

щие конформацию терефталевого и двух соседних оксибензоатных фрагментов. Изменение ориентации концевых оксибензоатных групп не проявляется в ИК-спектрах.

Авторы выражают искреннюю благодарность Б. З. Волчеку за обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашковский Е. Э. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 5. С. 844.
2. Билибин А. Ю., Тенковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
3. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.
4. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1505.
5. Абдуллин С. Н., Фурер В. Л., Билибин А. Ю., Пиранер О. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 4. С. 646.
6. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981. С. 356.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
02.01.90

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. С. К. Нечаев, А. Р. Хохлов

#### КОЛЬЦЕВЫЕ И ЛИНЕЙНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕЛКОЯЧЕИСТОГО ГЕЛЯ

Вероятность проникновения кольцевой макромолекулы внутрь мелкоячейистого геля с его поверхности мала, в то время как линейная цепь при тех же условиях проникает в гель гораздо легче, не преодолевая энергетического барьера. Данное явление может быть использовано для разделения как синтетических, так и биологических кольцевых и линейных цепей.

Свойства полимерных цепей вблизи поверхностей сложной структуры являются в настоящее время предметом интенсивного исследования [1, 2]. Из этого класса задач одна из наиболее важных в практическом отношении — анализ поведения полимеров различной топологии (линейных и кольцевых цепей, разветвленных макромолекул и т. д.) вблизи поверхности полимерного геля. При этом для подобных задач фундаментальным является следующий вопрос: при каких условиях макромолекула будет относительно свободно проникать внутрь геля и, наоборот, когда вероятность попадания цепи в гель будет мала?

В настоящей работе будет дан ответ на этот вопрос для линейных и кольцевых макромолекул, находящихся вблизи поверхности мелкоячейистого геля [3] (характерное расстояние между узлами которого с намного меньше размера макромолекулы). Покажем, что вероятность проникновения кольцевой макромолекулы внутрь такого геля экспоненциально мала (если только отсутствует сильное энергетическое притяжение звеньев макромолекулы и геля), в то время как линейная цепь при тех же условиях проникает в гель гораздо легче, не преодолевая потенциального барьера. Физическая причина этого эффекта состоит в том, что топологическое состояние кольцевой макромолекулы, проникшей в гель, должно соответствовать отсутствию зацеплений с каркасом сетки геля (рис. 1, а), что накладывает существенные ограничения на возможные конформации цепи и ведет к значительным потерям в конформационной энтропии. Для линейной же макромолекулы соответствующие ограничения отсутствуют

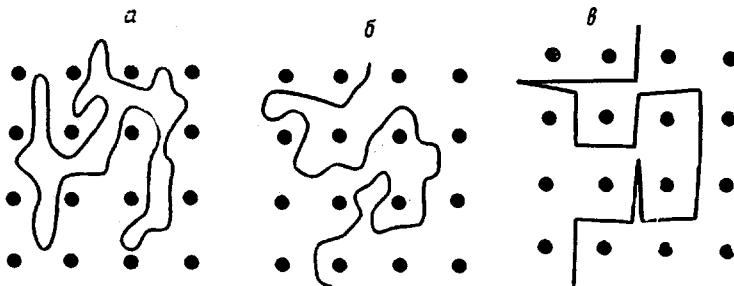


Рис. 1

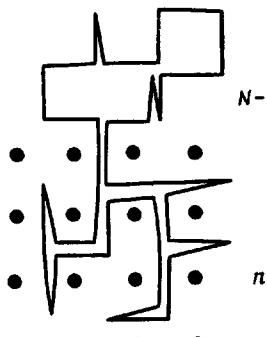


Рис. 2

Рис. 1. Кольцевая не-зацепленная (а) и линейная (б) цепи в геле, в – простейшая решеточная реализация модели «цепь в решетке препятствий» (в двумерном случае)

Рис. 2. Кольцевая цепь на границе геля

и конформационный набор внутри геля оказывается таким же, как и в окружающем гель растворе (рис. 1, б).

