

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ**

**ТАТАРЯН АШОТ АЛЬБЕРТОВИЧ**

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

**ЕРЕВАН 2017**

---

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ  
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ  
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ**

**ԹԱԹԱՐՅԱՆ ԱՇՈՏ ԱԼԲԵՐՏԻ**

**ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ  
ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՆԱՆՈՎՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐ, ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

Ե.17.01 <<ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ>>  
մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական  
աստիճանի հայցման ատենախոսության

**ՍԵՂՍԱԳԻՐ**

**ԵՐԵՎԱՆ 2017**

Тема диссертации утверждена в Институте общей и неорганической химии им. Г.Манвеляна НАН РА

Научный руководитель	д.х.н., проф., член-корр. НАН РА С.П.Давтян
Официальные оппоненты	д.т.н. М.Г Амамчян д.т.н., проф. В.В. Буниатян
Ведущая организация	Институт прикладных проблем физики НАН РА
Защита диссертации состоится	17 октября 2017г. 15 <sup>00</sup> на заседании специализированного совета 057 “Химические технологии” ВАК, при НПУА по адресу 0009, Ереван, ул. Теряна105.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА. Автореферат разослан	<u>15</u> сентября 2017г.
Ученый секретарь специализированного совета, к.х.н.	С.Б.Антонян

---

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Գ.Մանվելյանի անվ.  
ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտում

Գիտական ղեկավար՝ ք.գ.դ., պրոֆեսոր, ՀՀ ԳԱԱ  
թղթակից անդամ Ս.Պ.Դավթյան  
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ տ.գ.դ. Մ.Գ. Համանյան  
տ.գ.դ., պրոֆեսոր Վ.Վ. Բունիաթյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական  
պրոբլեմների ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2017թ.հոկտեմբերի 17-ին ժամը 15<sup>00</sup>-ին  
ՀԱՊՀ-ում գործող ԲՈՀ-ի 057 «Քիմիական տեխնոլոգիաներ»  
մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցեն՝ 0009, Երևան, Տերյան 105:  
Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ գրադարանում:  
Սեղմագիրն առաքված է սեպտեմբերի 15-ին 2017թ.

Մասնագիտական խորհրդի գիտական  
քարտուղար, ք.գ.թ., դոցենտ Ս.Բ.Անտոնյան

## **Общая характеристика работы**

### ***Актуальность темы***

Одной из наиболее востребованных областей науки на сегодняшний день является возможность получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Созданные физиками А. Мюллером и Г. Беднорцем 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.

Данной проблемой начали заниматься в Отделении Института Химической Физика Академии Наук СССР (ОИХФ), в лаборатории Макрокинетика Полимеризационных Процессов.

Первые серьезные данные о получении полимер-керамических высокотемпературных сверхпроводящих композитов на основе керамик, предложенных А. Мюллером и Г. Беднорцем, появились в литературе в 80-х годах авторами из Подмосковского Наукограда Черногловка под руководством доктора, профессора, ныне Члена Корреспондента НАН РА С.П.Давтяна. Работы продолжались после переезда руководителя в Ереван. Входе этих работ, нами были получены сверхпроводящие полимерные композиты, имеющие большое значение для развития электронной техники, медицинского приборостроения и других областей 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 нанокомпозитов 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 разными связующими.

#### ***Практическая ценность***

Так как сегодня ВТСП композиционные материалы очень востребованы в разных областях науки и техники, были синтезированы сверхпроводящие полимерные нанокомпозиты. Эти композиты, в частности 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

***Во введении*** представлена история развития сверхпроводников, истоки развития синтеза высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических нанокомпозитов, обосновано актуальность темы, практическая ценность и востребованность данной работы.

Для достижения хороших результатов немалую роль сыграло использование технологии ФП для синтеза ВТСП полимер-керамических нанокомпозитов. 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.

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 путем фронтальной полимеризации (ФП) и горячим прессованием полученные высокомолекулярные цепи полимера "врезаются" (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.

**В первой главе (Литературный обзор)** описаны разные методы и режимы синтеза ВТСП полимер-керамических нанокомпозитов.

В некоторых работах для получения токонесущих высокотемпературных сверхпроводящих изделий в качестве металлического связующего использовано серебро.

