

УДК 541.64:537.3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ СВОЙСТВА

© 2001 г. С. М. Айрапетян, А. О. Тоноян, Э. Р. Аракелова, С. П. Давтян

Государственный инженерный университет Армении
375009 Ереван, ул. Теряна, 105

Поступила в редакцию 23.06.2000 г.
Принята в печать 29.01.2001 г.

Получены сверхпроводящие полимер-керамические композиции на основе оксидной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и широкого спектра полимерных связующих. Формование полимер-керамических композиций при 200°C независимо от типа матрицы приводит к потере сверхпроводящих свойств (эффект Мейснера отсутствует) и восстановлению их лишь после обработки полученных материалов в токе сухого кислорода при температуре α -перехода полимерных связующих. При этом полиолефиновые связующие повышают температуру начала сверхпроводящего перехода композиций на 1–3 К по сравнению с исходной керамикой, а кислородсодержащие полимеры снижают тот же параметр на 3–5 К. Формование композиций при 130°C приводит к получению материалов с устойчивыми сверхпроводящими свойствами. При этом полиолефиновые связующие обеспечивают те же критические параметры сверхпроводящего перехода композиции, что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо- и сополимеры на ~1–2 К повышают критическую температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние. Уширение температурного интервала перехода композиций в сверхпроводящее состояние при повышенных температурах их формования ($\geq 160^\circ\text{C}$) связано с термоокислительной деструкцией полимерного связующего. Факторы, способствующие уменьшению степени термоокислительной деструкции матрицы (сокращение времени прессования, добавки антиоксидантов), позволяют сохранить в композициях критические параметры перехода в сверхпроводящее состояние, характерные для исходной керамики.

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости [1] начались широкие исследования по получению и формированию сверхпроводящих изделий на основе сверхпроводящих керамик и различных связующих, что обусловлено исключительной практической ценностью подобных материалов.

В работах [2–11] для получения токонесущих высокотемпературных сверхпроводящих изделий использованы металлические связующие, в частности серебро [2–4, 11], Mo, Zn, Sr [5]. Применение в качестве связующих для сверхпроводящих керамик полимерных материалов является одним из направлений достижения этой цели [12–17]. При этом работы развиваются как в рамках традиционных способов получения и формования наполненных полимеров, так и по пути разработки методов полимеризационного наполнения [18, 19].

E-mail: davtyans@seua.am (Давтян Севан Паруйрович).

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения изделий из сверхпроводящих полимер-керамических композиций методом горячего прессования.

Цель исследования – выявить влияние химического строения полимерного связующего, в частности количества кислорода в матрице, добавок антиоксидантов и условий формования композиций на структурные превращения керамики и на критические температуры начала и конца сверхпроводящего перехода полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высокотемпературной сверхпроводящей керамики использовали оксидные керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (1) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ (2) со следующими характеристиками: критические температуры начала сверхпроводящего перехода

$T_g = 93$ (1) и 91.5 К (2), а их ширина $\Delta T = 6$ и 6.5 К соответственно.

Применили широкий спектр полимерных связующих в виде мелкодисперсных порошков: ПЭВД с $T_{пл} = 105$ – 108 °С, сверхвысокомолекулярный ПЭ марки U506-000 с $T_{пл} = 128$ – 135 °С, изотактический ПП с $T_{пл} = 167$ – 171 °С, изотактический полибутилен с $T_{пл} = 135$ °С [20], сополимер этилена с тетрафторэтиленом марки Ф-40 с $T_{пл} = 265$ – 278 °С [21], ПВДФ с $T_{пл} = 171$ – 180 °С [22], ПВС с температурой стеклования $T_c = 85$ °С [23], полиформальдегид с $T_{пл} = 173$ – 180 °С [24], ПММА с $T_c = 100$ – 105 °С, ПС с $T_c = 98$ – 102 °С, а также сополимеры стирола с метилметакрилатом (ММА) (содержание стирола в сополимере 80, 60 и 40 мол. %).

