

УДК 541.144.8 + 546.171.8

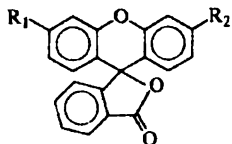
О. О. Новікова, Л. Ф. Авраменко,

Т. Ф. Григоренко, Т. Ю. Огульчанський, В. М. Ящук, В. Г. Сиром'ятніков

ФОТОХІМІЧНІ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗИДІВ ФЛУОРАНУ ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ФОТОЛІЗУ

Методами УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено спектральні та фотохімічні властивості 3,6-діазидофлуорану, 3-азидо-6-гідроксифлуорану та 3-азидо-6-амінофлуорану в спиртових розчинах та полімерних плівках. Виявлено, що в результаті вторинних фотохімічних перетворень у полімері та етанолі виникають забарвлені продукти амінного типу, подібні родаміновим барвникам, а при невеликих термінах опромінення утворюються переважно продукти імінного типу. Утворення сполук амінного типу відбувається швидше, з більшим квантовим виходом у протондонорних середовищах (етанол, ВАМ) і при опроміненні більш довгохвильовим світлом. Квантовий вихід фоторозкладу азидогрупи в плівках становить 0.03—0.4 і не залежить від типу полімерної матриці, а у випадку 3-азидо-6-амінофлуорану протондонорна полімерна матриця каталізує цей процес.

У циклі робіт по дослідженню ароматичних та гетероароматичних азидів з метою використання їх в матеріалах для запису інформації, що проводиться на кафедрі хімії ВМС Київського університету ім. Т. Шевченка, авторами даної роботи були вивчені спектральні та фотохімічні властивості азидопохідних флуорану (I—III), синтез яких наведено в роботі [1].



I: $R_1 = R_2 = -N_3$, 3,6-діазидофлуоран (3',6'-діазидо-спіро [ізобензофуран-1(3Н),9'-ксантен]-3-он);
 II: $R_1 = -N_3$, $R_2 = -OH$, 3-азидо-6-гідроксифлуоран (3'-азидо-6'-гідрокси-спіро [ізобензофуран-1(3Н),9'-ксантен]-3-он);
 III: $R_1 = -N_3$, $R_2 = -NH_2$, 3-азидо-6-амінофлуоран (3'-азидо-6'-аміно-спіро [ізобензофуран-1(3Н),9'-ксантен]-3-он).

Азиди досліджувались в спиртовому розчині та в полімерних плівках на основі полівінілетилау (ПВЕ), який є основою люмінесцентних матеріалів, і потрійного кополімеру вініліденхлориду, акрилонітрилу і метилметакрилату (ВАМ), що використовується як плівкоутворюючий полімер для везикулярних матеріалів [2]. Слід зазначити, що останній кополімер фотохімічно активний і внаслідок довготривалого опромінення підлягає частковій фотодеструкції, виділяючи при цьому хлороводень [3]. Зразки опромінювали монохроматичним світлом лампи "ДРШ-1000" з довжинами хвиль, близькими до максимумів поглинання азидів. Кінетику фотохімічних реакцій досліджували за допомогою УФ- (для розчинів) та ІЧ-спектроскопії (для полімерних плівок).

Спектри поглинання розчинів і полімерних плівок, що містили азиди, вимірювались на спектрофотометрі "Specord UV-VIS", ІЧ-спектри — на спектрофотометрі "UR-20". Для дослідження фотолізу азидів готувались їх розчини в етанолі із концентрацією $0.5\text{--}2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Приготування полімерних плівок, що містили азиди, та методику розрахунку квантових виходів фотохімічних реакцій описано в роботі [4].