В литературе описаны также полимер - керамические композиты с использованием в качестве связующих как термопластов, так и реактопластов. В некоторых работах формование конечных изделий проводится выжиганием полимерного связующего. При этом выжигание органической части композита, как правило, приводит к необратимому расходованию кислорода и потере СП свойств керамики и аморфизации последней вследствие искажения орторомбической СП фазы.

В одной из работ полимерные добавки использованы для защиты высокотемпературных сверхпроводников от воздействия влаги, тогда как в других для получения СП полимер - керамических образцов разной геометрии (стержни, трубки, кольца и др.).

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.

Для получения образцов со сшитым дивинильным каучуком (ДК), в нанокомпозиты 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.

В другой серии опытов, с целью исследования влияния гранулометрического состава керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  на физико-механические характеристики полимер - керамических нанокомпозитов, проводилось фракционирование порошка СП керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  на диффузорно - конфузорных ситах.

Нанокомпозиты 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  $Me(AAm)_4(NO_3)_2$ . Полимеризацию металлокомплексных мономеров с керамикой проводилась в вертикально установленных стеклянных ампулах

Для получения полимер - керамических нанокомпозитов методом горячего прессования были использованы различные полимерные связующие имеющие следующие характеристики– 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  $T_{пл} = 135^\circ\text{C}$ , сополимеры этилена с тетрафторэтиленом марки ф-40 с  $T_{пл} = 265 - 278^\circ\text{C}$ , поливинилиденфторид (ПВИФ) с  $T_{пл} = 171 - 180^\circ\text{C}$ , поливиниловый спирт (ПВС) с температурой стеклования  $T_g = 85^\circ\text{C}$ , полиформальдегид (ПФА) с  $T_{пл} = 171-180^\circ\text{C}$ , полиметилметакрилат (ПММА) с  $T_g=100-105^\circ\text{C}$ , полистирол (ПС), с  $T_g= 98-102^\circ\text{C}$ , а также сополимеры стирола с метилметакрилатом.

**Во второй главе** рассмотрены сверхпроводящие свойства полимер – керамических нанокомпозитов, влияние антиоксидантов на термоокислительную деструкцию и СП свойства полимер - керамических нанокомпозитов, возможность использования метода фронтальной полимеризации Mn, Co, Zn, Ni – содержащих металлокомплексных мономеров в присутствии  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ , и т.д..

Изучение влияния типа полимерного связующего и добавок антиоксиданта на сверхпроводящие свойства полимер - керамических нанокомпозитов при температуре формования  $200^\circ\text{C}$  и времени формования 30 мин (охлаждение прессформы произвольное) показало, что полученные образцы, независимо от химического состава полимерной матрицы, не обладают сверхпроводящими свойствами (эффект Мейснера в них не обнаружен). Отсутствие сверхпроводящих свойств, возможно, связано с удалением кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики в процессе формования при температуре  $200^\circ\text{C}$ . 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. По-видимому, с

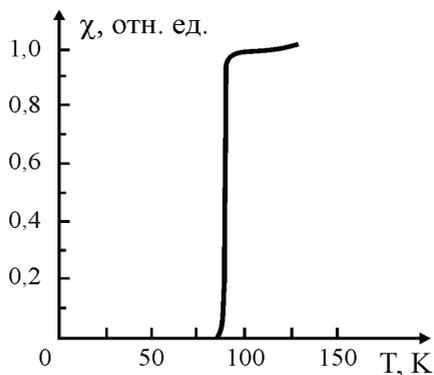
полимерной фазой реагирует свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением подобного предположения являются результаты по восстановлению сверхпроводящих свойств нанокompозитов лишь после обработки их в токе сухого кислорода при температурах  $\alpha$ -перехода полимерных связующих (табл. 1).

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

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

Действительно, введение малых количеств (0,5 масс % от связующего) антиоксиданта в полимер - керамический нанокompозит снижает скорость окислительной реакции и тем самым затормаживает расходование кислорода с поверхности зерен керамики. Как видно из данных табл. 1, нанокompозиты с малым содержанием антиоксиданта сразу же после формования без стадии восстановления приобретают сверхпроводящие свойства.