Температуры плавления ПЭВД, сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПП и температуры стеклования ПММА, ПС, а также сополимеров стирола с MMA определены методом ДСК на приборе ДСМ-3 при скорости нагревания образцов 1.0 град/мин.

ПММА, ПС и сополимер стирола с MMA синтезировали методом радикальной полимеризации в растворе этилацетата, с использованием пероксида бензоила в качестве инициатора ([мономер] = 3.5 моль/л, [пероксид бензоила] = 1.5×10^{-2} моль/л, $T = 75$ °С, время 10 ч). Остальными связующими служили промышленные марки полимеров и сополимера стирола с MMA.

В качестве антиоксидантов использовали Ирганокс (модель 1010) и НГ-2246 в количестве 0.5 и 5 мас. % от полимерного связующего.

Изделия из полимер-керамических сверхпроводящих композиций готовили следующим образом: предварительно механически перемешивали в определенных пропорциях порошки высокотемпературной сверхпроводящей керамики и полимера, а затем полученную смесь помещали в прогретую до необходимой температуры прессформу и формовали образцы при удельном давлении 100 МПа, в течение 4 или 30 мин (выбраны стандартные времена формования). Далее прессформу в течение 15 мин охлаждали до ~ 40 °С (в ряде случаев охлаждение было произвольным), сбрасывали давление и получали готовое изделие.

Структурные параметры высокотемпературной сверхпроводящей керамики и композиций на его основе определяли методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН 2.0 ($\text{CuK}\alpha$).

Критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние исследуемых образцов определяли по динамической магнитной восприим-

чивости. Для этого использовали лабораторный прибор со следующими параметрами: синусоидальное магнитное поле с амплитудой 10 мЭ, частота 1 кГц, интервал измерения температур 80–100 К, точность измерения ± 0.1 К.

Термоокислительную деструкцию полимерных связующих изучали методом дериватографии на приборе фирмы МОМ (Венгрия) системы “Паулик–Паулик–Эрдей” при скорости нагревания 3.2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сверхпроводящие свойства полимер-керамических композиций

Изучение влияния типа полимерного связующего и добавок антиоксиданта на сверхпроводящие свойства соответствующих композиций при температуре формования $T_f = 200$ °С и временем формования $\tau_f = 30$ мин (охлаждение пресс-формы 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 ортомонтической фазы керамики в процессе формования при 200°С. 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 fazу из ядер зерен керамики. По-видимому, с полимерной fazой реагирует свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением подобного предположения являются результаты по восстановлению сверхпроводящих свойств композиций лишь после обработки их в токе сухого кислорода при температурах α -перехода полимерных связующих (табл. 1). Типичная кривая сверхпроводящего перехода полимер-керамической композиции после стадии восстановления представлена на рис. 1.

Более весомым доказательством сделанного предположения являются результаты экспериментов с введением в исходную смесь композиции антиоксиданта. Известно [25], 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 мас. % от связующего) антиоксиданта в полимер-керамическую композицию снижает скорость окислительной реакции и тем

Таблица 1. Сверхпроводящие характеристики композиций на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ керамики ($T_{\Phi} = 200^\circ\text{C}$, $\tau_{\Phi} = 30$ мин)

Тип полимерного связующего в композиции	Содержание связующего в композиции, мас. %	T_{n} , К	ΔT , К	Примечания
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	20	96	12	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
	15	96	12	
ПЭВД	20	94	14	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
Ф-40	25	96	19	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
Изотактический полибутилен	20	96	13	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
ПВДФ	15	90	15	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
Полиформальдегид	20	88	12	Получен после стадии восстановления сверхпроводящих свойств
Сверхвысокомолекулярный ПЭ + Ирганокс (0.5 мас. % от связующего)	20	96	7	Получен без стадии восстановления сверхпроводящих свойств
ПЭВД + Ирганокс (0.5 мас. % от связующего)	20	94	9	Получен без стадии восстановления сверхпроводящих свойств
ПВС + Ирганокс (0.5 мас. % от связующего)	15	90	10	Получен без стадии восстановления сверхпроводящих свойств

самым затормаживает расходование кислорода из поверхности зерен керамики. Действительно, как видно из данных табл. 1, композиции с малым содержанием антиоксиданта сразу же после формования без стадии восстановления обладают сверхпроводящими свойствами.

