

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.
Г.МАНВЕЛЯНА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ**

ТАТАРЯН АШОТ АЛБЕРТОВИЧ

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕР-
КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ,
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности: 05.17.01 “Технология неорганических веществ”**

Научный руководитель:

Д.х.н., профессор,

Член-корр. НАН РА

С.П. ДАВТЯН

Ереван 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Актуальность темы</i>	5
<i>Цель работы</i>	5
<i>Научная новизна</i>	6
<i>Практическая ценность</i>	7
<i>Публикации</i>	7
<i>Объем и структура работы</i>	8
ВВЕДЕНИЕ	9
<i>Метод фронтальной полимеризации и ее достоинства для синтеза высокотемпературных полимерных интеркалированных нанокомпозитов</i>	12
ГЛАВА 1.	
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.Сверхпроводящие композиты с разными связующими	16
2.О некоторых вопросах фронтальной полимеризации	20
ГЛАВА 2	
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ	24
2.1.Сверхпроводящие свойства полимер-керамических нанокомпозитов, полученных методом горячего прессования	24
2.2.Влияние тепловых режимов и добавок антиоксидантов на процессы термоокислительных деструкций. Сверхпроводящие свойства	

полимер-керамических нанокompозитов	28
2.3.О влиянии процессов термоокислительной деструкции на сверхпроводящие свойства полимер- керамических нанокompозитов	32
2.4.Полимеризация метилметакрилата в присутствии керамики Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}	39
2.5.Получение сверхпроводящих полимер-керамических нанокompозитов в условиях фронтальной полимеризации Mn, Co, Zn, Ni – содержащих металлокомплексных мономеров в присутствии Y₁Ba₂Cu₃O_{6.97}	45
2.6.О возможностях получения токонесущих сверхпроводящих полимеркерамических нанокompозитов	52
Глава 3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ, СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР-КЕРАМИ- ЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ	54
3.1.Физико-механические свойства сверхпроводящих полимер-керамических нанокompозитов	54
3.2.Влияние гранулометрического состава и степени наполнения на физико-механические и сверхпро- водящие свойства полимер-керамических нанокompозитов	57
3.3.Межфазные явления в высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических нанокompозитах	60
3.3.1.Динамические механические свойства	60
3.3.2.Термофизические свойства и морфологические особенности	

сверхпроводящих полимер-керамических нанокompозитов	64
3.4.Влияние степени наполнения на валентное состояние меди в полимер-керамических нанокompозитах	75
Глава 4.	
СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ И ИХ СТАРЕНИЕ	78
4.1.Исследование процессов старения керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и нанокompозитов на ее основе с различными связующими полученных горячим прессованием	78
4.2.Сверхпроводящие полимер-керамические нанокompозиты, полученные газофазной полимеризацией этилена, и их старение	81
4.3.Старение сверхпроводящих полимер-керамических нанокompозитов, полученных фронтальной полимеризацией металлокомплексных мономеров в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	87
4.4.Возможность использования метода механической активации для улучшения поверхности и свойств полимер-керамических нанокompозитов	89
<i>Выводы</i>	94
<i>Заключение</i>	96
<i>Литература</i>	97

Актуальность темы.

Одной из наиболее востребованных областей науки на сегодняшний день является возможность получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Созданные физиками А. Мюллером и Г. Беднорцом Высокотемпературные Сверхпроводящие Проводники (ВТСП) стали основой для широкого изучения возможностей синтеза различных композиционных материалов. Во всем мире с успехом проводилось наполнение различных металлических сплавов ВТСП керамиками с получением металл-керамических композитов, переходящих в сверхпроводящее состояние при температурах 93 К, что явилось основой для создания различных приборов и установок в медицине и промышленности. При этом синтез полимерных высокотемпературных сверхпроводников практически не удавался.

Первые серьезные данные о получении полимер-керамических высокотемпературных сверхпроводников на основе керамик, предложенных А. Мюллером и Г. Беднорцом, появились в литературе в 80-х годах авторами из Подмосковского Научнограда Черноголовка, где этими работами руководил доктор химических наук, профессор, ныне член-корреспондент НАН РА С.П.Давтян. Работы по созданию полимер-керамических высокотемпературных сверхпроводников продолжались под руководством С.П.Давтян после его переезда в Ереване. Нами получены сверхпроводящие полимерные композиты, имеющие большое значение для электронной техники и в различных областях народного хозяйства. В диссертационной работе представлены данные по этой актуальной и очень востребованной теме.

Цель работы

Целью данной диссертационной работы является:

1. Синтез полимер - керамических нанокompозитов со сверхпроводящими свойствами

2. Получение сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов в условиях фронтальной полимеризации Mn, Co, Zn, Ni – содержащих металлокомплексных мономеров в присутствии $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$
3. Исследование физико - механических, динамических - механических, термофизических и термохимических свойств сверхпроводящих полимер – керамических нанокомпозитов
4. Изучение влияния гранулометрического состава и степени наполнения керамикой на физико-механические и сверхпроводящие свойства полимер – керамических нанокомпозитов
5. Исследование межфазных явлений и морфологических особенностей высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов, а также изучение процессов старения как керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$, так и нанокомпозитов на ее основе с использованием различных связующих.

Научная новизна

В данной диссертационной работе впервые синтезированы сверхпроводящие полимер - керамические нанокомпозиты и исследованы:

1. Сверхпроводящие, физико-механические, теплофизические, термохимические свойства полимер - керамических нанокомпозитов
2. Влияние тепловых режимов и добавок антиоксидантов на процессы термоокислительных деструкций
3. Особенности полимеризация метилметакрилата в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$
4. Возможности получения сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов в условиях фронтальной полимеризации Mn, Co, Zn, Ni – содержащих металлокомплексных мономеров в присутствии $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$
5. Процессы старения как керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$, так и нанокомпозитов на ее основе с различными связующими

Практическая ценность

Так как сегодня есть большая востребованность в ВТСП полимер-керамических композиционных материалов в разных областях науки и техники, были синтезированы сверхпроводящие полимерные нанокомпозиты. Эти композиты представляют большой интерес для всех областей народного хозяйства и промышленности, в частности они могут быть незаменимы в вычислительной технике, в медицинских приборах, в микрокалориметрии и в других точных измерительных и аналитических приборах, в машиностроении, в энергетической промышленности и т.д.

Область применения ВТСП полимер-керамических композиционных материалов очень велика. Из полимер-керамических композитов можно формовать тонкие пленочные сверхпроводники, которые используются в медицинской технике, в частности в электронной томографии. Так как ВТСП полимер-керамические композиционные материалы экранируют электромагнитный поток, они могут служить для защиты людей и приборов от электромагнитного излучения.

ВТСП полимер-керамические композиционные материалы могут быть применены в реакторах термоядерного синтеза.

Трансформаторы на основе сверхпроводящих материалов могут быть намного легче ныне существующих, при этом энергопотери практически стремятся к нулю.

Из-за отсутствия сопротивления, к нулю же стремятся и энергопотери при передаче электрического тока на большие расстояния.

В машиностроении ВТСП полимер-керамические композиционные материалы могут быть применены при разработке сверхскоростных поездов на магнитной подушке.

Публикации

Основные положения диссертационной работы освещены в пяти научных статьях, опубликованных в международных и местных журналах.

1. А.А. Татарян, Влияние концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации виниловых мономеров. Национальный политехнический

- университет Армении, Вестник, Сборник научных статей, часть II, 2017, стр. 1015-1018.
2. S.P. Davtyan, A.O. Tonoyan, C. Schick, A.A. Tataryan, A.G. Sargsyan, Physical-mechanical, superconducting, thermo-physical properties and interphase phenomena of polymer-ceramic nano-composites. Journal of Materials Processing Technology 200 (2008), pp. 319-324.
 3. А.А. Татарян, Высокотемпературные сверхпроводящие полимер-керамические нанокompозиты и их свойства. Информационные Технологии и Управление, 2007, N5, стр.39-44.
 4. S.P. Davtyan, A.O. Tonoyan, A.A. Tataryan and Christoph Schick, Interphase Phenomena in Superconductive Polymer-Ceramic Nano-Composites. Composite Interfaces. Vol.13, N 4-6, pp. 535-544 (2006).
 5. Torosyan A., Takacs L., Zulumyan N., Tataryan A., Mechanically induced modification of an al surface and the synthesis of ceramic coatings by mixing in SiO₂ particles, Surface Engineering in Materials Science III Edited by A. Agarwal, N.B. Dahoti-e, S. Seil, J.J. Moore, and C. Blue TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005, pp.121-126.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 109 страницах компьютерного набора, содержит 27 рисунка и 14 таблиц.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора и четырех глав собственного текста, выводов и списка литературы из 133 наименований.

Введение

Сверхпроводимость, как и Нанотехнологии, в настоящее время с полным правом занимают нишу Высоких Технологий и ответственны за основной прогресс 21-го века в разных областях человеческой жизнедеятельности. В данной работе представлены исследования в области синтеза высокотемпературных сверхпроводящих полимерных композитов и их свойств. Для осуществления поставленной задачи в данной работе использованы закономерности Нанотехнологий в той области, что связано с процессом интеркаляции высокомолекулярных полимерных цепей в межслоевое наноразмерное пространство сверхпроводящей керамики, что принципиально влияет на сверхпроводящие и физико-механические свойства полимер-керамических ВТСП, так же использованы возможности нетрадиционной технологии Фронтальной Полимеризации (ФП), что так же принципиально влияет на сверхпроводящие свойства полимер-керамических ВТСП. Поэтому в литературном обзоре, кроме основного направления тематики диссертации, будут рассмотрены и некоторые закономерности Нанотехнологии и Технологии Фронтальной Полимеризации, как показано в работе, имеющие непосредственное отношение к методам и технологии синтеза сверхпроводящих композитов.

Как известно, в начале прошлого века физики из Камерлинг-Оннес в Лейдене получили Нобелевскую премию за обнаружение сверхпроводящего состояния разных металлов и сплавов при температуре жидкого гелия – 1-3К. Благодаря этому открытию стали вырисовываться контуры применения сверхпроводниковых устройств и элементов. В конце прошлого века началась разработка ЭВМ на базе сверхпроводящих устройств. Но при этом отметим, что поскольку температура перехода этих веществ в сверхпроводящее состояние была достаточно низкой, это ограничивало более широкое их применение.

Но последующая Нобелевская премия 1986 году физиков А. Мюллера и Г. Беднорца, работающих в Цюрихе, открыла возможность получения нового класса

проводниками (ВТСП), переход которых в сверхпроводящее состояние начинался уже при температурах много более высоких, т.е. 93К, чем полученные физиками из Камерлинг-Оннес в Лейдене. Здесь уже возможности использования ВТСП превзошли все ожидания, поэтому началась лавина новых исследований в этой области. Учёным удалось на базе металлокерамики, например, состава $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ получить вещества, для которых температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) наблюдалась уже при 93К.

Полученные металлокерамические ВТСП материалы представляют собой мелкодисперсную порошковую сажу и, к сожалению, их использование в качестве добавок для полимерных систем связано с технологическими нюансами - они хрупки и не обладают стабильностью свойств. Естественно, что создание композитов на основе ВТСП керамик стало одной из ведущих тем. В мировой научной литературе были представлены работы по исследованию технологических аспектов получения и формования сверхпроводящих изделий с металлическими связующими. Учёным удалось получить ВТСП материалы на основе сплавов сверхпроводящей керамики с металлами и окислами разных металлов, а вот проблема синтеза ВТСП полимерных композитов оставалась открытой. Данной проблемой начали заниматься в Отделении Института Химической Физика Академии Наук СССР (ОИХФ), в лаборатории Макрокинетика Полимеризационных Процессов. Идея была не из легких, в литературе не было информации по этому направлению. Но работы пошли в правильном направлении, здесь немалую роль сыграло использование технологии ФП для синтеза ВТСП. Ниже будут даны закономерности и механизм данной технологии, явившейся решающей в синтезе новых ВТСП продуктов. Дело в том, что неожиданным результатом этих работ на начальных стадиях было то, что полученные полимерные композиты с добавками сверхпроводящей керамики по некоторым параметрам имели лучшие свойства, чем сама керамика – температура перехода в сверхпроводящее состояние была выше, чем у самой керамики.

Здесь было много тонкостей – подбор мономера, представляющего собой комплекс акриламида с металлами переходного ряда. Исследование кинетики и механизма полимеризации комплексных мономеров в присутствии и в отсутствие ВТСП керамики. Исследование влияния количества добавляемой керамики, предварительная ее обработка и исследование не только физико-химических свойств полученных материалов, но и сверхпроводящих (эффекта Мейснера) и др. В дальнейшем удалось получить полимерные ВТСП материалы, причем, необъяснимым образом, как уже было сказано, композиты на основе полимеров с добавками ВТСП керамики имели лучшие свойства по переходу в сверхпроводящее состояние, чем сама ВТСП керамика. Получалось, что разбавление количества сверхпроводящей керамики диэлектрическим полимером приводило к улучшению сверхпроводящих свойств. Коллеги из США и Германии, исследующие свойства полученных ВТСП композитов подтверждали улучшение свойств по сравнению с керамикой, но объяснений пока не было. Исследования продолжались уже в Ереване после переезда руководителя лаборатории из Черногловки в Ереван с двумя ведущими сотрудниками данной лаборатории. В Ереване на основе Политехнического Института и Института Общей и Неорганической Химии продолжались данные исследования. Я подключился к данным исследованиям под руководством упомянутого заведующего лабораторией, начавшего данные исследования в Черногловке в ОИХФ АН СССР, профессора С.П. Давтяна.

Исследования проходили при поддержке разных фондов - были получены подряд три гранта SOROS, ИНТАС и МНТЦ по данной проблеме, грант CRDF-BRAU поддерживал продолжение этих работ, но уже с точки зрения нанотехнологий.

В дальнейшем, уже нами в Ереване, с развитием нанотехнологий и углублением исследований свойств керамических ВТСП материалов было обнаружено, что

улучшенные свойства полученных полимерных ВТСП материалов обусловлены двумя решающими факторами:

ВТСП керамические материалы являются наноматериалами, они слоистые и между слоями керамики имеет место наноразмерность. На основании этих данных нам удалось объяснить наши результаты тем, что в определенных условиях, при проведении синтеза в условиях ФП и горячим прессованием полученные высокомолекулярные цепи полимера "влезают" (интеркалируют) в межслоевое пространство зерен керамики, которые не только максимально растянуты между наноразмерными слоями, но и имеют размерность в пределах нескольких нанометров. Вот это состояние сжатости макромолекулы полимера слоями высокотемпературной керамики до наноразмерного состояния и приводило к улучшению сверхпроводящих свойств полученного полимерного композита по сравнению с исходной керамикой.

При этом отметим, что интеркаляция происходила благодаря автоволновому воздействию на процесс полимеризации в условиях ФП при распространении тепловой волны полимеризации.

Метод фронтальной полимеризации и ее достоинства для синтеза высокотемпературных полимерных интеркалированных нанокомпозитов

Как было отмечено выше, метод фронтальной полимеризации оказался особо востребованным для синтеза полимерных ВТСП нанокомпозитов. Объяснение данному феномену было дано после серьезных исследований и сравнений свойств полученных композитов в разных режимах: фронтальная полимеризация, традиционный метод синтеза композита в объеме в присутствии ВТСП, в условиях горячего прессования в адиабатическом и изотермическом режиме.

Как показали исследования, полученные методом фронтальной полимеризации, ВТСП композиты превосходят по свойствам все исследованные в разных режимах полимерные композиты и даже саму ВТСП керамику. Выяснилось, что решающим фактором, содействующим процессу получения композитов с данными

требуемыми свойствами, явилась ударная тепловая волна фронта реакции при фронтальной полимеризации, благодаря которой происходит внедрение – интеркаляция высокомолекулярных полимерных цепей в межфазные наноразмерные слои ВТСП керамики.

В связи со сказанным считаем необходимым представить небольшую информацию о методе фронтальной полимеризации и его отличиях от традиционных методов, достоинствах фронтальной полимеризации как для синтеза ВТСП полимерных композитов, так и полимерных нанокомпозитов.

Фронтальной полимеризацией первыми в мире начали заниматься в Отделении Института Химической Физики АН СССР, в Научном городке – Черноголовка начиная с 1970-х годов. Как часто бывает изначально, кроме исследователей, занимающихся данной технологией, фронтальная полимеризация особого интереса в мире и в Советском Союзе не вызывала и авторы, создающие ее, работали над данным методом монополюно. В научных кругах созданную технологию воспринимали только с точки зрения ее экологичности и высокой производительности. При этом необходимость детального изучения процесса в каждом конкретном случае и осложненные расчеты при моделировании, связанные с изменением основных принципов формальной кинетики, требующие междисциплинарного сотрудничества математиков из математического отдела и физхимиков явились причиной для воздержания ученых от исследований фронтальной полимеризации. После 1990 года несколько молодых ученых из данной исследовательской лаборатории переехали в США. Там метод фронтальной полимеризации вызвал большой интерес у американских ученых. Со временем и развитием высоких технологий стали проявляться новые возможности при использовании данного метода в области нанотехнологий, синтеза высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических композитов и многофункциональных градиентных наноматериалов. Этим и обусловлено то, что метод фронтальной полимеризации получил заслуженное признание во всем мире

и в настоящее время почти во всех крупных Научных Центрах мира занимаются исследованием возможностей применения этого метода для синтеза различных материалов с широким спектром свойств. При этом стоит подчеркнуть, что благодаря изначальному багажу исследований по синтезу ВТСП композитов и серьезных моделирований процесса для разных мономеров и реакторов разной геометрии, основоположники и главные исследователи фронтальной полимеризации, все еще находятся в авангарде многих направлений по изучению технологии фронтальной полимеризации и использованию ее в областях Высоких технологий: Нанотехнологий и Сверхпроводимости. Поэтому считаю необходимым дать краткую информацию о закономерностях протекания фронтальной полимеризации и ее нюансах.

Фронтальная полимеризация представляет собой автоволновой процесс распространения тепловой волны полимеризации. Метод основан на использовании тепла, выделяющегося при экзотермической полимеризации. Процесс осуществляется в результате локального и непродолжительного разогрева части реакционной ампулы, наполненной реагирующей смесью. В основу этого метода заложен принцип формирования и самораспространения тепловой волны реакции. За счёт тепла, подаваемого к локальной части реакционного сосуда, в месте разогрева инициируется процесс полимеризации, в результате которого выделяется тепло. Выделяющееся тепло передаётся в соседний слой непрореагировавшей реакционной смеси. В этом слое инициируется новый виток полимеризации с соответствующим выделением тепла, которое разогревает соседний слой и таким образом процесс полимеризации распространяется от одного конца реактора к другому в автоволновом режиме. При этом большая скорость фронтальной полимеризации в режиме «бегущей волны» создает предпосылки не только для нивелирования взаимодействия реагирующей массы со стенками реактора, но и создает условия для обеспечения целостности размеров наночастиц и равномерного распределения их как в исходной реагирующей среде,

так и фиксации этого распределения в полимерной матрице. Соответственно, фронтальная полимеризация оказалась незаменимой для синтеза полимерных композитов, особенно нанокompозитов со сверхпроводящими материалами.

В диссертационной работе представлены данные по исследованию возможности синтеза высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических нанокompозитов с использованием различных полимерных связующих на основе: полиэтилена высокого давления, полипропилена, полиметилметакрилата, полистирола, а в качестве добавок ВТСП использовались керамики - $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_8$. Исследования проводились в разных тепловых режимах, различными методами: в традиционных изотермических условиях, при горячем прессовании и в условиях распространения тепловых волн полимеризации, т.е. во фронтальном режиме. Показано, что при фронтальной полимеризации, в отличие от изотермической и адиабатической, добавки ВТСП керамик приводят к синтезу высокотемпературных сверхпроводящих полимерных композитов с улучшенными свойствами (температура перехода в сверхпроводящее состояние выше, чем у ВТСП керамики).

ГЛАВА 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.Сверхпроводящие композиты с разными связующими.

Работы, направленные на создание технологических основ получения изделий на основе высокотемпературных сверхпроводящих керамик, обусловлены исключительной практической важностью и ценностью подобных материалов [1, 2].

После открытия Беднорцем и Мюллером [3, 4] явления высокотемпературной сверхпроводимости в системах кислородсодержащих перовскитов широко развернулись работы по исследованию технологических аспектов получения и формирования сверхпроводящих изделий различной геометрии с металлическими [5, 6, 7] и полимерными связующими [8, 9, 10]. При этом малая длина когерентности, анизотропность сверхтока, резкая зависимость сверхпроводящего состояния от содержания кислорода, деградация поверхности зерен СП керамик под воздействием окружающей среды создают ряд существенных трудностей в этом направлении. Поэтому исследование и создание сверхпроводящих, токонесущих длинномерных изделий из оксидных керамик требуют знания фазового равновесия, структуры фаз, валентного состояния элементов керамики и глубокого понимания тех химических и физических явлений, которые могут иметь место при взаимодействии керамики со связующими неорганической или органической природы. Подобное положение дел в первую очередь связано с нетривиальным взаимодействием отдельных элементов и фрагментов (особенно в случае полимерного связующего) с поверхностью зерен керамики и возможной интеркаляцией этих элементов в слоистую структуру керамики.

В работах [11, 12] для получения токонесущих высокотемпературных сверхпроводящих изделий в качестве металлического связующего использовано

серебро [13, 14, 15]. Показано, что имеет место достаточно быстрая миграция молекул серебра на поверхности пор к границам зерен керамики [16, 17]. Сегрегация по границе зерен СП-керамики наблюдалась также и для связующих из Mo, Zr, Sr.

В литературе, как уже было отмечено, описаны также полимер - керамические композиты [18] с использованием в качестве связующих как термопластов [19, 20, 21], так и реактопластов [22]. В работе [23] формование конечных изделий проводится выжиганием полимерного связующего. При этом выжигание органической части композита, как правило, приводит к необратимому расходованию кислорода керамики и аморфизации последней вследствие искажения орторомбической СП фазы. Этим фактором можно объяснить потерю СП свойств в формованных выжиганием изделиях и возникшую необходимость проведения полного цикла их восстановления.

В работе [24, 25, 26] полимерные добавки использованы для защиты высокотемпературных сверхпроводников от атмосферных воздействий, тогда как в работах [27, 28, 29] для получения СП полимер - керамических образцов разной геометрии (стержни, трупки, кольца и др.) [30, 31, 32]. Для этого порошки соответствующих полимеров и керамик ($Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$) предварительно перемешивались в агатовой мельнице до их равномерного смешивания [33, 34, 35]. Полученные таким образом готовые смеси засыпалась в предварительно подогретую (130, 150, 160, 200 °С) прессформу и прессовались под давлением 100 мПа в течение 5, 10, 20, 30 мин. [35, 36, 37].

В другой серии опытов для формования полимер - керамических СП изделий из порошка керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ при комнатной температуре были спрессованы образцы, которые далее пропитывались метилметакрилатом как с инициатором

(азоизобутиронитрил), так и без него. С целью предотвращения испарения мономера образцы помещались в герметические стеклянные формы и при температурах 60 – 80 °С полимеризовывались в разных тепловых режимах и в частности в условиях фронтальной полимеризации [38, 39, 40]. На дублирующих образцах на микрокалориметре ДАК 11 исследовалась кинетика полимеризации метилметакрилата в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ и контролировалась степень завершенности реакции.

Для получения образцов со сшитым дивинильным каучуком (ДК), в нанокompозиты добавлялся хиноловый эфир (1% от массы ДК), смесь тщательно перемешивалась с керамикой и полимеризовывалась при температуре 200 °С под удельным давлением 100 мПа в течение 30 мин. Из полученных пластинок (толщина 1,5 мм) специальным ножом изготавливались лопаточки [41, 42, 43], которые испытывались на разрывной машине «Инстрон». Для каждого состава образцов проводились по пять измерений, по результатам которых усреднялись физико-механические характеристики.

В другой серии опытов, с целью исследования влияния гранулометрического состава керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ на физико-механические характеристики полимер - керамических нанокompозитов, проводилось фракционирование порошка [42, 43, 44] СП керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ на диффузорно - конфузорных ситах (разработки Института проблем химической физики РАН). Плотность разных фракций порошков керамики определялась гидростатическим взвешиванием [32], а удельная поверхность ($S_{уд}$) – методом Брунаэра - Эммета - Теллера (БЭТ). В работе использовались фракции со средним размером частичек от 5 до 30 микрон.

Нанокompозиты с полиэтиленовым связующим синтезировались газофазной полимеризацией этилена. Mn-, Co-, Zn-, Ni- содержащие металлокомплексные мономеры синтезировались из нитратов соответствующих металлов (Me) переходного ряда с акриламидом общей формулы $Me(AAm)_4(NO_3)_2$ по описанному в литературе методу [45, 46]. Полимеризацию металлокомплексных мономеров с

керамикой проводилась [42, 47] в вертикально установленных стеклянных ампулах [48, 49, 50]. Для этого смеси порошков керамики и металломономеров тщательно перемешивались до равномерной массы [51, 52, 53] и засыпались в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 0,8 см и проводилась полимеризация в разных тепловых режимах и в частности в условиях фронтальной полимеризации. Особенности фронтальной полимеризации применительно к получению полимерных нанокомпозитов представлены в работах [54]

Для получения полимер - керамических нанокомпозитов методом горячего прессования в работах [55, 56] были использованы различные полимерные связующие имеющие следующие характеристики [57, 58, 59] – сверхвысокомолекулярный (СВПЭ) марки U506-000 и разветвленный (РПЭ) полиэтилены с температурами плавления ($T_{пл}$), $T_{пл} = 128-135^{\circ}\text{C}$, $105-108^{\circ}\text{C}$ соответственно, изотактический полипропилен (ПП) с $T_{пл}=167-171^{\circ}\text{C}$, полибутен (ПБТ) с $T_{пл} = 135^{\circ}\text{C}$ [60], сополимеры этилена с тетрафторэтиленом марки ф-40 с $T_{пл} = 265 - 278^{\circ}\text{C}$ [61], поливинилиденфторид (ПВИФ) с $T_{пл} = 171 - 180^{\circ}\text{C}$ [62], поливиниловый спирт (ПВС) с температурой стеклования $T_g = 85^{\circ}\text{C}$ [63], полиформальдегид (ПФА) с $T_{пл} = 171-180^{\circ}\text{C}$, полиметилметакрилат (ПММА) с $T_g=100-105^{\circ}\text{C}$, полистирол (ПС), с $T_g= 98-102^{\circ}\text{C}$ [64], а также сополимеры стирола с метилметакрилатом. Все используемые полимеры представляли собой мелкодисперсные порошки. В качестве антиоксидантов использовали ирганокс и НГ-2246 в количестве 0,5 массовых процентов от полимерного связующего. В качестве оксидных СП керамик $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в работах [30,44,46] использовались керамики двух составов: $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ со следующими характеристиками: критические температуры начала сверхпроводящего перехода (T_c)=93 К и 91,5 К и ширина ($\Delta T=T_c-T_k$) 6 и 6,5, соответственно.

Начало сверхпроводящего перехода (T_c) и его ширина определялись измерением αC -магнитной восприимчивости на частоте 1 кГц с амплитудой магнитного поля 10 мЭ. Физико-механические свойства измерялись на разрывной машине "Инстрон". Структурные параметры высокотемпературной сверхпроводящей керамики и

нанокomпозитов на его основе определялись методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН 2.0 ($\lambda_{CuK\alpha}$) в интервале углов $15^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ при комнатной температуре.

За процессами термоокислительных деструкций следили дериватографическим методом на приборе Q-1500 фирмы "MOM" [39].

Динамические - механические свойства измерялись на приборе фирмы "Du Pont Instruments" при амплитудах колебания 0,1 и 0,2 мм [45, 56].