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



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

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

Состав нанокомпозитов	Весовое соотношение керамики и связующего	$T_c$ , К	$T_k$ , К	Примечание
СВПЭ+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	96	84	Получен после стадии восстановления
	85 : 15	96	84	
	85 : 15	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+ирганак с+ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	96	89	Получен без стадии восстановления
РПЭ+ ирганак + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	80 : 20	94	85	— ” —
ПВС+ ирганак + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$	85 : 15	90	80	— ” —

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.

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 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 с поверхностью керамики может свидетельствовать наблюдаемое на 5 К снижение  $T_c$  для нанокомпозита с ПВС связующим. В данном случае группы OH, подобно воде, спиртам или слабым кислотам, вступают в химические реакции, искажают орторомбическую фазу в приповерхностных слоях зерен керамики, тем самым уменьшая критическую температуру сверхпроводящего перехода.

Сильное уменьшение значения величины  $T_c$  для нанокомпозита 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 полиформальдегида сопровождается реакцией деполимеризации с выделением газообразного формальдегида, который в свою очередь может негативно сказаться на сверхпроводящих характеристиках нанокомпозита. Однако более строгое обоснование сделанных предположений потребовало дополнительных, более детальных исследований, связанных с изучением влияния не только природы полимерного связующего, но и условий формирования изделий на сверхпроводящие характеристики материалов.

Для обеспечения наиболее плотного и прочного контакта между полимерным связующим и зёрнами керамики следует проводить горячее прессование смесей при температурах, несколько превышающих температуру плавления или стеклования 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.

При формовании СП полимер-керамических нанокомпозитов при 130°С СП свойства полученных материалов сохраняются и после прессования. При этом полиэтиленовые связующие обеспечивают примерно те же значения  $T_c$  и  $\Delta T$ , что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо- и сополимеры примерно на 1-3К повышают температуру начала перехода в СП состояние.

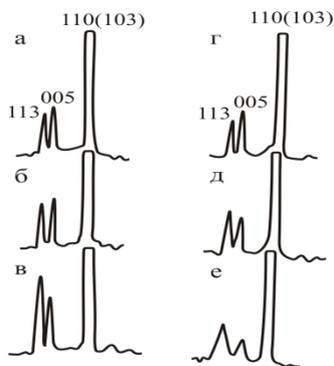
Нет определенной зависимости и между содержанием керамики в

наноккомпозитах и значениями  $T_c$  и  $\Delta T$  в исследованном интервале степеней наполнения СП полимер-керамических материалов (80-90 масс. %). Повышение давления прессования наноккомпозитов до 200 МПа также не приводит к изменению  $T_c$  и его ширины (для наноккомпозита, содержащего 15 масс% СВПЭ,  $T_c=92$  К, а  $\Delta T \approx 8$  К).

Как указывалось выше, при прессовании полимер - керамических наноккомпозитов при 200 $^{\circ}$ С в течение 30 мин СП свойства материалов исчезают.

Необходимо отметить, что введение в этот наноккомпозит 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).

В таблице 2 приведены СП характеристики наноккомпозитов на основе керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$  полученных при  $t_{\text{прессов}}=130^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{прессов}}=4$ мин.



**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 наноккомпозитов  $YBa_2Cu_3O_{6,92}$ :ПММА, 93:7 (а); 90:10 (б); 84:16 (в); 95:5 (г); 93:7 (д); 90:10 (е).**

Рентгенографические данные показывают, что равновесные состояния фаз наблюдаются для составов наноккомпозитов керамика полимер = 93:7 и 90:10 (рис. 2а,б). Отклонение в сторону орторомбического искажения решетки наноккомпозита наблюдается при составе композита 84:16 (рис.2в). Следует специально отметить, что эти результаты характерны для наноккомпозитов, полученных при 200  $^{\circ}$ С в течение 30 мин. без восстановительной стадии.

Интересно, что после восстановления сверхпроводящих свойств в токе сухого кислорода 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).