Как следует из данных табл. 1, восстановление сверхпроводящих свойств полимер-керамических композиций обработкой их током сухого кислорода, приводит к тому, что T_{n} 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.

Сравнение сверхпроводящих свойств полимер-керамических композиций 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 композиций наблюдается увеличение критической температуры сверхпроводящего перехода на 1–3°, за исключением материалов на основе ПВС и полиформальдегида. Подобное

увеличение значения T_{n} предположительно можно объяснить физическим взаимодействием отдельных фрагментов макромолекул связующего с поверхностью керамики вплоть до интеркаляции [26] 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_{n} для композиции с ПВС. В данном случае группы ОН, подобно воде [27], спиртам [28] или слабым кислотам [29], вступая в химические реакции, искажают орторомбическую фазу в приповерхностных слоях зерен керамики, уменьшая критическую температуру сверхпроводящего перехода.

Сильное уменьшение T_{n} для композиции с полиформальдегидом может быть объяснено повышенной склонностью полиформальдегида к окислительной термодеструкции, приводящей к увеличению расхода кислорода керамики. Более того, уже при относительно невысоких температурах [30] термодеструкция полиформальдегида сопровождается реакцией деполимеризации с выделением газообразного формальдегида, который в

свою очередь может негативно сказаться на сверхпроводящих характеристиках композиций.

Однако более строгое обоснование сделанных предположений потребовало дополнительных, более детальных исследований, связанных с изучением влияния не только типа матрицы, но и условий формирования изделий на сверхпроводящие характеристики материалов.

Известно, что для обеспечения наиболее плотного и прочного контакта между полимерным связующим и зернами керамики горячее прессование смесей следует проводить при температурах, несколько превышающих температуру плавления или стеклования полимерной матрицы. Температуры плавления, стеклования, использованных полиолефинов, акриловых и виниловых гомо- и сополимеров (ПЭВД, сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПП, ПММА, ПС и сополимера стирол-ММА) не превышают 120–125°C (за исключением сверхвысокомолекулярного ПЭ и ПП), поэтому большинство образцов получены прессованием при 130°C.

Формованные при этой температуре материалы сохраняют после прессования свои сверхпроводящие свойства, при этом ПЭ-связующие обеспечивают примерно те же значения T_h и ΔT , что и у исходной керамики, а акриловые и виниловые гомо- и сополимеры на ~1–2 K повышают температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние (табл. 2). Рост T_h , как уже было отмечено, связан с интеркалированием фрагментов макромолекул в межслоевое пространство керамики. При этом отсутствует четкая корреляция между содержанием кислорода в полимерной матрице с величиной искажения орторомбической решетки керамики и критическими температурами сверхпроводящего перехода. Нет определенной зависимости и между содержанием керамики в композиции и значениями T_h и ΔT в исследованном интервале степеней наполнения сверхпроводящих полимер-керамических материалов (80–90 мас. %). Повышение давления прессования композиций до 200 МПа также не приводит к изменению T_h и его ширины (для композиции, содержащей 15 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ $T_h = 92$ K, а $\Delta T \sim 8$ K). Добавки антиоксидантов (5 мас. % от связующего) при данной температуре прессования композиций практически не сказываются ни на параметрах кристаллической решетки керамики, ни на критических температурах сверхпроводящего перехода.