2. О некоторых вопросах фронтальной полимеризации

Закономерности неизотермических методов синтеза полимерных материалов и в частности фронтальной полимеризации в полной мере представлены в монографии [65] "Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации". Поэтому здесь лишь рассмотрим основные особенности, связанные с процессами полимеризации протекающих в высокотемпературных тепловых режимах полимеризации, и в частности в условиях фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Фронтальная полимеризация, как совершенно новый метод синтеза полимерных материалов, была открыта в начале 70-х годов и считалась монополярной темой лаборатории "Макрокинетика полимерных материалов" ИХФ АН СССР. В первое время особый резонанс получили внедренные в промышленность технологии, разработанные в этой лаборатории. В силу своей специфики, разносторонности и сложности исследования по фронтальной полимеризации требовали обязательного участия как математиков и физиков, так и профессиональных специалистов в области кинетики и полимерной химии. Это обусловлено тем, что процесс, протекающий в неизотермических условиях, осложняется автоволновым распространением фронта реакции, и изучение как кинетики, так и макрокинетики фронтальных процессов выходило за рамки традиционного моделирования. В 90-х годах, после переезда профессора Давтяна в Ереван многие его ученики переехали в Европу и США. Тогда фронтальной полимеризацией заинтересовался профессор

Миссипийского университета Джон Пойман, к которому переехал работать ученик Давтяна, доктор физико-математических наук, Виталий Вольперт. В настоящее время фронтальная полимеризация вошла в число современных наукоемких технологий, а наука и теория этого метода имеют постоянную прописку на всех Международных конференциях по Нелинейной динамике. Фронтальной полимеризацией в настоящее время занимаются и в странах Европы, и в США, и особенно активно в Японии, Китае, Корее и Индии.

Дело в том, что фронтальная полимеризация – это неизотермическое распространение тепловой волны. Неизотермическая полимеризация, как таковая, даже в адиабатических условиях, вносит многие коррективы в закономерности кинетики и механизма протекающих процессов, а автоволновое распространение тепла по направлению и вдоль радиуса реактора, как правило, сопровождается появлением целого ряда макрокинетических особенностей, которые, в свою очередь, накладывают свой отпечаток на кинетику и механизм процесса. Нарушаются классические представления изотермической кинетики, добавляются уравнения, учитывающие автоволновое распространений тепла и теплопотери из реакционной зоны. Поэтому многие постулаты и законы, установленные и используемые в традиционной кинетике, становятся не только противоречивыми, но и совершенно некорректными. Например, широко используемый для цепных реакций, в том числе и для процессов полимеризации, эмпирический принцип квазистационарных концентраций Боденштейна-Семенова (КСК), совершенно неприменим для неизотермических реакций, поскольку не учитывает зависимость констант элементарных реакций от температуры. Учет же этого фактора сильно осложняет математическое моделирование процесса, не говоря о том, что все расчеты необходимо проводить при детальном понимании нюансов кинетики полимеризационных процессов. Эти обстоятельства и обуславливают необходимое сотрудничество химиков - полимерщиков и математиков.

Вывод метода квазистационарных концентраций и пределов применимости

этого метода в неизотермических условиях (на примере радикальной полимеризации в адиабатических условиях), проведенный Давтяном с сотрудниками математического отдела Химической Физики АН СССР, создал фундамент для исследования кинетики полимеризации и поликонденсации в неизотермических условиях. Были изучены различные процессы в адиабатических условиях и сопоставлены с данными, полученными во фронтальном режиме. Но как уже отмечено, фронтальная полимеризация – это не только неизотермический процесс, но процесс, протекающий в режиме распространения тепловой волны. Значит для его исследования необходимо

решение макрокинетических задач с учетом градиентов температуры и концентрации по направлениям диаметра и длины реактора, допустимых теплотерь из зоны реакции в окружающую среду, иначе говоря, определение пределов протекания стационарного плоского фронта. Это уже решение различных задач по оптимизации процесса с исключением колебаний скорости фронта, концентрации, гравитационного массопереноса, это проблемы, связанные с диссипацией энергии, с возникновением температурно-концентрационных градиентов по направлению радиуса реактора, приводящие к появлению различного рода колебательных и спиновых режимов. Вопросы, связанные с потерей устойчивости стационарного распространения фронта полимеризации, кроме теоретического, представляет большой практический интерес, поскольку свойства полученного материала строго зависят от геометрической формы распространения тепловой волны. Таким образом, для создания новых материалов и технологических методов с использованием фронтального режима полимеризации, кроме необходимости установления законов, приемлемых для неизотермической кинетики, появляется строгая необходимость по исследованию макрокинетических особенностей этого процесса. Подобная информация позволит не только избежать таких явлений, как полимеризация с неоднородными пространственно - временными распределениями температуры и глубины

превращения, но и управлять этими процессами с обеспечением необходимых качеств образовавшегося полимера.

Необходимо отметить, что для каждого конкретного процесса, требуется определение всех кинетических и макрокинетических параметров и математическое моделирование процесса для реализации технологического синтеза данного продукта во фронтальном режиме. Этот подход и лежит в основе создания простых в осуществлении, но отвечающих всем современным требованиям, предъявляемым к новейшим технологиям – простота, дешевизна, высокая производительность при низких энергозатратах и, самое главное, экологическая безопасность.

Таким образом, после рассмотрения литературных данных отметим что, во второй главе представлены данные по сверхпроводящим свойствам полимер – керамических

наноконструктив, полученных методом горячего прессования. В третьей главе представлены данные по физико - механическим, теплофизическим, термохимическим и сверхпроводящим свойствам и особенностям формирования межфазного слоя в сверхпроводящих полимер – керамических наноконструктивах. В четвертой главе представлены данные по синтезу сверхпроводящих полимер - керамических наноконструктивов различными способами и их старение.

ГЛАВА 2.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР - КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

2.1. Сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокомпозигов, полученных методом горячего прессования

Изучение влияния типа полимерного связующего и добавок антиоксиданта на сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокомпозигов при температуре формования 200 °С и времени формования 30 мин (охлаждение прессформы произвольное) показало, что полученные образцы, независимо от химического состава полимерной матрицы, не обладают сверхпроводящими свойствами [33, 34] (эффект Мейснера в них не обнаружен). Отсутствие сверхпроводящих свойств, возможно, связано с удалением кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики в процессе формования при температуре 200°С. Известно [66, 67, 68], что свойства оксидных высокотемпературных сверхпроводников системы Y-Ba-Cu-O определяются как валовым содержанием кислорода [69, 70, 71], так и степенью упорядоченности в заполнении ионами кислорода кристаллографических позиций [72, 73, 74]. Освободившийся кислород может участвовать в необратимых реакциях термоокислительной деструкции полимерной матрицы. Однако представляется маловероятным, что это та часть кислорода, которая десорбируется и диффундирует в полимерную фазу из ядер зерен керамики [75]. По-видимому, с полимерной фазой реагирует свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением подобного предположения являются результаты по восстановлению сверхпроводящих свойств нанокомпозигов лишь после обработки их в токе сухого кислорода при температурах α -перехода полимерных связующих (табл. 1).

Более весомым доказательством сделанного предположения являются результаты экспериментов с введением в исходную смесь нанокомпозигов антиоксиданта.

Известно [76], что добавки антиоксидантов в полимерную матрицу существенно снижают скорость окислительной деструкции в полимерах.

В связи с этим можно предположить, что введение малых количеств (0,5 масс % от связующего) антиоксиданта в полимер - керамический нанокомпозит снижает скорость окислительной реакции и тем самым затормаживает расходование кислорода с поверхности зерен керамики.

Действительно, как видно из данных табл. 1, нанокомпозиты с малым содержанием антиоксиданта сразу же после формования без стадии восстановления приобретают сверхпроводящие свойства.

Как следует из данных табл. 1, восстановление сверхпроводящих свойств полимер - керамических нанокомпозитов обработкой их током сухого кислорода приводит к тому, что T_c остается практически такой же, как и у исходной керамики, тогда как конец перехода изменяется. Более широкий температурный интервал перехода, по всей вероятности, связан с неоднородным распределением кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики после стадии восстановления.

Типичная кривая сверхпроводящего перехода полимер - керамического нанокомпозита после стадии восстановления представлена на рис. 1.

Сравнение сверхпроводящих свойств полимер - керамических нанокомпозитов с различными связующими показывает, что как начало, так и конец перехода существенно зависят от природы и химического состава полимерного связующего [77].

Из данных табл. 1 видно, что для сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов наблюдается увеличение критической температуры сверхпроводящего перехода на 1-3 К, за исключением материалов, полученных на основе ПВС и полиформальдегида. Подобное увеличение значения T_c предположительно можно объяснить физическим взаимодействием отдельных фрагментов макромолекул связующего с поверхностью керамики вплоть до

интеркалирования [78] этих элементов в межслоевое пространство зерен керамики или «заякоривания» их на свободных от кислорода позициях. В пользу возможного взаимодействия отдельных химических элементов (или же групп) полимерных цепей

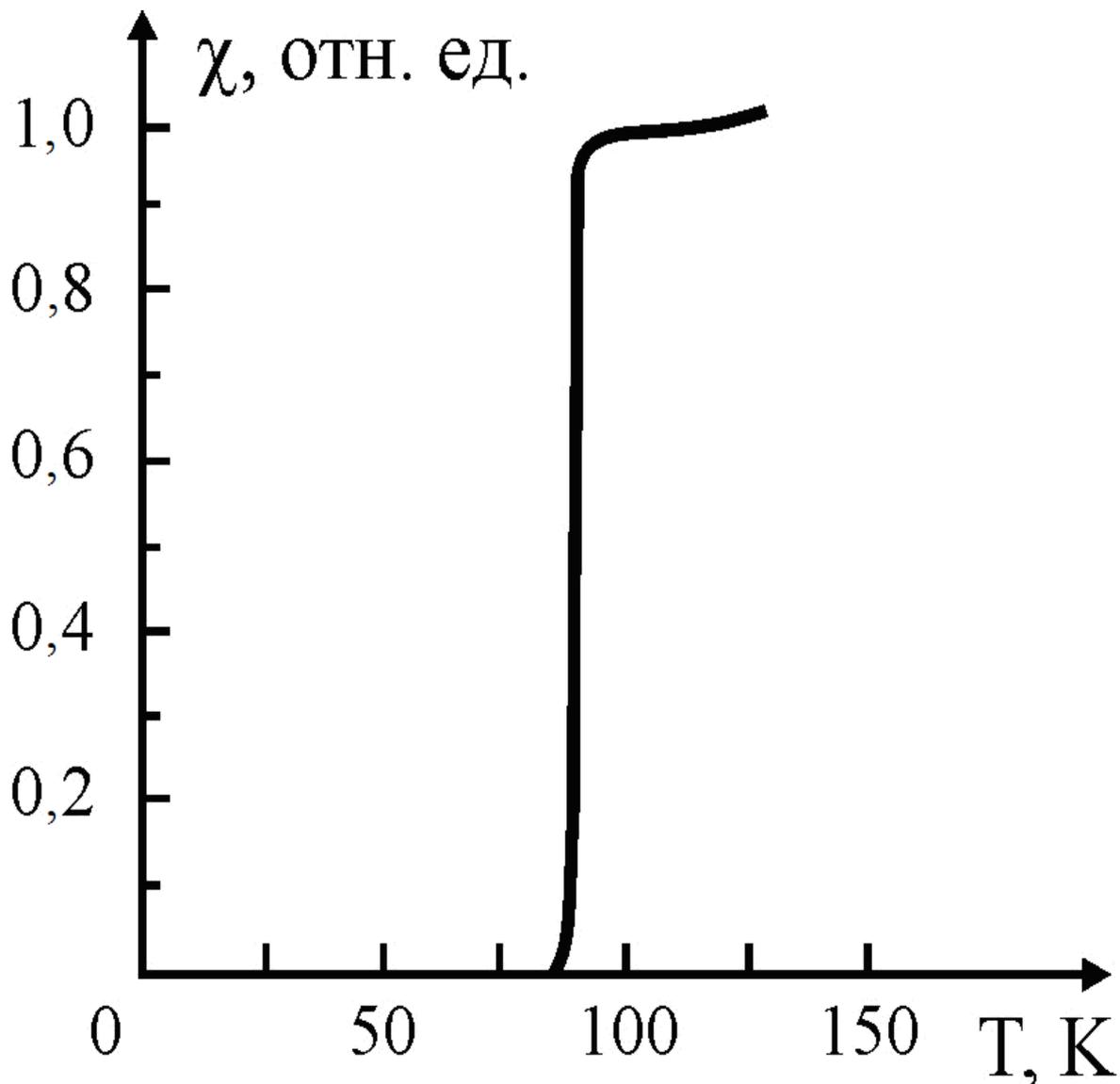


Рис. 1. СП переход для полимер - керамического нанокompозита СВПЭ + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$. Массовое соотношение керамики и связующего 80:20, температура прессования $200^{\circ}C$

с поверхностью керамики может свидетельствовать наблюдаемое на 5 К снижение T_c для нанокompозита с ПВС связующим. В данном случае группы OH, подобно воде [78], спиртам или слабым кислотам, вступают в химические реакции,

искажают орторомбическую фазу в приповерхностных слоях зерен керамики, тем самым уменьшая критическую температуру сверхпроводящего перехода [79, 80].

Таблица 1. СП свойства полимер - керамических нанокмполитов на основе керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ ($t_{прессов.}=200^{\circ}C$, $\tau_{прессов.}=30$ мин.)

Состав нанокмполитов	Весовое соотношение керамики и связующего	T_c , К	T_K , К	Примечания
СВПЭ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	96	84	Получен после стадии восстановления
	85 : 15	96	84	
	90 : 10	96	84	
РПЭ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	94	80	– ” –
Ф-40+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	75 : 25	96	77	– ” –
ПБ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	96	83	– ” –
ПВИФ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	85 : 15	90	75	– ” –
ПФ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	88	76	– ” –
СВПЭ+ирганокс+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	96	89	Получен без стадии восстановления
РПЭ+ирганокс+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	94	85	– ” –
ПВС+ ирганокс+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	85 : 15	90	80	– ” –

Сильное уменьшение значения величины T_c для нанокompозита с полиформальдегидным связующим может быть объяснено повышенной склонностью полиформальдегида к окислительной термодеструкции, приводящей к увеличению расхода кислорода керамики.

Более того, уже при относительно невысоких температурах термодеструкция [81] полиформальдегида сопровождается реакцией деполимеризации с выделением газообразного формальдегида, который в свою очередь может негативно сказаться на сверхпроводящих характеристиках нанокompозита. Однако более строгое обоснование сделанных предположений потребовало дополнительных, более детальных исследований [39, 40], связанных с изучением влияния не только природы полимерного связующего, но и условий формирования изделий на сверхпроводящие характеристики материалов.

2.2. Влияние тепловых режимов и добавок антиоксидантов на процессы термоокислительных деструкций. Сверхпроводящие свойства полимер-керамических нанокompозитов

Для обеспечения наиболее плотного и прочного контакта между полимерным связующим и зёрнами керамики следует проводить горячее прессование смесей при температурах, несколько превышающих температуру стеклования или близких к температуре плавления полимерной матрицы. Температуры стеклования использованных акриловых и виниловых гомо- и сополимеров не превышают 100 °С, а температуры плавления полиолефинов (за исключением ПП, для которого $t_{\text{плавл}} = 165-170^\circ\text{C}$) составляют 120-125 °С, поэтому большинство образцов получены прессованием при 130 °С.

В отличие от предыдущего случая, при формовании СП полимер-керамических нанокompозитов при 130 °С СП свойства полученных материалов сохраняются и после прессования. При этом полиэтиленовые связующие обеспечивают примерно те же значения T_c и ΔT , что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо-

и сополимеры примерно на 1-3 К повышают температуру начала перехода в СП состояние (табл. 2). Нет определенной зависимости и между содержанием керамики в нанокompозитах и значениями T_c и ΔT в исследованном интервале степеней наполнения СП полимер-керамических материалов (80-90 масс. %).

Повышение давления прессования нанокompозитов до 200 МПа также не приводит к изменению T_c и его ширины (для нанокompозита, содержащего 15 масс% СВПЭ, $T_c=92$ К, а $\Delta T \approx 8$ К).

Как указывалось выше, при прессовании полимер - керамических нанокompозитов при 200°C в течение 30 мин СП свойства материалов исчезают. Сокращение времени прессования до 4 мин. при той же температуре приводит к тому, что нанокompозиты на основе СВПЭ (содержание керамики 85 масс. %) сохраняют те же критические параметры перехода в СП состояние, что и исходная керамика ($T_c=91,6$ К, а $\Delta T \approx 6,5$ К). Другая картина наблюдается при формировании в тех же режимах нанокompозитов того же состава на основе ПП при 180°C – величина сверхпроводящего перехода остается неизменной, как у исходной керамики (91,6 К), а ширина перехода резко увеличивается ($\Delta T \geq 8$ К). Известно, что наличие в макроцепи связующего из ПП третичных атомов углерода приводит к ослаблению углерод-углеродных связей в этом полимере, что делает его менее термостабильным, чем ПЭ [82]. По-видимому, именно повышенная склонность ПП к термоокислительной деструкции и участие в этом процессе кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики является основной причиной наблюдаемого факта.

Таблица 2. СП характеристики нанокompозитов на основе керамики

$Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ ($t_{\text{прессов}}=130^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{прессов}}=4\text{мин.}$)

Тип полимерного связующего в нанокompозите	Содержание связующего в нанокompозитах, масс. %	Тип антиоксиданта 0,5 масс % от связующего	T_c , К	ΔT , К
ПЭВД	10	Ирганокс, НГ-2246	92,1	7,0
	15		91,8	7,0
СВПЭ	10	Ирганокс, НГ-2246	91,2	7,0
	15		91,5	~5,0
	20	Без антиоксиданта	91,8	6,0
	15		91,2	6,0
ПММА	10	НГ-2246	92,3	8,0
	15		93,7	7,0
	20	Без антиоксиданта	91,7	7,0
	15		93,2	6,0
ПС	10	НГ-224	92,0	6,0
	15		93,1	7,0
	20	Без антиоксиданта	92,3	8,0
	15		93,0	7,0
СПЛ Ст-ММА (60:40 мол.%)	10	НГ-2246	91,7	7,0
	15		92,3	7,0
	20	Без антиоксиданта	92,1	7,0
	15		92,0	7,0
СПЛ Ст-ММА (80:20 мол.%)	10	НГ-2246	92,1	8,0
	15		91,9	7,0
	20	Без антиоксиданта	92,6	8,0
	15		93,4	~9,0

Для подтверждения данного предположения в матрицу были введены антиоксиданты (ирганокс и НГ-22-46), с целью резкого снижения скорости процессов термоокислительной деструкции полимера. Действительно, добавки ирганокса сужают ширину температуры сверхпроводящего перехода нанокompозита в СП состояние до значений, характерных для исходной керамики ($\Delta T \approx 6,5 \text{ K}$).

Отметим, что при этом НГ-2246 не влияет на ΔT материалов на основе ПП. Это, скорее всего, связано с тем, что НГ-2246 не является эффективным антиоксидантом для полиолефинов. Повышение температуры прессования нанокompозита на основе ПММА (содержание керамики 85 масс.%) до 160°C и выше (время прессования – 15 мин., охлаждение пресс-формы до 40°C произвольное) существенно расширяет ΔT полученных материалов ($\geq 8\text{K}$) практически при сохранении T_c в интервале значений 91,9-92,3К.

Поэтому для полимер - керамических нанокompозитов со связующим из ПММА методом рентгенографического анализа исследованы равновесное состояние тетрагональной и орторомбической фаз и их возможные отклонения. Равновесное состояние и их отклонение в сторону тетрагональной или ортогональной фаз оценивались по изменению относительной интенсивности двух средних рефлексов 005(014) и 113 в районе $2\theta=38-41^\circ$, ответственных за заполнение кислородных позиций. Исходя из того, что при $\sigma \approx 1$ (где σ содержание кислорода в нанокompозитах) рефлекс 113 должен быть сильнее рефлекса 005(014) о их отношение должно составлять 1,35 [83, 84], при одинаковой интенсивности самой сильной линии 110 (103). На рис. 2 для полимер - керамического нанокompозита с ПММА связующим представлены равновесные состояния фаз и их отклонения в зависимости от процентного содержания ПММА.

На основе полученных рентгенографических данных показано [21], что равновесные состояния фаз наблюдаются для составов нанокompозитов керамика полимер = 93 : 7 и 90 : 10 (рис. 2 а,б). Отклонение в сторону орторомбического искажения решетки нанокompозита наблюдается при составе композита 84:16 (рис.

2 в). Следует специально отметить, что эти результаты характерны для нанокompозитов, полученных при 200 °С в течение 30 мин. без восстановительной стадии. Интересно, что после восстановления сверхпроводящих свойств в токе сухого кислорода [32, 37] орторомбическое искажение соответствует составам керамика: полимер = 93:7; 90:10 (рис. 2 д,е), тогда как равновесное состояние фаз наблюдается при составе нанокompозита 95:5 (рис. 2 г). Необходимо отметить, что введение в этот нанокompозит (впрочем, как и в другие подобные системы) [85] в качестве антиоксиданта НГ-2246 или сокращение времени формирования материалов до стандартных 4 мин. (в стандартном режиме охлаждения пресс-формы) приводит к восстановлению их СП характеристик ($T_c=91,5$ К, $\Delta T \approx 6,5$ К).

2.3. О влиянии процессов термоокислительной деструкции на сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокompозитов

Данные дериватографического анализа исследованных образцов представлены в табл. 3 и на рис. 3, 4.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использованная оксидная СП керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ в пределах до 300°С стабильна, т.е. на кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) не наблюдается отклонений и экстремумов.

Анализ дериватограмм ненаполненного СВПЭ (рис. 3) и нанокompозита на его основе (рис. 4) позволяет сделать вывод [33, 39], что экзотермические пики на кривых ДТА в интервале 150-195°С обусловлены, вероятно, окислением матрицы при этих температурах [40, 45].

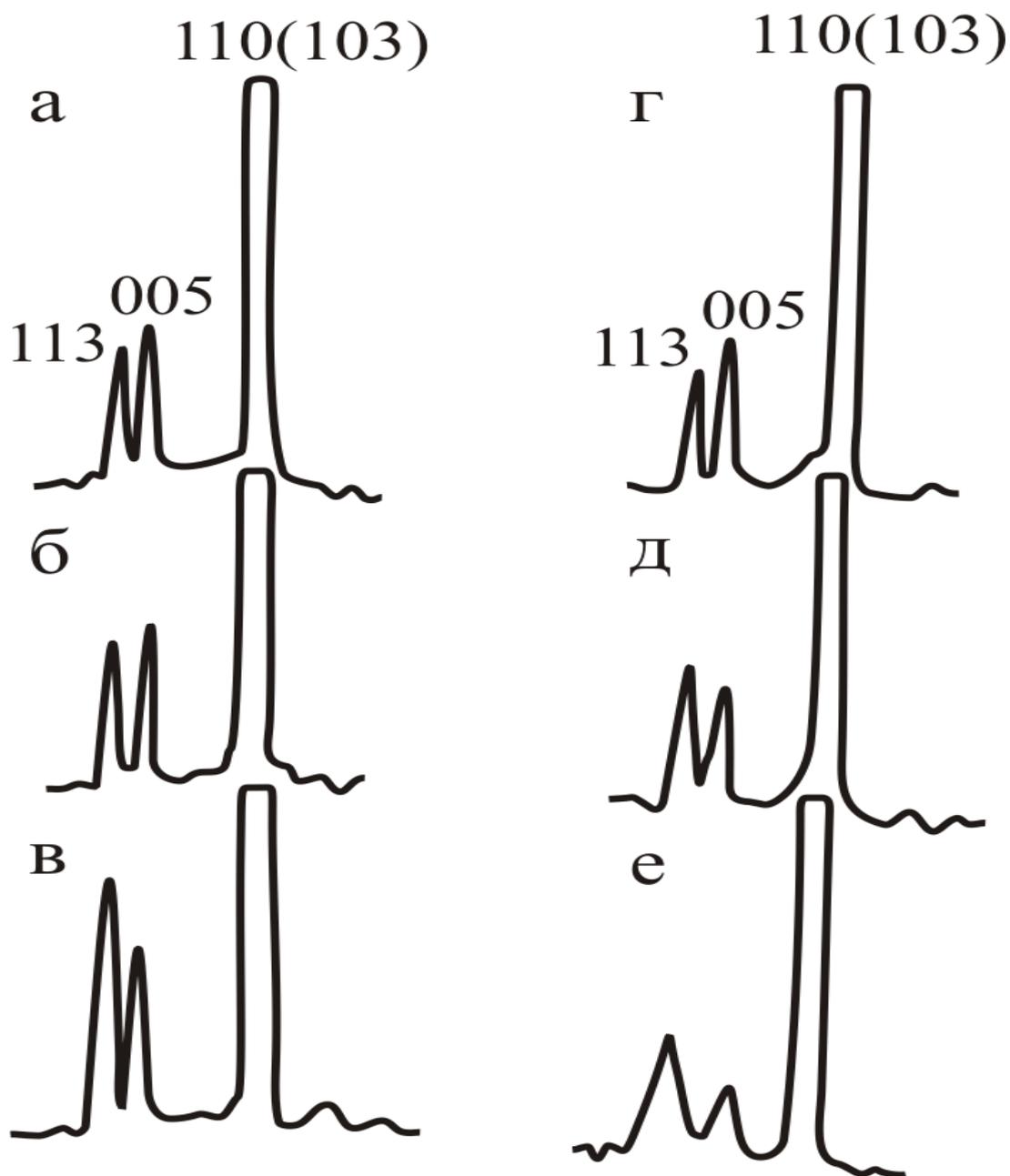


Рис. 2. Равновесные состояния фаз и их отклонения в зависимости от процентного содержания ПММА до восстановления сверхпроводящих свойств (а)-(в) и после (г)-(е). Состав нанокмозитов $YBa_2Cu_3O_{6,92}$:ПММА, 93:7 (а); 90:10 (б); 84:16 (в); 95:5 (г); 93:7 (д); 90:10 (е).

Дополнительным свидетельством сказанного является заметный прирост массы образцов на кривых ТГ (рис. 3 и 4, кр. 1). При этом температура начала окисления СВПЭ в нанокмозитах на 10-15°С ниже (рис. 4) по сравнению с ненаполненным полимером. Как видно из рис. 3 и 4 при температурах 185-195 °С начинается

процесс термоокислительной деструкции нанокompозита, сопровождающийся потерей массы образцов. Это означает, что формирование нанокompозита с применением в качестве полимерного связующего СВПЭ при 200°C сопровождается термоокислительной деструкцией связующего. Менее термостабильны полимер - керамические нанокompозиты на основе ПММА и ПС с керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$. Введение СП керамики в полимерную матрицу (степень наполнения 85 масс. %) снижает температуру начала термоокислительной деструкции ПММА с 170°C до 155°C. Добавка же в подобный нанокompозит в качестве антиоксиданта НГ-2246 значительно снижает скорость термоокислительных процессов, протекающих в матрице, тем самым повышая температуру начала разложения связующего до 235°C. Приведенные данные, по мнению авторов [39, 33,40], полностью подтверждают сделанные предположения и коррелируются с закономерностями, полученными при исследовании СП характеристик полимер - керамических нанокompозитов со связующими из ПММ и ПС. Антиоксидант НГ-2246 для нанокompозита, полученного на основе связующего сополимеров стирола с метилметакрилатом, столь же эффективен, как и для нанокompозита с полиметилметакрилатовым связующим (таблица 3).

Таблица 3. Термостабильность полимерных связующих и сверхпроводящих полимер - керамических нанокompозитов на их основе ($t_{прес.} = 130^{\circ}\text{C}$, $\tau_{прес.} = 4$ мин.)