В ІЧ-спектрах азидопохідних флуорану I—III, записаних в КВг та в полімерних плівках, спостерігаються смуги $\nu_{as.N_3}$ (1225 см^{-1}) та $\nu_{s.N_3}$ (1320 см^{-1}), а також дуже інтенсивна смуга $\nu_{as.CO}$ (1740 см^{-1}). Крім того, в ІЧ-спектрі сполуки є широка середньої інтенсивності смуга ν_{OH} 3350 см^{-1} , а в ІЧ-спектрі азиду III — інтенсивна смуга $\nu_{as.NH_2}$ (1610 см^{-1}) і смуга $\nu_{s.NH_2}$ (3230 та 3380 см^{-1}) — середньої інтенсивності. В ІЧ-спектрах азидів II, III, записаних у плівці ВАМ, є смуга ν_{COO-} (1615 см^{-1}) середньої інтенсивності, що свідчить про присутність певної кількості відкритої ксантенової форми цих сполук [1]. У процесі опромінення полімерних плівок з азидами зменшується інтенсивність смуги $\nu_{as.N_3}$, на основі цих даних побудовано кінетичні криві та розраховано квантовий вихід фотолізу азидогрупи (таблиця). Крім того, в результаті фотолізу в ІЧ-спектрах плівок із азидами I—III виникають середньої інтенсивності смуги в області $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (ν_{NH}), 3350 та 3250 см^{-1} (ν_{NH_2}) [5], аналогічні до таких в ІЧ-спектрах родамінових барвників, записаних за цих же умов. Дуже інтенсивна смуга $\nu_{as.CO}$ (1740 см^{-1}) у процесі опромінення не змінюється. Тобто, в результаті фотолізу досліджуваних нами азидів флуорану в полімерах є вірогідним утворення продуктів аміно-імінного типу. Варто відзначити, що при від-

Значення квантових виходів ($\varphi \pm 0,005$) фотолізу азидів ксантону і флуорану в етанолі та полімерній плівці, обчислених при певних аналітичних довжинах хвиль ($\lambda_{ан}$) за даними УФ- та ІЧ-спектроскопії

Сполука	УФ-спектроскопія			ІЧ-спектроскопія	
	$\lambda_{опром}$	$\lambda_{ан}$	φ	φ	
	нм				
3,6-Діазидофлуоран в етанолі	313	405	0.22		
		475	0.05		
	254	400	0.50		
у ПВЕ плівці	313	405	0.02	0.03	
	у ВНМ плівці	313	400	0.02	0.03
3-Азидо-6-гідроксифлуоран в етанолі		500	0.01		
	313	400	0.08		
		490	0.015		
	254	380	0.40		
		500	0.10		
у ПВЕ плівці	313	395	0.07	0.06	
		390	0.10		
у ВНМ плівці	313	490	0.10	0.06	
	313	380	0.10		
3-Азидо-6-амінофлуоран в етанолі		500	0.10		
	254	380	0.40		
		505	0.90		
	у ПВЕ плівці	313	400	0.02	0.2
	у ВНМ плівці	313	400	0.03	0.4
	524	0.16			

