

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).

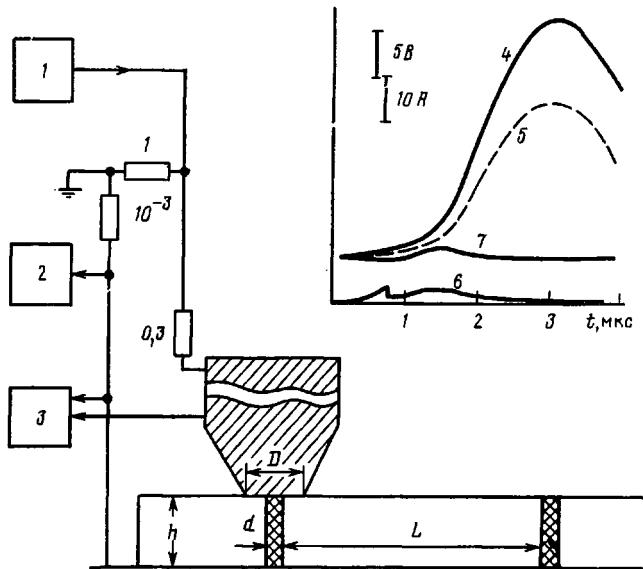


Рис. 1. Схема измерений критического тока в сверхпроводящих каналах ПП, показанных двойной штриховкой: 1 – источник суммы постоянного и импульсного напряжений (ток до 300 А на нагрузке 0,3 Ом), 2 – микровольтметр Щ 301/3, 3 – запоминающий осциллограф С 8-14. Значения сопротивлений приведены в Ом. На вставке показаны осциллограммы импульсов при  $I(t) < I_c$ : выходное напряжение генератора (4), ток через канал (5), напряжение на контакте зонда с ПП при одиночных импульсах (6) и на частоте их повторения 25 Гц (7)

Нагревание зонда в точке контакта с ПП, препятствующее измерению  $j_c$  на постоянном токе [2], было понижено за счет кратковременности импульсов тока (рис. 1). Поскольку с учетом низкой температуропроводности ПП ( $\chi_{\text{ПП}}=10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ) импульсный отвод тепла происходит лишь по зонду, при амплитуде тока  $I_0$  максимальная температура ПП вблизи контакта достигает величины

$$T_{\text{конт}} \approx T_0 + (T_{\text{пл}} - T_0) (I_0/I_{\text{пл}})^2, \quad (1)$$

где  $T_0$  – комнатная температура,  $T_{\text{пл}}=1356$  К – температура плавления меди,  $I_{\text{пл}}=120$  А – экспериментально найденная амплитуда импульса, при которой зонд, погруженный в ПП до контакта с медной подложкой, приваривается к ней.

В ходе всего эксперимента отсутствие замыкания подложки и зонда, установленного на проводящую точку ПП, непрерывно контролировали микроскопом и, кроме того, по характерным для ПП флюктуациям проводимости на постоянном токе  $\sim 10$  мА [3, 6]. Измерения проводили, пропуская через выбранную точку импульсы  $I(t)$  с возрастающей амплитудой ( $\frac{dI_0}{dt}=50-100$  А/мин при частоте следования  $f=25$  Гц, а для одиночных импульсов с  $f \leq 0,02$  Гц  $\Delta I_0 \leq 2$  А). Форму импульсов  $I(t)$ , а также напряжения на контакте зонда со слоем ПП регистрировали двухлучевым запоминающим осциллографом.

В непроводящих участках ПП  $I(t)=0$  вплоть до пробоя, наступающего при импульсном напряжении на зонде выше 230–240 В. В проводящих же точках сопротивление образца  $R$  зависит от силы тока. Перед подачей одиночного импульса  $R \sim 1$  Ом, но при нарастании  $I(t)$  до 1–2 А напряжение на образце резко падает, так как  $R$  понижается до величины

$\leq 2 \cdot 10^{-3}$  Ом, сохраняющейся в течение  $\sim 1$  мин после окончания импульса. Поэтому при  $f=25$  Гц и  $I(t) < I_c$  быстрые скачки напряжения не наблюдаются (рис. 1). (Для прямого контакта зонд — подложка они отсутствуют при любых  $f$  и  $I_0$ ). Об отсутствии сколь-нибудь значительного тепловыделения в полимере свидетельствует неизменность вида ПП под зондом даже при  $f=25$  Гц и всех  $I(t) < I_c$ .