**Таблица 2. СП характеристики нанокompозитов на основе керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$  ( $t_{прессов}=130^{\circ}C$ ,  $\tau_{прессов}=4мин.$ )**

	Содерж. связующ. в нанокompозитах, масс. %	Тип антиоксиданта 0,5 масс % от связующего	Tс, 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 антиоксид.	91,8	6,0
	15		91,2	6,0
ПММА	10	НГ-2246	92,3	8,0
	15		93,7	7,0
	20	Без антиоксид.	91,7	7,0
	15		93,2	6,0
ПС	10	НГ-224	92,0	6,0
	15		93,1	7,0
	20	Без антиоксид.	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 антиоксид.	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 антиоксид.	92,6	8,0
	15		93,4	~9,0

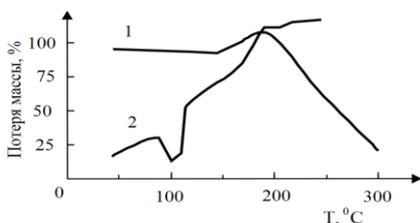
Данные дериватографического анализа исследованных образцов представлены на рис. 3, 4.

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

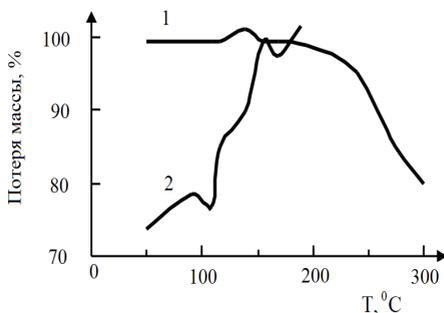
наблюдается отклонений и экстремумов.

Анализ дериватограмм неполненного СВПЭ (рис. 3) и нанокompозита на его основе (рис. 4) позволяет сделать вывод, что экзотермические пики на кривых ДТА в интервале 150-195°C обусловлены, вероятно, окислением матрицы при этих температурах.

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



**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<sup>-1</sup>



**Рис. 4.** Потеря массы (% от начальной массы связующего) (1) и кривая ДТА (2) для нанокompозита со связующим из СВПЭ. СВПЭ: Y<sub>1</sub>Ва<sub>2</sub>Си<sub>3</sub>O<sub>6,97</sub> = 20 : 80 (масс %). Скорость повышения температуры 3,2 град•мин<sup>-1</sup>

С учетом факта об улучшении свойств полученных сверхпроводящих

полимерных нанокомпозитов 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).

Известно, что в условиях радикальной полимеризации виниловых мономеров в режиме распространения тепловой волны, скорость фронта зависит от начальной концентрации инициатора по 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;  $I_0$  – 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.

Влияние концентрации АИБН на линейную скорость фронтальной полимеризации акриламида приведено на рис. 5.

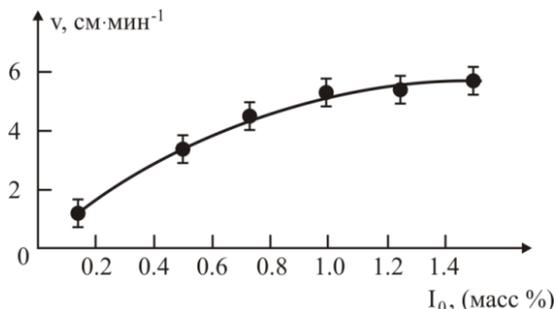


Рис.5. Влияние исходной концентрации азоизобутиронитрила на скорость фронтальной полимеризации акриламида

**В главе 3** рассмотрены физико-механические, сверхпроводящие свойства и особенности формирования межфазного слоя в сверхпроводящих полимер-керамических нанокомпозитах.

Из данных табл. 3 видно, что независимо от размера зерен керамики, увеличение его количества приводит к росту разрывной прочности, модуля упругости и снижению предельной деформации.

**Таблица 3. Влияние фракционного состава и степени наполнения на  $\sigma$ ,  $E$ ,  $\varepsilon$ ,  $T_c$ ,  $T_k$**

Средний размер, мкм	Уд. поверх., см <sup>2</sup> /гр	Наполнение, %, масс.	$\sigma$ МПа	$E$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$T_c$ , °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

Как видно из данных табл. 3, с увеличением средних размеров наполнителя наблюдается снижение значений величин  $\sigma$  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.

В табл. 3 представлены также данные по влиянию средних размеров зерен керамики на критическую температуру начала СП перехода ( $T_c$ ) и на его конец ( $T_k$ ).

В таблице 4 приведены физико-механические свойства сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов.