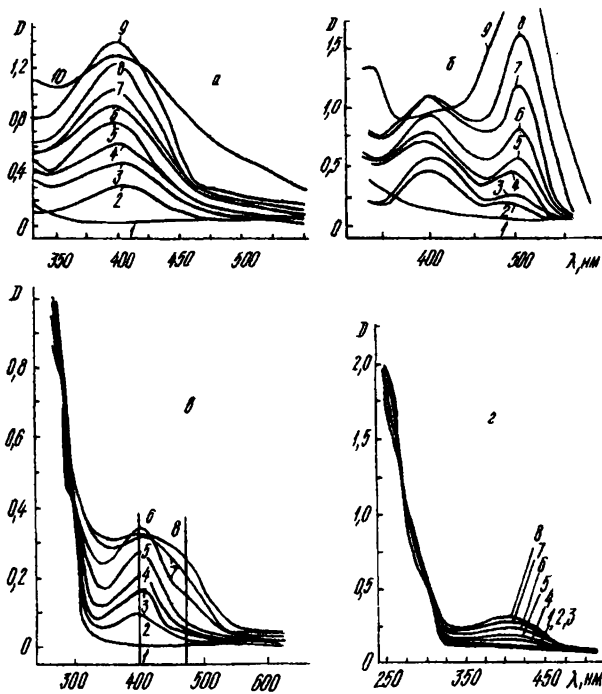


Рис. 1. Спектри поглинання 3,6-діазидофлуорану (I) і продуктів фотолізу через певні проміжки опромінення в плівках на основі ПВЕ (а): 2—1 хв, 3—2, 4—3, 5—5, 6—7, 7—13, 8—18, 9—35, 10—200 хв; ВМ (б): 2—1 хв, 3—2, 4—4, 5—5, 6—10, 7—20, 8—35, 9—200 хв; в етанолі, $\lambda_{опром}=313$ нм (в): 2—1 хв, 3—2, 4—3, 5—5, 6—12, 7—22, 8—35 хв; $\lambda_{опром}=254$ нм (г): 2—0.5 хв, 3—2, 4—8, 5—18, 6—32, 7—48, 8—70 хв.

носно невеликих термінах опромінення (до 10 хв) процес фотолізу азидогрупи відбувається за законами реакцій першого порядку, а при збільшенні часу опромінення процес уповільнюється, можливо, за рахунок накопичення продуктів, що поглинають в області довжин хвиль опромінення.

Також знімалися спектри поглинання полімерних зразків, що містили азиди I—III. В цих спектрах у процесі опромінення зменшувалась інтенсивність короткохвильової смуги поглинання, характерної для флуоранових структур [6] і з'являлись смуги в більш довгохвильовій області. Так, при опроміненні сполуки I ($\lambda_{опром}=313$ нм) в полімерній плівці на основі ПВЕ в спектрі поглинання виникає і зростає смуга із $\lambda_{max}=407$ нм (рис 1, а). В спектрі поглинання даного зразку після повного розкладу азидогрупи (~200 хв за ІЧ-спектрами) інтенсивність смуги з $\lambda_{max}=407$ нм дещо зменшується і виникає малоінтенсивна смуга з $\lambda_{max}=512$ нм, що свідчить про нестабільність проміжних продуктів фотолізу діазиду. При опроміненні сполуки I світлом із $\lambda=313$ нм в фотохімічно активній полімерній матриці ВМ у

спектрі поглинання одночасно з'являються і зростають дві смуги — $\lambda_{max}=410$ та 512 нм (рис. 1, б). Довгохвильовий максимум поглинання із збільшенням терміну опромінення зсувається батохромно від 512 до 518 нм. У спектрі поглинання, записаному після повного розкладу азидогрупи, інтенсивність смуги з $\lambda_{max}=410$ нм зменшується удвічі, а смуга із максимумом 518 нм зростає і виникає нова смуга з $\lambda_{max}=340$ нм. Тобто, в протондонорній полімерній матриці процес утворення продукту із більш довгохвильовим поглинанням є переважаючим.

Фотоліз азиду I в етиловому спирті має багато спільного із таким в протондонорній полімерній матриці ВМ. При опроміненні розчинів світлом із $\lambda=313$ нм спостерігається проходження щонайменше двох фотохімічних процесів, один з яких відбувається при невеликих термінах опромінення — виникає смуга поглинання з максимумом при 405 нм, інтенсивність якої збільшується з часом опромінення (рис. 1, в). Після 12 хв опромінення у спектрах фотолізату спостерігаються три ізобестичні точки. Одночасно в більш довгохвильовій області