С повышением температуры прессования сверхпроводящие свойства полимер-керамических ком-

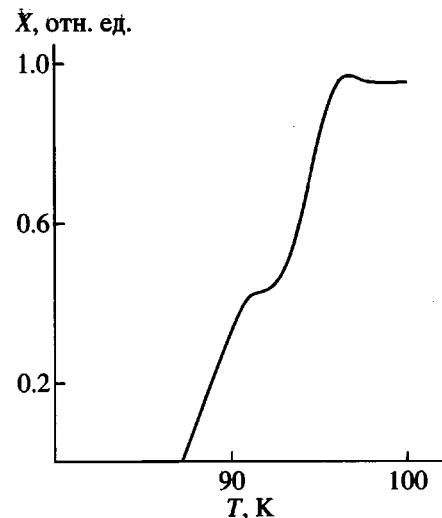


Рис. 1. Сверхпроводящий переход для композиции $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ со сверхвысокомолекулярным ПЭ состава 80 : 20 мас. %.

позиций начинают зависеть от химического строения полимерной матрицы.

Как указывалось выше, при прессовании полимер-керамических композиций при 200°C в течение 30 мин сверхпроводящие свойства материалов пропадают. Сокращение времени прессования до 4 мин при той же температуре приводит к тому, что композиция на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ (содержание керамики 85 мас. %) сохраняет те же критические параметры перехода в сверхпроводящее состояние, что и исходная керамика ($T_h = 92$ K, $\Delta T \sim 8$ K). Другая картина наблюдается при формировании при тех же режимах композиций того же состава, но на основе ПП при 180°C: величина T_h остается практически постоянной, как у исходной керамики (91.6 K), а ширина перехода увеличивается ($\Delta T > 8$ K). Известно, что наличие в макроцении ПП третичных атомов углерода приводит к ослаблению углерод-углеродных связей в этом полимере, что делает его менее термостабильным, чем ПЭ [31].

По-видимому, основная причина наблюдаемого явления состоит в повышенной склонности ПП к термоокислительной деструкции и участии в этом процессе кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики.

Для подтверждения данного предположения в матрицу были введены дополнительно антиоксиданты (Ирганокс и НГ-2246), которые должны резко снижать скорость процессов термоокислительной деструкции полимера.

Действительно, как видно из табл. 2, добавки "Ирганокса" сужают ширину температуры

Таблица 2. Сверхпроводящие характеристики композиций на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ керамики ($T_{\phi} = 130^\circ\text{C}$, $\tau_{\phi} = 4$ мин)

Тип полимерного связующего в композиции	Содержание связующего в композиции (мас. %)	Тип антиоксиданта (5 мас. % от связующего)	$T_{\text{н}}$, К	ΔT , К	Разность параметров элементарной ячейки керамики $b - a$ (Å)	Кислородный индекс*
ПЭВД	10	—	92.1	7.0	0.073	6.98
	15	—	91.8	7.0	0.072	6.97
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	10	—	91.2	7.0	0.066	6.93
	15	—	91.5	~5.0	0.070	6.96
	20	—	91.8	6.0	0.072	6.97
	15	Ирганокс	91.7	6.0	0.072	6.97
	15	НГ-2246	91.2	6.0	0.071	6.96
	10	—	92.3	8.0	0.071	6.96
ПММА	15	—	93.7	7.0	0.071	6.96
	20	—	91.7	7.0	0.069	6.95
	15	НГ-2246	93.2	6.0	0.075	6.98
	10	—	92.0	6.0	0.072	6.97
ПС	15	—	93.1	7.0	0.075	6.99
	20	—	92.3	8.0	0.070	6.96
	15	НГ-2246	93.0	7.0	0.075	6.99
	10	—	93.0	6.5	0.071	6.96
Сополимер стирол–ММА (40 : 60 мол. %)	15	—	92.6	6.5	0.074	6.98
	20	—	92.5	7.0	0.069	6.95
	15	НГ-2246	91.7	7.0	0.068	6.94
	10	—	91.7	7.0	0.069	6.95
Сополимер стирол–ММА (60 : 40 мол. %)	15	—	92.3	7.0	0.066	6.93
	20	—	92.1	7.0	0.067	6.93
	15	НГ-2246	92.0	7.0	0.066	6.93
	10	—	92.1	8.0	0.069	6.95
Сополимер стирол–ММА (80 : 20 мол. %)	15	—	91.9	7.0	0.071	6.96
	20	—	92.6	8.0	0.074	6.98
	15	НГ-2246	93.4	9.0	0.077	6.998

* Кислородный индекс композиции рассчитывается исходя из разности параметров элементарной ячейки керамики.