Тип связующего	Содержание связующего, масс%	Тип антиоксиданта, 0, 5 масс, % от связующего	Темп. начала термоокисл. деструкции, $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы при 300°C , % от пол. связующего	Примечания
СВПЭ	100	НГ-2246	195	2,3	Использована керамика с пониженным кислородным индексом
	10		185	~33,0	
	15		190	~21,0	
	20		195	~20,0	
ПММА	100	НГ-2246, Ирганокс	170	21,0	Использована стандартная керамика $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$
	15		155	33,0	
	15		235	21,0	
СПЛ Ст- ММА (60:40 мол.%)	100	НГ-2246, Ирганокс	165	20	– ” –
	15		125	~5	– ” –
	15		220		– ” –

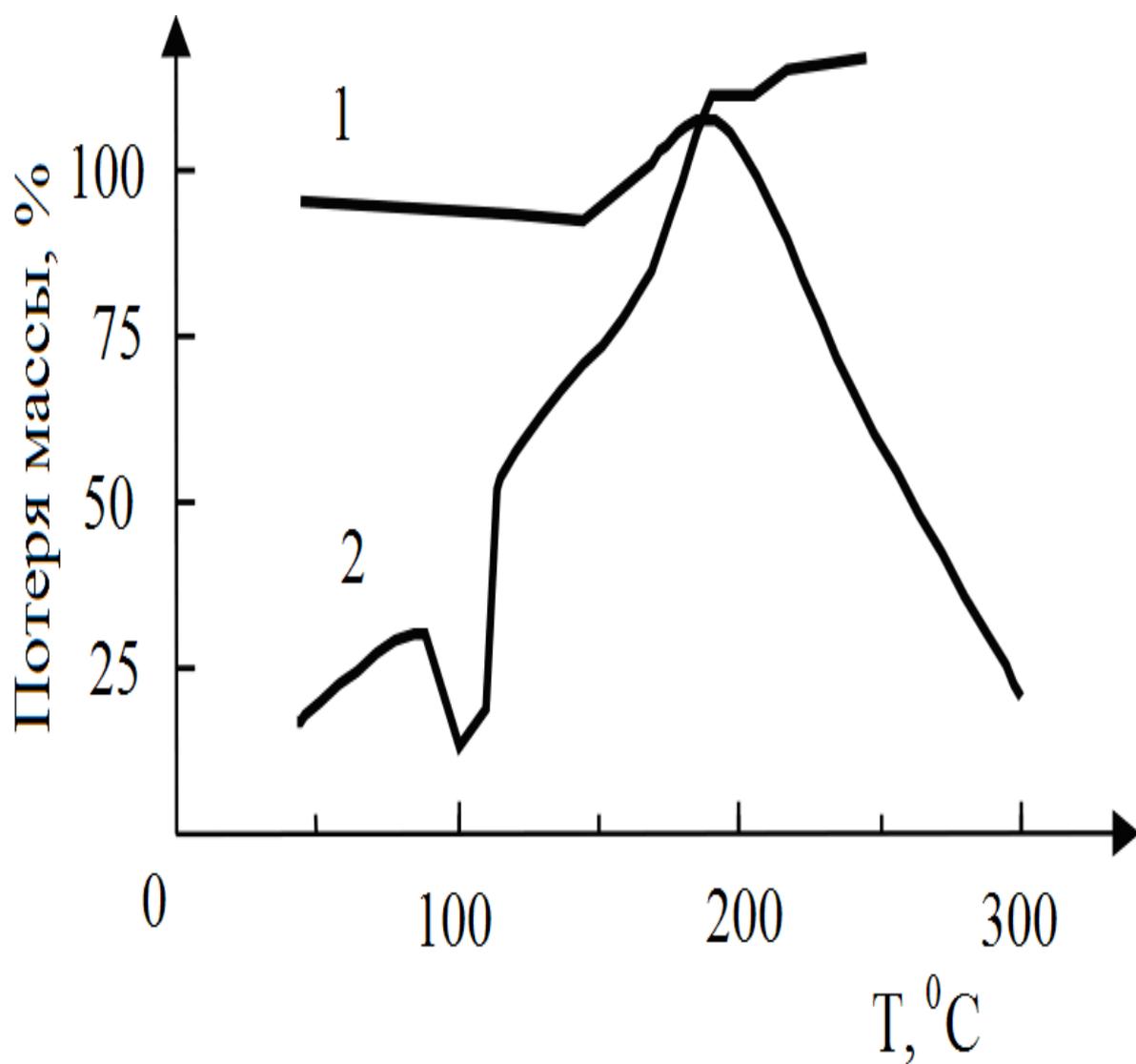


Рис. 3. Потеря массы (% от начальной массы полимера) (1) и кривая ДТА (2), полученная при термоокислительной деструкции СВПЭ. Скорость повышения температуры 3,2 град•мин⁻¹

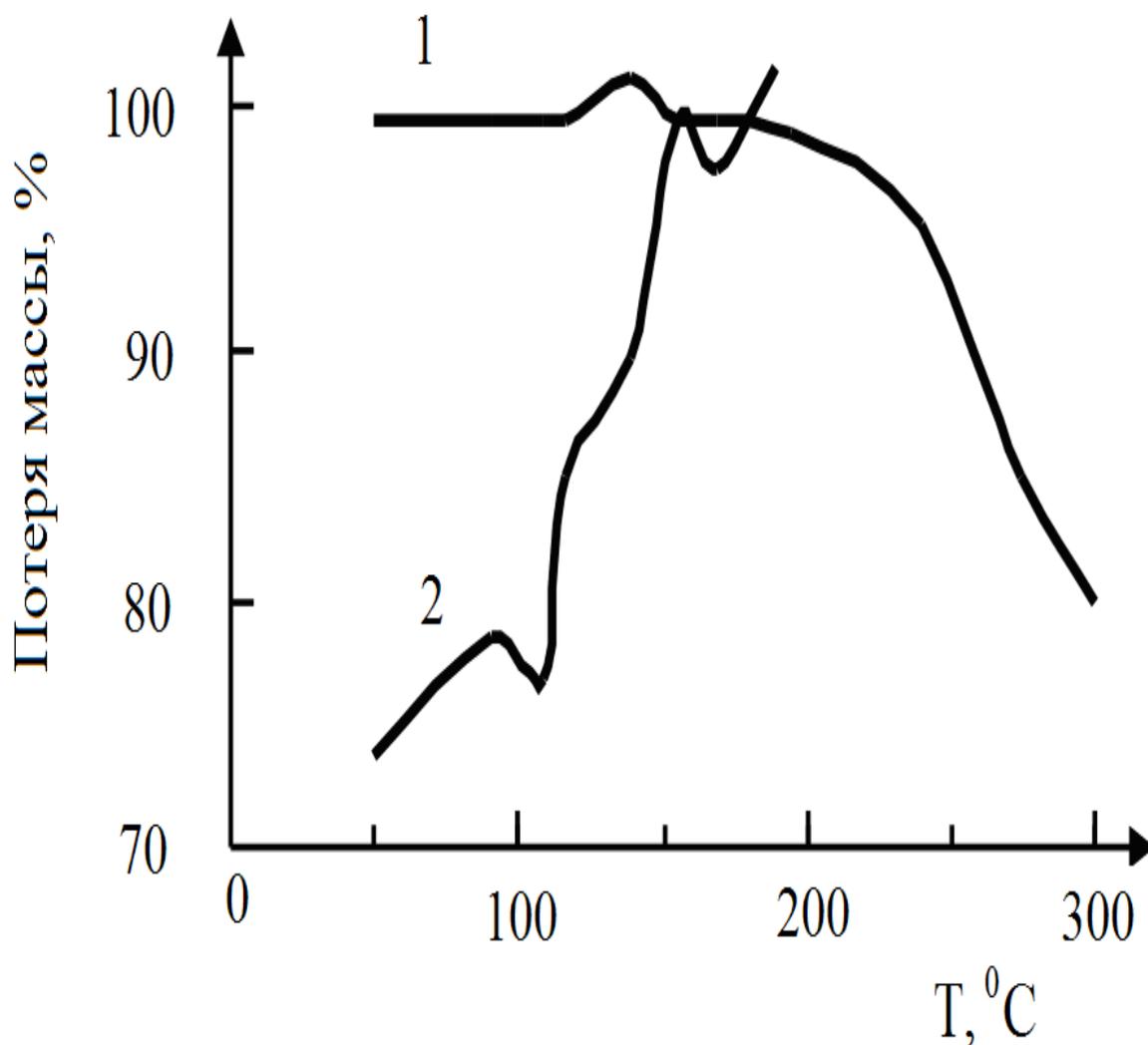


Рис. 4. Потеря массы (% от начальной массы связующего) (1) и кривая ДТА (2) для нанокompозита со связующим из СВПЭ. СВПЭ: $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ = 20 : 80 (масс %). Скорость повышения температуры 3,2 град•мин⁻¹

Таким образом, все наблюдаемые факты можно объяснить конкурирующим действием двух параллельно протекающих процессов:

- взаимодействие отдельных элементов или фрагментов макромолекул полимерного связующего с поверхностью зерен керамики вплоть до их интеркалирования в межслоевое пространство керамики.

- термоокислительная деструкция полимерной матрицы. При этом факторы, влияющие как на интенсификацию взаимодействия элементов макромолекул связующего с поверхностью керамики (гибкость и состав макроцепей, повышение

температуры и др.), так и на понижение скорости термоокислительной деструкции (уменьшение температуры прессования, введение в композицию антиоксидантов), способствуют улучшению или же, в крайнем случае, сохранению керамикой в нанокompозитах своих критических параметров перехода в СП состояние.

Рассмотрев представленный материал, можно сделать некоторые выводы: Формование изделий СП полимер - керамических нанокompозитов при температурах, соответствующих термостабильному состоянию полимерного связующего, как правило, приводит к получению материалов с критическими параметрами перехода в СП состояние, характерными для исходной керамики.

Некоторое повышение T_c (на $1-3^0$) СП нанокompозитов в случае использования в качестве связующих акриловых и виниловых гомо- и сополимеров обусловлено взаимодействием фрагментов макромолекул связующего с поверхностью зерен керамики и, как уже было отмечено, с их интеркалированием в межслоевое пространство керамики.

Уширение интервала СП перехода т.е. увеличение величины ΔT для СП полимер - керамических нанокompозитов, сформированных при повышенных температурах (160^0C и выше), обусловлено термоокислительной деструкцией полимерного связующего. Поскольку температура начала разложения связующего зависит от её химического строения, то, по всей вероятности, для различных СП нанокompозитов изменения величин ΔT должны быть различными. Можно полагать, что сама СП керамика способствует термоокислительной деструкции полимерного связующего, возможно, за счет участия в этих процессах кислорода керамики. При этом, как уже было отмечено, более вероятным представляется то, что в необратимую реакцию термоокислительной деструкции полимерного связующего вступает свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением этого предположения может служить то, что разность параметров элементарной ячейки керамики либо не изменяется, либо изменяется незначительно от температуры прессования смесей (в пределах от 130 до 200^0C).

Эффект добавок антиоксидантов, по - видимому, связан с существенным снижением скорости окислительных процессов, протекающих в полимерном связующем, и, соответственно, с замедлением расхода кислорода, дислоцированного в приповерхностных слоях зерен керамики.

2.4. Полимеризация метилметакрилата в присутствии керамики



Для нанокompозитов, полученных полимеризацией метилметакрилата (ММА), в спрессованных образцах керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ измерение СП характеристик показало, что на всех образцах наблюдается эффект Мейснера без последующей восстановительной стадии. Характер перехода в СП состояние для нанокompозитов с полиметилметакрилатным связующим, полученным полимеризационным наполнением, приведен на рис. 5.

Неожиданные результаты были получены авторами [31, 37] при исследовании влияния оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие инициатора азоизобутиронитрила (АИБН). Оказалось, что при больших степенях наполнения ($Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97} : \text{ММА} = 90:10, 85:15$ масс. %) в присутствии АИБН в течение длительного времени (порядка 4-5 час.) полимеризация не идет, тогда как в отсутствие инициатора полимеризация завершается достаточно быстро.

Для выяснения причин подобных аномалий было специально исследовано влияние различных количеств керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН. Серия кинетических кривых по влиянию керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ на скорость полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН представлена на рис. 6 и 7а соответственно.

Из кинетической кривой 1 рис. 6 видно, что в отсутствие керамики кинетика иницированной полимеризации ММА имеет общепринятый характер. Предельное тепловыделение равно примерно 130 кал/г, что соответствует тепловому эффекту

полимеризации ММА. Добавки оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения (рис. 6, кривые 2-4).

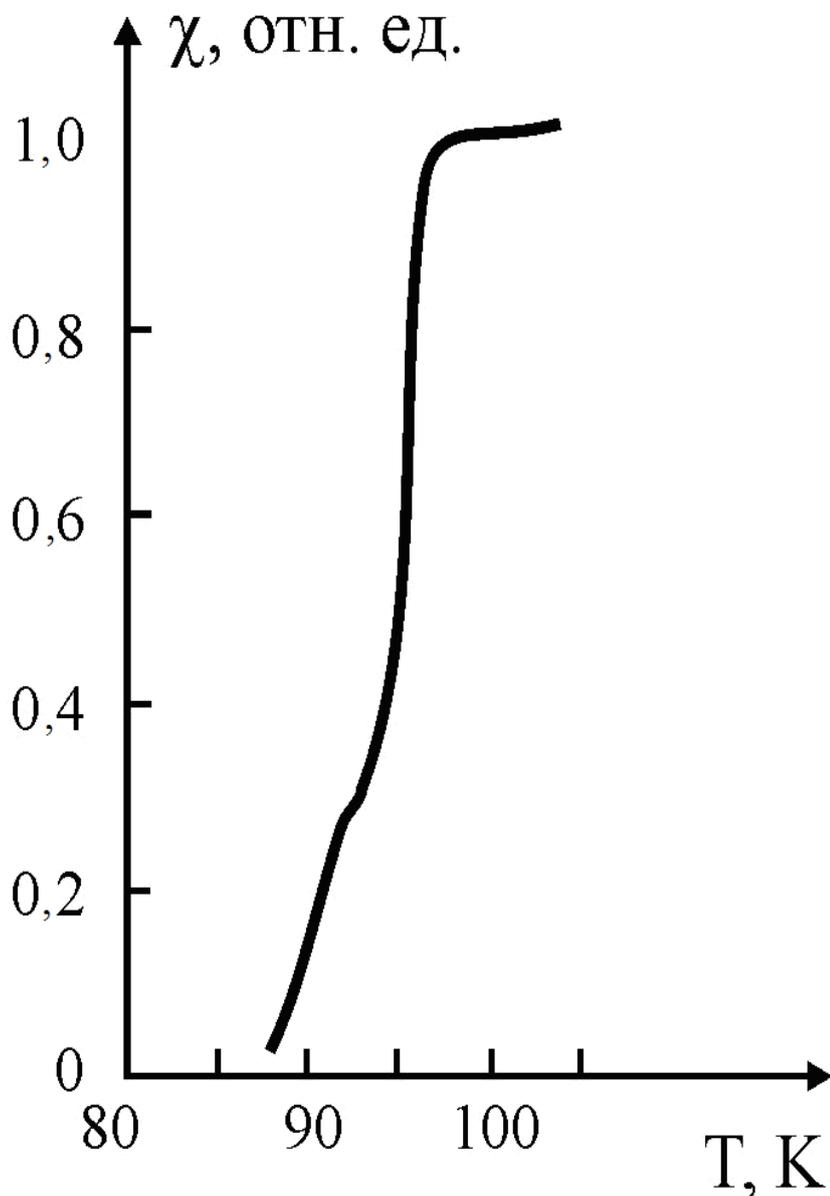


Рис. 5. Кривая перехода в СП состояние для нанокompозита, полученного полимеризацией спрессованных образцов керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$, пропитанной ММА. Соотношение керамика: связующее = 88:12 масс %.

Противоположная картина наблюдается при полимеризации ММА без добавок инициатора. Здесь, как видно из рис. 7а, имеет место увеличение скорости полимеризации с достаточно необычной кинетикой превращения.

Добавки керамики в данном случае приводят к сильному увеличению скорости полимеризации на начальных участках процесса и уменьшению интенсивности проявления гель - эффекта на поздних стадиях превращения.

Указанные аномалии усиливаются с увеличением количества керамики, добавленной в исходную реакцию смесь.

Наблюдаемый характер кинетики полимеризации метилметакрилата можно объяснить [86], предполагая специфическое взаимодействие керамики как с мономером, так и с инициатором. Известно [87, 88, 89], что для многих химических реакций перовскиты типа $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ обладают каталитическими свойствами [90, 91, 92], поэтому можно представить, что отдельные локальные участки поверхности зерен керамики могут взаимодействовать с ММА и АИБН.

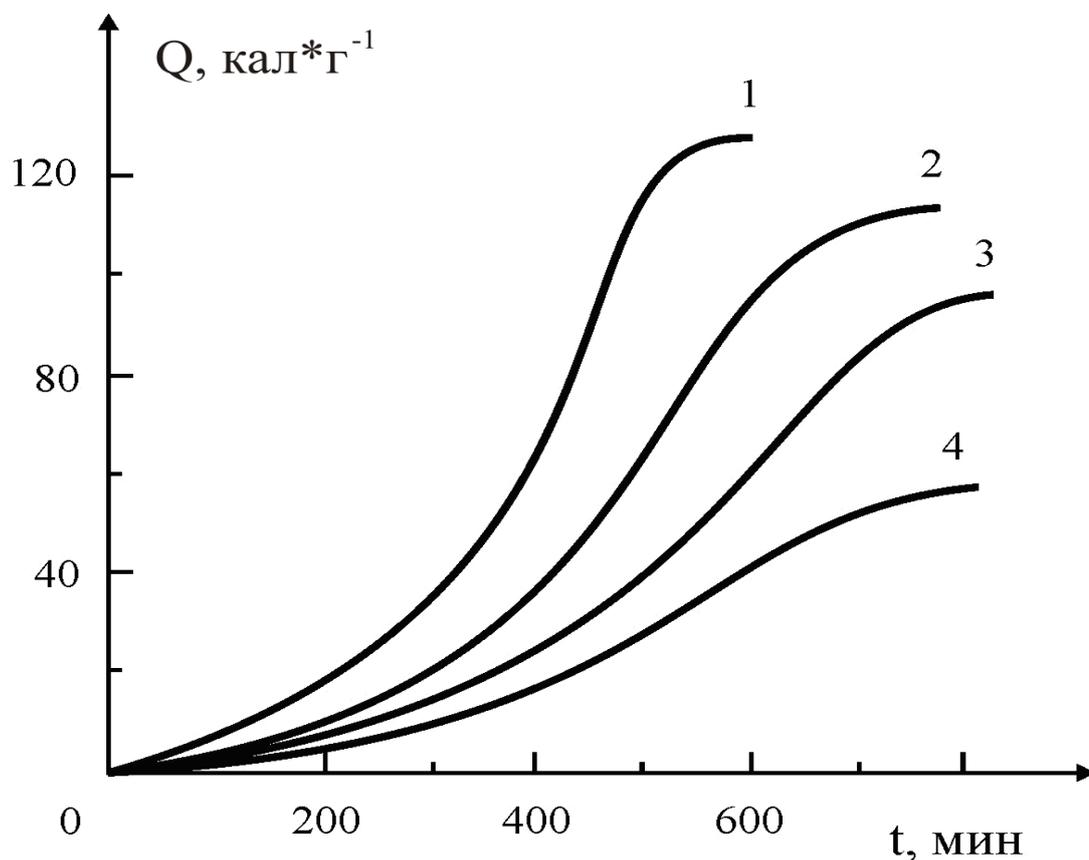


Рис. 6. Влияние количества керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ на кинетику полимеризации ММА при температуре 60°C под действием $3 \cdot 10^{-2}$ моль*л⁻¹ АИБН. Количество керамики (г): 0 (1); 0,1(2); 0,2(3); 0,4(4)

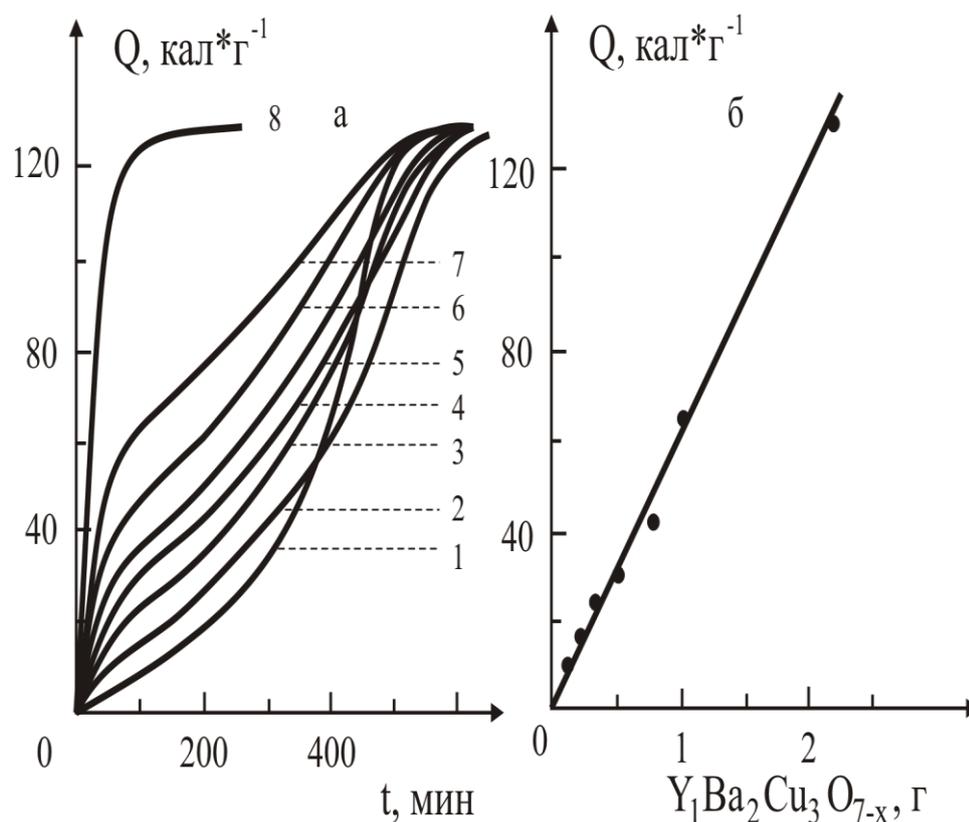


Рис. 7. Кинетика полимеризации ММА в присутствии различных количеств керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ при температуре $60^{\circ}C$ без инициатора (а) и зависимость Q от количества керамики (б). Количество керамики (г): 0(1); 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4); 0,5(5); 0,7(6); 1(7); 3,8(8)

При этом, если скорость взаимодействия керамики с инициатором намного выше, чем с мономером, то часть инициатора, взаимодействуя с активными участками поверхности зерен керамики ($Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$), полностью заполняет их, исключая возможность взаимодействия с ММА. Таким образом, часть инициатора "блокируется" поверхностью керамики и не принимает участия в реакции инициирования. Поэтому увеличение количества добавленной керамики приводит к возрастанию доли "блокированного" инициатора и, следовательно, к уменьшению скорости полимеризации (рис. 6, кривые 2-4).

Что касается кинетики полимеризации в отсутствие АИБН, то здесь, по всей видимости, мономер, взаимодействуя с активными локальными участками поверхности зерен керамики, приводит к образованию первичных активных центров полимеризации, которые остаются закрепленными [93] на твердой

поверхности $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$. В этом случае, очевидно, трудно оперировать классическими представлениями механизмов роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации виниловых мономеров, так как неподвижность реакционноспособных концов макромолекул исключает возможность бимолекулярной гибели цепей. Именно этим и может быть объяснено сильное увеличение скорости полимеризации на начальных быстрых участках реакции. Что касается механизма роста цепей, то здесь мономер, подступая к закрепленному активному центру, вступает в реакцию. Очевидно, что увеличение длины макромолекул в конечном итоге приводит к постепенному замуравыванию этих центров, следовательно, к уменьшению доступности мономера к активным центрам. Реакция роста цепей на поверхности керамики в конечном итоге переходит в диффузионную область, поэтому скорость полимеризации падает.

Интересно отметить, что глубина превращения, достигаемая на первом участке кинетических кривых, линейно зависит от количества добавляемой керамики (рис. 7б). Исходя из данных рис. 7б кривая 4., было оценено количество керамики, которое обеспечивало бы полное превращение мономера в полимер на участке с высокой скоростью полимеризации. Как и следовало ожидать (рис. 7а, кр.8), добавка 90 мас. % керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ обеспечивает полное завершение полимеризации на закрепленных к поверхности керамики активных центрах полимеризации [94].

Второй участок кинетических кривых 2-7 (рис. 7а), где наблюдается резкое падение скорости полимеризации и ее постепенное повышение, связан с полимеризацией не на поверхности керамики, а в объеме мономера, т.е. по достижении определенных размеров свернутая вокруг активного растущего центра полимерная шубка частично десорбируется от поверхности керамики, «обнажая» свой активный конец цепи. По мере накопления (в объеме мономера) подобных «обнаженных» концов наблюдается ускорение гомогенной полимеризации, вплоть до полного израсходования мономера [95]. Отметим также, что скорость бимолекулярной гибели цепей в объеме низкая из-за малой

подвижности «обнаженных» и свернутых макромолекулярных цепей. Очевидно, что при подобном механизме инициирования и роста цепей увеличение количества добавляемой керамики должно привести к возрастанию глубины превращения на первом участке, где наблюдаются высокие скорости полимеризации, и уменьшению последней на втором, что и имеет место (рис.7а, кривые 2-8).

Если образующиеся и закрепленные на поверхности зерен СП керамики активные центры полимеризации радикального типа, то механизм и топочимия процесса представляются несколько иными.

Инициирование полимеризации (в отсутствие АИБН) начинается с поверхности керамики и при очень высоких содержаниях наполнителя в реакционной смеси (90 массовых %). Процесс полимеризации характеризуется высокой скоростью и, по-видимому, практически локализован на межфазной границе керамика-мономер.

Известно, что фиксация концов макромолекул на поверхности наполнителя приводит к резкому снижению их подвижности и, соответственно, к изменению кинетических параметров полимеризации, в частности, к значительному уменьшению константы скорости бимолекулярного обрыва цепи [93,95], что и является основной причиной высокой скорости процесса.

С уменьшением количества керамики в реакционной смеси на кинетических кривых полимеризации появляется второй участок, свидетельствующий об уменьшении скорости процесса. Вероятно, это обусловлено тем, что по мере накопления привитого к поверхности керамики полимера затрудняется доступ молекул мономера к активным центрам полимеризации, т.е. происходит их окклюдирование (замуровывание) образующимися макромолекулами, и скорость роста цепи также начинает контролироваться диффузией.

Кроме того, при определенных содержаниях ММА (выше 20-25 масс. %), по-видимому, все более заметными становится вклад в кинетику процесса перехода радикалов с поверхности наполнителя в объем мономера (за счет реакции передачи цепи на мономер) и инициированной ими гомогенной полимеризации мономера

(аналогично обычной блочной полимеризации). При этом, можно предположить, что скорость блочной полимеризации должна быть ниже, чем на начальной стадии привитой полимеризации, так как диффузионные ограничения, накладываемые поверхностью наполнителя, менее ярко выражены.

Хотя представленные качественные модели механизма и топохимии ММА на поверхности СП-керамики удовлетворительно объясняют наблюдаемые закономерности, однако, как отмечают авторы [31,37] этот вопрос остается открытым.

2.5. Получение сверхпроводящих полимер - керамических нанокмполитов в условиях фронтальной полимеризации Mn, Co, Zn, Ni – содержащих металлокомплексных мономеров в присутствии



Одной из тенденций поиска новых СП керамических составов с целью повышения критической температуры СП перехода является замещение (допирование) тех или иных атомов в кристаллической решетке керамики. Поэтому можно предположить, что возможным направлением регулирования как критической температуры перехода в СП состояние, так и ее ширины является использование в качестве связующих металлокомплексных полимеров. С этой целью Mn-, Co-, Zn-, Ni–содержащие металломономеры полимеризовывались во фронтальном режиме в присутствии разных количеств керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$. Оказалось, что добавки малых количеств керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$ приводят к тому, что фронтальные режимы, распространяющиеся вертикально сверху вниз до температур 100 °С, не наблюдаются при массовых соотношениях керамика : металлономер $\leq 80 : 20$. В то же время формирование фронтальных режимов распространения тепловых волн наблюдается при комнатных температурах, когда волна инициируется снизу и фронт распространяется вертикально снизу вверх при различных соотношениях керамики к металлономеру.