**Таблица 4. Физико-механические свойства сверхпроводящих полимер - керамических нанокомпозитов**

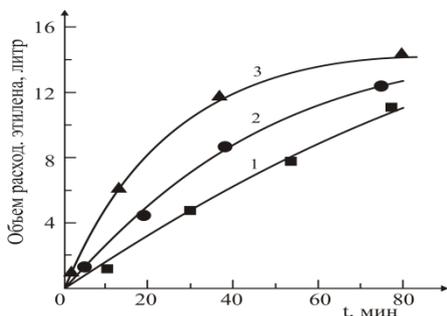
Состав нанокомпозита	Весовое соотношение керамики и связующего	Способ деформации	Температура, К	$\sigma$ , кг/м <sup>2</sup>	$E_s$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %
СВПЭ+Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , 92	80:20 85:15	Растяжение	300 77	3,0 10	10, 0 —	10,0 0,1
ПЭВД+Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , 92	80:20	-	300	1,5	7,5 ...8,0	9,0.. 10,0
Ф-40+Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,92</sub>	75:25	-	300	3,2	15, 0	7,2
ПБ+Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,92</sub>	80:20	-	300	2,8	10 ...11	8,3
ПВС+марганокс+ Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,92</sub>	85:20	-	300	3,4	13	7,5

В главе 4 рассмотрены методы синтеза высокотемпературных сверхпроводящих полимер-керамических нанокомпозитов различными способами и исследованы процессы старения керамики Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,97</sub> и нанокомпозитов на ее основе с различными связующими полученными горячим прессованием.

Можно предположить, что слоистое строение кристаллической орторомбической фазы позволяет координировать этилен (или другие олефины) на поверхности зерен керамики Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Следовательно, при наличии в реакционной среде сокатализаторов полимеризации (алкилалюминий) можно провести процесс полимеризации. С этой целью порошок Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,97</sub> дисперсностью менее 50 мк обрабатывался при температуре 497°С в течение 4 часов, а затем в атмосфере сухого воздуха охлаждался до комнатной температуры.

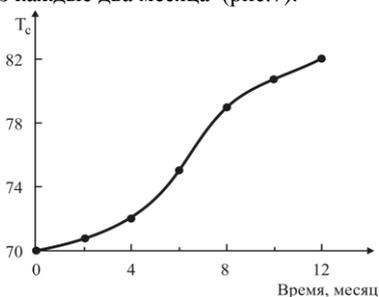
Часть керамики, обработанной указанным способом, использовалась для определения критических параметров СП перехода, а другая - в качестве

катализатора полимеризации. 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.6), что является основным признаком наличия процесса полимеризации этилена.



**Рис.6. Кинетика полимеризации этилена, катализатор  $Y_1Ba_2Si_3O_{6,97}$ , сокатализатор -  $Al(C_2H_5)_3$ . Соотношение  $Al(C_2H_5)_3 / Y_1Ba_2Si_3O_{6,97} : 20-1,25-2,30-3$**

Исследована кинетика старения СП нанокompозита с 20% содержанием ПЭ определялась через каждые два месяца (рис.7).



**Рис. 7. 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. 7 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.

Образцы металл Mn-, Co-, Zn-, Ni- содержащих СП полимер - керамических композитов с 30%-ным содержанием металлополимеров исследовались на старение. Полученные данные 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° и сужение ширины ( $T_{c1}-T_{ki}$ ) СП перехода на 4-6°. Констатируя факт достаточно сильного уменьшения величины  $\Delta T_c$  пока, что невозможно привести разумных объяснении этому интересному факту.

Таким образом, на основе анализа результатов рассмотренных наших 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.

### **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 нанокомпозиты.
2. Показано, что добавки сверхпроводящей керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , 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 полимерные нанокомпозиты обладают сверхпроводящими свойствами.
3. Показано, что температура перехода полимер – керамических нанокомпозитов в сверхпроводящее состояние на 1-3 градуса выше, чем у исходной керамики. Подобное интересное явление объяснено взаимодействием макромолекул

полимерного связующего с поверхностью зерен керамики вплоть до их интеркалирования в межслоевое пространство зерен керамики. Показано, что в отличие от исходной керамики при хранении полимер – керамических нанокомпозитов 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 свойств полимер - керамических нанокомпозитов и показано, что обладая достаточно высокими прочностными характеристиками их термодеструкция начинается при температурах близких  $400^{\circ}\text{C}$ .
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 растяжения. Изучение межфазных явлений в полимер - керамических нанокомпозитах показало возникновение фибриллярных структур, что объяснено интеркалированием макромолекул связующего в слоистую структуру зерен керамики.