Однако при любой  $f$  первый же импульс, в котором достигается  $I(t) = I_c$  (среднее  $I_c = 63$  А с разбросом  $\pm 17$  А для различных образцов), вызывает яркую вспышку под зондом, причем в ПП образуется кратер, а зонд и подложка оплавляется (рис. 3, вставка). Приводящее к разрушению приращение тока, найденное при  $f=25$  Гц и  $\frac{dI_0}{dt} = 50$  А/мин, не

превышает  $\Delta I = 0,04$  А  $\leq 10^{-3} I_c$ . Анализ осцилограмм рис. 2 показывает, что вследствие мгновенного ( $\tau_\phi < 5 \cdot 10^{-8}$  с) нарастания сопротивления полимера  $R_{\text{пп}}$  нагревание ПП в объеме  $v$  проводящего канала настолько велико, что вызывает терморазложение и газификацию полимера в этом объеме. В результате сразу после  $\tau_\phi$  возникает высокотемпературный дуговой разряд, о чем свидетельствует как низкое напряжение на разрядном промежутке ( $V = 4-6$  В), так и появление высокочастотных осцилляций напряжения на нем.

Скачок  $R$  при  $I = I_c$  соответствует разрушению сверхпроводящего состояния именно критическим током, а не температурой, так как даже при крайне малом  $\Delta I_0$  эффект наблюдается всегда на участке нарастания  $I$ , тогда как максимум температуры достигается на спаде тока (рис. 2). Кроме того, на величину  $I_c$  не влияет замена медного электрода на вольфрамовый, который разогревается сильнее медного, поскольку  $\chi_w/\chi_{\text{Cu}} = 0,6$  и  $\sigma_{\text{Cu}}/\sigma_w = 3$ .

Так как в точке контакта с медью разогревание ПП током чуть ниже  $I_c$  не разрушает сверхпроводимость, для значений  $I_c = 70-80$  А из уравнения (1) вытекает оценка нижней границы  $T_c > T_{\text{конт}} \geq 700$  К. Исходя из максимально возможной площади контакта ПП с зондом  $\pi D^2/4 \approx 70$  мкм<sup>2</sup>, можно оценить нижнюю границу плотности критического тока как  $j_c \geq 10^8$  А/см<sup>2</sup>.

Для уточнения  $j_c$  следует определить диаметр  $d$  проводящего канала. Легко показать, что величины  $d$  и  $D$  связаны с вероятностью  $\omega$  попадания в канал выражением

$$F(D) = 2 \sqrt{-\frac{1}{\pi} \ln[1-\omega(D)]} = \frac{d+D}{L} \quad (2)$$

Экстраполяция к  $D=0$  данных рис. 3, полученных при различных для ПП с высокой концентрацией каналов ( $L \approx 7$  мкм), дает  $d \leq 0,1$   $L \approx 0,7$  мкм. Близкую оценку  $d < 2$  мкм независимо дают данные рис. 2 при расчете объема полимера, полностью деструктирующего в канале за время скачка  $\tau_\phi$

$$d = 2\sqrt{v/\pi h} < \sqrt{2V I_c \tau_\phi / \pi h E}, \quad (3)$$

где  $E \sim 5 \cdot 10^4$  Дж/см<sup>3</sup> — затраты энергии на деструкцию ПП. С учетом оценки  $d \sim 1$  мкм можно полагать, что более точная величина  $j_c \approx 5 \cdot 10^9$  А/см<sup>2</sup>.

Так как сверхпроводимость каналов в ПП пока дискуссионна, интересно сравнить их  $\sigma$  с проводимостью обычных металлов. Для этого учтем, что при сопротивлении самого канала  $R_{\text{пп}}$  и токе, близком к  $I_c$ , разогревание ПП в канале за время основного тепловыделения  $\theta \approx 10^{-6}$  с не должно превышать  $\Delta T \leq 10^3$  К, иначе при  $f=25$  Гц полимер полностью разложится за 1–10 с, чего в эксперименте не происходит. Учтем также, что за  $10^{-6}$  с тепло фактически остается в объеме канала, поскольку из-за низкой  $\chi_{\text{пп}}$  оно успевает распространяться не более чем на 0,3 мкм. В свя-

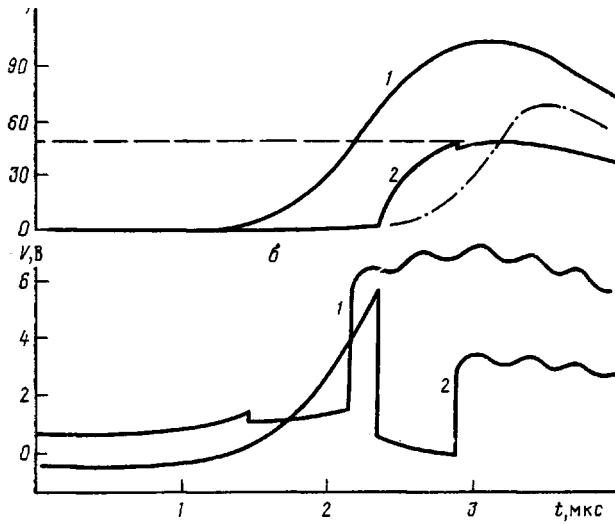


Рис. 2. Осциллограммы тока (а) и напряжения (б) на микрозонде при разрушении сверхпроводимости одиночными импульсами: 1 – амплитуда тока  $I_0 \gg I_c$ , 2 –  $I_0$  чуть больше  $I_c$  (штрихпунктир – соответствующая этому импульсу расчетная кинетика изменения температуры  $T(t)$  в точке контакта при  $I_0$  чуть меньше  $I_c$ )