Подобная ситуация объяснена газовыделением в ходе фронтальной полимеризации и ингибирующим действием некоторых компонентов выделившихся газов на процесс полимеризации [56]. Именно в условиях распространения тепловых волн снизу вверх был получен ряд полимер - керамических нанокompозитов.

Результаты исследования СП и физико-механических свойств Mn, Co-содержащих полимер - керамических нанокompозитов представлены в табл. 4. Аналогичные результаты исследования СП и физико-механических свойств для Zn, Ni, - содержащих полимер - керамических нанокompозитов представлены в табл. 5. Как видно из этих данных, начало СП перехода, по сравнению с исходной керамикой $T_c = 92$ К, $T_k = 78$ К, сдвигается в сторону высоких температур, величина T_c -на $1-3^\circ$, а T_k - более, чем на 5° К.

Из литературы известно [96], что до перехода в СП состояние высокотемпературная сверхпроводящая керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ претерпевает антиферромагнитный переход, т. е. переход в состояние спинового стекла. Более того, предполагается, что антиферромагнитная и ВТСП фазы сосуществуют.

Поскольку Mn, Co, Zn, Ni являются антиферромагнитными металлами, можно было ожидать, что интеркалирование фрагментов металлополимера в межслоевое пространство зерен керамики может еще больше увеличить величину T_c по сравнению со связующими, в которых не содержатся металлы переходного ряда.

Однако полученные результаты показывают, что наличие в полимерном связующем указанных металлов практически не влияют на СП свойства полимер - керамических нанокompозитов. Увеличение величины T_c на $1-3^\circ$, как это было показано в предыдущих параграфах, наблюдается и на нанокompозитах с различными связующими, в которых не содержатся металлы переходного ряда.

С учетом факта об улучшении свойств полученных сверхпроводящих полимерных нанокompозитов в условиях проведения процесса в режиме фронтальной полимеризации можно предположить, что распространение тепловой волны полимеризации приводит к облегчению интеркаляции высокомолекулярных

полимерных макромолекул в наноразмерное межслоевое пространство зерен керамики. Это предположение было проверено регулированием макрокинетических параметров фронтальной полимеризации с варьированием кинетических параметров и условий распространения волны ФП (направления фронта реакции, как сверху вниз, так и снизу вверх). Был проведен ряд опытов в

Таблица 4. Сверхпроводящие и физико-механические характеристики Mn,- Co, содержащих полимер-керамических нанокомпозитов

Состав нанокомпозитов				Металл	Время прессования, мин.	T _c , К	ΔT, К	σ, МПа	E, ×10 ⁻³ МПа	ε, %
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6,98}		Металло- комплексный мономер								
г	масс. %	г	масс. %							
0,293	43	0,388	57	Mn	10	95	8	-	-	-
0,396	50	0,396	50	Mn	5	94	9	-	-	-
0,90	70	0,29	30	Mn	5	94	10	15	4,55	3
0,518	73	0,196	27	Mn	5	93	8	-	-	-
0,416	67	0,209	33	Mn	10	94	11	-	-	-
0,552	78	0,156	22	Mn	5	95	10	-	-	-
0,325	51	0,318	49	Co	5	93	10	-	-	-
0,432	60	0,283	40	Co	5	92	8	-	2,40	-
0,503	70	0,228	30	Co	2	92	8	17	4,2	5

Таблица 5. Сверхпроводящие и физико-механические характеристики Zn,- Ni,- содержащих полимер-керамических нанокомпозитов

Состав нанокомпозитов				Металл	Время прессования, мин.	T _c , К	ΔT, К	σ, МПа	E, x10 ⁻³ МПа	ε, %
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6,98}		Металло-комплексный мономер								
г	масс. %	г	масс. %							
0,90	70	0,390	30	Zn	5	95	10	15	-	4
0,416	67	0,209	33	Zn	10	94	11	-	3,10	-
0,552	78	0,156	22	Zn	5	95	10	-	-	-
0,486	70	0,208	30	Ni	5	95	8	14	-	2

режиме распространения тепловой волны фронта при полимеризации акриламида.

Были сделаны соответствующие кинетические расчеты по определению влияния концентрации инициатора на скорость процесса при варьировании как количества инициаторов так и направления фронта [97]. Затем были проведены опыты с добавками бентонита в качестве неорганического наполнителя при разной степени наполнения в условиях распространения фронта реакции в разных направлениях – сверху вниз и снизу вверх [98].

Известно [27,99] что в условиях радикальной полимеризации виниловых мономеров в режиме распространения тепловой волны, скорость фронта зависит от начальной концентрации инициатора закону, т.е.

$$u = [I_0^n f(x_i)]^{1/2} = I_0^{n/2} [f(x_i)]^{1/2},$$

здесь u – скорость фронта; I₀ – начальная концентрация инициатора; n - порядок

по инициатору, а $f(x_i)$ включает в себя кинетические параметры: концентрацию мономера, температуру, макрокинетические параметры фронтальной полимеризации - температуру адиабатического разогрева, тепловой эффект, конечную глубину превращения и другие параметры. При этом по результатам численных расчетов [48] для величины n получено 0,40, а по результатам аналитических оценок – 0,48. Неожиданным оказалось, что при фронтальной радикальной полимеризации акриламида под действием перекиси бензоила (ПБ) величина n получается равной $0,43 \pm 0,02$. Для выяснения данной нестыковки нам пришлось провести эксперименты по исследованию кинетики полимеризации акриламида с различными неорганическими добавками при варьировании исходной концентрации инициаторов - перекиси бензоила (ПБ) и азоизобутиронитрила (АИБН) Было также учтено, что изменение величины n должно проявляться также при специфическом воздействии высоких давлений на эффективность инициирования, обрыва цепей и пр.

Влияние концентрации АИБН на линейную скорость фронтальной полимеризации акриламида приведено на рис. 8.

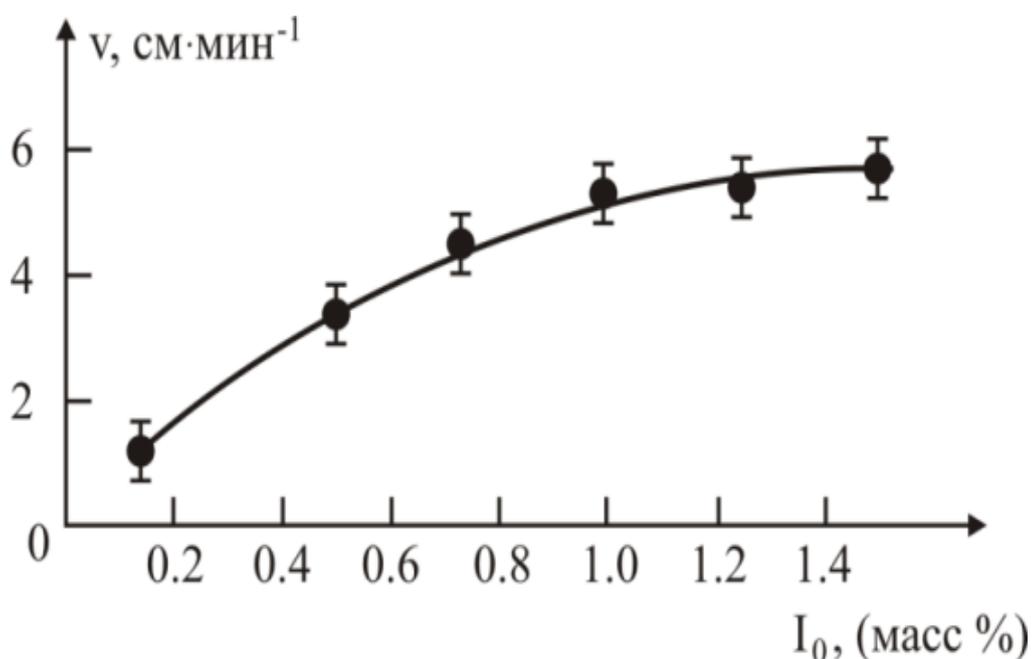


Рис.8. Влияние исходной концентрации азоизобутиронитрила на скорость фронтальной полимеризации акриламида

Расчеты, проведенные на основании данных рис.8 позволили определить порядок скорости фронта от концентрации АИБН, что составляет $\sim 0,6$.

Аналогичным образом можно определить порядки по инициатору при полимеризации смесей акриламида (ААм) с бентонитом [98] при различных степенях наполнения. Эти данные представлены.

Были также проведены эксперименты по полимеризации смесей (ААм) с бентонитом, с использованием в качестве инициаторов ПБ и АИБН. Варьировались, как исходные количества инициаторов, так и степень наполнения бентонитом. Полученные данные представлены на рис. 9 а, б соответственно.

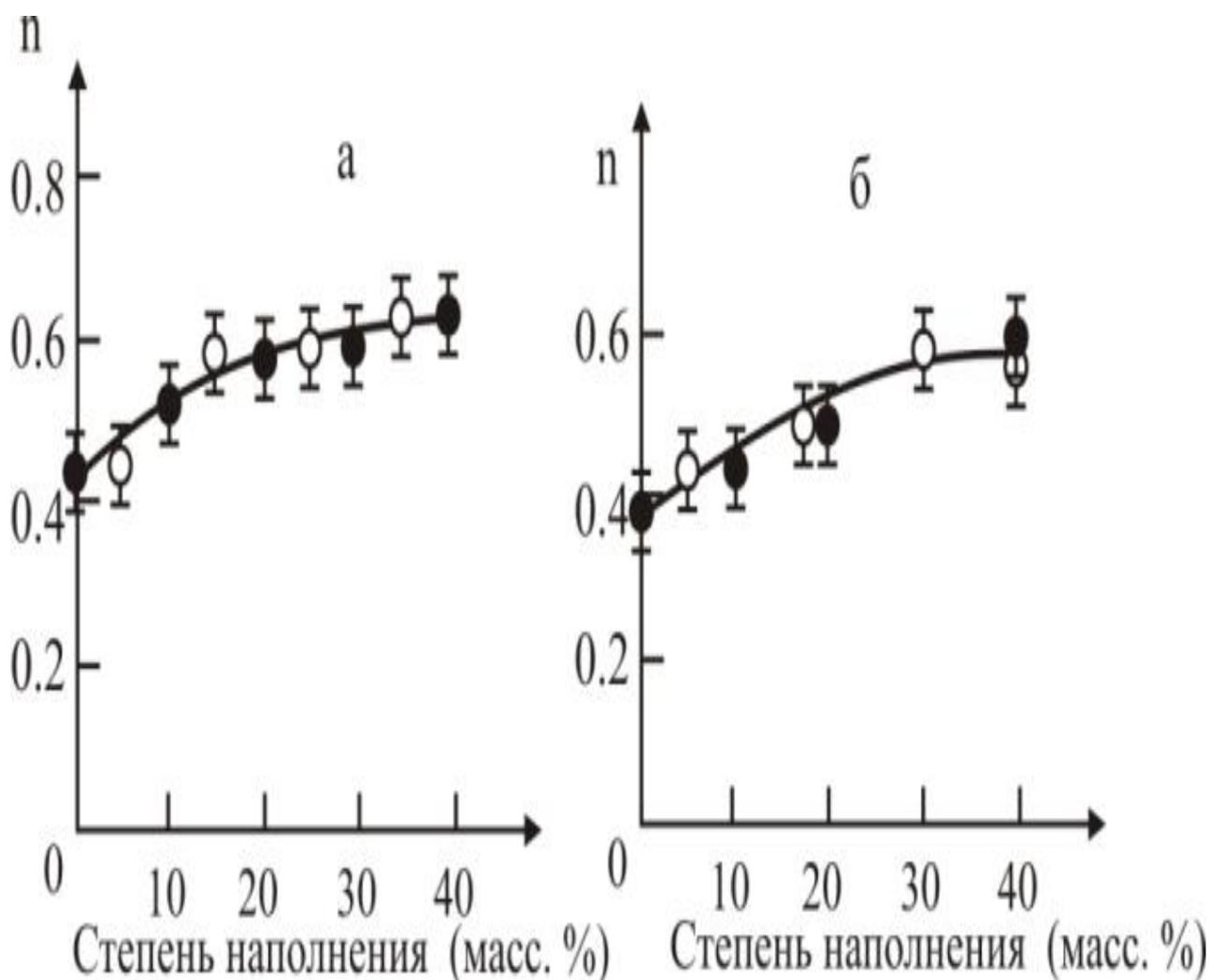


Рис.9. Зависимость порядка скорости полимеризации акриламида с бентонитом при разных направлениях фронта реакции - для ниспускающих ($\bar{\Phi}$) и поднимающих ($\bar{\Psi}$) волн, при использовании в качестве инициаторов ПБ (а) и АИБН (б)

Результаты, представленные на (рис. 10) свидетельствуют о нестандартном характере зависимости порядка по инициатору от состава смесей и типа инициатора. Как видно из рис. 10, порядок скорости реакции не зависит от направления распространения волны фронта - вертикально сверху вниз или наоборот, вертикально снизу вверх. При этом, с учетом вероятности адсорбции молекул инициатора на поверхности бентонита можно понять разницу зависимости скорости реакции от инициаторов. В случае ПБ порядок возрастает с повышением степени наполнения вплоть до $0,61 \pm 0,02$, тогда как в случае АИБН он возрастает от 0,38 до $0,58 \pm 0,02$. Как уже отмечено, наблюдаемое явление было объяснено взаимодействием молекул инициатора с поверхностью отдельных слоев наполнителя.

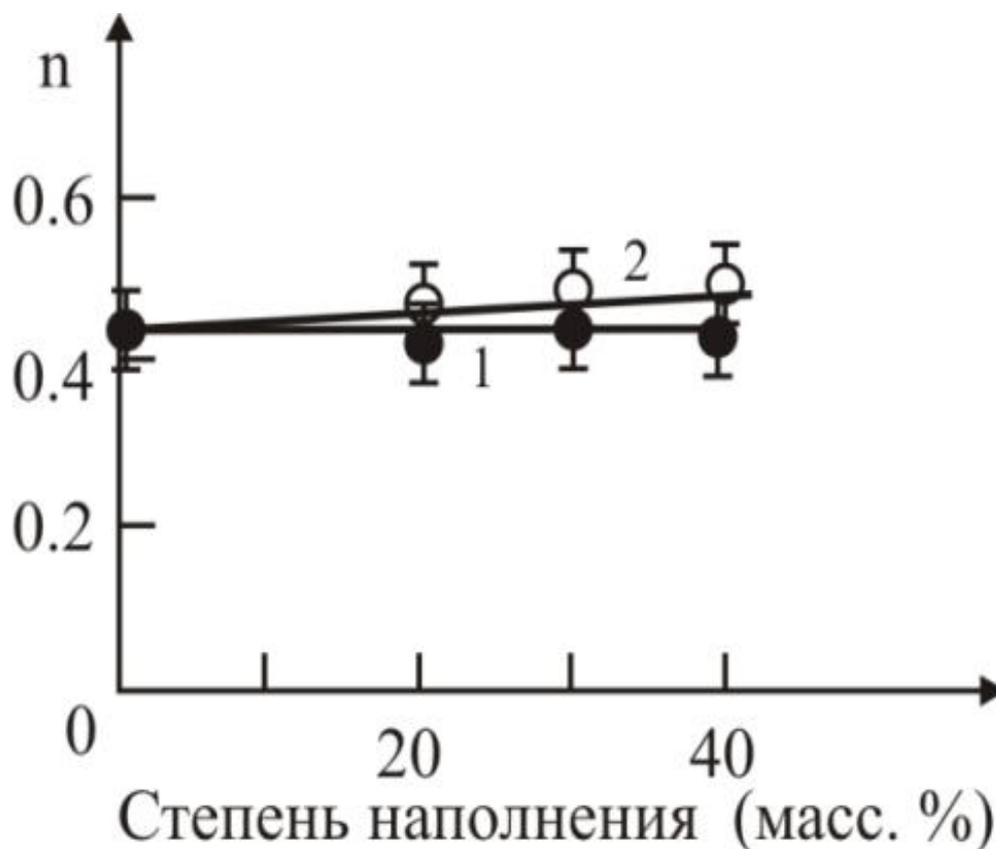


Рис. 10. Изменение порядка скорости реакции по инициатору при ФП акриламида с добавками мела от степени наполнения с использованием ПБ (кр. 1) и АИБН(кр 2).

При этом можно полагать, что окклюзия активных центров инициатора на поверхности бентонита усиливается при взаимодействии макромолекул связующего с поверхностью отдельных слоев бентонита.

Исследование влияния степени наполнения на порядок по инициатору проводилось с добавками мелкодисперсного мела. Результаты представлены на рис. 10.

Хотелось бы здесь остановиться на результатах исследований последних лет по специфическому воздействию фронтальной полимеризации на процессы, протекающие в условиях нанотехнологий и синтеза сверхпроводящих полимеркерамических нанокompозитов. Как уже сказано, процесс распространения тепловой волны фронта воздействует на синтез сверхпроводящих полимерных композитов достаточно благоприятно с точки зрения физико-механических свойств и критических температур перехода в сверхпроводящее состояние ввиду воздействия ударной волны при полимеризации на возможность внедрения (интеркаляции высокомолекулярных макромолекул в наноразмерные слои зерен сверхпроводящей керамики). Интересен также факт влияния скорости фронта и фиксирующей волны распространения полимеризации на деагломерацию полученных слипшихся наночастиц, используемых в качестве нанодобавок к полимеризующимся системам и обеспечивающих равномерное распределение наночастиц в матрице полимера. Поскольку наблюдаемые явления не являются тематикой данной диссертации, мы предпочли не загружать ее новыми результатами и оставить для последующих диссертации в этой очень многообещающей сфере по высоким технологиям.

2.6. О возможностях получения токонесущих сверхпроводящих полимеркерамических нанокompозитов

Большой интерес представляют также наши исследования по получению сверхпроводящих токонесущих полимерных нанокompозитов. Эти работы не

включены в представленную диссертационную работу, хотя представляют большой интерес для техники и особенно электроники. Необходимо здесь отметить, что, несмотря на явный эффект Мейснера для полученных нами полимерных сверхпроводящих нанокомпозитов, свидетельствующий о наличии сверхпроводимости и исследовании переходов критической температуры в соответствующих пределах, проводимость электрического тока в данных композитах ограничена в силу диэлектрических свойств полимерного связующего между сверхпроводящими зернами композита. Для создания сверхпроводящих токонесущих композитов в нашей лаборатории были использованы добавки наноразмерного серебра в полимеризующуюся в фронтальных условиях систему. Полученные результаты превзошли наши ожидания, получены токонесущие полимерные композиты. Работы продолжаются в нашей лаборатории и представляют большую ценность. Надеемся, что представленная диссертационная работа внесла большой вклад в продолжение данной тематики.

ГЛАВА 3.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ, СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР- КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

3.1. Физико-механические свойства сверхпроводящих полимер - керамических нанокompозитов

Известно [78], что наполнение полимеров жесткими дисперсными частицами, как правило, приводит к улучшению ряда эксплуатационных свойств нанокompозитов (жесткость, работа разрушения, ударная прочность, теплостойкость и др.), что, в основном, связывается с формированием особого межфазного слоя между наполнителем и полимерным связующим.

Наличие у перовскитных высокотемпературных сверхпроводящих керамик ряда специфических свойств (слоистая структура, развитая поверхность зерен керамики, каталитические свойства, свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен керамики и т.д.), по сравнению с обычными дисперсными наполнителями, должно иметь своеобразное воздействие не только на формирование поверхности раздела фаз и, следовательно, на физико-механические свойства, но и на СП свойства полимер - керамических нанокompозитов.

Определение физико-механических свойств СП полимер - керамических нанокompозитов [100,101,102] представляет интерес не только при комнатных, но и при низких и, особенно, при температурах ниже критической температуры перехода в СП состояние. Поэтому значения предельной прочности на разрыв (σ), модуля упругости (E) и удлинения (ϵ) для СП полимер - керамических нанокompозитов были определены при комнатных температурах, а со связующим из сверхвысокомолекулярного полиэтилена - при температурах, близких к α -

переходу (193 К) полимерной матрицы, и при криогенных температурах. Величины σ , E и ε при комнатной температуре и температуре 76 К определялись при растяжении образцов, а при 193 К - в условиях сжатия. В последнем случае варьировалось соотношение керамики и связующего в нанокompозитах.

Значения σ , E и ε представлены в табл. 6.

Сравнение прочностных показателей для разных связующих показывает, что наибольшие разрывная прочность и модуль упругости при практически одинаковых степенях наполнения обеспечиваются для связующих на основе поливинилового спирта и сополимера этилена с тетрафторэтиленом.

Необходимо отметить, что при низких температурах эксплуатации полимерных материалов и наполненных систем прочность и модуль упругости растут, а деформируемость резко уменьшается. При этом критерием работоспособности полимерных материалов, особенно при низких температурах, является их способность к деформации. Поэтому измерения физико-механических свойств при низких температурах проводились на нанокompозитах на основе связующего из СВПЭ. Измерения прочности на сжатие нанокompозитов на основе СВПЭ, проведенные при 193 К, показали, что у материалов, содержащих 90, 85 и 80 масс % керамики, данный показатель составляет 34, 61 и 60 МПа, соответственно.

Представляет также интерес сравнение физико-механических свойств при комнатной и криогенной температурах. Типичные диаграммы растяжения для композиции $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ с СВПЭ связующим приведены на рис. 11 а и б.

Из рисунка следует, что при одинаковом наполнении при комнатных температурах образцы имеют область высокой эластичности (рис. 11 а), тогда как растяжение образцов при 77 К приводит к хрупкому разрушению в области гуксовской деформации, где удлинение СП полимер - керамических нанокompозитов составляет 0,1 %.

**Таблица 6. Физико-механические свойства сверхпроводящих полимер -
керамических нанокompозитов**

Состав нанокompозита	Весовое соотноше- ние кера- мики и связую- щего	Способ деформа- ции	Темпера- тура, К	σ , кг/мм ²	E, кг/мм ²	ϵ , %
СВПЭ+Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6.92}	80:20	Растяже- ние	300	3,0	10,0	10,0
	85:15		77	10	—	
ПЭВД+Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6.92}	80:20	-	300	1,5	7,5- 8,0	9,0- 10,0
Ф-40+ Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6.92}	75:25	-	300	3,2	15,0	7,2
ПБ+Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6.92}	80:20	-	300	2,8	10-11	8,3
ПВС+ирганокс+ Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{6.92}	85:20	-	300	3,4	13	7,5

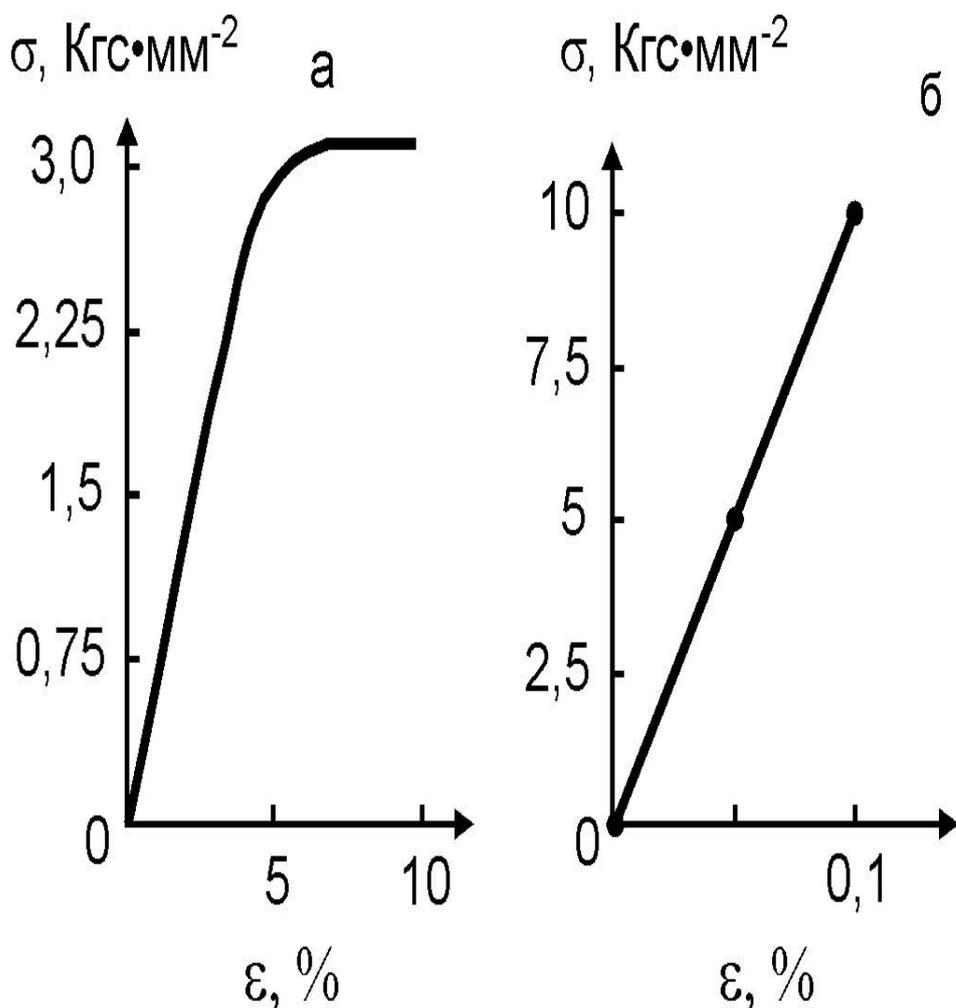


Рис. 11. Зависимость предельной прочности от удлинения для нанокompозитов со связующим из СВПЭ. Состав нанокompозита: $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$: СВПЭ=90:10. Температура испытания : 300 К (а) и 77 К (б)

3.2. Влияние гранулометрического состава и степени наполнения на физико-механические и сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокompозитов

Для понимания процесса формирования свойств наполненных полимерных материалов важно исследование их прочностных характеристик в зависимости от среднего размера частиц, природы наполнителя и связующего. Необходимо отметить, что вопрос о неизменности свойств полимерного связующего является спорным, если оно имеет трехмерную сетчатую структуру. Тем не менее, нами качественно показано влияние размера частиц наполнителя, а также природы

связующего на формирование физико-механических свойств получаемого нанокompозита [103].

Рассмотрим результаты наших исследований по влиянию размера и концентрации частиц наполнителя на физико-механические свойства полимер - керамических нанокompозитов, полученных на основе керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и ДК [104]. В таблице 7. представлено влияние размера частиц и степени наполнения на предельную прочность (σ) нанокompозитных образцов, полученных в условиях растяжения, модуль упругости (E) и удлинение (ϵ).

Из данных табл. 7 видно, что независимо от размера зерен керамики, увеличение его количества приводит к росту разрывной прочности, модуля упругости и снижению предельной деформации. Достаточно заметное возрастание σ и E от степени наполнения свидетельствует о наличии полного контакта на границе раздела фаз полимер-наполнитель и об отсутствии отслаивания связующего от наполнителя в процессе деформирования испытываемых образцов [105,106,107].

На отсутствие отслаивания указывают и кривые напряжение-деформация, где предел текучести не наблюдается.

Указанные факты подтверждают ранее сделанный вывод о существовании достаточно сильного взаимодействия связующего с поверхностью зерен керамики, а также данные по влиянию размера зерен керамики на σ и E при одинаковых степенях наполнения.