Практическое значение обнаруженного эффекта состоит в том, что оно может быть использовано для разделения кольцевых и линейных макромолекул – как биологических, так и синтетических.

В последнее время для описания топологических ограничений на возможные конформации макромолекулы в концентрированных полимерных системах (в частности, в полимерных гелях) часто используют модель «полимерная цепь в решетке препятствий» [4–7]. В этой модели предполагается, что полимерную цепь, перепутанную с другими цепями, можно эффективно представлять находящейся среди каркаса прямых, составляющих ребра пространственной решетки, которые не могут пересекаться цепью в процессе ее движения. (На рис. 1 изображен двумерный вариант этой модели, когда вместо прямых мы имеем решетку «выколотых» точек на плоскости.)

Простейшая решеточная реализация модели «полимерная цепь в решетке препятствий» показана на рис. 1, в – полимерная цепь представляется в виде случайного блуждания по пространственной решетке, причем шаг этого блуждания  $a$  равен расстоянию с между ребрами решетки препятствий. В работах [4, 5] предложен метод точного решения задачи о статистике полимерной цепи в решетке препятствий для этой простейшей реализации, а также было показано, как, пользуясь методом скейлинга, установить соответствие между решением для этой простейшей модели и для общего случая. Поэтому, не ограничивая общности, рассмотрим сначала случай  $c=a$  и попытаемся определить потери в энтропии, происходящие от того, что часть кольцевой макромолекулы из  $n$  звеньев (при общем числе звеньев  $N$ ) проникла внутрь геля (рис. 2) и образовала сложенную вдвое конформацию типа изображенной на рис. 1, а. Свободная энергия цепи на границе геля может быть записана в виде

$$F = -T \ln(Z_1 Z_2), \quad (1)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – статистические суммы участков цепи вне и внутри геля соответственно. Величина  $Z_1$  при  $N-n \gg 1$  определяется обычным выражением (например, работа [8])

$$Z_1 = \left( \frac{3}{2\pi(N-n)} \right)^{\frac{n}{2}} z^{N-n} \quad (2)$$

Здесь  $z$  – координационное число решетки, по которой происходит случайное блуждание (для кубической решетки  $z=6$ ). Статистическая сумма  $Z_2$  была определена в работе [5], откуда при  $n \gg 1$  имеем

$$Z_2 = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{n}{2}} \frac{z-1}{z} \left( \frac{z}{z-2} \right)^2 (2\sqrt{z-1})^n \frac{1}{n^{\frac{n}{2}}} \quad (3)$$

Отсюда получаем

$$F(n) = Tn \ln \frac{2\sqrt{z-1}}{z} + o(n) + \text{const}, \quad (4)$$

где через  $o(n)$  обозначены слагаемые, зависящие от  $n$  логарифмически, а  $\text{const}$  – константа, не зависящая от  $n$ .

Из выражения (4) следует, что по мере проникновения кольцевой макромолекулы внутрь геля (т. е. по мере увеличения  $n$ ) ее свободная энергия увеличивается. Это означает, что для такой макромолекулы граница геля представляет собой потенциальный барьер. Высота этого барьера  $U$  определяется потерями в свободной энергии при  $n=N$ , т. е. когда макромолекула полностью вошла в гель. С точностью до слагаемых, пропорциональных  $N$ ,

$$U = F(n) = Tn \ln \frac{2\sqrt{z-1}}{z} \quad (5)$$

Отсюда получаем, что вероятность  $P$  проникновения кольцевой макромолекулы в гель определяется экспоненциально малым больцмановским множителем

$$P \sim \exp \left( -\frac{U}{T} \right) \sim \exp \left( -N \ln \frac{2\sqrt{z-1}}{z} \right) \quad (6)$$

(в последнем равенстве оставлен только экспоненциально зависящий от  $N$  фактор).