Таблица 3. Термостабильность полимерных связующих и сверхпроводящих композиций на их основе ($T_{\Phi} = 130^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\Phi} = 4$ мин)

Тип полимерного связующего	Содержание связующего в композиции, мас. %	Тип антиоксиданта (5 мас. % от связующего)	Температура начала термоокислительной деструкции, $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы при 300°C (в пересчете на полимерное связующее (мас. %))	Примечания
Сверхвысокомолекулярный ПЭ	100	—	195	2.3	Использована керамика с пониженным кислородным индексом и широким температурным интервалом перехода в сверхпроводящее состояние.
	10	—	185	33.0	
	15	—	190	21.0	
	20	—	195	20.0	
ПММА	100	—	170	21.0	Использована стандартная керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$
	15	—	155	33.0	
	15	НГ-2246	235	21.0	
Сополимер стирол–ММА (60 : 40 мол. %)	100	—	165	20	Использована стандартная керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$
	15	—	125	—	
	15	НГ-2246	220	~5	

перехода композиции в сверхпроводящее состояние до значений, характерных для исходной керамики ($\Delta T \sim 8$ К), в то время как НГ-2246 не влияет на ΔT материалов на основе ПП, что скорее всего связано с тем, что НГ-2246 не является эффективным антиоксидантом для полиолефинов.

Повышение температуры прессования композиций на основе ПММА (содержание керамики 85 мас. %) до 160°C и выше (время прессования 15 мин, охлаждение пресс-формы до 40°C произвольное) расширяет ΔT полученных материалов (>8 К) практически при сохранении $T_{\text{н}}$ (91.9 – 92.3 К). Введение в эту композицию в качестве антиоксиданта НГ-2246 или сокращение времени формования материалов до стандартных 4 мин (при стандартном режиме охлаждения пресс-формы) приводит к восстановлению их сверхпроводящих характеристик ($T_{\text{н}} = 91.5$ К; $\Delta T \sim 8$ К).

Таким образом, все наблюдаемые факты (табл. 2) можно объяснить тем, что сверхпроводящие свойства полимер–керамических композиций обусловлены конкурирующим действием двух параллельно протекающих процессов: взаимодействием отдельных элементов или фрагментов макромолекул полимерного связующего с поверхностью зерен керамики вплоть до их интеркалирования в межслоевое пространство керамики; термоокислительной деструкцией полимерной матрицы.

Эти факторы, с одной стороны, способствуют интенсификации взаимодействия элементов макромолекул связующего с поверхностью керамики (увеличение температуры и времени формования, повышенная гибкость макроцепей), а с другой стороны, – снижают скорость термоокислительной деструкции матрицы (уменьшение температуры прессования, сокращение времени прессования, введение в композицию антиоксидантов).

Именно этим обусловлена конкурентность обоих указанных выше процессов.

Термоокислительная деструкция полимерных связующих и композиций на их основе

Данные дериватографического анализа исследованных образцов представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использованная оксидная сверхпроводящая керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ до 300°C стабильна; на кривых термогравиметрии и ДТА не наблюдаются отклонения и экстремумы. Анализ дериватограмм ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 2) и композиций на его основе (рис. 3) позволяет сделать вывод о том, что экзотермические пики на кривых ДТА в интервале 150 – 195°C обусловлены, вероятно, окислением матрицы при этих температурах. Дополнительным свидетельством этого является заметный на кривых термогравиметрии некоторый прирост мас-

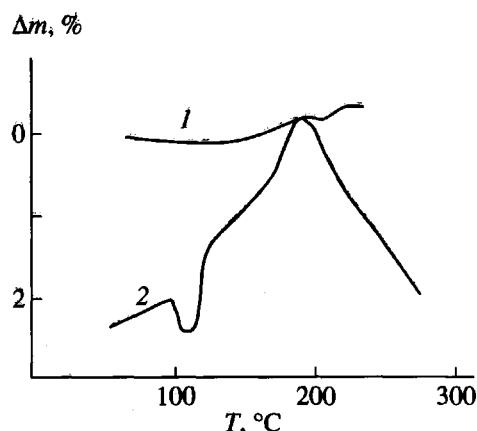


Рис. 2. Потеря массы (Δm % от сверхвысокомолекулярного ПЭ) (1) и кривая ДТА (2) при термоокислительной деструкции сверхвысокомолекулярного ПЭ. Скорость повышения температуры 3.2 град/мин.