Действительно, как видно из данных табл. 7, с увеличением средних размеров наполнителя наблюдается снижение значений величин σ и E. Этот факт может быть объяснен уменьшением общей площади контакта связующего с наполнителем, приводящим к снижению общей энергии их взаимодействия, следовательно к уменьшению предельной прочности и модуля упругости.

Интересно, что с увеличением средних размеров зерен керамики наблюдается определенная тенденция повышения деформируемости нанокompозитов.

Таблица 7. Влияние фракционного состава и степени наполнения на σ , E , ε , T_c , T_k

Средний размер, мкм	Уд. поверх., см ² /гр	Наполнение, %, масс.	σ , МПа	E , МПа	ε , %	T_c , °C	T_k , °C
5	1132	10	18,5	65	280		
		20	26,0	85	260		
		30	55,0	115	210		
		40	100,0	151	160		
		50	175,0	190	100	87	73
15	755	10	11,0	55	277		
		20	20,0	74	263		
		30	45,0	100	230		
		40	90,0	132	183		
		50	170,0	165	130	91	83
25	453	10	8,0	50	275		
		20	18,0	68	264		
		30	40,0	90	225		
		40	72,0	120	200		
		50	155,0	150	157	95	88
35	323	10	8,0	48	272		
		20	16,0	60	270		
		30	35,0	80	252		
		40	62,0	100	120		
		50	155,0	130	180	95	89

Здесь, по всей вероятности, увеличение размера частиц положительно действует на эффективность торможения процесса распространения трещин при высоких степенях деформирования. В литературе [108] известны случаи, когда частицы жесткого наполнителя, по аналогии с рассмотренным механизмом, приводят даже к увеличению относительного удлинения по сравнению с ненаполненным полимером.

В табл. 7 представлены также данные по влиянию средних размеров зерен керамики на критическую температуру начала СП перехода (T_c) и на его конец (T_k).

Исходная нефракционированная керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ имеет следующие СП характеристики: $T_c=93$ К, $T_k=87$ К. Как видно из сравнения с исходной керамикой, наноккомпозиты на основе ДК и разных фракций зерен керамики проявляют неодинаковые СП характеристики. Величина T_c для наноккомпозитов на основе керамики со средними размерами частиц 5 и 10 мкм соответственно на 5-10 градусов меньше, чем для исходной керамики. При этом наблюдается также уширение интервала температур перехода (T_c-T_k). Лишь начиная с гранулометрического состава со средними размерами частичек 20-25 мкм и выше в наноккомпозитах обеспечиваются и даже превышаются критические параметры СП перехода по сравнению с исходной керамикой. Это объяснено интеркалированием элементов макромолекул связующего в слоистую структуру зерен керамики.

Таким образом, на основе представленных в данном параграфе результатов можно заключить, что особенности формирования границы раздела фаз оксидная сверхпроводящая керамика-связующее, строение и адгезия связующего с поверхностью керамики играют важную роль в сверхпроводящих и физико-механических свойствах получаемых полимер - керамических наноккомпозитов.

3.3. Межфазные явления в высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических наноккомпозитах

В предыдущих параграфах на примере СП полимер - керамических наноккомпозитов на основе оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ с различными

полимерными связующими было показано увеличение критической температуры СП перехода на 2-3°, что связывалось со специфичным взаимодействием отдельных элементов макроцепей связующего с поверхностью зерен керамики.

Можно ожидать, что подобное взаимодействие должно привести к некоторым изменениям упаковки и строения полимерных цепей, их конформации на границе раздела фаз керамика-полимер. Поэтому здесь на примере композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ представлены полученные нами результаты по исследованию межфазных явлений в полимер - керамических нанокompозитах.

3.3.1. Динамические механические свойства

Анализ данных по зависимостям динамического модуля упругости (E') и тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) от температуры показывает, что увеличение количества керамики приводит к повышению динамического модуля, и уменьшению наклона кривых. Для примера на рис. 12 приведено изменение динамического модуля от температуры для чистого СВПЭ и наполненного (масс. 15% керамикой).

Описанная картина характерна для любых жестких дисперсных наполнителей.

Иная картина наблюдается в поведении тангенса угла температуры (рис. 13 и табл.8).

Из данных рис. 13 и табл. 8 можно заключить, что существуют два интервала температур основных механических потерь – низкотемпературный ($\sim -125^\circ\text{C}$) и высокотемпературный ($\sim 135^\circ\text{C}$). Низкотемпературные переходы связаны с температурами стеклования, а высокотемпературные - с плавлением связующего нанокompозита.

Анализ данных рис. 13 и табл. 8 показывает, что увеличение количества керамики в нанокompозитах приводит к расширению пиков механических потерь, их смещению в область высоких температур и увеличению максимальных значений.

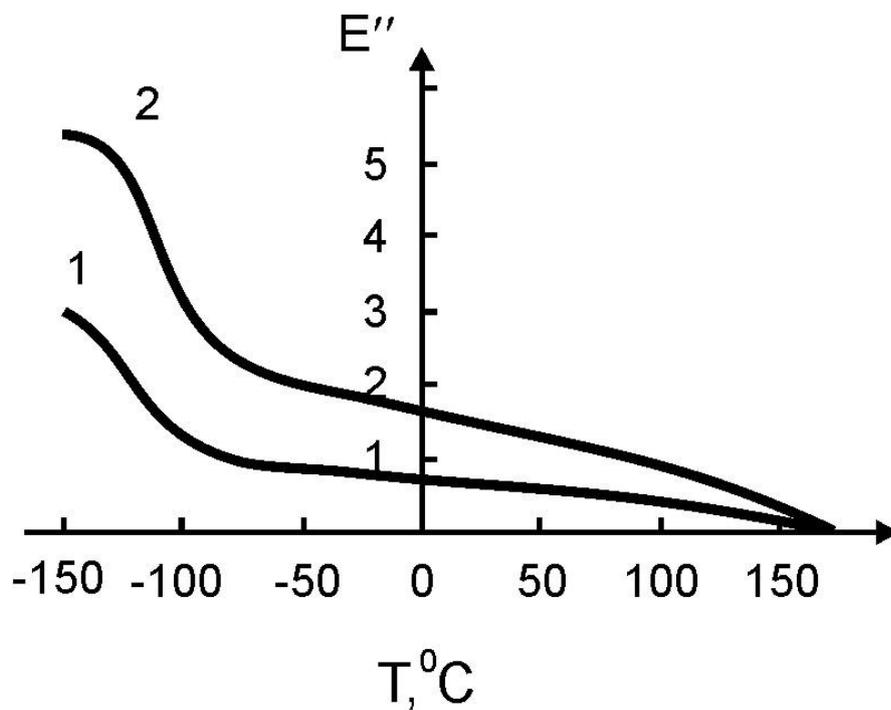


Рис.12. Изменение динамического модуля упругости от температуры. Степень наполнения керамикой (масс.%): 0-(1); 15-(2)

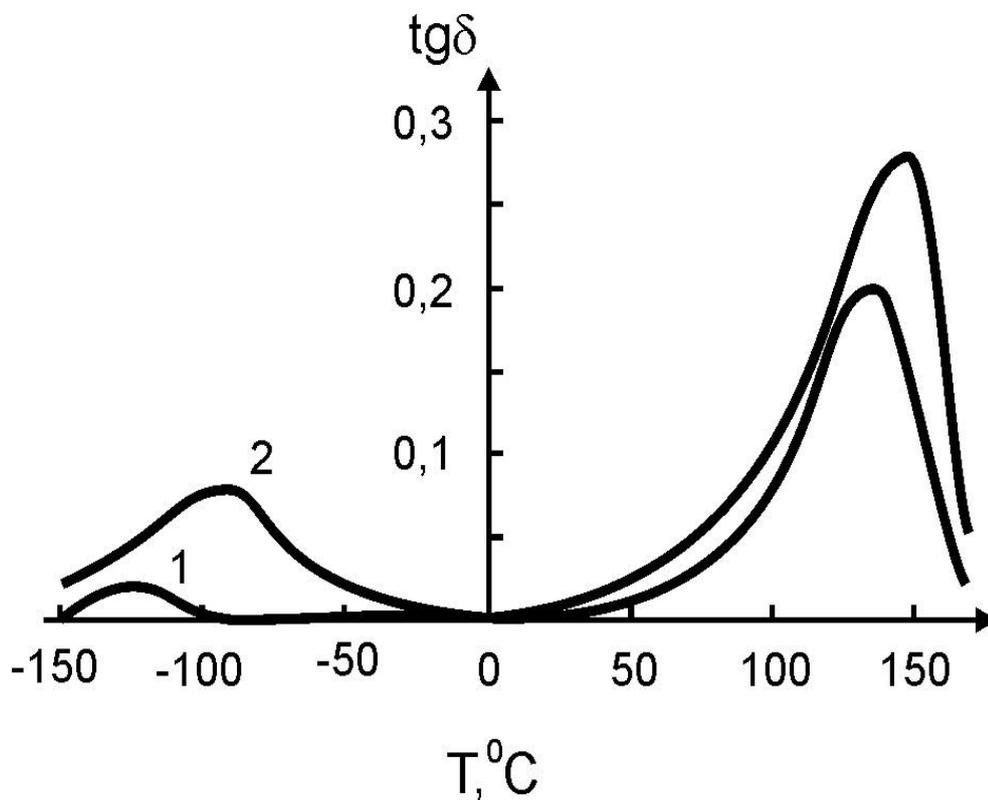


Рис. 13. Изменение тангенса угла механических потерь от температуры. Степень наполнения (масс.%): 0-(1), 15-(2)

Таблица 8. Динамические механические характеристики нанокompозитов на основе $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и СВПЭ

Массовое (%) соотношение СВПЭ: $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	E' , T=150 °C	E' , T=100 °C	E' , T=25 °C	$T_{ст}$, °C	T_g , (сГ)	T, °C	tgδ втор. пер.	$T\alpha$, °C	tgδ (α)
100 : 0	3,0	1,5	1,1	-120	0,01	—	—	144	0,2
85 : 15	5,1	3,4	1,6	-99	0,06	30	0,015	151	0,25
50 : 50	10,1	6,5	3,1	-94	0,065	30	0,025	155	—
15 : 85	—	—	4,5	—	—	—	—	157	0,2

Необходимо отметить, что подобное одновременное изменение указанных характеристик механических потерь - достаточно редкое явление для обычно используемых на практике жестких дисперсных наполнителей [109,110].

Расширение пиков механических потерь в литературе обычно связывается с

чешуйчатой структурой наполнителя [111]. В данном случае, скорее всего, имеет место обратное явление - отдельные элементы макромолекул связующего входят (интеркаляция) в слоистую структуру наполнителя, схватываются, создавая тем самым эффекты, аналогичные чешуйчатым структурам. Повышение показателей механических потерь не может быть объяснено агломерацией частиц наполнителя, поскольку образование подобных агрегатов происходит при высоких степенях наполнения [112].

Наблюдаемое повышение механических потерь, скорее всего, является результатом адсорбции связующего на поверхности наполнителя и интеркаляции фрагментов макромолекул связующего в межслоевое пространство зерен керамики.

Подобное взаимодействие может привести к изменению структуры полимерной матрицы вблизи границы раздела фаз и, как следствие, повышению механических потерь. Известно [113], что в ряде случаев наполнитель смещает максимум механических потерь и температуры стеклования ($T_{ст}$) в сторону более высоких температур. При этом считается, что величина смещения должна быть пропорциональна площади поверхности наполнителя, что объясняется адсорбционным взаимодействием полимер-наполнитель.

Неаддитивный вклад количества добавленной керамики в величину смещения $T_{ст}$ (табл. 8) в нашем случае указывает не только на адсорбционное взаимодействие, но и, как уже указывалось выше, интерколирование отдельных фрагментов макромолекул СВПЭ в межслоевое пространство зерен наполнителя. Очевидно, что указанные взаимодействия ограничивают подвижность макромолекул, приводя к изменению плотности упаковки полимерных цепей, их конформации и, в конечном счете, морфологии вблизи поверхности раздела фаз.

3.3.2. Термофизические свойства и морфологические особенности сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов

С целью подтверждения выводов, полученных в предыдущем параграфе, методом дифференциальной сканирующей калориметрии путем прямых измерений

определены температура ($T_{пл}$) и энтальпия ($\Delta H_{пл}$) плавления нанокompозитов со связующим из СВПЭ с оксидной керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ при широком варьировании состава нанокompозитов. Полученные наши данные приведены в таблице 9. Видно, что с увеличением степени наполнения энтальпия плавления возрастает.

Наблюдаемое увеличение значений энтальпии связано либо со степенью кристаллизации (табл. 9 и 10), либо с изменением морфологии самого связующего в приповерхностных слоях раздела фаз. Однако на основании полученных результатов невозможно однозначно установить определяющую роль какого-либо из указанных факторов. Для этого нами методами ДСК исследовано влияние количества оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ на теплоту плавления в условиях сканирования температуры и проведены прецизионные электронно-микроскопические исследования образцов полимер - керамических нанокompозитов.

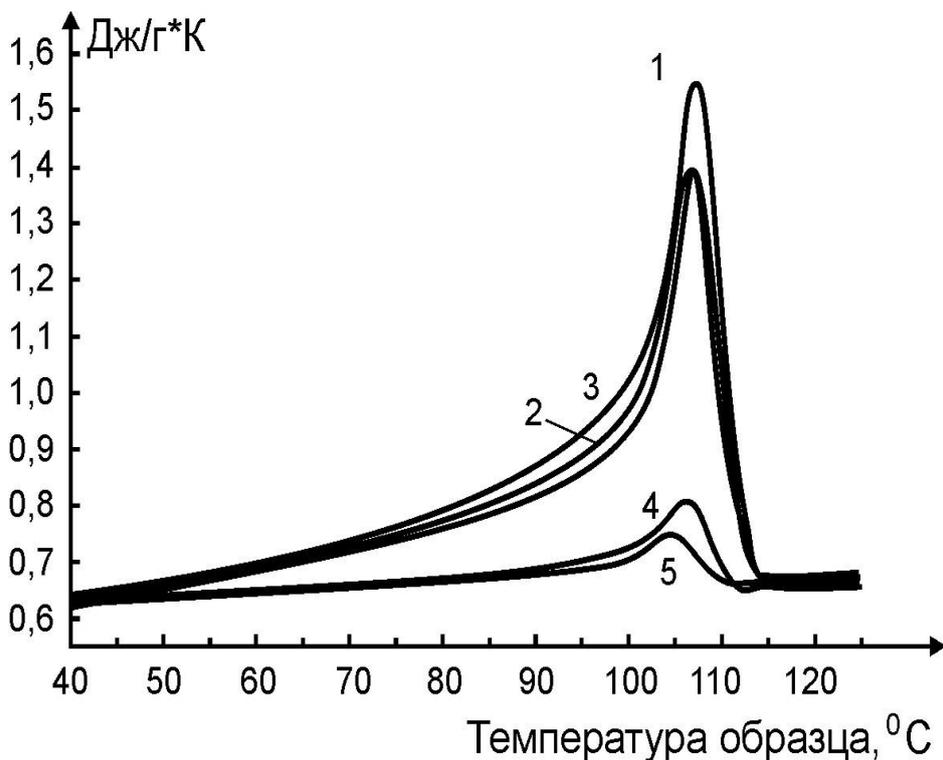


Рис. 14. Влияние температуры на характер изменения теплот плавления для СП полимер - керамических нанокompозитов, полученных при различных начальных температурах (T_0) и исходных соотношениях РПЭ с керамикой: T_0 , °С 130(1), 140(2), 160(3); $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$:РПЭ= =90:10(1-3), 97:3(4), 99:1(5)

Зависимость теплот плавления образцов от температуры для СП полимер - керамических нанокомпозитов, полученных варьированием начальной температуры формования образцов и его состава со связующим из РПЭ, представлена на рис. 14.

Из кривых рис. 14. видно, что максимальные значения теплот плавления (кр.1-4, рис. 14) СП полимер - керамических изделий практически не зависят от начальной температуры формования (кр. 1,2,3, рис. 14), тогда как достаточно сильно зависит от количества керамики в композите (кр. 4,5, рис. 14). Температуры и энтальпии плавления, определенные из данных рис. 14, представлены в табл. 10.

Таблица 9. Влияние степени наполнения на температуру и энтальпию плавления связующего в нанокомпозитах СВПЭ + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$

Массовое соотношение СВПЭ: $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	$T_{пл}$ нач.	$\Delta H_{пл}$ на грамм СВПЭ, Дж.	Степень кристалличности, %
100 : 0	140	115,0	39,1
85 : 15	149	116,5	39,7
50 : 50	137	122,5	41,7
15 : 85	136	123,5	42

Таблица 10. Влияние степени наполнения на температуру и энтальпию плавления связующего в нанокompозитах РПЭ + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$

Массовое соотношение РПЭ : $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	$T_{пл}$, нач.	$\Delta H_{пл}$ на грамм РПЭ, Дж.	Степень кристалличности, %
90 : 10	107	84	29
97 : 3	107	97	33
99 : 1	105	133	45

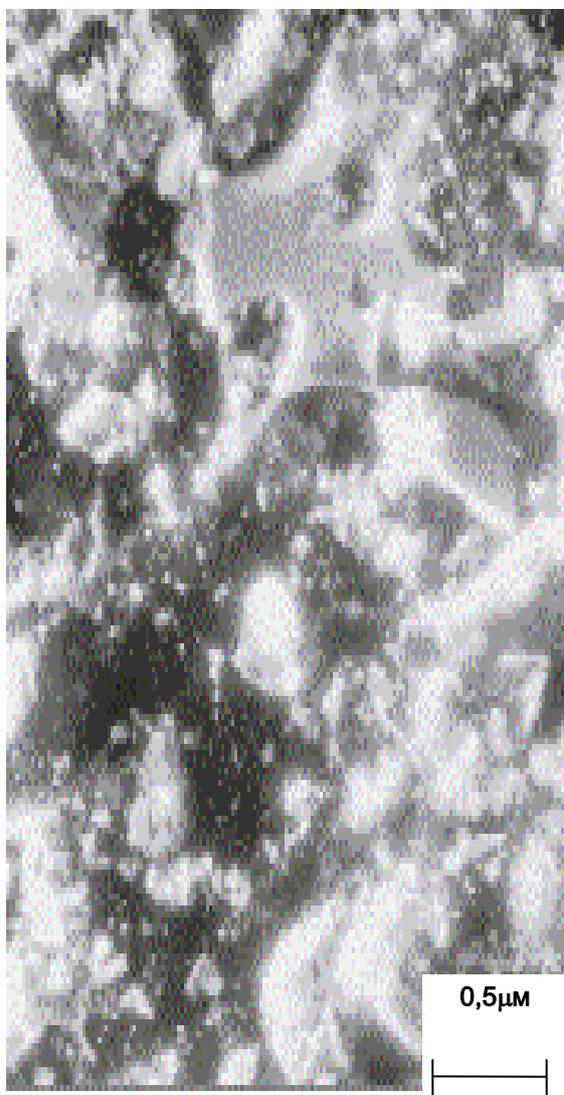
Таким образом, и в данном случае с увеличением количества наполнителя возрастают как энтальпия, так и степень кристалличности.

Поэтому, по аналогии с предыдущим случаем, можно предположить, что достаточно сильное увеличение величины $\Delta H_{пл}$ (рассчитанное на гр. РПЭ) могло быть вызвано двумя причинами:

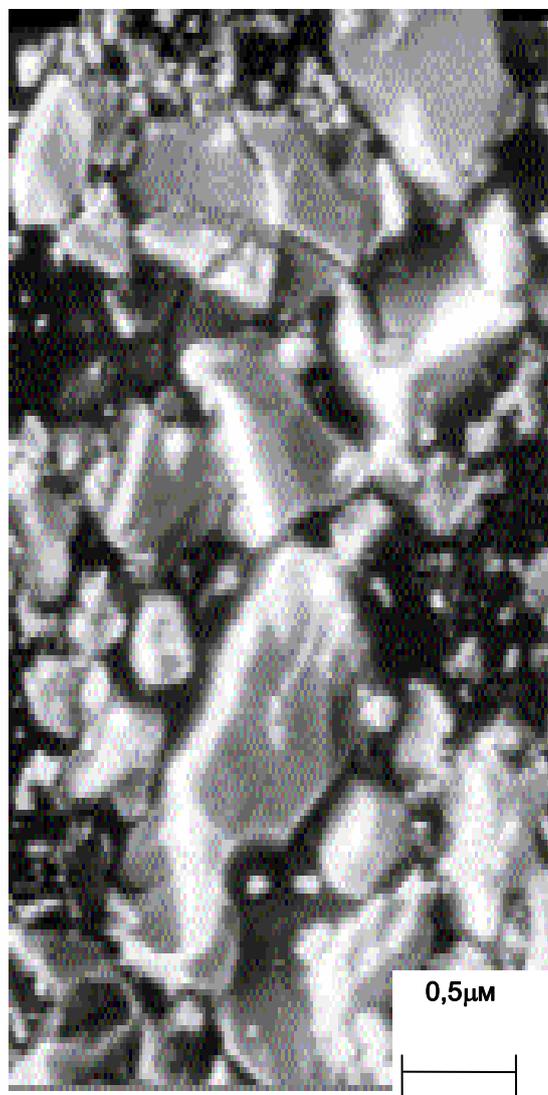
- увеличение количества СП керамики приводит к возрастанию степени кристалличности;
- интеркалирование фрагментов или отдельных элементов макромолекул связующего в межслоевое пространство зерен керамики приводит к изменению морфологии разветвленного полиэтилена на границе раздела фаз керамика - связующее, что как показывают наши данные [110, 114] более вероятно.

Действительно, исследование структурных особенностей СП полимер - керамических нанокompозитов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что при использовании как аморфных, так и кристаллических

полимеров происходит полное и равномерное обволакивание зерен керамики полимерными связующими (рис. 15 а,б), свидетельствует о наличии достаточно сильного взаимодействия на границе раздела фаз керамика-полимер.

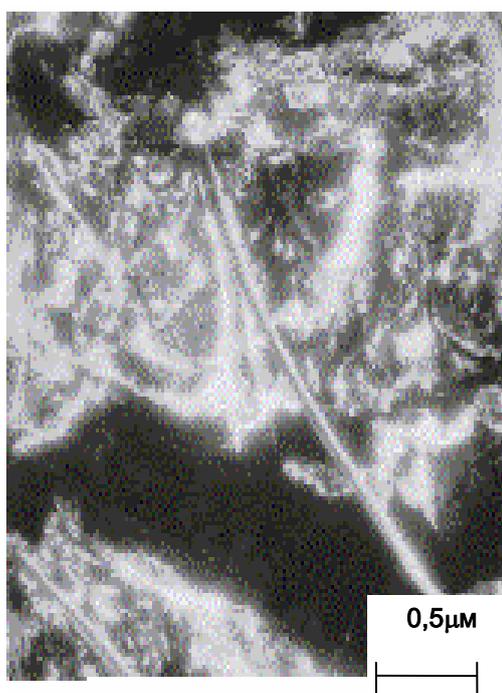


а

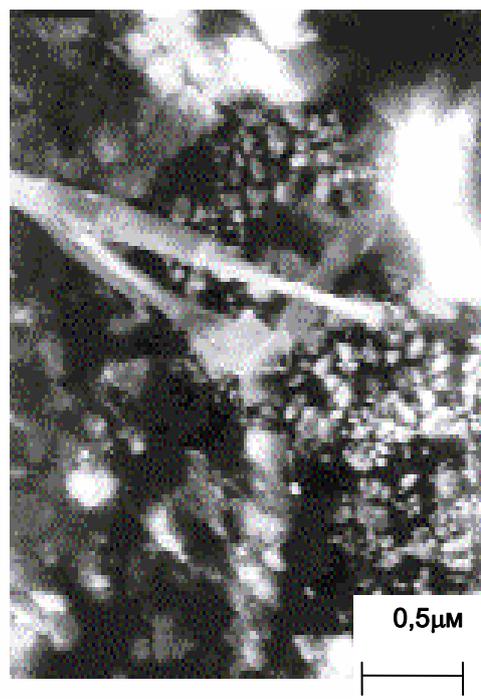


б

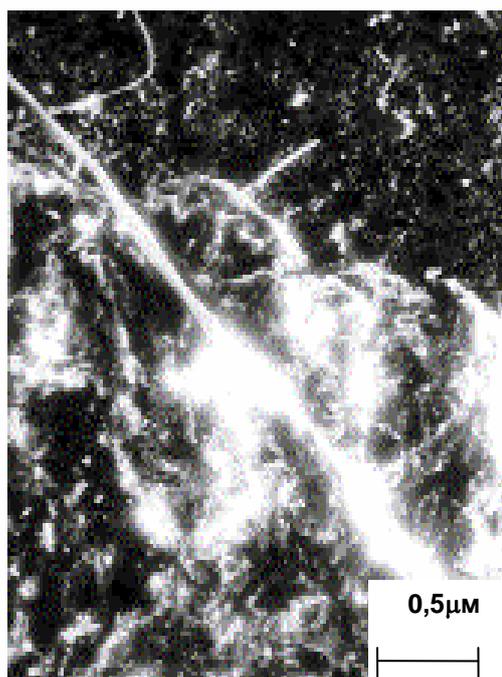
Рис. 15. Микрофотография образцов СП нанокompозитов со связующими из ПМ (а) и ПС (б). Соотношение связующее : керамика=15 : 85.



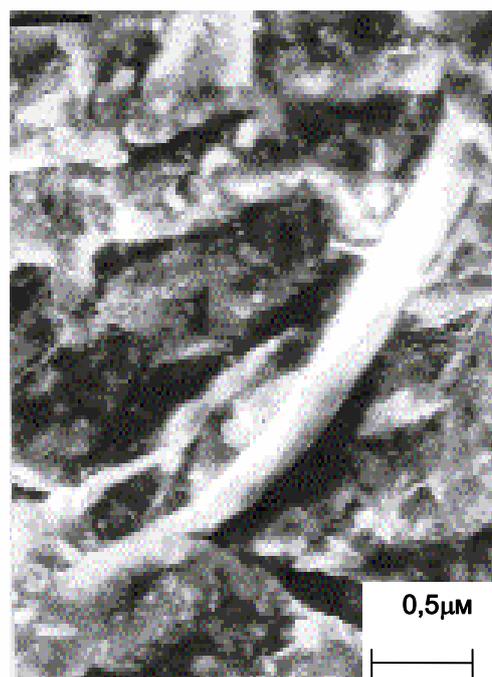
а



б



в



г

Рис. 16. Микрофотографии полимер - керамических нанокомпозитов с СВПЭ связующим. Соотношение связующее:керамика=10:90

Взаимодействие макромолекул связующих из ПМ и ПС с поверхностью зерен керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ может способствовать формированию твердой аморфной фракции (ТАФ) полимерного связующего. Наличие ТАФ на поверхности зерен керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ по аналогии с результатами работ [108,115,116], может привести к увеличению температуры стеклования ($T_{ст}$) связующего. Действительно, опыты показывают что, с увеличением количества керамики температура стеклования СП композита с ПММА связующим возрастает более чем на $15^{\circ}C$. В нанокомпозитах со связующими СВПЭ, ПП, независимо от количества СП-керамики, наблюдаются четко выраженные фибриллярные образования (рис. 16).

Для примера на рисунках (рис. 16, а,б,в,г) приведены электронные микрофотографии образцов с СВПЭ связующим. Как видно из рисунка образованы не типичные для полиэтилена фибриллярные структуры. Как уже было отмечено, возможно, фибриллярные образования являются результатом интеркалирования фрагментов макромолекул СВПЭ в слоистую структуру зерен керамики. Подобное закрепление возможно влияет на подвижность макромолекулярных цепей полиэтилена, что уменьшает их гибкость, и, следовательно, кристаллизация связанных подобным способом макромолекул происходит кооперативным взаимодействием между ними.

Необходимо специально отметить, что в случае полимер - керамических нанокомпозитов с ПП связующим описанные выше явления более подчеркнуты. Действительно, как видно из изменения специфической теплоты плавления от температуры (рис. 17), наблюдается расщепление пиков на две составляющие.