Чтобы перейти к общему случаю  $c \neq a$ , воспользуемся скейлинговыми соображениями, впервые приведенными в работе [4]: будем считать элементарной единицей цепи блоб размера  $c$ , содержащий  $g \sim c^2/a^2$  звеньев. Теперь цепь из блобов можно рассматривать в рамках модели, показанной на рис. 1, в. С учетом этого, получаем в общем случае с точностью до предэкспоненциального множителя

$$P \sim \exp \left( -\text{const} N \frac{a^2}{c^2} \right), \quad (7)$$

где  $\text{const}$  – численная константа, не зависящая от  $N$ .

Итак, можно сделать вывод о том, что кольцевые макромолекулы достаточно большой ММ (при  $Na^2 \gg c^2$ ) практически не проникают внутрь мелкоячеистого геля.

Что же касается линейных макромолекул, для них описанный эффект не имеет места, поскольку конформационный набор у линейной цепи в решетке препятствий такой же, как и в отсутствие решетки (рис. 1, б), в результате потенциальный барьер не возникает и соответственно  $U=0$ .

Помимо рассмотренных энтропийных факторов, на поведение макромолекул вблизи поверхности геля существенно влияют также энергетические взаимодействия. Если изменение в энергии взаимодействия звена

цепи при переходе из раствора в гель есть  $\Delta U$ , то в дополнение к энтропийному фактору (7) появляется сомножитель  $\exp\left(-N\frac{\Delta U}{T}\right)$  который

при достаточно больших значениях  $\Delta U$  может превалировать и определять факт прохождения или непрохождения макромолекул внутрь геля. Однако различие в поведении кольцевых и линейных макромолекул, которое задается формулой (7), при этом остается: при прочих равных условиях линейные макромолекулы проходят внутрь геля в существенно больших концентрациях, чем кольцевые.

Для иллюстрации описанного эффекта Б. Белоцерковским (Институт молекулярной генетики АН СССР) был проведен следующий модельный эксперимент. Рассматривался гель-электрофорез линейных и кольцевых молекул ДНК, помещенных на поверхность 5%-ного акриламидного геля. Оказалось, что в широком интервале внешних условий линейные ДНК проникают внутрь геля намного свободнее, чем кольцевые ДНК, которые практически задерживаются на поверхности геля; это находится в качественном согласии с изложенными в данной статье соображениями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diehl H. W. // Phase Transitions and Critical Phenomena. V. 10/Ed. Domb C., Lebowitz J. L. N. Y., 1986.
2. Edwards S. F., Chen Y. // J. Phys. A. 1988. V. 21. № 13. P. 2963.
3. Nechaev S. K. // Europhys. Letters. 1989. V. 10. № 4. P. 317.
4. Khokhlov A. R., Nechaev S. K. // Phys. Letters. A. 1985. V. 112. № 3/4. P. 156.
5. Nechaev S. K., Semenov A. N., Koleva M. K. // Physica A. 1987. V. 140. № 3. P. 506.
6. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. теорет. и эксперим. физики. 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
7. Желиговская Е. А., Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Теорет. и мат. физика. 1988. Т. 75, № 2. С. 451.
8. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
09.01.90

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64 : 537.31

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

#### ОЦЕНКА ПРОВОДИМОСТИ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА

Обнаружено явление разрушения сверхпроводимости окисленного полипропилена критическим током  $j_c \geq 10^8$  А/см<sup>2</sup>. Оценены нижние границы локальной проводимости  $\sigma \geq 10^{11}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> и  $T_c > 700$  К.

Сверхпроводимость окисленного ПП при  $\sim 300$  К, предполагавшаяся в работах [1, 2] и последующих сообщениях [3, 4], связана с одномерными каналами [4], для которых ранее не удавалось измерить проводимость  $\sigma$  и характерные для сверхпроводимости критические параметры  $j_c$  и  $T_c$ . Ниже изложены эксперименты по их оценке, проведенные на установке [5] с медными микрозондами диаметром  $D \approx 10$  мкм на приготовленных по методике [1, 2] образцах пленок ПП (толщина  $h \approx 30$  мкм, среднее расстояние между проводящими точками на поверхности полимера  $L \geq 50$  мкм).