of the 'PVC + highly dispersive graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 1–100 kHz: 1—1 kHz, 2—5 kHz, 3—10 kHz, 4—50 kHz, 5—100 kHz.

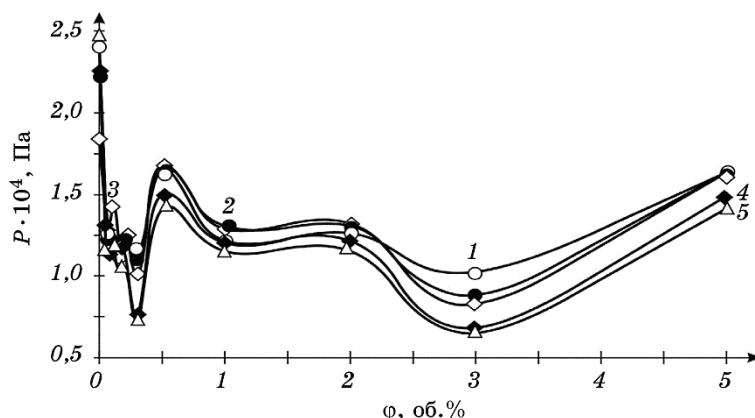


Рис. 6. Частотно-концентраційні залежності внутрішнього тиску систем ПВХ + нанодисперсний графіт в діапазоні частот 1–100 кГц: 1 — 1 кГц, 2 — 5 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 50 кГц, 5 — 100 кГц.

Fig. 6. Dependences of internal pressure of the 'PVC + nanodispersed graphite' systems on graphite concentration in a frequency range 1–100 kHz: 1—1 kHz, 2—5 kHz, 3—10 kHz, 4—50 kHz, 5—100 kHz.

трішнім тиском P_B зрівноважували тепловий тиск P_T , тобто

$$P + P_0 + P_B = P_T, \quad (9)$$

де $6 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \leq P \leq 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, $P_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Величину максимального внутрішнього тиску композита оцінимо на основі даних про в'язкопружній модуль Юнга E матеріалу [11]:

$$P_B \cong \frac{(1 - 2\nu)}{6(1 + \nu)} E, \quad (10)$$

де ν і E — Пуассонів коефіцієнт і модуль Юнга системи відповідно. Виявилось, що при $T = 298 \text{ К}$ та $0 < \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$ графіту (Г-1 та Г-2) величина P_B змінюється в діапазоні $(3,7\text{--}30) \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Згідно зі співвідношенням (8), визначимо величину питомої теплоємності ГПС, обумовленої наявністю носіїв струму, як результат дії на композит ЕМ-полем. Проведені розрахунки показали, що при $T = 298 \text{ К}$ і $0 < \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$ мікро- і нанодисперсного графіту величина C_p змінюється в діапазоні $(1,7\text{--}3,9) \cdot 10^{-9} \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Таким чином, носії електричного заряду не вносять суттєвих змін у величину теплоємності ГПС в температурному діапазоні $298 \text{ К} \leq T \leq T_c + 10 \text{ К}$ та вмісті $0 < \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$ Г-1 і Г-2 при $10^{-5} \text{ с} \leq t \leq 10^{-3} \text{ с}$.

Враховуючи, що 1 моль ПВХ з ММ $1,4 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$ містить $1,2 \cdot 10^{27}$, $3,6 \cdot 10^{27}$, $2,4 \cdot 10^{27}$ атомів Cl, H, C відповідно, які в температурному діапазоні $298 \text{ К} \leq T \leq T_c + 10 \text{ К}$, як лінійні осцилятори за рахунок теплового руху, створюють тепловий тиск P_T , еквівалентний (згідно співвідношення (9)) внутрішньому тиску P_B , визначимо відповідну йому величину питомої теплоємності C_p системи. Встановлено, що при $t_0 = \text{const}$ величина C_p ГПС (відповідно до рівності (8)) змінюється в діапазоні $(0,8\text{--}3,2) \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, нелінійно зростаючи при підвищенні температури в інтервалі $298\text{--}353 \text{ К}$, та залежить від дисперсності графіту (яка для Г-1 більша ніж для Г-2).