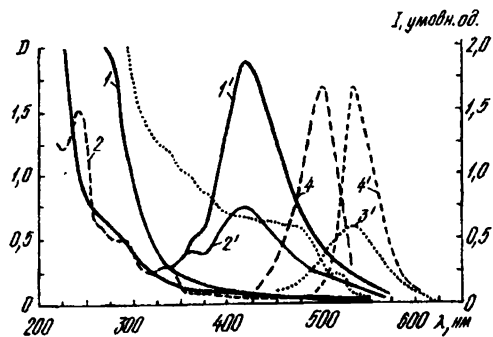
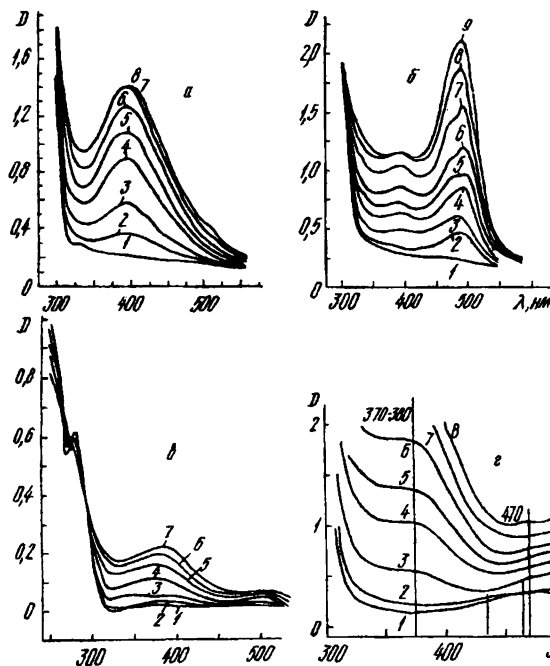


Рис. 2. Спектри поглинання (1—4) та люмінесценції (1'—4') етанольних розчинів основних продуктів фотолізу 3,6-діазидофлуорану в етанолі (1—3) та родаміні (4).

Рис. 3. Спектри поглинання 3-азидо-6-гідроксифлуорану (I) і продуктів фотолізу через певні проміжки опромінення в плівках на основі ПВЕ (а): 2—1 хв, 3—3, 4—8, 5—13, 6—20, 7, 8—30 хв; ВМ (б): 2—0,5 хв, 3—1,5, 4—3, 5—6, 6—11, 7—28, 8—48, 9—78 хв; в етанолі, $\lambda_{\text{опром}}=313$ нм (в): 2—1 хв, 3—5, 4—15, 5—30, 6—45, 7—72 хв; $\lambda_{\text{опром}}=254$ нм (г): 2—1 хв, 3—3, 4—5, 5—15, 6—30, 7—45, 8—70 хв.



спектру виникає смуга з максимумом 475 нм, її інтенсивність зростає повільніше від попередньої. Тобто, внаслідок фотолізу азиду I в етанолі утворюється суміш продуктів, що поглинають в більш довгохвильовій області спектру (до 600 нм), ніж сам азид I. При опроміненні спиртового розчину даної сполуки більш короткохвильовим світлом ($\lambda=254$ нм) в УФ-спектрі виникає лише максимум поглинання біля 400 нм (рис 1, г).

На рис. 2 представлені спектри поглинання основних кінцевих продуктів фотолізу діазидофлуорану, виділених хроматографічно. З рисунку видно, що двоє з них (криві 1, 2) не поглинають в області довжин хвиль більших від 350 нм, а третій (крива 3), який і обумовлює жовте забарвлення фотолізату, поглинає до 525 нм.

Власну люмінесценцію азидів I—III зареєструвати не вдалося через їх високу фотохімічну реактивність. Але в результаті фотолізу цих сполук в етанолі та полімерних плівках утворюються продукти, які виявляють інтенсивну люмінесценцію. Так, при збудженні етанольних розчинів I при кімнатній температурі світлом із довжиною хвилі 313 нм зафіксована люмінесценція суміші продуктів фотолізу з максимумами в області 410—415 та 530—540 нм, інтенсивність яких в процесі опромінення зростає. Серед виділених хроматографічно продуктів є такі, що мають люмінесценцію в області 410—415 нм, а максимум люмінесценції найбільш забарвленого з них близький до максимумів люмінесценції родаміну (530—535 нм) (рис. 2).