По всей вероятности, подобное расщепление является результатом присутствия двух различных структур в полимер - керамических нанокомпозитах с ПП связующим. Доказательством подобного утверждения могут быть результаты электронно микроскопических исследований.

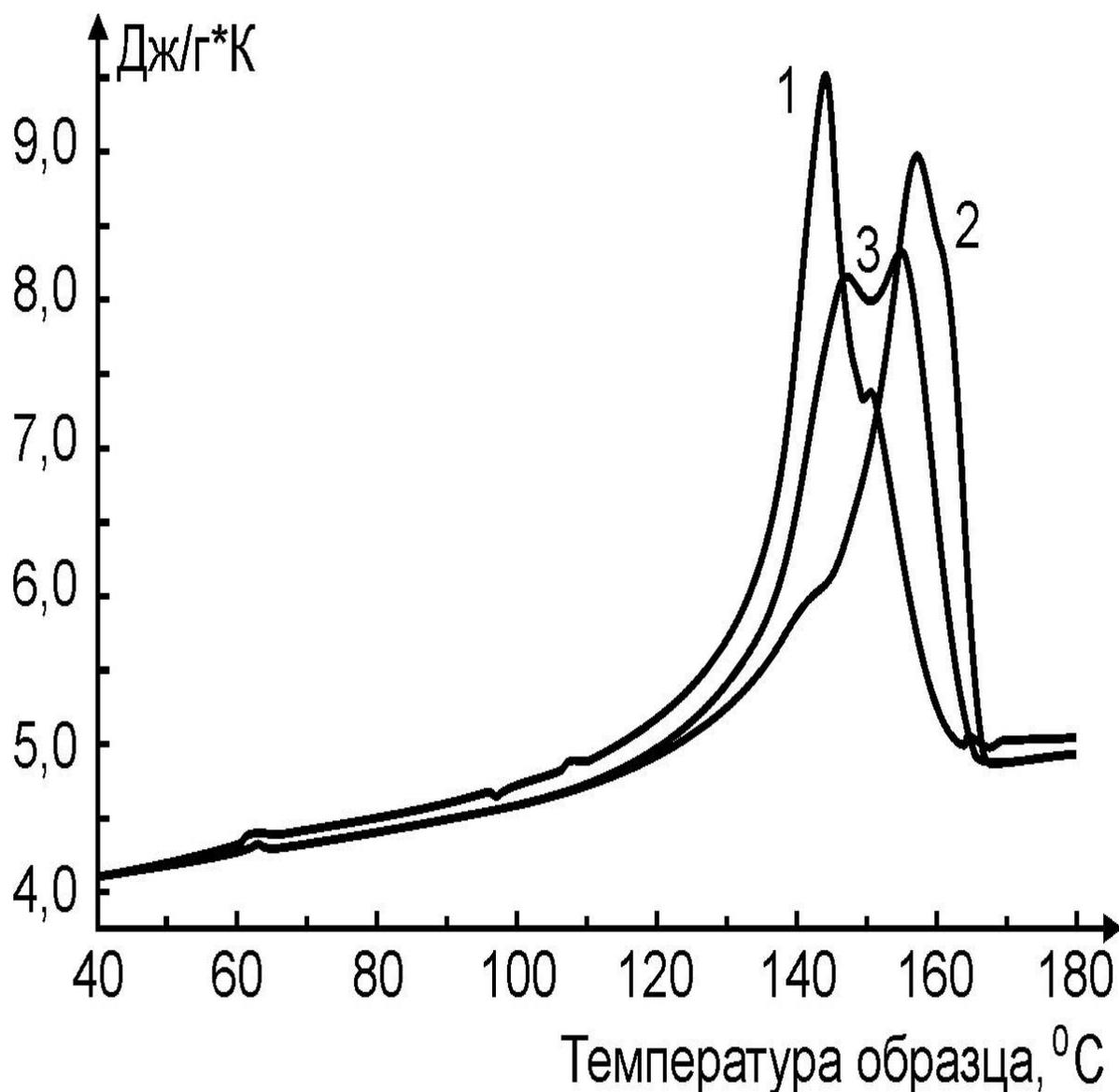
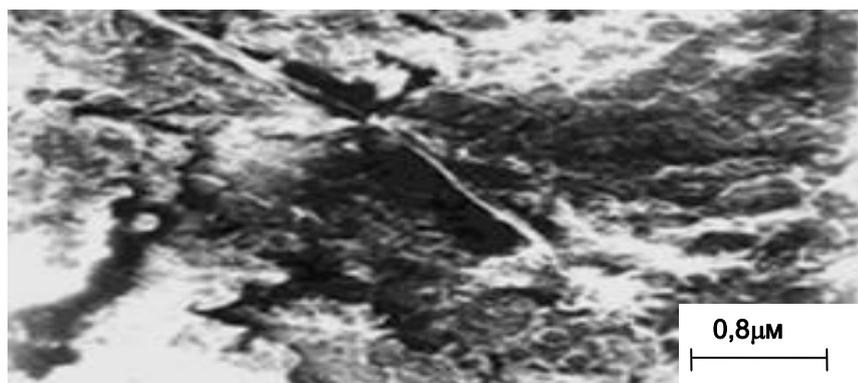


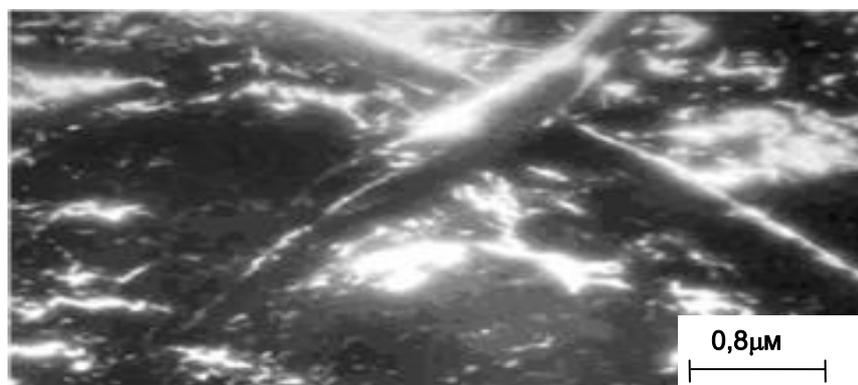
Рис. 17. Влияние температуры на характер изменения теплот плавления для СП полимер - керамических нанокомпозигов, полученных при различных исходных соотношениях ПП с керамикой: $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$:ПП=85:15 (1), 70:30 (2), 50:50 (3)

Действительно, как видно из микрофотографий образцов с ПП связующим (рис. 18), здесь фибриллярных образований по количеству заметно больше, чем с ПЭ связующим.

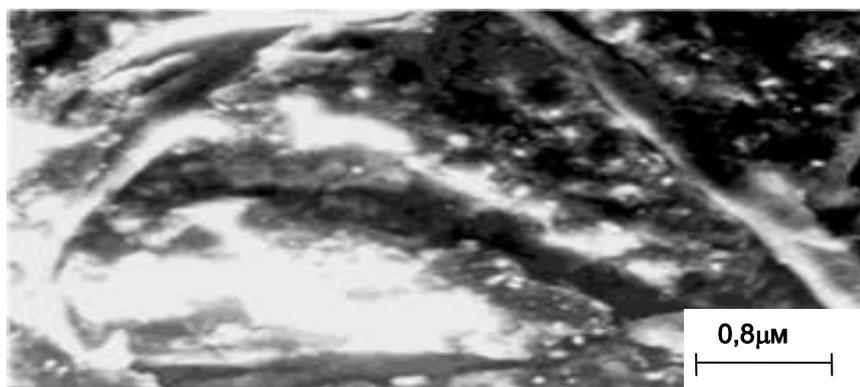
Из рис. 18 следует, что при соотношении $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$: ПП = 85:15 и более появляются двойные и тройные фибриллярные образования.



а



б



в

**Рис. 18. Микроскопические микрофотографии полимер - керамических
нанокомпозитов при различном соотношении керамика - ПП:
 $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$:ПП= 85:15 (а), 70:30 (б,) 50:50 (в)**

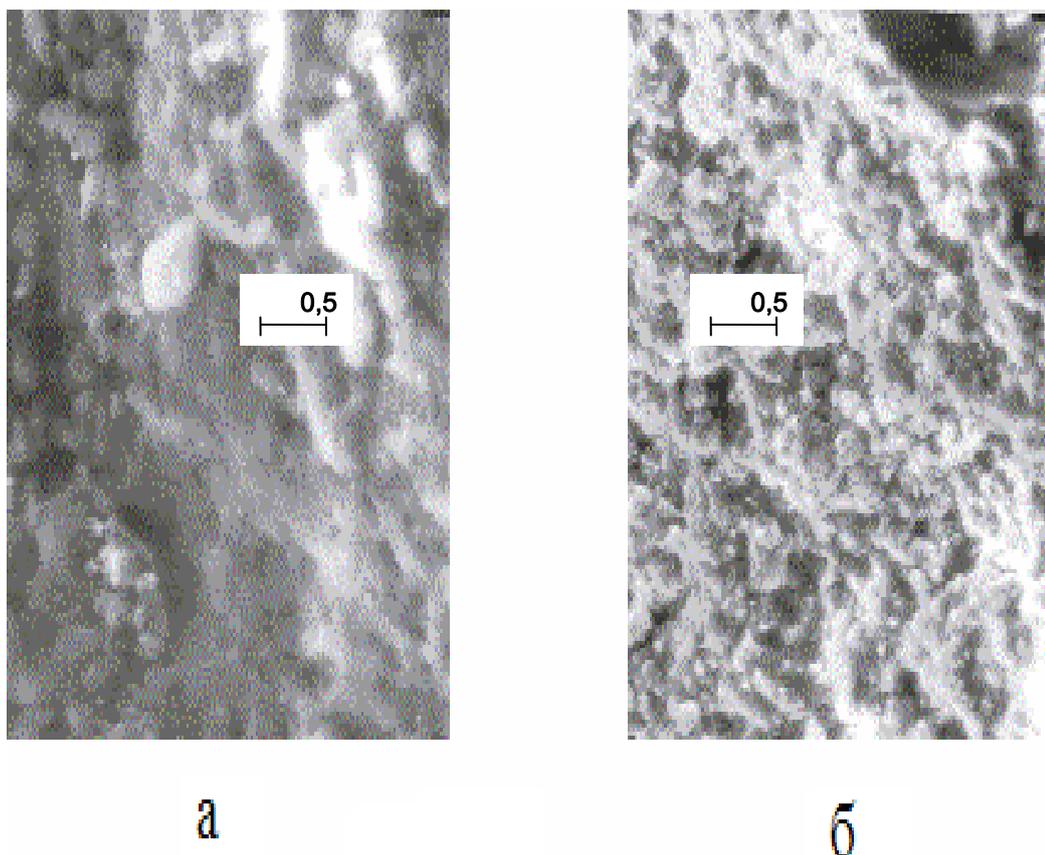


Рис. 19. Электронные микрофотографии СВПЭ(а) и ПП(б)

Большое количество образованных фибриллярных структур, вероятно, является причиной расщепления (рис. 17) пиков температур плавления в СП полимер - керамических нанокомпозитах со связующим из изотактического пропилена.

Такие волокнистые, кристаллические образования своими концами замыкаются на частицах керамики, указывая тем самым на возможность их внедрения в межслоевое пространство зерен керамики (рис. 16, 18). Необходимо отметить, что подобного рода волокнистые образования отсутствуют в исходных ненаполненных кристаллических полимерных связующих (рис. 19 а,б).

Известно, что оксидные сверхпроводящие высокотемпературные керамики имеют собственные локализованные магнитные моменты, дающие сигнал ЭПР, который принадлежит Cu^{2+} .

Однако необходимо отметить, что в керамике $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ имеются два типа атомов меди - $\text{Cu}^{2+}(1)$ и $\text{Cu}^{2+}(2)$. При этом первый находится в цепях CuO вдоль

направления оси v , второй - в плоскостях CuO_2 вдоль плоскости av . Вопрос о природе наблюдаемого для керамики $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ сигнала ЭПР оставался долгое время неясным [117].

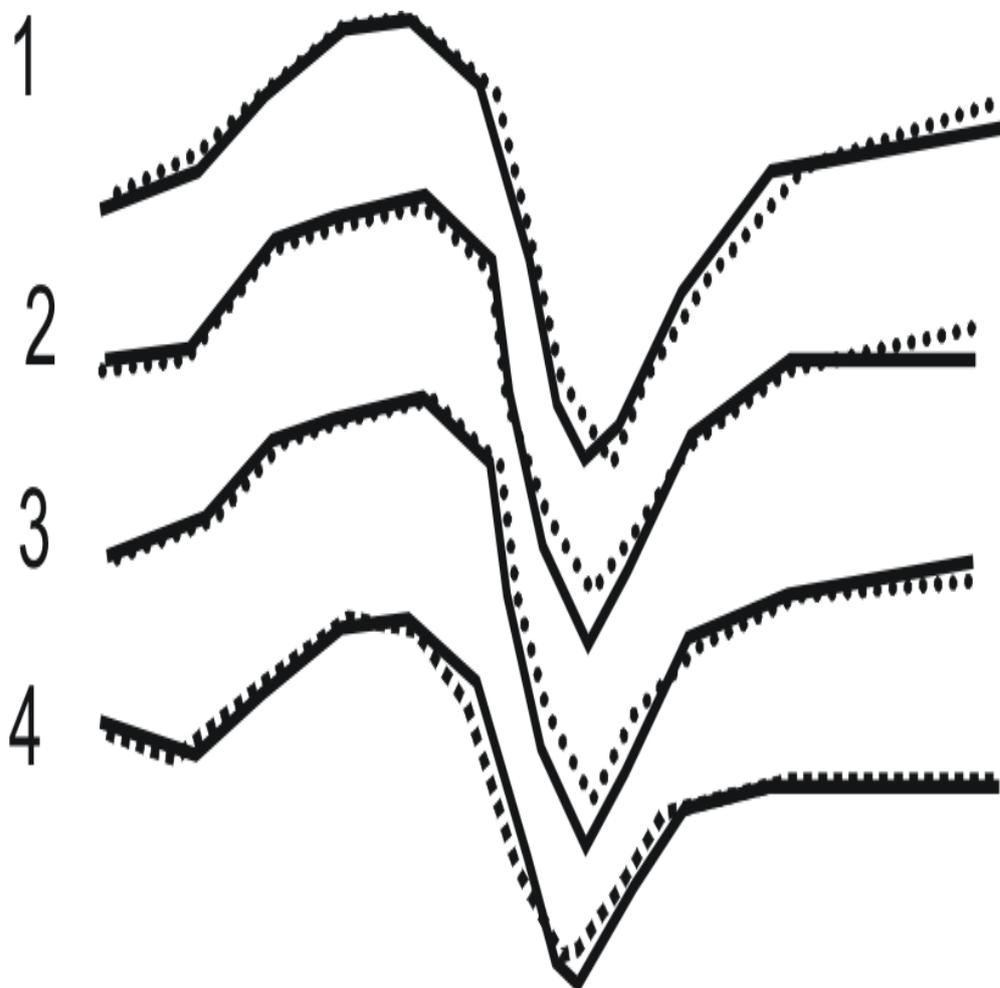


Рис. 20. ЭПР спектры для сверхпроводящей керамики $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и полимер-керамических нанокомпозитов с различными связующими, процент от массы керамики: 1 – 15 ПС, 2 – 15 ПММА; 3 – 20 СМПЭ; 4 – 15 сополимер СТ с ММА

Исследование [118,119] зависимости интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} с одновременной регистрацией XANES (X - ray Absorption Near Edges Structure) сигналов на К-крае Cu от этих же образцов [120,121], а также зависимости интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} от степени замещения атомов Cu^{2+} (1) в

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ атомами Fe показали, что сигналы ЭПР должны давать атомы $Cu^{2+}(1)$ в цепочках, а не $Cu^{2+}(2)$ в CuO_2 плоскостях [122,123,124].

3.4. Влияние степени заполнения на валентное состояние меди в полимер - керамических нанокompозитах

Изучение поведения сигналов ЭПР для полимер - керамических нанокompозитов показало, что ЭПР сигналы $Cu^{2+}(1)$ зависят от природы связующего. На рис. 20 представлены спектры ЭПР $Cu^{2+}(1)$ как для керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$, так и для полимер - керамических нанокompозитов с полимерными связующими: полистирол, полиметилметакрилат и полиэтилен.

Из кривых 1-4 рис. 20 следует, что добавление полимера приводит к изменению валентного состояния $Cu^{2+}(1)$, что непосредственно указывает на межмолекулярное взаимодействие между зернами керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и элементами полимерных цепей. Подобное взаимодействие может быть объяснено интеркалированием отдельных элементов или фрагментов макромолекул связующего в слоистую структуру керамики. Интеркалирование приводит к тому, что орбиталь неспаренного электрона $Cu^{2+}(1)$ перекрывается с орбиталями соответствующих элементов макроцепей связующего, приводя к изменению валентного состояния $Cu^{2+}(1)$ и, в конечном счете, изменению интенсивности сигнала ЭПР от $Cu^{2+}(1)$ [124].

Представляет интерес выяснить, зависит ли интенсивность сигнала ЭПР $Cu^{2+}(1)$ от степени заполнения, т.е. от соотношения керамика - связующее.

С этой целью были формованы полимер - керамические нанокompозиты с разным соотношением $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$: СВПЭ - 100:0, 99:1, 97:3, 95:5, 93:7, 90:10 и 80:20 (соответственно в массовых процентах). Полученные результаты представлены на рисунке 21.

Как видно из кривых 1-5 рис. 21 от количества связующего также зависит интенсивность ЭПР сигнала. При этом интересно, что по сравнению с чистой керамикой (рис. 21, кр. 1), наибольшее отклонение наблюдается при малых количествах добавок (рис. 21, кр. 2, 3) сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

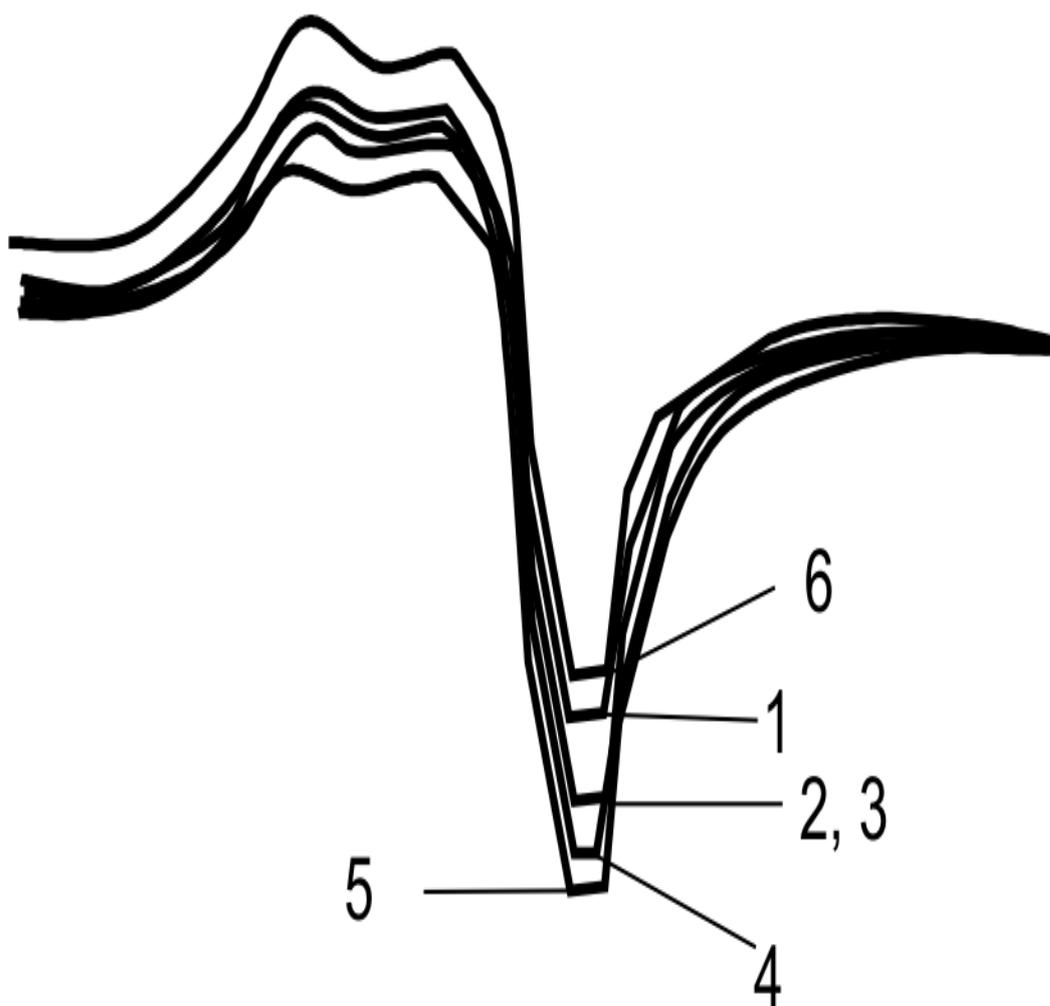


Рис. 21. ЭПР спектры для сверхпроводящей керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ (кр.1) и для нанокompозитов со связующим из СВПЭ-масс. от керамики: 1, 3 - (кр.2); 5 - (кр.3); 7- (кр.4); 10- (кр.5); и 20- (кр.6)

Далее уже увеличение количества связующего приводит к уменьшению интенсивности сигнала (рис. 21, кр. 3, 4, 5). Таким образом, результаты и анализ данных по электронной микроскопии и ЭПР сигналов по $Cu^{2+}(1)$, полученных на основе полимер - керамических нанокompозитов, являются прямым доказательством наличия межмолекулярного взаимодействия между полимерным связующим и поверхностью зерен керамики по механизму интеркалирования элементов макромолекул связующего в межслоевое пространство зерен керамики.

Следовательно, с учетом данных по динамическим механическим свойствам сверхпроводящих нанокompозитов на основе СВПЭ, полученных в широком температурном интервале, можно заключить, что особенности формирования

границы раздела фаз керамика - связующее играют важную роль в сверхпроводящих и физико-механических свойствах получаемых нанокompозитов.

Данные по электронной микроскопии и ЭПР сигналам по $\text{Cu}^{2+}(1)$ являются прямым доказательством наличия процесса интеркалирования фрагментов макромолекул в межслоевое пространство, приводящего к формированию наноструктур в зернах керамики.

ГЛАВА 4.

СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР - КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ И ИХ СТАРЕНИЕ

4.1. Исследование процессов старения керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и нанокомполитов на ее основе с различными связующими полученных горячим прессованием

Известно, что свойства оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) системы Y-Ba-Cu-O определяются как валовым содержанием кислорода, так и степенью упорядоченности в заполнении ионами кислорода кристаллографических позиций. Для нынешнего поколения СП керамик характерно наличие нестабильной фазы. Нестабильность решетки связана с недостатком кислородных атомов в элементарной ячейке, сопровождающимся появлением упорядоченных вакансий в цепочках атомов Cu-O. Поэтому не исключено увеличение нестабильности решетки СП керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ во времени, что может привести к изменениям ее сверхпроводящих характеристик: T_c и ΔT_c , а также орторомбическому искажению решетки керамики.

Для выяснения этого вопроса нами различными способами были синтезированы полимер - керамические нанокомполиты и изучены временные изменения (1 год) сверхпроводящих характеристик керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и полученных полимер - керамических нанокомполитов. Образцы СП-керамики и полимер - керамических композитов были выдержаны на воздухе при комнатной температуре. Структурные исследования СП керамики и композитов на его основе определялись методом рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 ($\lambda_{CuK\alpha}$) в интервале углов $15^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ при комнатной температуре. В образце (табл. 11) $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ преимущественная ориентация кристаллов по направлению (110) – это практически не изменяющаяся во времени самая сильная по абсолютной величине интенсивности линия. Образец ориентирован по (006), и абсолютная

величина интенсивности данного рефлекса со временем не меняется. Кроме того, в нем обнаружено содержание 2% полупроводниковой фазы (211) Y_1BaCuO_5 .

Оказалось, что образцы $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ обладают значительной стабильностью сверхпроводящих характеристик во времени. Некоторые несущественные изменения СП-свойств обратимы и, по-видимому, связаны с автоколебательными процессами, свойственными структурно-неустойчивым электронным системам в твердых телах и не являются следствием старения структуры. По-видимому, полупроводниковая фаза Y_1BaCuO_5 в $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ является транспортной фазой кислорода и при определенных содержаниях в керамике способствует стабилизации ее СП характеристик за счет уменьшения вакантных позиций кислорода.

По всей вероятности, СП керамика с определенным содержанием фазы Y_1BaCuO_5 является коммерческим продуктом.

Некоторое увеличение величины T_c непосредственно после формования полимер - керамических композитов (табл. 11), как уже было показано в предыдущих главах, связано с интеркалированием фрагментов макромолекул связующих в межслоевое пространство зерен керамики [125, 126] в процессе горячего прессования. Однако, анализ результатов работ по исследованию кинетики старения СП полимер - керамических нанокомпозитов показал, что изменение СП свойств зависит от химического состава полимерного связующего [127, 128]. Для сополимеров СТ с ММА наблюдается ухудшение, тогда как для СВПЭ - улучшение СП свойств композитов. Увеличение критической температуры перехода в СП состояние для нанокомпозитов с полиэтиленовым связующим, по всей вероятности, связано с процессами, протекающими после получения полимер - керамических нанокомпозитов. Подобное явление определяется наличием сил взаимодействия элементов полимерного связующего с поверхностью зерен керамики, вплоть до интеркалирования этих элементов в межслоевое пространство зерен керамики.

**Таблица 11. Сверхпроводящие характеристики керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$
и полимер - керамических нанокомпозитов**

Время измерения, месяц	Сверхпроводящие характеристики	$Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	Тип полимерного связующего в нанокомпозите (соотношение компонентов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$: полимер = 85:15 масс.%)			
			<i>СВПЭ</i>	ПС+НГ-2246	СПЛ(СТ:ММА)40:60 мол.%	(80:20 мол. %) + НГ-2246
0	η	0,0189	0,018	0,0197	0,0194	0,0202
	T_c	92,0	92,8	93,0	92,6	93,4
	ΔT_c	6,5	6,5	7,0	6,5	9,0
6	η	0,0185	0,020	0,0185	0,0185	0,0185
	T_c	91,7	93,8	91,7	92,1	92,2
	ΔT_c	6,0	6,0	7	7	7
12	η	0,0185	0,019	0,0181	0,0180	0,0180
	T_c	91,8	94,8	91,7	91,0	92,0
	ΔT_c	8	8	9	8	9

Исходя из данных табл. 11, можно предположить, что взаимодействие макромолекул полимерного связующего с поверхностью зерен керамики по механизму интеркалирования, хотя и медленно, но продолжается и при комнатных температурах. Поэтому для композитов со связующим из СВПЭ наблюдается увеличение величины T_c на 1-1,5 градуса.

Как было уже отмечено, у СП композитов со связующим из сополимеров СТ с ММА процесс старения приводит к уменьшению T_c на 1-1,5°, увеличению ΔT_c и снижению η . При этом наличие добавок антиоксиданта НГ-2246 не влияет на указанные характеристики. Подобное изменение может быть объяснено большей подверженностью связующих из сополимеров СТ с ММА к деструкции под воздействием ультрафиолетового облучения.

Более весомые данные по возрастанию T_c в процессе старения полимер - керамических нанокомпозитов получены со связующим из полиэтилена. Для этого аналогичные исследования проводили на образцах, полученных газофазной полимеризацией этилена в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$.

4.2. Сверхпроводящие полимер - керамические нанокомпозиты, полученные газофазной полимеризацией этилена, и их старение

Каталитические свойства оксидных керамик - перовскитов известны достаточно давно [129,130,131]. Поэтому возникает естественный вопрос относительно возможности каталитической активации поверхности керамик для использования в качестве полимеризации газообразных мономеров (этилен, пропилен и др.).