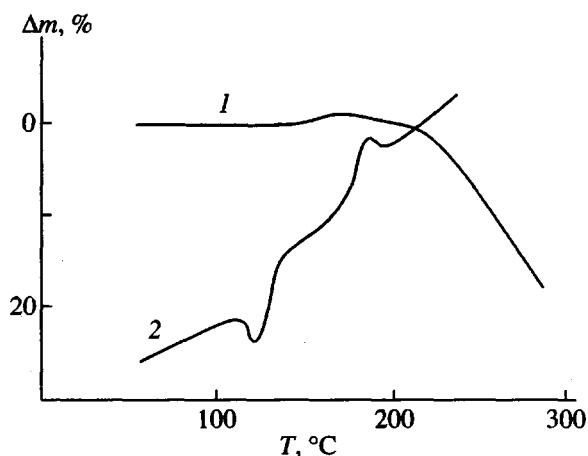


Рис. 3. Потеря массы (Δm % от связующего) (1) и кривая ДТА (2) композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ + $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.97}$ состава 20 : 80 мас. %. Скорость повышения температуры 3.2 град/мин.

сы образцов. При этом температура начала окисления сверхвысокомолекулярного ПЭ в композициях (рис. 3) на 10–15°C ниже по сравнению с ненаполненным полимером. С 185–195°C начинается процесс термоокислительной деструкции композиций, сопровождающийся потерей массы образцов. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что кислород, дислоцированный на поверхности зерен керамики, участвует в процессах термоокислительной деструкции. Это означает, что формование композиций с применением в качестве полимерного связующего сверхвысокомолекулярного ПЭ при 200°C сопровождается термоокислительной деструкцией матрицы.

Менее термостабильны композиции ПММА–сверхпроводящая керамика. Введение сверхпроводящих керамик в матрицу (степень наполнения 85 мас. %) снижает температуру начала термоокислительной деструкции ПММА со 170 до 155°C. Добавка же в подобную композицию 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 нашему мнению, подтверждают сделанные выше предположения и коррелируются с закономерностями, полученными при исследовании сверхпроводящих характеристик композиций ПММА–сверхпроводящая керамика.

Как антиоксидант НГ-2246 столь же эффективен и для композиций на основе сополимеров стирола с ММА (табл. 3).

Подытоживая представленный материал можно сделать вывод, что сверхпроводящие характеристики полимер-керамических композиций определяются в основном двумя конкурирующими факторами.

1. Взаимодействием элементов макромолекул связующего с поверхностью керамики с интеркалированием этих элементов в межслоевое пространство керамики, что приводит к некоторому повышению T_h (на 1–3 градуса) композиций по сравнению с исходной керамикой.

2. Стабильностью полимерного связующего к термоокислительной деструкции и, возможно, механизмом разложения макромолекул (т.е. составом продуктов, выделяющихся при разложении матрицы). Вероятное участие кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики в процессе термоокислительной деструкции матрицы обусловливает уширение ΔT .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // *J. Phys. Condensed Mater.* 1986. V. 64. P. 198.
2. Sharma R.F., Reddy Y.S. // *Pramana, Phys.* 1988. V. 30. № 1. P. 181.
3. Hikata T., Sato K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989. V. 28. № 1. P. 182.
4. Гогофаров С.Ф., Джадаров Т.Д. // Журн. техн. физики. 1990. Т. 16. № 9. С. 59.
5. Romana L.T., Wilshaw P.R. // *Supercond. Sci. Technol.* 1989. V. 6. P. 285.
6. Meyer H.M., Hill D.M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 6500.