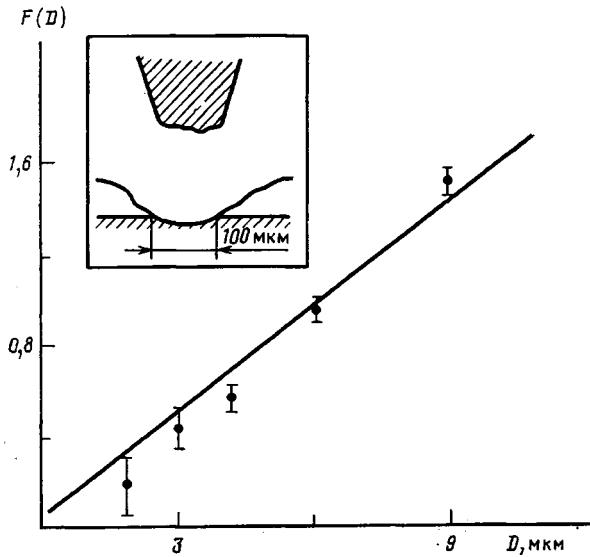


Рис. 3. Экспериментальная зависимость  $F(D)$ , позволяющая определить параметр канала  $d$  экстраполяцией к  $D=0$  в соответствии с уравнением (2). На вставке показан характерный вид образца и электродов после первого же импульса с  $I_0 > I_c$

зи с этим можно записать

$$R_{\text{пп}} \leq \frac{\pi c h d^2}{40 I_c^2} \Delta T, \text{ т. е. } \sigma \geq \frac{160 I_c^2}{\pi^2 c d^4 \Delta T}, \quad (4)$$

где  $c \approx 1$  Дж/К·см<sup>3</sup> – теплоемкость ПП. При указанных выше значениях входящих в уравнение (4) параметров  $R_{\text{пп}} \leq 5 \cdot 10^{-6}$  Ом. Столь низкая величина объясняет, почему в работах [1–6] удавалось регистрировать лишь контактное сопротивление. В то же время из выражения (4) вели-

чины  $\sigma \geq 10^{11}$  (Ом·см) $^{-1}$  более чем на 5 порядков выше, чем у лучших металлов с нормальным типом проводимости.

Полученная выше оценка нижней границы  $T_c$  для окисленного ПП делает практически безнадежной попытку доказательства истинной сверхпроводимости этого полимера с помощью эффекта Мейснера, так как при  $T > 700$  К полимер разлагается за доли секунды. Поэтому следует искаать лишь такие экспериментальные доказательства, которые не требуют испытаний при слишком высоких температурах.

К числу таких доказательств, полученных в настоящее время, относятся: нетипичная для металлов в нормальном состоянии, крайне высокая  $\sigma$  каналов ПП; характерное только для сверхпроводников явление скачкообразного разрушения этого состояния критическим током; разрушающий магнитным полем диамагнетизм ПП [1, 2, 6], который настолько силен, что может вызываться только незатухающим током в колышах макроскопических размеров. Экспериментальная оценка времени затухания тока  $t > 10^3$  с приводит к  $\sigma > 10^{21}$  (Ом·см) $^{-1}$  независимо от геометрии проводящих каналов в ПП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988. 45 с.– Деп. в ВИНТИ 23.03.88, № 2381-В88.
2. Ениколопян Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
3. Смирнова С. Г., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 667.
4. Архангородский В. М., Гук Е. Г., Ельяшевич А. М., Ионов А. Н., Тучкевич В. М., Шлиман И. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 3. С. 634.
5. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
6. Смирнова С. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1989.

Институт синтетических  
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
10.01.90

УДК 541.64 : 539.3 : 547.458.82

© 1990 г. Г. А. Будницкий, В. А. Бакунов, Л. Ф. Майборода,  
Э. М. Уранская, В. Н. Худайбердыев, У. Б. Худаяров

#### ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Представлены результаты исследования динамической сдвиговой вязкости в диапазоне частот от  $\sim 10^{-4}$  Гц до 150 МГц и термических характеристик 11 растворов диацетата целлюлозы в ДМАА в интервале температур 280–700 К. Анализ полученных данных показал, что обнаруженная область релаксации динамической сдвиговой и объемной вязкости обусловлена превращениями зацеплений макромолекул, а аномалии при концентрациях  $\geq 24$  вес.% полимера, вероятно, вызваны наличием мезоморфных образований.

Знание акустических свойств растворов полимеров, полученных в широком диапазоне частот и интервале температур, позволяет получить информацию о строении макромолекул, характере их теплового движения, молекулярного взаимодействия [1–3]. При этом акустический метод является к настоящему времени пока единственным, позволяющим выявить объемные характеристики молекулярных процессов.

Интерес к исследованию строения целлюлозы и ее производных обусловлен, с одной стороны, практическими задачами получения упрочнен-