При збудженні полімерних зразків на основі

ВМ, що містять діазид I, світлом з довжинами хвиль 313 або 366 нм, спостерігається миттєве розгоряння люмінесценції із максимумами в області 540 та 575 нм і подальше більш повільне збільшення її інтенсивності, після ~100 с опромінення світлом із $\lambda=313$ нм та 120 с світлом із $\lambda=365$ нм інтенсивність люмінесценції починає зменшуватися. При збудженні зразків сітлом з $\lambda=405$ нм люмінесценція розгоряється повільніше і подальшого зменшення інтенсивності не спостерігається. В спектрі люмінесценції плівки із фотолізатом при всіх $\lambda_{\text{опром}}$ спостерігаються смуги з максимумами біля 435 (широка малоінтенсивна), 540 (дуже інтенсивна) та 575 нм (перекривається із попередньою смугою). Плівки ВМ, що містять родамін, мають інтенсивну смугу люмінесценції з максимумом біля 540 нм та широкую малоінтенсивну смугу в області 400—410 нм.

У спектрах поглинання плівок ВМ, що містять азид II, виникають і зростають в процесі опромінення дві смуги: із максимумом біля 390 та із подвійним максимумом 470 та 500 нм, що вказує на утворення некопланарного продукту (вірогідно, ксантенової будови) (рис. 3, а).

У спектрах поглинання плівок ПВЕ з азидом II в процесі опромінення протягом 70 хв з'являється і зростає смуга із максимумом біля 395 нм, при подальшому опроміненні інтенсивність цієї смуги спочатку дещо зменшується, а потім збільшується і спостерігається її гіпсхромний зсув на 10 нм. Одночасно з'являється смуга із максимумом 500 нм (рис. 3, б).

При опроміненні розчину азиду II в етиловому спирті світлом із $\lambda = 254$ нм спостерігається одночасне проходження щонайменше двох фотохімічних реакцій. Довгохвильова смуга поглинання з максимумами біля 435, 465 і 495 нм зсувається батохромно до 470—500 нм, при цьому її інтенсивність збільшується (рис. 3, в). Одночасно виникає смуга з максимумом 382 нм, її інтенсивність зростає набагато швидше від попередньої. При короткотерміновому опроміненні розчину азиду II світлом із $\lambda = 313$ нм також спостерігається одночасне проходження щонайменше двох фотохімічних процесів, що відбуваються майже з однаковими швидкостями, і вигляд спектрів поглинання фотолізату практично не відрізняється від попереднього (рис. 3, г). Тобто, при опроміненні протягом 60 хв спиртових розчинів азиду II короткохвильовим світлом з більшим виходом утворюється продукт із максимумом поглинання 382 нм, а при опроміненні більш довгохвильовим світлом — продукт, що поглинає у більш довгохвильовій області.

Основні продукти фотолізу азиду II виділені хроматографічно. Вони мають довгохвильове поглинання в області поглинання родолу, а максимум люмінесценції найбільш забарвленого із них близький до максимуму люмінесценції родолу (525—530 нм).

При збудженні полімерних зразків ВАМ, що містять азид II, світлом з довжиною хвилі 313 нм спостерігається швидке розгоряння люмінесценції із $\lambda_{\text{люм max}} = 533, 575$ нм і подальше більш повільне зменшення її інтенсивності. При збудженні зразків світлом з $\lambda = 405$ нм спостерігається лише смуга $\lambda_{\text{люм max}} = 530$ нм і її інтенсивність збільшується повільніше в процесі опромінення, а подальшого зменшення інтенсивності не відбувається. В спектрі люмінесценції плівки із фотолізатом після 30 хв опромінення з'являються смуги із максимумами 535 (інтенсивна) та 575 нм (менш інтенсивна і перекривається із попередньою смугою). Плівки ВАМ, що містять родол, мають інтенсивну смугу люмінесценції із максимумом 525 нм та широкую менш інтенсивну смугу 410—415 нм (за рахунок утворення асоціатів [6]).

При фотолізі азиду III в полімерній плівці на основі ПВЕ у спектрі поглинання зразків відбуваються зміни, аналогічні до змін у спектрах поглинання плівок ПВЕ із азидами I і II. З'являється і зростає широка смуга із максимумом поглинання з λ_{max} 400 нм, у більш довгохвильовій області спектр поглинання не має явно вираженого максимуму.