Можно предположить, что слоистое строение кристаллической орторомбической фазы позволяет координировать этилен (или другие олефины) на поверхности зерен керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Следовательно, при наличии в реакционной среде сокатализаторов полимеризации (алкилалюминий) можно провести процесс полимеризации. С этой целью порошок $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$

дисперсностью менее 50 мк обрабатывался при температуре 497°C в течение 4 часов, а затем в атмосфере сухого воздуха охлаждался до комнатной температуры.

Часть керамики, обработанной указанным способом, использовалась для определения критических параметров СП перехода, а другая - в качестве катализатора полимеризации.

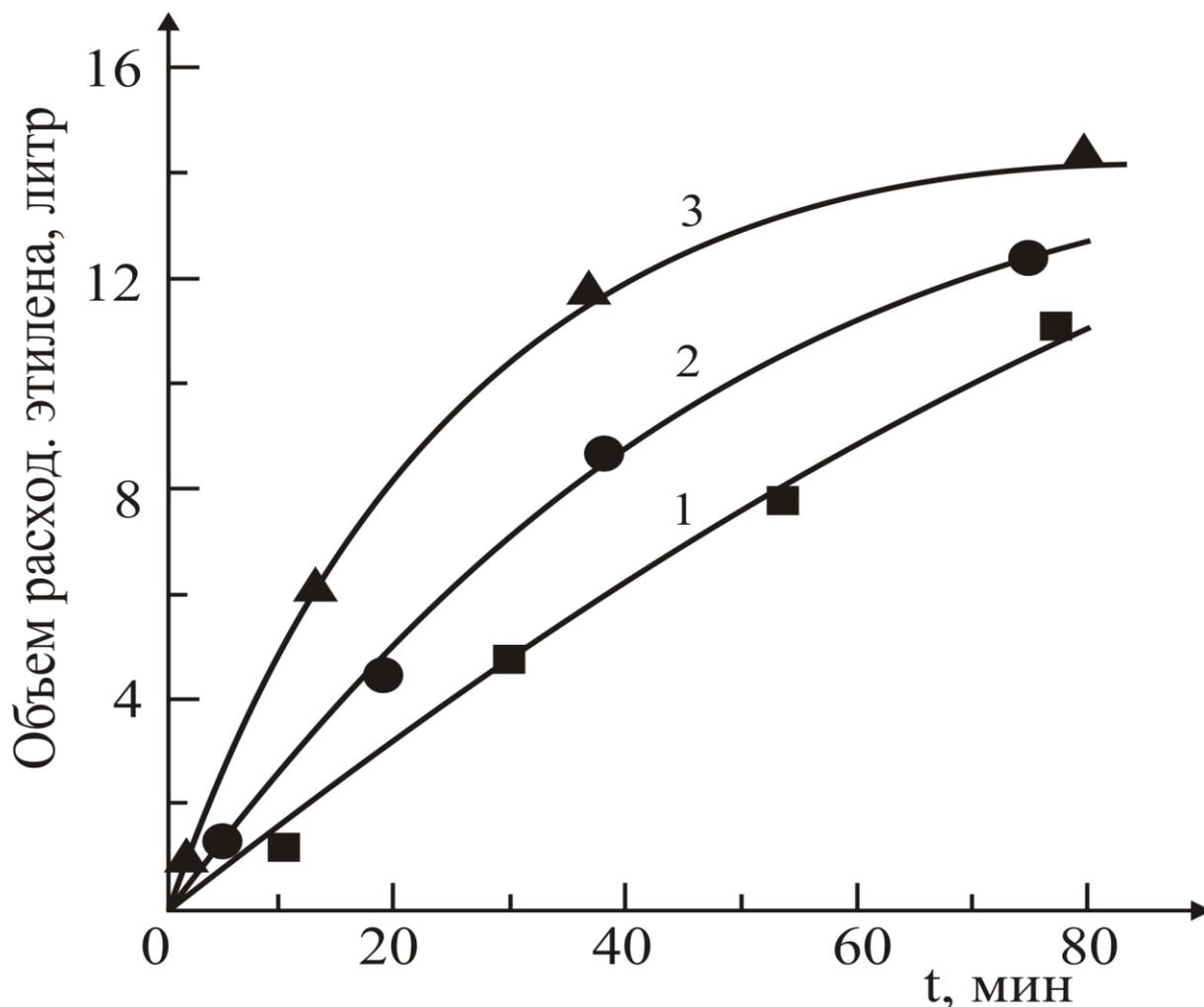


Рис. 22. Кинетика полимеризации этилена (1), катализатор $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ (2), сокатализатор - $Al(C_2H_5)_3$ (3). Соотношение $Al(C_2H_5)_3 / Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$: 20-1,25-2,30-3

В полимеризационный реактор (наполненный гексаном) засыпалось необходимое количество керамики, затем при подаче этилена в условиях интенсивного перемешивания (100 оборотов в минуту) впрыскивался алкилалюминий в качестве сокатализатора. В течение 3 часов наблюдалось поглощение этилена (рис. 22), что является основным признаком наличия процесса полимеризации этилена.

Описанным способом на основе порошкообразной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ путем газофазной полимеризации этилена в гексане был получен ряд композитов с разным содержанием полиэтилена.

Измерение сверхпроводящих свойств полученных образцов показало, что на кривых СП перехода (рис. 23) для всех композитов наблюдаются три температуры перехода в СП состояние: низкотемпературный ($T_{н.с} \sim 5K$), который не зависит от состава композита, среднетемпературный ($T_{н.с}$) и относительно высокотемпературный ($T_{в.с}$), которые существенно зависят от содержания полиэтилена в композитах. Поэтому в табл. 12 указаны три температуры перехода $T_{н.с}$, $T_{с.с}$ и $T_{в.с}$ соответственно.

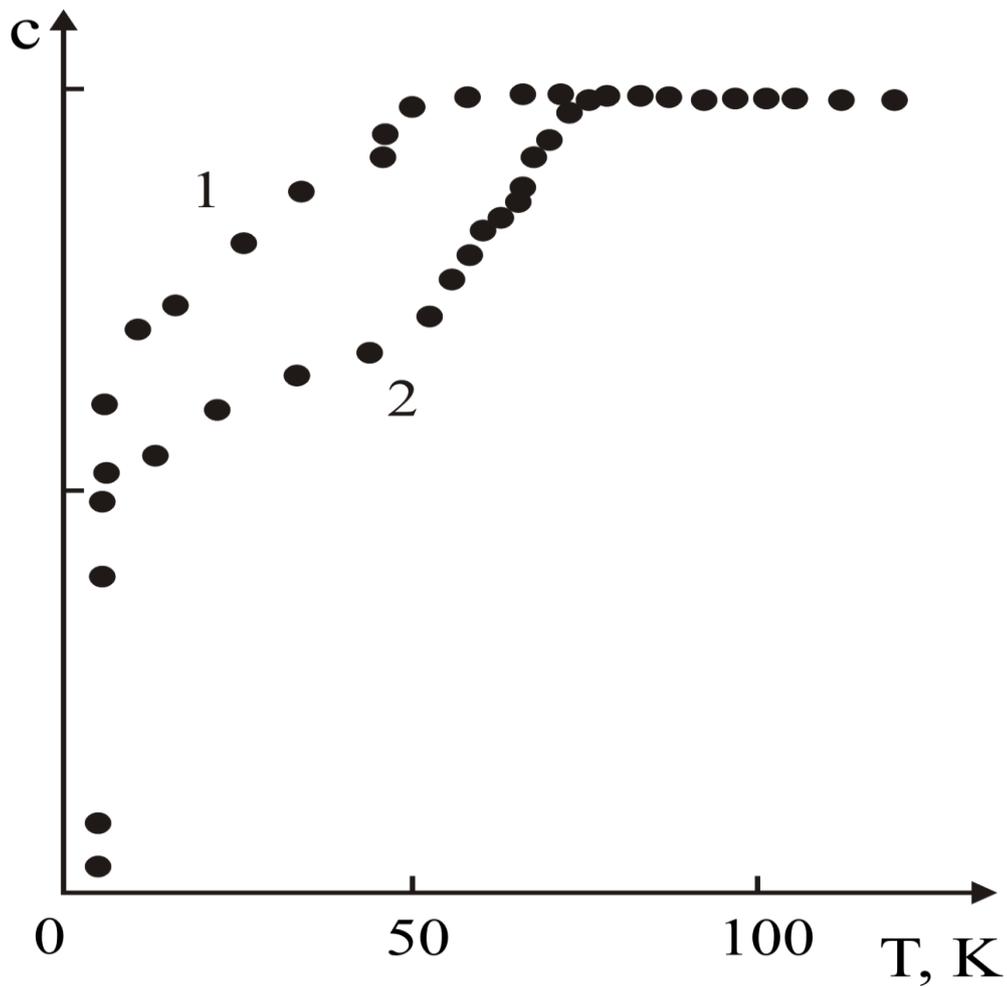


Рис. 23. СП переход для полимер - керамического нанокompозита, полученного газофазной полимеризацией этилена в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$. Весовое соотношение керамики и связующего 85:15

Таблица 12. Зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние и его ширины (T_c-T_K) от состава нанокompозита.

Весовое соотношение керамики и полиэтилена	$T_{c.H.}$	$T_{c.H}^-$	$T_{c.C.}$	$T_{c.C}^-$	$T_{c.B.}$	$T_{c.B}^-$
	К	$T_{K.H.}$		К		$T_{K.C.}$
100 : 0	10	4.5	~30	~10	46	~30
80 : 20	10	4.5	~50	10	70	~50
50 : 50	-	-	-	-	79	~63

Наблюдаемый ступенчатый характер перехода в СП состояние предположительно может быть объяснен разной степенью деградации для различных фракций керамики и, соответственно, уменьшением скорости интеркалирования в зависимости от степени аморфизации зерен керамики.

В данном случае, по всей вероятности, газофазная полимеризация этилена частично происходит непосредственно в межслоевом пространстве зерен керамики [132]. Интенсивность протекания этого процесса зависит от степени аморфизации разных фракций керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$.

Интересно, что начало высокотемпературного перехода $T_{c.B}$ и его ширина ($T_{c.B} - T_{c.C}$) существенно зависят от весового соотношения компонентов нанокompозита. Наблюдаемое увеличение величин $T_{c.B}$ и ($T_{c.B} - T_{c.C}$), как уже было отмечено, можно объяснить достаточно интенсивным протеканием полимеризации в межслоевом пространстве зерен керамики.

Кинетика старения СП нанокompозита с 20% содержанием ПЭ определялась через каждые два месяца (рис. 24).

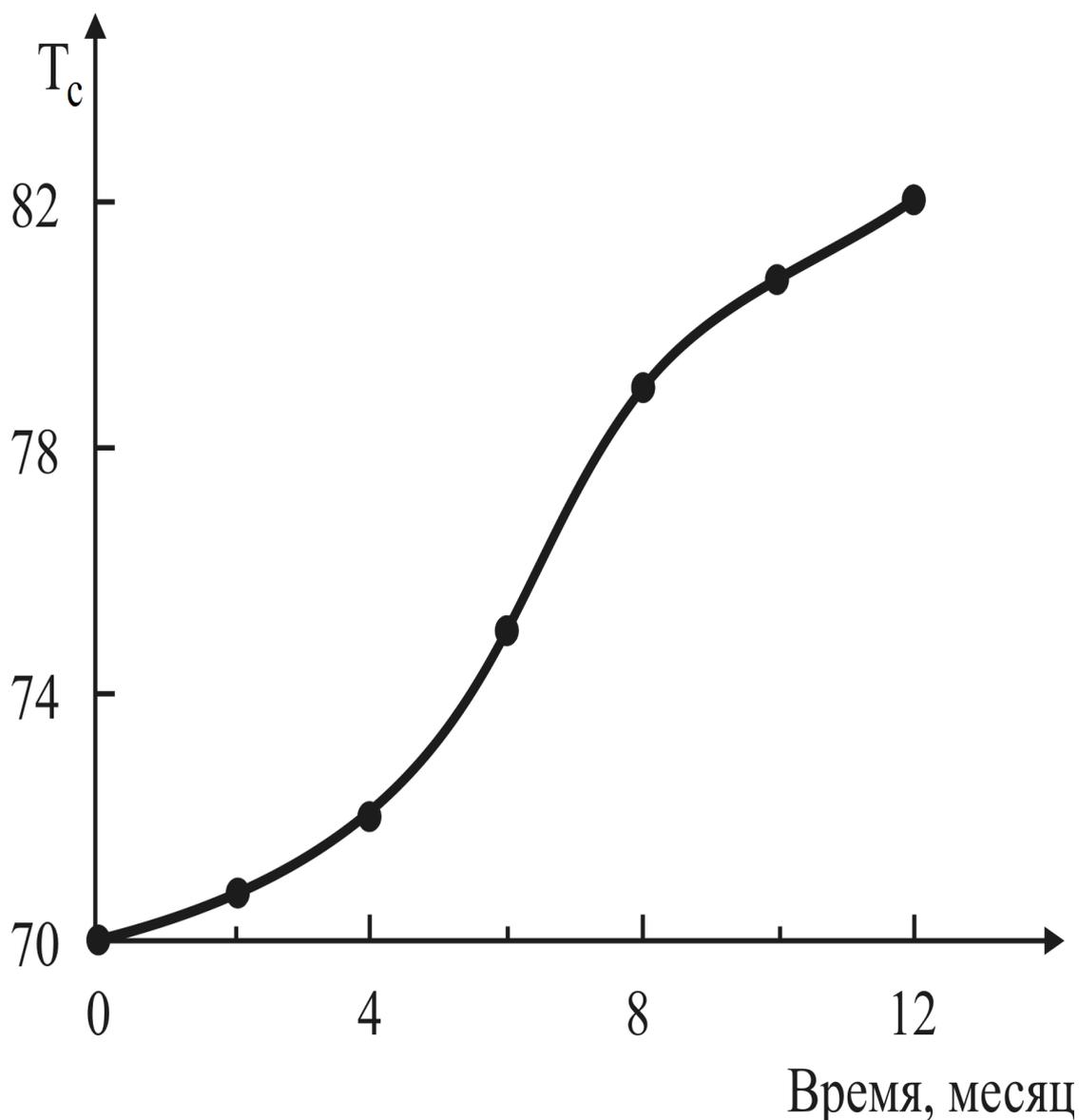


Рис. 24. Кинетика изменения величины T_c в процессе старения СП нанокompозита, содержащего 20% полиэтилена

Как видно, изменение величины T_c имеет ускоряющий характер. Создается впечатление, что первоначальное внедрение фрагментов макромолекул в слоистую структуру зерен керамики в дальнейшем облегчает этот процесс. Из кривой рис. 24 также следует, что и через 8 месяцев не наблюдается насыщение, т.е. хотя и медленно, но процесс интеркалирование продолжается.

Полученные результаты однозначно подтверждают предположение о том, что и при комнатных температурах наблюдается интеркалирование фрагментов макромолекул в межслоевое пространство зерен керамики.

***4.3. Старение сверхпроводящих полимер - керамических
нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией
металлокомплексных мономеров в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$***

Образцы металл Mn-, Co-, Zn-, Ni- содержащих СП полимер - керамических композитов с 30%-ным содержанием металлополимеров исследовались на старение. Результаты измерения СП характеристик этих образцов приведены в табл. 24. Данные, представленные в таблице, показывают, что и для Mn, Co, Zn, Ni содержащих полимер - керамических композитов в ходе старения наблюдается увеличение величины критической температуры сверхпроводящего перехода (T_{c1}) на $1-3^\circ$ и сужение ширины ($T_{c1}-T_{k1}$) СП перехода на $4-6^\circ$. Констатируя факт достаточно сильного уменьшения величины ΔT_c пока, что невозможно привести разумных объяснении этому интересному факту.

Таким образом, на основе анализа результатов рассмотренных работ можно заключить, что активация поверхности зерен оксидных керамик ($Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$) позволяет их использовать в качестве катализаторов для процессов газофазной полимеризации олефинов. При этом исследование кинетики старения СП полимер - керамических композитов, показывает, что и при комнатных температурах продолжается интеркалирование фрагментов макромолекул связующего в межслоевое пространство керамики. Что приводит к образованию своеобразных наноструктур в зернах керамики.

Таблица 13. Сверхпроводящие характеристики Mn-, Co-, Zn-, Ni-содержащих СП наноккомпозитов в ходе старения

Состав композиции				Металл	Время прессования, мин.	$T_c/T_{c1},$ К	$T_k/T_{k1},$ К
$Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$		Металломономерный комплекс					
гр	масс %	гр	масс %				
0,293	43	0,388	57	Mn	10	95/96	87/89
0,396	50	0,396	50	Mn	5	94/96	85/87
0,90	70	0,29	30	Mn	5	94/95	84/88
0,518	73	0,196	27	Mn	5	93/96	85/90
0,90	70	0,39	30	Mn	5	95/96	85/91
0,416	67	0,209	33	Mn	10	94/96	83/86
0,552	78	0,156	22	Mn	5	95/96	85/88
0,325	51	0,318	49	Co	5	93/95	83/85
0,432	60	0,283	40	Co	5	92/96	84/89
0,503	70	0,228	30	Co	2	92/95	84/87
0,486	70	0,208	30	Ni	5	95/96	83/85

4.4. Возможность использования метода механической активации для улучшения поверхности керамики и увеличения величины критической температуры сверхпроводящего перехода полимер-керамических нанокомпозитов.

Таким образом, синтез полимерных высокотемпературных нанокомпозитов проводился в разных режимах – методом фронтальной полимеризации, горячим прессованием и методом адиабатической полимеризации. Основным выводом, что ФП и горячее прессование имеют преимущество благодаря интеркаляции полимерных цепей в межслоевое наноразмерное пространство зерен керамики. Предполагается, что улучшенные свойства полученных нанокомпозитов методом ФП можно объяснить влиянием ударной волны ФП. Это вызвало интерес в проведении полимеризации методом механической активации полимеризующейся смеси. Поэтому для начала исследовалась [133] поверхностная модификация алюминиевой пластины и ее взаимодействие с аморфными и кристаллическим порошками SiO_2 во время механохимической обработки и отжига. Алюминиевая пластина была помещена в вибрационную шаровую мельницу и подвергнута механическому воздействию шаров и к взаимодействию с порошком SiO_2 . Последующая термообработка при 540°C была применена для облегчения химического взаимодействия между основанием Al и частицами SiO_2 .

Для оценки равномерности покрытия, состояния поверхности алюминиевой подложки использовалась оптическая микроскопия. Для изучения состояния кристаллической решетки на границе SiO_2 - Al и физико-механических свойств покрытия проводились измерения XRD и микротвердости.

Морфологические изменения поверхности алюминиевой подложки до и после механохимической обработки в присутствии аморфного SiO_2 , а так же после одночасового отжига показаны на рис. 25.

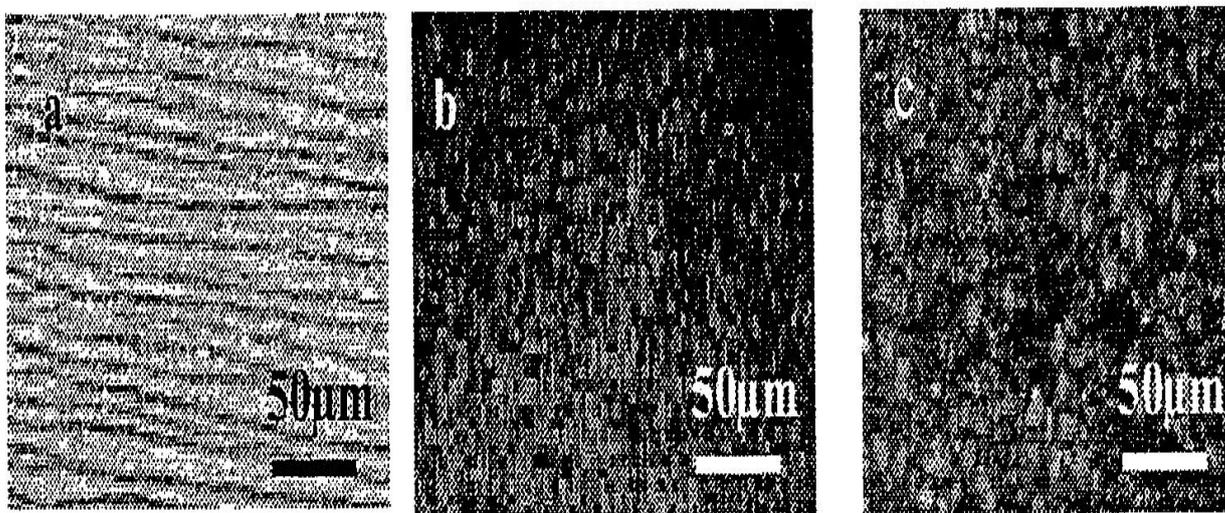


Рис.25 Морфологические изменения поверхности алюминиевой подложки: (a) до процесса обработки, (b) после одного часа обработки с аморфным и (c) с кристаллическим SiO_2 .

Результаты XRD анализа показаны на рис.26. Как видно из рис.26 (a), на необработанной алюминиевой подложке доминируют пики Al и небольшой пик при $37,5^\circ$, предположительно оксида алюминия.

На рис.26 (b) несомненно присутствует покрытие диоксида силиция, однако на диаграмме этого невидно, так как он находится в аморфном состоянии.

На рис.26 (c), после одночасового отжига алюминиевой подложки с покрытием аморфным диоксидом силиция, появляются новые пики при $33,3$ и $44,1^\circ$ (X), что является следствием образования новой фазы.

На рис.26 (d) показана диаграмма алюминиевой подложки с покрытием кристаллическим диоксидом силиция. Здесь видны пики и алюминия и диоксида силиция. Часовая термообработка при 540°C не меняет на общую картину.

Исследовались физико-механические свойства покрытий.

Микротвердость как чистой алюминиевой подложки, так и покрытия измерялись стандартным методом Викерса.

Для измерения износостойкости использовался метод образования кратера с помощью стального шарика диаметром 5мм. В качестве абразивного материала

использовался микропорошок алмаза размером 1-3 μm . После пяти минутного вращения шарика, оставшийся след был сфотографирован и изучен под микроскопом. Образовавшийся кратер показан на рис.27.

Было показано (таблица 14), что как твердость, так и износостойкость увеличиваются при синтезе в условиях механоактивации. Это означает, что описанные покрытия могут иметь ряд практических применений.

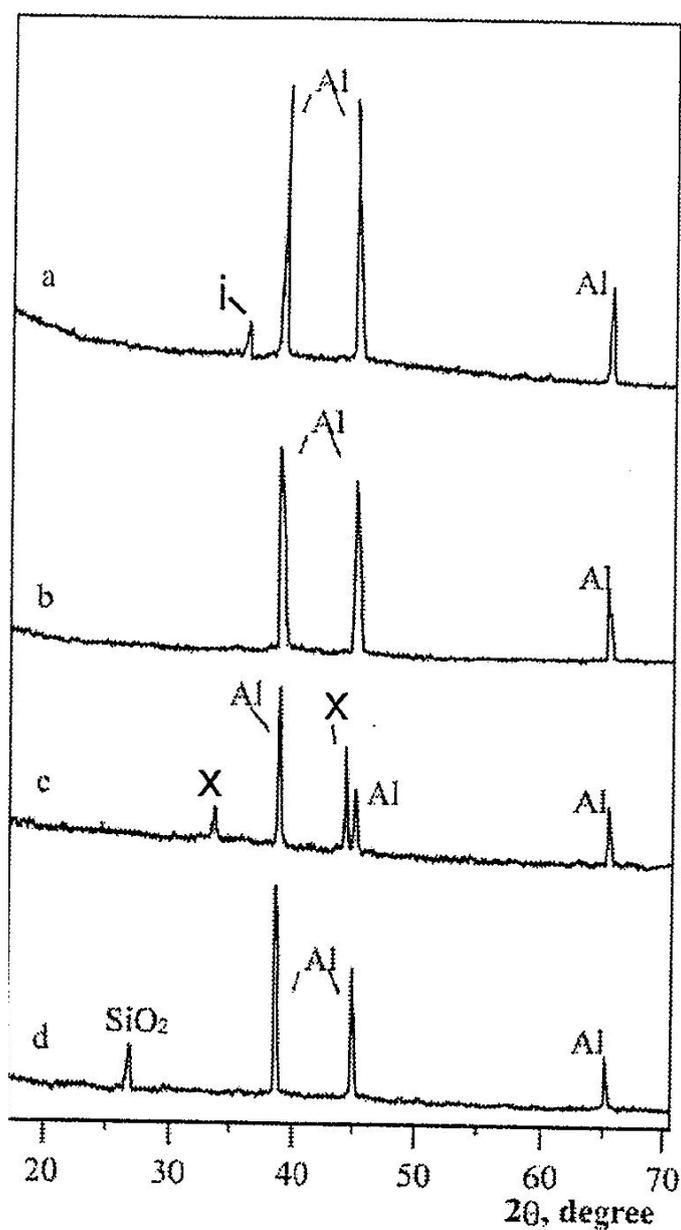


Рис.26 XRD диаграммы (a) исходной алюминиевой подложки, (b) после покрытия аморфным SiO_2 , (c) после последующей термообработки при 540°C, (d) после обработки кристаллическим SiO_2

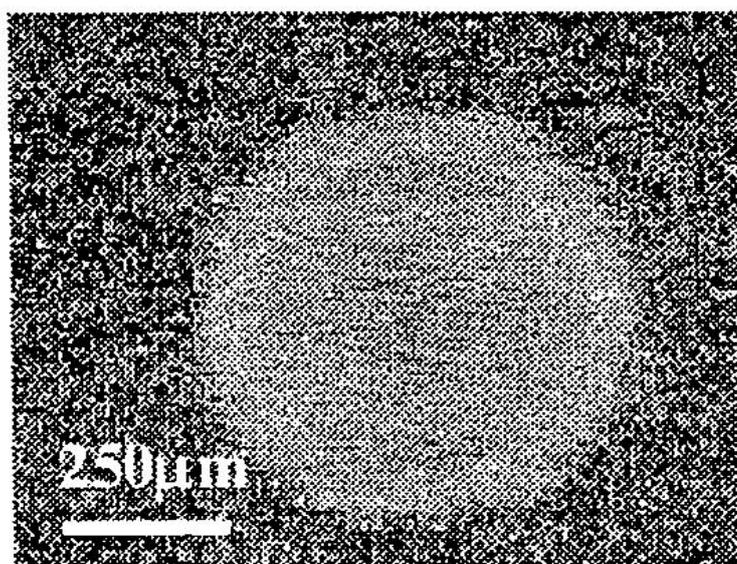


Рисунок 27 След после вращения стального шарика с абразивом на покрытие с аморфным SiO₂

Таблица 14. Результаты измерений микротвердости алюминиевой подложки до и после обработки.

Материал	Микротвердость, HV [МПа]
Алюминиевая подложка	900
Алюминиевая подложка после обработки в присутствии аморфного SiO ₂	1800
Алюминиевая подложка после механохимической обработки в присутствии аморфного SiO ₂ и одного часа отжига при 540 ⁰ С	3500

Было установлено, что предполагаемый синтез сверхпроводящих полимерных наноконкомпозитов в условиях подобных механоактивации порошков SiO₂ на алюминиевых пластинах не может дать ожидаемого результата из-за возможной деструкции полимерной матрицы композитов с добавками сверхпроводящей керамики. Однако при этом было показано, что механическая обработка основания пластины Al в присутствии аморфного порошка SiO₂ уменьшает поверхностную

неоднородность. Комбинация механической обработки и отжига может использоваться для улучшения и подготовки поверхности подложки для дальнейшего покрытия сверхпроводниковой керамикой, а так же для механоактивации ВТСП материалов.

Предполагается, что данный метод в дальнейшем может быть использован для получения тонкослойных пленочных сверхпроводниковых покрытий на разные металлы и неметаллические подложки.