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що теплові (квазірівноважні) флюктуації ЕМ-поля неістотно впливають на величину внутрішнього тиску ПВХ, наповненого мікро- та нанодисперсним графітом при його об'ємному вмісті $0 < \varphi \leq 5,0 \text{ об.}\%$. Характерно, що внутрішній тиск, в основному, визначається тепловим рухом структурних елементів системи. При цьому концентрація вільних носіїв струму ($n \cong 10^{16} \text{ м}^{-3}$), як результат дії ЕМ-поля на композит, значно менша за кількість структурних елементів ($N \cong 10^{27} \text{ м}^{-3}$) тіла. Ві-

дповідно, внеском впливу ЕМ-поля ($10^{-3} \text{ с} \leq t \leq 10^{-5} \text{ с}$) у величину питомої теплоємності системи при $298 \text{ К} \leq T \leq T_c + 10 \text{ К}$ можна знехтувати у порівнянні з тепловою дією на композит.

Між властивостями систем, створених на основі гнучколанцюгового ПВХ, які в якості наповнювача містять нано- та/або мікродисперсний порошок графіту, є істотна різниця при дії на них електромагнетного чи температурного полів. Одержані результати слід враховувати при експлуатації ГПС в умовах дії зовнішніх полів різної фізичної природи.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Фізика сьогодні і завтра. Прогнози науки* (ред. В. М. Тучкевич) (Ленінград: Наука: 1973).
2. П. Дебай, *Избранные труды* (Ленінград: Наука: 1987).
3. Б. С. Колупаєв, Б. Б. Колупаєв, О. М. Волошин, В. В. Левчук, *Спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів*: Патент 80988 UA. МПК (2006.01): C08K3/22 (Опубл. 10 червня 2013, бюл. № 11).
4. С. Зи, *Фізика полупроводниковых приборов* (Москва: ИЛ: 2004).
5. T. G. Lyashuk and V. V. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, Iss. 5: 487 (2012).
6. В. В. Колупаєв, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **85**, Iss. 3: 684 (2012).
7. Л. А. Булавін, Ю. Ф. Забашта, О. С. Свєчнікова, *Фізична механіка полімерів* (Київ: ВПЦ КУ: 2005).
8. В. В. Колупаєв, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **80**, Iss. 1: 188 (2007).
9. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1982).
10. Р. Хаазе, *Термодинамика необратимых процессов* (Москва: Мир: 1967).
11. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Москва: Химия: 2000).

REFERENCES

1. *Fizika Segodnya i Zavtra. Prognozy Nauki* [Physics Today and Tomorrow. Forecasts of Science] (Ed. V. M. Tuchkevich) (Leningrad: Nauka: 1973) (in Russian).
2. P. Debye, *Izbrannye Trudy* [Collected Papers] (Leningrad: Nauka: 1987) (Russian translation).
3. B. S. Kolupaev, V. V. Kolupaev, O. M. Voloshyn, and V. V. Levchuk, *Sposib Oderzhannya Geterogennykh Polimernykh System na Osnovi Nanodispersnykh Metalevykh Napovnyuvachiv* [Method of Synthesis of the Heterogeneous Polymer Systems Based on the Nanodispersed Metallic Fillers]: Patent 80988 UA. MPK (2006.01): C08K3/22 (Publ. June 10, 2006, Bul. No. 11) (in Ukrainian).
4. S. Zi, *Fizika Poluprovodnikovykh Priborov* [Physics of Semiconductor Devices] (Moscow: IL: 2004) (Russian translation).
5. T. G. Lyashuk and V. V. Kolupaev, *Surf. Eng. Appl. Elect.*, **48**, Iss. 5: 487

- (2012).
6. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **85**, Iss. 3: 684 (2012).
 7. L. A. Bulavin, Yu. F. Zabashta, and O. S. Svychnikova, *Fizychna Mekhanika Polimeriv* [Physical Mechanics of Polymers] (Kyiv: VPTs KU: 2005) (in Ukrainian).
 8. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **80**, Iss. 1: 188 (2007).
 9. Yu. L. Klimontovich, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
 10. R. Haase, *Termodinamika Neobratimyykh Protsessov* [Thermodynamics of Irreversible Processes] (Moscow: Mir: 1967) (Russian translation).
 11. A. D. Pomogaylo, A. S. Rozenberg, and I. E. Uflyand, *Nanochastitsy Metallov v Polimerakh* [Nanoparticles of Metals in Polymers] (Moscow: Khimiya: 2000) (in Russian).