У спектрі поглинання полімерних плівок ВАМ, що містять азид III, у видимій області та області близького ультрафіолету спостерігаються дві смуги — біля 395 та 495—520 нм, що відносяться до поглинання відкритої ксантенової форми даної сполуки [1]. Під час опромінення відбувається збільшення інтенсивності обох смуг, але інтенсивність більш довгохвильової зростає швидше і ця смуга зазнає незначного батохромного зсуву.

Під час фотолізу азиду III в етанолі ($\lambda_{\text{опром}} = 254$ та 313 нм) утворюються сполуки, що мають максимумами поглинання в області 380 та 505 нм. Квантові виходи, розраховані при аналітичних довжинах хвиль, близьких до максимумів поглинання (380 та 500 нм), при опроміненні світлом із $\lambda = 313$ нм менші, ніж при опроміненні більш короткохвильовим світлом.

Аналогічно до інших азидопохідних флуорану при збудженні зразків, що містять азид III, світлом із $\lambda = 313$ та 405 нм при кімнатній температурі дуже швидко розгоряється інтенсивно люмінесценція продуктів фотолізу. Один із них має $\lambda_{\text{люм max}} = 530$ нм, що співпадає із таким для родаміну (рис. 4).

Аналогічно до інших азидопохідних флуорану при збудженні зразків, що містять азид III, світлом із $\lambda = 313$ та 405 нм при кімнатній температурі дуже швидко розгоряється інтенсивно люмінесценція продуктів фотолізу. Один із них має $\lambda_{\text{люм max}} = 530$ нм, що співпадає із таким для родаміну (рис. 4).

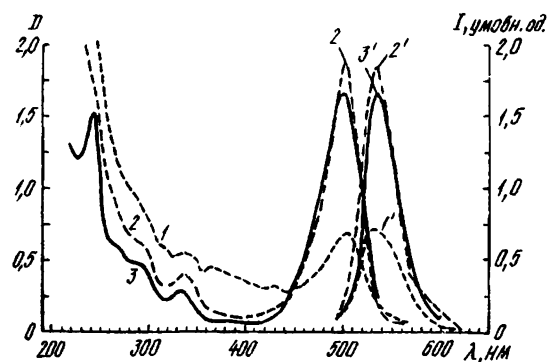


Рис. 4. Спектри поглинання (1—3) та люмінесценції (1'—3') етанольних розчинів основних продуктів фотолізу 3-азидо-6-амінофлуорану в етанолі (1—2) та родаміні (3).

У результаті збудження полімерних зразків ВАМ, що містять азид III, світлом із $\lambda = 313$ нм був записаний спектр люмінесценції з максимумом біля 550 нм, інтенсивність якого ще протягом ~30 с зростала, а потім досить швидко зменшувалась (рис. 3, в). При опроміненні полімерних плівок, що містять азид III, світлом із $\lambda = 366$ нм у спектрі люмінесценції помітні дві смуги, більш інтенсивна з яких має максимум 550, інша 435 нм. Інтенсивність смуги із максимумом 550 нм під час опромінення зменшується, а смуги із 435 нм з часом опромінення не змінюється. При збудженні зразків світлом із $\lambda = 405$ нм у спектрі люмінесценції помітна лише смуга із максимумом 550 нм, інтенсивність якої при подальшому опроміненні зменшується.

Отже, в результаті вторинних фотохімічних перетворень утворюється суміш продуктів, що по-

глинають в більш довгохвильовій області спектру, ніж вихідні сполуки, і кількість та природа яких залежить від таких факторів, як довжина хвилі опромінення та середовище. В полімерних плівках фотоліз азидогрупи і вторинні фотохімічні реакції відбуваються повільніше, ніж у розчинах і з меншими квантовими виходами фотохімічної реакції. Квантовий вихід фоторозкладу азидогрупи для сполук I—II становить 0.03 та 0.06 відповідно і не залежить від типу полімерної матриці, а у випадку азидамінофлуорану протондонорна полімерна матриця каталізує цей процес.