Выводы

1. С использованием различных полимерных связующих: полиэтилены различной марки, изотактический полипропилен, полибутен, поливинилиденфторид, полиформальдегид, полиметилметакрилат, полистирол, сополимеры стирола с метилметакрилатом и сверхпроводящих керамик на основе $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, двух составов $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ различными способами (горячее прессование, фронтальная полимеризация) получены полимер - керамические сверхпроводящие интеркалированные наноккомпозиты.
2. Показано, что добавки сверхпроводящей керамик $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, любого состава приводит к увеличению скорости полимеризации и на основе полученных данных сделан вывод о том, что они обладают специфическими каталитическими свойствами. При этом с использованием металлов переходного ряда Mn, Co, Zn, Ni и мономеров метилметакрилат, акриламид, стирол и др. синтезированы металлокомплексные мономеры. На основе сополимеризации металлокомплексных мономеров в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, показано, что синтезированные полимерных наноккомпозиты обладают сверхпроводящими свойствами.
3. Показано, что температура перехода полимер – керамических наноккомпозитов в сверхпроводящее состояние на 1-3 градуса выше, чем у исходной керамики. Подобное интересное явление объяснено взаимодействием макромолекул полимерного связующего с поверхностью зерен керамик вплоть до их интеркалирования в межслоевое пространство зерен керамики. Показано, что в отличие от исходной керамики при хранении полимер – керамических наноккомпозитов при комнатных температурах, не наблюдается потеря сверхпроводящих свойств, что связано с существенными диффузионными затруднениями процесса миграции лабильного кислорода в окружающую среду.

4. Исследованы физико - механические, теплофизические, термохимические, динамические – механические свойства полимер - керамических нанокомпозитов и показано, что обладая достаточно высокими прочностными характеристиками их термодеструкция начинается при температурах близких 200 °С.
5. Исследовано влияние гранулометрического состава керамики и степени наполнения на физико-механические и сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокомпозитов и показано, с увеличением средних размеров зерен керамики наблюдается снижение значений прочности и модуля упругости в условиях растяжении. Изучение межфазных явлений в полимер - керамических нанокомпозитах показало возникновение фибриллярных структур, что объяснено интеркалированием макромолекул связующего в слоистую структуру зерен керамики.

Заключение

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что с использованием различных полимерных связующих можно получить сверхпроводящие полимер-керамические наноконпозиты, в которых критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние на 1-3 градуса выше, чем у исходной керамики. При этом исследование их физико-механических свойств показало достаточно высокие значения как прочности, так и модуля упругости.

Изучены также термохимические, теплофизические свойства сверхпроводящих полимер-керамических наноконпозитов.

С использованием металлов переходного ряда Mn, Co, Zn, Ni и мономеров метилметакрилат, акриламид, стирол и др. синтезированы металлокомплексные мономеры. На основе совместной полимеризации металлокомплексных мономеров в присутствии керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, показано, что синтезированные полимерные наноконпозиты обладают сверхпроводящими свойствами.

Показано, что в отличие от исходной керамики при хранении полимер-керамических наноконпозитов при комнатных температурах, не наблюдается потеря сверхпроводящих свойств, что связано с существенными диффузионными затруднениями процесса миграции лабильного кислорода в окружающую среду.

Исследование процессов старения керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ и наноконпозитов на ее основе с различными связующими показало увеличение температуры стеклования.

Исследованы также межфазные явления в полимер-керамических наноконпозитах и показано возникновение своеобразных фибриллярных структур, что связано с взаимодействием макромолекул связующего с частицами керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Черноплеков Сверхпроводниковые Технологии: Современное Состояние и Перспективы Практического Применения, Вестник Российской Академии Наук, том 71, №4, с. 303-319, 2001.
2. Иванов С.С. Сверхпроводимость: от фундаментальной науки к высоким технологиям нового века // Энергия. 1999. № 7.
3. Bednorz J.G. and Muller K.A. Possible High-Tc Superconductivity in the BaLaCuO System. Z. Phys. -1986.- V. B64. - P. 189.
4. Bednorz J.G. and Muller K.A. Perovskite-type oxides—The new approach to high-Tc superconductivity Rev. Mod. Phys. 1988, v.60, p.585.
5. Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Успехи Химии, Том 72, Номер: 10, 2003, Страницы: 960-977.
6. K. Tanigaki, I. Hirosavva, T.W. Ebessen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J.S. Tsai & S. Kuroshima, "Superconductivity in sodium and lithium-containing alkali-metal fullerenes" // Nature, 356,419-421 (1991).
7. Majewski P.// BiSrCaCuO High-Tc superconductors. Adv. Mater. 1994. Vol. 6. № 6. P. 460-469.
8. Frase K.G., Liniger E.G., Clarke D.R.: Phase Compatibilities in the System Y_2O_3 -BaO-CuO at 950°C. Adv. Ceram. Mater. – 1987.- V. 2, No3B. -P.698
9. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов М.: Химия, 1990, 240 с.
10. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб. Научные основы и технологии. 2008. 822с.
11. Polonka J., Xu M., Goldman A.I., Finnemore D.K., Li Q.// Melting and freezing of Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds. Supercond. Sei. Technol. 1992. Vol. 5. P. S157-S169.
12. Hikata T., Sato K., Hitotsuyanagi H. (1989) Ag-Sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-CuO Superconducting Wires With High Critical Current Density Jap. J. Appl. Phys. 28: L82-84.

13. Михайлов Б.П., Кадырбаев А.Р., Михайлова А.Б., Современное состояние и перспективы разработки и применения сверхпроводников на основе ВТСП соединений, Журнал Функциональных материалов (в печати), 2008-№6.
14. Паль-Валь П.П., Паль-Валь J., .Н., Брауде И.С., Хоменко В.Г., Кисляк И.Ф., Доценко, В.И., Нацик В.Д. Влияние концентрации серебра на структуру и акустические свойства ВТСП композиции $YBa_2Cu_3O_x$ Ag. // ФНТ. 1993. Т. 19. № 1. С. 56-62.
15. Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Манукян Л.С., Киракосян Н.Н., Давтян С.П. Новые подходы получения полимерных нанокомпозиций. Известия НАН РА и ГИУА Сер. ТН. -2003. -Т. 56, №2. -С. 20.
16. Kato T., Hikata T., Ueyama M., Sato K., Iwasa Y.// Critical current properties and micro structures of Ag-sheated Bi-based superconducting wires. MRS Bulletin. 1992. No 8. P. 5254.
17. Carter W.L., Sandhage K.H. Transport Properties of 250 Ampere Silver Sheathed $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Conductors. // MRS Fall Meeting, Boston, MA (Nov. 26 -Dec. 1, 1990).
18. Бондалетова Л.И. Б811 Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
19. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
20. Х.Н. Гюлумян, С.П. Давтян, А. с. СССР, № 1831197, Способ получения сверхпроводящей полимер - керамической композиции.. - 30.10.90.
21. Аракелова Э.Р., Багдасарян А.Э., Мирзоян Г.Н., Тоноян А.О., Давтян С.П., Физико-химические исследования структуры высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитных материалов. Хим. ж. Армении. -1997.- Т.50, №1-2, -С.24.
22. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. — М.: Наука, 2009. — 278 с.

23. Григорьев М.М., Хрулькова А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н., Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием жпоксидангидридного связующего и полупроницаемой мембраны. Труды ВИАМ, номер 2, 2014, с.4.
24. А.И.Ткачук, Т.А.Гребенева, Л.В.Чурсова, Н.Н.Панин. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее. Труды ВИАМ. N13. 2013.
25. Ал.Берлин. Современные композиционные материалы (ПКМ). Соросовский Образовательный Журнал, №1, 1995. С57.
26. Давтян С.П., Айрапетян С.М., Тоноян А.О. Получение и свойства высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических нанокompозитов. Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ: Сб. Ереван, 2000. С.253.
27. Тоноян А.О., Давтян С.П. Сверхпроводящие высокотемпературные полимер - керамические нанокompозиты. Фронтальная полимеризация кристаллических мономеров с целью получения блочных и дисперсно наполненных полимерных материалов. Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ. Сб. Ереван, 2000. -С.162.
28. Hayrapetyan S., M., Tonoyan A.O., Arakelova E.A., Davtyan S.P. Producing High Temperature SC Polymer - Ceramic Composites and their Properties. Chemistry in Armenia on the Threshold of the XXI Century.-Yerevan, 18.05.2000.- P. 56.
29. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько. Переработка полимеров в твёрдой фазе (физико-химические основы): монография, М.: Изд-во Машиностроение-1, 2002. - 320 с.
30. В.Акопян, И. Паринов, St. Chang Сверхпроводимость: методы получения высокотемпературных сверхпроводников, Наука и Техника, N2 [200], 08.02.2010.
31. Davtyan S.P., Hayrapetyan S.,M., Tonoyan A.O., Hasratyan A.K., Israelyan V.R., Novnanyan K.O. High Temperature SC Polymer - Ceramic Composites and their

- Morphological Peculiarities. -Brno, Czech Republic, July, 9-14, 2000. P. 125.
32. Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Martirosyan S.A., Mamalis A.G., High – temperature Superconducting Polymer-Ceramic Compositions. J. Of Materials Processing Technology. 2001.V. 108. P. 201.
 33. Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Саакян А.А., Давтян С.П. Влияние тепловых режимов и добавок антиоксидантов и процессов термоокислительных деструкций на СП свойства полимер - керамических нанокompозитов. Арм. хим. ж. 2001. Т52, 3,4. С.45.
 34. Тоноян А.О., Давтян С.П., Айрапетян С.М., Аракелова Э.Р., Саакян А.А., Способ получения высокотемпературных сверхпроводящих полимер – керамических нанокompозитов с транспортным током Патент Республики Армения NP20000017 от 15.03. 2001г.
 35. А. А. Ремпель, А. А. Валева, Материалы и методы Нанотехнологий, Учебное пособие, Издательство Уральского Университета, 2015.
 36. M.G., Hovnanyan K.O. Electron Microscopic Study of High Temperature Super Conducting Polymer-Ceramic Compositions. 49th Annual Conference. 20 October, - 2000.- P. 1-7.
 37. Айрапетян С.А., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Давтян С.П. Высокотемпературные сверхпроводящие полимер-керамические композиции и их свойства. Высокомолек. соед. -2001. Т А43, №10. С.1814.
 38. А.А. Торосян, М.Д. Нерсесян, А.Г. Пересада, С.П. Давтян, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. А. с. СССР, № 4749647. Способ получения гибкого композиционного сверхпроводящего изделия. 16.06.1989г.
 39. Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П. О некоторых вопросах получения полимер - керамических сверхпроводящих нанокompозитов. Арм. хим. ж.- 2001. Т. 54, № 1,2., С.65.
 40. Тоноян А.О., Айрапетян С.М., Давтян С.П. Межфазные явления в высокотемпературных сверхпроводящих полимер - керамических нанокompозитах. Арм. хим. ж. 2001. Т. 52, № 3,4. С.76.

41. А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. Исследование физико-механических свойств полимеров и полимерных композитов: Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. 28 с.
42. Oh-Yun Kwon, Hyun-Jun Na, Hyung-Jun Kim, Dong-Won Lee, and Song-Min Nam, Effects of mechanical properties of polymer on ceramic-polymer composite thick films fabricated by aerosol deposition, *Nanoscale Research Letters*, 2012; 7(1): 261.
43. Eun-Hee Kim, Yeon-Gil Jung, and Chang-Yong Jo, Microstructure and Mechanical Properties of Heterogeneous Ceramic-Polymer Composite Using Interpenetrating Network, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2012 (2012), Article ID 932059, 6 pages.
44. Anahit Tonoyan, Christoph Schick, Sevan Davtyan, Intercalated Nanocomposites Based on High-Temperature Superconducting Ceramics and Their Properties, *Materials* 2009, vol. 2, doi:10.3390/ma2042154, PP. 2154-2187.
45. A.O. Tonoyan and S.P. Davtyan. High-temperature superconducting ceramic nanocomposites. *Ceramic nanocomposites Book*. Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2013. pp. 284-322.
46. Помогайло А.Д., Савостянов В.С. Металл-содержащие мономеры и полимеры на их основе Изд. М.: Химия, 1988.
47. Davtyan S.P., Hayrapetyan S.,M., Tonoyan A.O. High Temperature SC Polymer - Ceramic Composites and their Morphological Peculiarities. *Chemistry in Armenia on the Threshold of the XXI Century*. Yerevan, 18. 05. 2000, -P. 41.
48. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. О некоторых особенностях анионной полимеризации ϵ - капролактама. Докл. АН СССР. 1973. Т. 213, N 4. С. 909.
49. Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. О структуре фронта полимеризационной волны и механизме распространения реакции полимеризации. Докл. АН СССР. - 1974.- Т.214, N5.- С.1131.
50. Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Прут Э.В., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С., Некоторые закономерности распространения фронта реакций при радикальной полимеризации виниловых

- мономеров. Высокомолек. соед. -1975.-Т. А17, N 3,. С.913.
51. Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Кинетика радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции с учетом гелевого эффекта. Докл. АН СССР. 1977, Т. 232, N2. С. 379.
 52. Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А., Проблемы неизотермичности в полимеризационных процессах. Успехи химии. -1984.- N2.- С.251.
 53. Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Ошмян, Н.С.Ениколопян. Принципы создания композиционных материалов, М.: Химия, 1990. 238 с.
 54. Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Ayrapetyan S.M, Manukyan L.S. The Structure Stability of Autowaves During Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide. European Polymer Journal. -2002. –V.8, N12.- P. 2423.
 55. Закарян А.О., Тоноян А.О., Давтян С.П. Особенности формирования стационарных фронтальных режимов при радикальной полимеризации виниловых мономеров, Док. НАН РА. -2007.- Т. 107, N.3.- С.230-238.
 56. D.S. Davtyan, A.O. Tonoyan, A.Z. Varderesyan, S.P. Davtyan, Synthesize of Nanocomposites: New achievements, Nanostructured Polymer Blends and Composites in Textiles, Canada, Chapter 7, pp. 235-249, 2016 Apple Academic Press, ISBN-13:978-1-77188-143-2(Hardcover), ISBN-13: 978-1-77188-287-3 (eBook), Toronto: Apple Academic Press 2015, LCCN 2015037693, ISBN 9781771881432.
 57. Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов, Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров, 1996.
 58. Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Zakaryan H. H. Quasi-Stationary Concentration Principle for Auto-Wave Processes. Polymer -2007, No.17.- P. 5146-5151.
 59. Давтян С.П., Тоноян А.О., Фронтальное отверждение эпоксидных олигомеров в проточных трубчатых реакторах при наличии теплопотерь, Хим. журнал Армении. -2008.- Т. 61, N. 1.- С. 8-17.
 60. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. -Л.: Химия, 1969. с. 126.
 61. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 793.

62. Энциклопедия полимеров. -М.: Советская энциклопедия, 1977. -Т.1. - С. 393.
63. Ушаков С.П., Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
64. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977.- Т. 2.- С. 1005.
65. Давтян С.П. Тоноян А.О., Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Изд. «Palmarium Academic Publishing» 2014, 660 стр.
66. Rudin A., Schreiber H.P., Waldman M.H. Measurement of Polyethylene Oxidation by Differential Thermal Analysis Ind. Eng. Chem. -1961. -V. 53. -P. 137.
67. Иванченко Ю.М., Михеенко П.Н. Кислородное содержание межгранулярных прослоек и сверхпроводимость металлооксидной керамики $YBa_2Cu_3O_x$. // ФНТ. 1991. Т. 17. № 1. С. 60-68.
68. Погосова И.С., Илюшин А.С., Воронкова В.И., Яновский В.К. Влияние отжига в атмосфере кислорода на структуру монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ // СФХТ. 1989. Т.2. № 2. С. 44-46.
69. Парфенов О.Е. О роли упорядочения кислорода в переходе металл-диэлектрик соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ // СФХТ. 1992. Т. 5. № 2. С. 319-325.
70. Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука. 1990. 240 с.
71. Wang Y., Lu Y. Dislocations in $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ superconductors. // J. Mater. Sei. Lett. 1989. V. 8. № 10. P. 1122.
72. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas. Structural and superconducting properties of orthorhombic and tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: The effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity Phys. Rev. B 36, 5731(R) (1987) – Published 1 October 1987.
73. Гриднев С.А., Иванов О.Н. Влияние сегнетоэластической двойниковой структуры на физические свойства $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1143-1172.

74. Химия оксидных сверхпроводников Под. ред. Ч.Н.Р. Рао; Институт катализа СО РАН. -Новосибирск, 1993.
75. Фетисов А.В., Эстемирова С.Х., Фетисов В.Б. Исследование Структурно-Фазовых Переходов в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ Методов Рентгеновской Фотоэлектронной Спектраскопии. Журнал Прикладной Спектраскопии. Том: 74 Номер: 2 Год: 2007 Страницы: 195-198.
76. Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Подвигалкин В.Я. Полимерные композитные наноматериалы на основе полиэтилена низкой плотности для радиотехнических приложений, Радиотехника, №10, 2016, 222-227с.
77. Б.Н. Горбунов и др., Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, М., 1981 М.: Химия, 1981.-368с.
78. А.А. Татарян, Высокотемпературные сверхпроводящие полимер-керамические нанокompозиты и их свойства. Информационные Технологии и Управление, 2007, N5, стр. 39-44.
79. Мошкин С.В., Кузьмина М.А., Нардов А.В., Власов М.Ю. Выращивание, морфология и дефектность кристаллов ВТСП. // В кн.: Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. JL: Машиностроение. 1990. 686 с.
80. Гуфан А.Ю., Прус Ю.В. О природе орторомбических деформаций $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 7. С. 1176-1179.
81. Ениколопян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. -М.: Химия, 1968.
82. Тугов И.И., Кострыкина Г.И., Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.- 432с.
83. Мадорский С., Термическое разложение органических полимеров. -М.: Мир, 1967.
84. Пашин С.Ф., Антипов Е.В., Ковба А.М., Сколис Ю.Я., Фазовые соотношения, рентгенографические данные и термодинамические свойства некоторых фаз в системе $Y_{0.15}BaO-CuO$ — Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1989,

- т.2, №7, С.102-107.
85. Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев, Окисление и стабилизация реактивных топлив.-М.: Химия, 1983г., Ст137.
86. Н.М. Эмнуэль, Курс химической кинетики. 1962, Стр.285
87. Klissurski D., Rives V. High-temperature superconductors in catalysis (review). Appl. Catal. A, 1994, v. 109, p. 1-44.
88. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides // Adv.Catalysis.-1989.- V.36.- P.237-328.
89. Yamazoe N., Teraoka V. Oxydation catalysis of perovskites-relationships to bulk structure and composition// Catal. Today.-1990.-V.8.-P. 175-199.
90. Zeiske T., Hohlwein D., Sonntag R., Gribos J., Eichhorn K., Wolf T., Kubanek F. On the structure of the superconducting ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$. J. Electronic Mater., 1993, v.22, N10, p. 1227-1231.
91. Воронин Т.Ф. Термодинамические свойства и устойчивость иттриевой сверхпроводящей керамики. Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1989, т.34, N4, с.466-473.
92. Rao C.N.R., Parkash O., Ganguly P. Electronic and magnetic properties of lanthanum nickelate cobaltite ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$), lanthanum cobaltite ferrate ($\text{LaCoO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$) and lanthanum nickelate ferrate ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$). J. Solid State Chem. 1975. V.15, No2. P. 186.
93. Dr. Wolfgang Hölderich, Dr. Michael Hesse, Dr. Fritz Näumann. Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses. 27, 2 (2003) 226-246.
94. И.И.Насибуллин, Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем, Диссертация, 2013.
95. Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров, 1988, 312 с.
96. Вишняков А.В. Нестехиометрия, дефекты структура и свойства фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // В кн.: Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Д.: Машиностроение. 1990.

с.686.

97. А.А. Татарян, Влияние концентрации инициатора на скорость фронтальной полимеризации виниловых мономеров. Национальный политехнический университет Армении, Вестник, Сборник научных статей, часть II, 2017, стр. 1015-1018.
98. A.O. Tonoyan, D.S. Davtyan, A.Z. Varderesyan, M.G. Hamamchyan, S.P. Davtyan. High-Performance Polymers for Engineering - Based Composites. Synthesis of Bentonite and Diatomite-Containing Polymer Nanocomposites and Their Characteristics. Section II: Engineered-Based Composites and Models. Apple Academic Press, pp. 203-218, 2016, by Apple Academic Press Reference - 408 Pages - 200 B/W Illustrations ,ISBN 9781771881197 - CAT# N11265, Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology.
99. Ханукаев Б.Б., КожушнерМ.А., Ениколопян Н.С. Теория распространения фронта полимеризации, Физика горения и взрыва. -1974.-т.10.-С. 562-568.
100. Государственный стандарт СССР, Пластмассы, метод испытания на растяжение, Гост 11262-80, М.: Изд. Стандартов, 1986 г.
101. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М., Л., 1964. – С. 195.
102. V. M. Buznik, D. N. Landik, V. S. Erasov, G. A. Nuzhnyi, R. N. Cherepanin. Physical and mechanical properties of composite materials on the basis of an ice matrix. Inorganic Materials: Applied Research. July 2017, Volume 8, Issue 4, pp 618–625.
103. S.P. Davtyan, A.O. Tonoyan, C. Schick, A.A. Tataryan, A.G. Sargsyan, Physical-mechanical, superconducting, thermo-physical properties and interphase phenomena of polymer-ceramic nano-composites. Journal of Materials Processing Technology 200 (2008), pp. 319-324.
104. Davtyan S.P., A.O. Tonoyan. High-temperature Super-conducting Polymer Ceramic Nanocomposites. Synthesis and Properties, Nova Science Publishers, New-York, 2007, IS. 62, -P. 37.
105. Патент High temperature superconductor composite material, US Номер

- публикации 6239079 В1, М. I. Topchiashvili, А. Е. Rokhvarger.
106. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд.4-е, перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007.
 107. Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Ayrapetyan S.M., Manukyan L.S. A Note on the Peculiarities of Producing High-Temperature Super Conducting Polymer-Ceramic Composites. *J. of Materials Processing Technology*. 2005. V. 160, N3.P. 306.
 108. Tayfun Uygunoglu, Ibrahim Gunes, Witold Brostow. Physical and Mechanical Properties of Polymer Composites with High Content of Wastes Including Boron. *Mat. Res. vol.18 no.6 São Carlos Nov./Dec. 2015 Epub Dec 04, 2015*.
 109. Kostas Karatasos, Graphene/Hyperbranched Polymer Nanocomposites: Insight from Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules*, 2014, 47 (24), pp 8833–8845.
 110. S.P. Davtyan, A.O. Tonoyan, A.A. Tataryan and Christoph Schick, Interphase Phenomena in Superconductive Polymer-Ceramic Nano-Composites. *Composite Interfaces*. Vol.13, N 4-6, pp. 535-544 (2006).
 111. О.А. Москалюк, А.М. Самсонов, И.В. Семенова, В.Е. Смирнова, В.Е. Юдин Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния, *Журнал технической физики*, 2017, том 87, вып. 2.
 112. Siti Nikmatin, Achmad Syafiuddin, Ahmad Beng Hong Kueh, Akhiruddin Maddu. Physical, thermal, and mechanical properties of polypropylene composites filled with rattan nanoparticles. *Journal of Applied Research and Technology*, Volume 15, Issue 4, Pages 386-395.
 113. Huinan Liu and Thomas J Webster. Mechanical properties of dispersed ceramic nanoparticles in polymer composites for orthopedic applications. *Int J Nanomedicine*. 2010; 5: 299–313. Published online 2010 Apr 15.
 114. Ayrapetyan S.M., Tonoyan A.O., Kirakosyan N.N., Chachatryan A.R., Davtyan S.P. About Possibility of Intercalation During Formation of Superconducting Polymer-Ceramic Compositions Enicolopov's Readings, Within the Framework of International Scientific Conference of SEUA, -Yerevan, 2003. P. 19.
 115. R.Abraham, S.P.Thomas, S.Kuryan, J.Isac, K.T.Varughese, S.Thomas. Mechanical

- Properties of Ceramic-Polymer Nanocomposites. *Express Polymer Letters* Vol3, N3 (2009)177-189.
116. Sanghamitra Sethi, Bankim Chandra Ray. Mechanical Behavior of Polymer Composites at Cryogenic Temperatures, *Polymers at Cryogenic Temperatures* pp 59-113
 117. П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, Д.В., Магнитный резонанс обменно-связанных комплексов меди в кристаллах со структурой перовскита — танталате калия и купратных сверхпроводниках, *Физика твердого тела*, 2001, том 43, вып. 1.
 118. Sargsyan A., Tonoyan A., Davtyan S., Schick C. Thermal Characterization of PMMA SiO₂ Nano-Composites Prepared by Different Methods. *Proceedings, NATAS 2006*, Bowling Green, CO, USA. –P. 102-108.
 119. Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick, C., The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal*. -2007. - No8. – P. 3113-3127.
 120. Романюха А.А., Швачко, Ю.Н., Устинов В.В., Электронный парамагнитный резонанс и связанные с ним явления в высокотемпературных сверхпроводниках. *Успехи физ. Наук* 1991, т.161, N10, с.37.
 121. Y Wang and T Liu. X-Ray Analysis of Cu-Zn Films Deposited onto Substrates at Different Temperatures. *Physica Scripta*, Volume 35, Number 5.
 122. Andrea Battistoni, Silvia Folcarelli, Giuseppe Rotilio, Clemente Capasso, Alessandra Pesce, Martino Bolognesi, And Alessandro Desideri. The Protein Society For The Record Crystallization and preliminary X-ray analysis of the monomeric Cu,Zn superoxide dismutase from *Escherichia coli*. *Protein Science* (1996). 5:2125-2127.
 123. F. He and P. Van Espen, General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2237–2244.
 124. Р.Ш.Сафин, О.Э.Чиркунова, В.И.Гаврилов, Ю.Г.Галяметдинов, Особенности комплексообразования Cu²⁺ с полимером стирола и малеинового ангидрида по данным ЭПР. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 1998, том 40, номер

- 10, с. 1564-1568.
125. C.Vipulanandan, S.Salib, K.Ravi-Chander, Performance of high temperature Superconducting Polymer-Ceramic Composite, Materials Research Bulletin, V. 24, Issue 9, September 1989, Pages 1059-1067.
 126. Айрапетян С.А., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Давтян С.П. Высокотемпературные сверхпроводящие полимер-керамические композиции и их свойства. Высокомолек. соед., 2001. – Т.А43, №5. – С. 686.
 127. Кербер М.Л., Композиционные материалы. 1999, Химия, Статьи Соросовского Образовательного журнала.
 128. Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П. О некоторых вопросах получения полимер – керамических сверхпроводящих композиций. Арм. хим. ж. – 2001. –Т. 54, №1,2. - С. 65.
 129. Asok K. Sarkar, Lval O. Salyer, Binod Kumar, Preparation of Superconductor/Polymer Composite with Resistive Transition Temperature [T_c] above 77 K, Volume 72, Issue 7 July 1989, Pages 1247–1248.
 130. Макарашин Л.Л., Андреев Д.В., Пармон В.Н. Химическое и адсорбционное взаимодействие инородных молекул на свойства высокотемпературных сверхпроводников. Успехи химии. -2000.-Т. 69, № 4.-С.307-336.
 131. Shapligin I.S., Kakhar B.G., Lazarev V.B. Obtaining and properties of Ln_2CuO_4 (Ln-La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) compounds and its' some solid solutions. J. of Inorganic Chemistry. -1979. -V.24. P. 1478.
 132. Чирков Н.М., Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, 1976, стр.371.
 133. Torosyan, L. Takacs, N. Zylymyan, A. Tataryan. Mechanically Induced Modification Of An Al Surface And The Synthesis Of Ceramic Coatings By mixing In SiO_2 Particles. Surface Engineering In Materials Science III. TMS 2005.