#### ***Публикации по теме диссертации.***

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 нанокомпозиты 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  $\text{SiO}_2$  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 4 Materials Society), 2005, pp.121-126.

Թաթարյան Աշոտ Ալբերտի  
**Պոլիմեր-կերամիկական բարձրջերմաստիճանային գերհաղորդիչ  
նանոկոմպոզիտներ, սինթեզ և հատկություններ**

Ամփոփագիր

Բարձրջերմաստիճանային գերհաղորդիչ նյութերի ստացումը և նրանցից որոշակի հատկություններով իրերի ձևավորումը հանդիսանում է ժամանակակից գիտության կարևորագույն ուղղություններից մեկը:

Աշխարհում հաջողությամբ կիրառվում են տարբեր մետաղների կամ համաձուլվածքների և գերհաղորդիչ կերամիկայի մետաղ-կերամիկական բարձրջերմաստիճանային գերհաղորդիչ կոմպոզիտներ: Դրանք, մեծ մասամբ, գերհաղորդիչ վիճակի են անցնում 93 K ջերմաստիճանում Ընդ որում, սինթեզել պոլիմերային բարձրջերմաստիճանային գերհաղորդիչ կոմպոզիտներ երկար ժամանակ չէր ստացվում:

Այդ ուղղությամբ առաջին լուրջ արդյունքները գրանցվել են Չերնոգոլովկայում մի խումբ գիտնականների աշխատանքներում, որի ղեկավարն էր պրոֆեսոր Ս.Պ. Դավթյանը: Այդ աշխատանքները հետագայում շարունակվել են Երևանում՝ նրա տեղափոխվելուց հետո:

Այս աենախոսություն նպատակն է.

1. Գերհաղորդիչ հատկություններով օժտված պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտների սինթեզը,
2. Գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտների սինթեզ՝ Mn, .Co, Zn, Ni մետաղներ պարունակող մետաղակոմպլեքսային մոնոմերների ֆրոնտալ պոլիմերացման միջոցով  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$  գերհաղորդիչ կերամիկայի առկայությամբ,
3. Գերհաղորդիչ պոլիմեր- կերամիկական նանոկոմպոզիտների ֆիզիկա-մեխանիկական, դինամիկ-մեխանիկական, թերմաֆիզիկական և թերմաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրումը,
4. Գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտների ֆիզիկա-մեխանիկական և գերհաղորդիչ հատկությունների ուսումնասիրումը՝ կախված կոմպոզիտի հատիկային բաղադրությունից,
5. Գերհաղորդիչ պոլիմեր- կերամիկական նանոկոմպոզիտներում միջֆազային և մորֆոլոգիական առանձնահատկությունների, ինչպես նաև  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$  կերամիկայի և կոմպոզիտների ծերացման (կախված կապակցողի տեսակից) ուսումնասիրումը:

Մեր կողմից կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ օգտագործելով տարբեր կապակցողներ, ինչպես նաև կոմպոզիտների ձևավորման տարբեր եղանակներ (ֆրոնտալ պոլիմերացում, տաք մամլում և այլն) կարելի է ստանալ գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտներ, որոնց գերհաղորդիչ վիճակի անցման կրիտիկական ջերմաստիճանը 1-3 աստիճանով ավելի բարձր է, քան կերամիկայինը: Այդ հետաքրքիր երևույթը բացատրվում է պոլիմերային կապակցողի մակրոմոլեկուլների և կերամիկայի մակերևույթի փոխազդեցությամբ, որը կարող է արտահայտվել մինչև իսկ կապակցողի ներթափանցմամբ կերամիկայի շերտերի մեջ: Դա կարող է հանդիսանալ նաև կոմպոզիտների բավական բարձր ամրության և առաձգականության մոդուլի արժեքների պատճառ:

Ուսումնասիրվել են նաև գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտների թերմաֆիզիկական և թերմաքիմիական հատկությունները:

Օգտագործելով անցումային շարքի Mn, Co, Zn, Ni մետաղները և որպես մոնոմերներ մեթիլմեթակրիլատ, ստիրոլ, ակրիլամիդ և այլ մոնոմերներ, սինթեզվել են մետաղկոմպլեքսներ, որոնց համատեղ պոլիմերացումը  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  -կերամիկայի հետ բերում է գերհաղորդիչ հատկություններով նանոկոմպոզիտների ստացման:

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն սկզբնական գերհաղորդիչ կերամիկայի, գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտները սենյակային ջերմաստիճանում երկար ժամանակ պահպանվելիս, չեն կորցնում իրենց գերհաղորդիչ հատկությունները: Դա բացատրվում է այն հանգամանքով, որ կապակցողը խիստ դժվարեցնում է թթվածնի անցումը դեպի մակերես և այնուհետև արտաքին միջավայր:

Հետազոտվել են նաև գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական նանոկոմպոզիտներում միջֆազային երևույթները: Ցույց է տրված, որ արդյունքում առաջանում են յուրահատուկ ֆիբրիլյար կառուցվածքներ, որոնք արդյունք են կապակցողի մակրոմոլեկուլների և կերամիկայի հատիկների մակերևույթի փոխազդեցության:

Tataryan Ashot Albert

HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING POLYMER-CERAMIC NANO-COMPOSITES, THE SYNTHESIS AND THE PROPERTIES.

Abstract

Nowadays, obtainment of the items based on high-temperature superconducting (HTSC) materials is one of the pressing issues of the scientific field.

Various metallic alloys have been successfully coalesced with ceramic to obtain metal-ceramic composites worldwide. These composites proceed into superconducting state at 93<sup>0</sup> K, making it possible to create various instruments and gadgets for medicinal and general industrial use. However, the synthesis of polymeric HTSC was practically impossible to synthesize.

The first serious results on the synthesis of the ceramic HTSC, proposed by A. Muller and G. Bednotz, have been appeared in the works of group of scientists under the leadership of the doctor of chemical sciences, Prof. S.P.Davtyan, currently Correspondent Member of National Science Academy of Armenia, conducted at Chernogolovka (Moscow outskirt) scientific center. These works continued on after the resettlement of the leader in Yerevan.

The aim of the dissertation work is:

1. Synthesis of polymer-ceramic nano-composites pertaining superconducting properties;
2. Obtainment of polymer-ceramic nano-composites under frontal polymerization conditions with the Mn, Co, Zn, Ni-containing metal-complex monomers in the presence of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$ ;
3. Investigation of the physical-mechanical, dynamical-mechanical, thermo-physical and thermo-chemical properties of the super-conducting polymer-ceramic nano-composites ;
4. Investigation of the impact of the granulometric composition and the ceramic filler degree on the physical-mechanical and superconducting properties of the polymer-ceramic nano-composites ;
5. Investigation of the inter-phase phenomenon and morphological peculiarities of the HTSC, as well the study of the aging processes of both the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,97}$  ceramic, and the nano-composites, as based on the ceramic with the use of various binders.

Our investigations showed that it is possible to obtain superconducting polymer-

ceramic nano-composites by the use of various polymeric binders and by applying various formation methods (frontal polymerization, hot pressing), where the critical temperature transition into superconducting state is 1 to 3 degrees is higher than in the initial ceramic. Such an interesting phenomenon is explicable by the interaction of the macromolecules of the polymeric binder with the grain surface of the ceramic, up to their intercalation into the nano-sized interstitial layer of the ceramic's grain. This could be the cause of the sufficiently high durability and modulus of elasticity of the thus obtained products.

Thermo-chemical, thermo-physical properties of the super-conducting polymer-ceramic nano-composites have been investigated as well.

Metal-complex monomers have been synthesized by the use of Mn, Co, Zn, Ni transition metals and methacrylate, acrylamide, styrene, etc. monomers. It was shown that the synthesized polymeric nano-composites possess superconducting properties through the polymerization of the metal-complex monomers in the presence of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , ceramic.

As opposed to initial ceramic, no loss of superconducting properties did occur during storing the polymer ceramic nano-composites at room temperature which is explicable by the considerable diffusion migration impediment of the labile oxygen into the surroundings, as the studies showed.

Vitrification temperature of the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , ceramic, and of the ceramic-based nano-composites increases according to conducted aging experiments.

Inter-phase properties in the polymer-ceramic nano-composites have been studied as well, showing the appearance of distinctive fibrillar structures which is linked to the interaction of the macromolecules of the binder with the particles of ceramic.