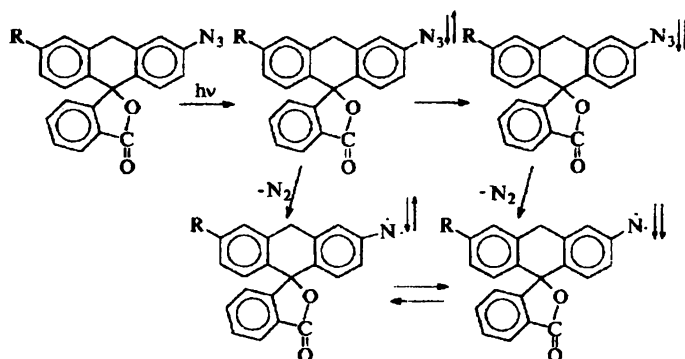
Дані ІЧ- та УФ-спектроскопії дозволяють стверджувати, що серед продуктів фотолізу всіх досліджуваних азидів в полімері є сполуки з аміно- та іміногрупами. Із порівняння спектрів поглинання продуктів фотолізу в полімерних плівках та етанолі видно, що склад останніх подібний. Причому утворення сполук із поглинанням в області 475—525 нм відбувається швидше і з більшим квантовим виходом у протондонорних середовищах (етанол, ВАМ), але збільшення енергії квантів опромінюючого

світла не сприяє цьому процесу.

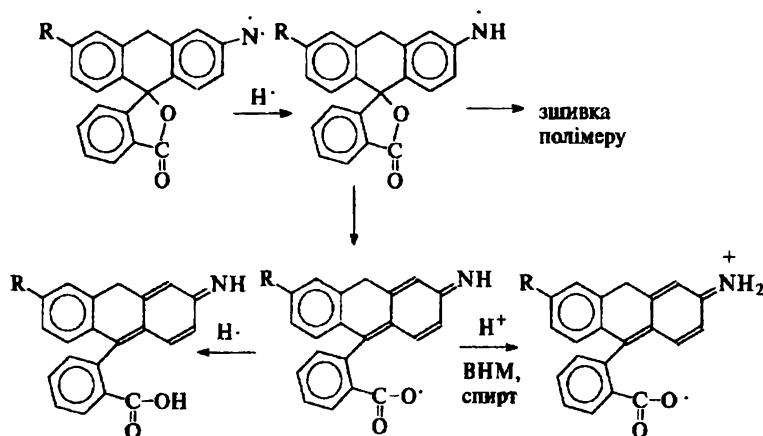
На підставі результатів дослідження та літературних відомостей [7] можна скласти схему імовірних фотохімічних перетворень азидопохідних флуорану. Із схеми видно, що в результаті первинних фотохімічних процесів утворюються бірадикали — нітрени, які вступають у вторинні фотохімічні перетворення, внаслідок яких, за рахунок фотовідновлення виникають забарвлені продукти, подібні родаміновим барвникам та може відбуватись зшивка полімерної матриці. При невеликих термінах опромінення утворюються переважно продукти імінного типу, що поглинають в області 400—405 нм.

Отже, синтезовані і досліджені нами азиди флуорану мають високу фотохімічну реактивність, чутливі до дії світла доступних джерел УФ-випромінення, внаслідок фотолізу утворюють забарвлені продукти, які мають інтенсивну люмінесценцію. Досліджені сполуки можуть бути запропоновані як світлочутливі компоненти для везикулярного та люмінесцентного запису інформації.

Первинні фотохімічні процеси



Вторинні фотохімічні процеси



РЕЗЮМЕ. Методами УФ- и ИК-спектроскопії досліджено спектральні та фотохімічні властивості 3,6-діазидофлуорана, 3-азидо-6-гідроксифлуорана і 3-азидо-6-амінофлуорана в спиртових розчинах і полімерних плівках. Обнаружено, що в результаті вторинних фотохімічних перетворень в полімері і етанолі виникають окрашенні продукти амінного типу, подібні родаминовим красителям, а при невеликому часі облучення — переважно продукти імінного типу. Утворення сполучень амінного типу відбувається швидше, з великим квантовим виходом в протонодонорних середовищах (етанол, ВАМ) і при облученні більш "м'яким" світлом. Квантовий вихід фоторозкладання азидогрупи в плівках становить 0,03—0,4 і не залежить від типу полімерної матриці, а в разі 3-азидо-6-амінофлуорана протонодонорна полімерна матриця каталізує цей процес.

