

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:537.311

© 1990 г. О. В. Демичева, С. Г. Смирнова, В. М. Андреев,
Л. Н. Григоров

АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МАГНЕТИЗМ В ПЛЕНКАХ СИЛИКОНОВОГО КАУЧУКА

Сообщается об обнаружении высокой локальной электропроводности, а также индуцированного магнитным полем скачка намагниченности на пленках силиконового каучука, появляющихся в результате окисления. Показано хорошее соответствие электрофизических свойств каучука и окисленного атактического ПП, несмотря на разницу их химического состава.

Недавно обнаружено [1, 2], что окисление пленок атактического ПП вызывает появление необычного ферромагнетизма и локальной проводимости, которая является, по-видимому, сверхпроводимостью в области комнатной температуры [1, 3]. Возникает вопрос, в какой степени эти экзотические свойства являются особенностью именно ПП, или же они могут быть получены и в других полимерах.

В попытке ответить на этот вопрос исходили из модели, согласно которой в умеренно полярных эластомерах должны быть термодинамически выгодны самоионизация матрицы [4] и последующая самоорганизация свободных электронов в локальных областях с высокой проводимостью [5]. Косвенное указание на справедливость этой гипотезы дают результаты [6], полученные на композитах силиконового каучука с графитом. Поэтому исследовали пленки силиконового каучука СКТ (ГОСТ 14680-79), $M=6 \cdot 10^5$ а.е.м., толщиной 25–100 мкм.

Образцы готовили напылением аэрозоля раствора СКТ в гептане на гладкие медные подложки. Необходимую концентрацию полярных групп в каучуке создавали окислением пленок на воздухе при 150° в течение 1–5 ч [7].

Электрические свойства исследовали при комнатной температуре методом локального микрозондирования поверхности пленок [8] при напряжении на зонде 10 В и диаметре контакта 10 мкм. Анализ электрофизических свойств проводили по 100 точкам для каждого образца на площади 1 см².

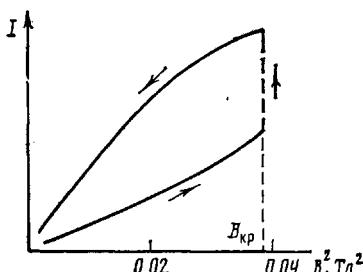
Измерение магнитной восприимчивости χ по методу Фарадея проводили с помощью крутильных весов [1] в магнитных полях 0,04–0,2 Тл.

Динамика изменения электрофизических свойств СКТ в ходе окисления похожа на соответствующую динамику для ПП.

1. Исходные образцы СКТ не проводят электрический ток и являются слабыми парамагнетиками $\chi \sim 10^{-6}$ (для ПП $\sim 10^{-5}$ [1]).

2. После окисления пленки СКТ приобретают высокую локальную электропроводность с числом проводящих точек до 50–70% (для ПП 40–70% [1]).

3. Все проводящие точки по величине сопротивления разделяются на две дискретные группы: с $R \sim 10$ МОм и с $R \sim 1$ Ом (для ПП толщиной 50 мкм ~ 1 МОм и 1 Ом соответственно [3]).



Скачок намагнченности пленки окисленного силиконового каучука, проявляющийся при индукции $B=B_{kp}$, как скачкообразное изменение силы I взаимодействия образца с неоднородным магнитным полем

4. На окисленном СКТ при достижении критического поля наблюдаеться скачок намагнченности (рисунок), аналогично наблюдаемому на окисленном ПП [9].

Совокупность полученных данных подтверждает общность предложенной модели для широкого класса полярных эластомеров. Хорошее совпадение электропроводных свойств окисленных пленок СКТ и ПП, несмотря на значительную разницу в химическом составе, позволяет предположить, что и в случае СКТ возможна высокотемпературная сверхпроводимость в точках с $R \sim 1$ Ом, которое определяется только контактным сопротивлением микроэлектродра [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988. 47 с.– Деп в ВИНТИ 28.03.88, № 2381-В88.
2. Смирнова С. Г., Демичева О. В., Григоров Л. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 4. С. 212.
3. Ениколоян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
4. Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.
5. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
6. Топчишвили Г. М., Киреев В. В., Лабадзе О. С., Анели Д. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 856.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1152.
8. Ениколоян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
9. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Демичева О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 323.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступило в редакцию
14.07.89

УДК 541.64:537.311:542.943

© 1990 г. О. В. Демичева, Д. Н. Рогачев, В. М. Андреев,
Е. И. Шклярова, С. Г. Смирнова, Л. Н. Григоров

ОБНАРУЖЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА В ОКИСЛЕННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Сообщается об измерении критического значения плотности тока ($\geq 10^8$ А/см²) для локального высокопроводящего участка на пленках окисленного атактического ПП. Обнаружено явление коррелированного разрушения электропроводности во всем объеме полимера при пропускании критического тока через один локальный высокопроводящий участок.

Недавно было обнаружено [1, 2], что возникающие в пленках окисленного ПП участки с неизмеримо высокой проводимостью находятся, по-видимому, в сверхпроводящем состоянии при комнатной температуре и выше. Было показано, что критическая температура сверхпроводимости $T_c > 429$ К. Это практически исключает возможность доказательства сверх-