7. Gao Y., Vitomirov J.M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 3741.
8. Hill O.M., Gao Y. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 511.
9. Lindberg P.A., Shen Z. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 2890.
10. Asoka P.S., Mahamuni K. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 6. P. 3184.
11. Доценко Ж.И., Брауде И.С., Иванченко Л.Г., Кисляк И.Ф. // Физика низких температур. 1996. Т. 22. № 10. С. 222.
12. Goto T., Kada M. // J. Appl. Phys. 1987. V. 26. № 9. P. 1524.
13. Kumukurar H., Uehara M., Togano K. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 19. P. 1557.
14. Frase K.G., Liniger E.G., Clarke D.R. // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. № 3. P. 698.
15. Barkatt A., Hajaji H., Michael K.A. // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. № 3. P. 701.
16. Berns R.L., Laudise R.A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 17. P. 1373.
17. Аракелова Э.Р., Багдасарян А.Э., Мирзоян Г.Н., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. журн. Армении. 1997. Т. 50. № 1/2. С. 24.
18. Торосян А.А., Нерсесян Н.Д., Давтян С.П., Пересада А.Г., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. А. с. 4749647 СССР. 1989.
19. Давтян С.П., Тоноян А.О., Айрапетян С.М. // Докл. Междунар. семинара "Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ". Ереван, 2000. Ч. II. С. 253.
20. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1969.
21. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 793.
22. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 393.
23. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
24. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 1005.
25. Rudin A., Schreiber H.P., Waldman M.H. // Ind. Eng. Chem. 1961. V. 53. P. 137.
26. Clarne R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. P. 469.
27. Afanasiadi L.I., Blank A.B., Rvichko L.A., Rotok L.A., Litvenko Yu.G., Modhilko E.T., Nastova Z.M., Pavlyuk V.A., Pirogov A.S., Pulyayeva I.V., Sheshina S.G. // Bull. Mater. Sci. 1991. V. 14. № 2. P. 335.
28. Рывкина Г.Г., Рябин В.А., Маруни М.С., Набережнева Е.Л., Вострецова А.Б. // Сверхпроводимость, физ. химия, технология. 1993. Т. 6. № 11/12. С. 2126.
29. Красильников В.Н., Апцыгина В.В., Безуев Г.В. // Сверхпроводимость, физ. химия, технология. 1994. Т. 7. № 1. С. 135.
30. Ениколопян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968.
31. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.

High-Temperature Superconducting Polymer–Ceramic Compositions and Their Properties

S. M. Airapetyan, A. O. Tonoyan, E. R. Arakelova, and S. P. Davtyan

Armenian State Engineering University,
ul. Terayna 105, Yerevan, 375009 Armenia

Abstract—Polymer–ceramic compositions based on the oxide ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and a wide range of polymeric binders were obtained. The molding of polymer–ceramic compositions at 200°C leads to the loss of superconducting properties (the Meissner effect is absent) regardless of the matrix type and to their recovery only after the treatment of the materials in a dry oxygen stream at the α -transition temperature of a polymeric binder. Polyolefin binders elevate the onset temperature of superconducting transition for the compositions by 1–3 K as compared to the original ceramic, and the oxygen-containing polymers lower this parameter by 3–5 K. The molding of compositions at 130°C results in materials with persistent superconducting properties. In this case, the polyolefin binders provide the same superconducting critical transition parameters of a composition as for the initial ceramic, and acrylic and vinyl homo- and copolymers increase the superconducting critical transition temperature by ~ 1–2 K. The broadening of the superconducting transition temperature range of the compositions at their elevated shaping temperatures ($\geq 160^\circ\text{C}$) is due to the thermo-oxidative degradation of a polymeric binder. Factors that mitigate the effect of thermo-oxidative degradation of the matrix (reduction of pressing time, addition of antioxidants) allow the critical superconducting parameters of the compositions to be retained at the level characteristic of the original ceramic.