SUMMARY. By UV-and IR-spectroscopic methods spectral and photochemical properties of 3,6-diazidofluorane, 3-azido-6-hydroxyfluorane and 3-azido-6-aminofluorane were studied in ethyl alcohol solution and polymeric films. As a result of secondary photochemical reactions in polymer and in ethanol the coloured amine-type products similar to rhodamine dyes are found to be produced and for a short time of irradiation imine-type products

are obtained. The production of amine-type compounds is observed to have more high velocity and quantum yield in proton-donor media (ethanol, VAM-copolymer) and in presence of more "soft" irradiation. The quantum yields of photodestruction of azidogroup in films is 0.03—0.4 and doesn't depend on the polymeric matrix nature, and for 3-azido-6-aminofluorane proton-donor polymeric matrix catalyzes this process.

1. Новикова Е. А., Авраменко Л. Ф., Григоренко Т. Ф. // Журн. орган. хімії. -1998. -34, № 12. -С. 1835—1840.
2. А. с. 503137 (СССР). / Л. Ф. Авраменко, М. С. Бородкина, Т. Ф. Григоренко и др. -Открытия. Изобрет. -1976. -№ 6.
3. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция. Фотоокисление. Фотостабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.
4. Новикова О. О., Авраменко Л. Ф., Лисенко Н. С., Сиромятников В. Г. // Укр. хім. журн. -1998. -64, № 4. -С. 123—129.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М., 1963.
6. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. -Л., 1967.
7. Scriven E. F. Azides and nitrenes, reactivity and utility. -New York: Acad., 1984.

Київський університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 27.11.98

УДК 678.1:537.3.3:536.2.21

Є. П. Мамуна

ЕЛЕКТРИЧНА ТА ТЕРМІЧНА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ *

Розглянуто концентраційні залежності електропровідності та теплопровідності в полімерних композиціях, що вміщують дисперсний наповнювач. Показано, що перколяційна провідність у наповненій полімерній системі виникає, коли відношення провідностей наповнювача і полімера перевищує 10^5 . Теоретичні розрахунки були співставлені з експериментально одержаними даними для полімерних композицій з металевим та графітовим наповнювачами. Отримано добру відповідність результатів, що дає підставу використовувати запропоновану модель для опису процесів електро- та теплопереносу в полімерних композиціях.

При введенні в полімерну матрицю, яка має електропровідність σ_p та теплопровідність λ_p , дисперсного наповнювача з високими відповідними характеристиками σ_f і λ_f композиція набуває електропровідності σ та теплопровідності λ . Таке наповнення можна визначити як функціональне, а наповнювач з високою питомою характеристикою як функціональний [1]. Групу властивостей, до яких відносяться σ та λ , прийнято інтерпретувати в термінах теорії узагальненої провідності, що базується на формальному співпаданні рівнянь, які описують стаціонарні потоки тепла, електричного струму і т. д. [2]. Але в реальних полімерних системах залежності електропровідності та теплопровідності від об'ємного вмісту наповнювача φ

принципово розрізняються. Перша з них має перколяційний характер, тобто при досягненні критичного вмісту наповнювача φ_c (так званого порогу перколяції) вона виникає раптово і швидко зростає на багато порядків від σ_c до максимального значення σ_F зі збільшенням концентрації наповнювача від φ_c до границі наповнення F .

Нижче порогу перколяції зростання провідності незначне і σ_c знаходиться на рівні електропровідності полімеру σ_p або ненабагато перевищує його. Теплопровідність λ цих же композицій монотонно зростає в усьому інтервалі наповнення $0 < \varphi < F$. В координатах $\lg \sigma - \varphi$ електропровідність має S-подібний характер, тоді як залежність $\lg \lambda - \varphi$ лінійна або близька до лінійної. Концентраційні

* Роботу виконано при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект № 4.4/306).