

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
КОМПОЗИЦИЙ

А. О. ТОНОЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, С. М. АЙРАПЕТЯН,
А. Г. МАМАЛИС и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
National Technical University of Athens

Поступило 6 VIII 1999

Методами горячего прессования и полимеризационного наполнения получен ряд сверхпроводящих (СП) полимер-керамических композиций. Показано, что по сравнению с исходной керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ (123) СП-композиции, полученные на основе полиофелиновых связующих, на $2-3^\circ$ увеличивают кинетическую температуру перехода (T_c) в СП-состоянии, тогда как кислородсодержащие связующие на $3-5^\circ$ уменьшают T_c .

Неожиданные результаты получены при исследовании кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии различных количеств добавок порошкообразной керамики (123).

Обнаружено, что при иницированной полимеризации ММА под действием азобобутиронитрила (АИБН) добавки керамики (123) уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения. В отсутствие АИБН добавки керамики приводят к сильному увеличению скорости полимеризации на начальных участках процесса и уменьшению гель-эффекта на поздних стадиях процесса.

Приводится качественное обсуждение механизма и топохимии процесса полимеризации ММА на поверхности СП-керамики (123), строгое обоснование которых требует специального исследования.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 28.

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] начались широкие исследования по получению и формованию сверхпроводящих изделий на основе СП-керамики с различными металлическими [2-11] и полимерными [12-17] связующими.

В работах [2-4,11] для получения токонесущих высокотемпературных сверхпроводящих изделий в качестве металлического связующего использо-

вано серебро. Показано [4], что имеет место достаточно быстрая миграция молекул серебра на поверхность пор и к границам зерен керамики. Сегрегация по границе зерен СП-керамики наблюдалась также и для Mo, Zr, Sr [5].

В литературе описаны также полимер-керамические композиции с использованием в качестве связующих как термопластов [12], так и реактопластов [13]. В работе [12] формование конечных изделий проводится выжиганием полимерного связующего. При этом выжигание органической части композиции, 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 работах [14-16] получены полимер-керамические смеси, где полимерные добавки использованы для защиты высокотемпературных сверхпроводников от воздействия влаги.

Цель данной работы – исследование возможностей получения различных изделий на основе полимер-керамических композиций, а также регулирование их СП и физико-механических характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве ВТСП керамического порошка использовали оксидную керамику состава $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$, полученную методом СВС в ИСМ РАН с дисперсионностью 20-50 мкм и имеющую следующие характеристики критической температуры СП перехода: начало 93 К и конец 86 К.

Все использованные полимерные связующие – сверхвысокомолекулярный (СВП) и разветвленный (РПЭ) полиэтилены, полибутен (ПБТ), сополимер этилена с тетрафторэтиленом марки Ф-40, поливинилиденфторид (ПВИФ), поливиниловый спирт (ПВС), полиформальдегид (ПФА) – представляли собой мелкодисперсионные порошки. В качестве полимерного антиоксиданта использован Ирганокс.

Для формования изделий (пластины, стержни, трубки, кольца и др.) порошки соответствующих полимеров и ВТСП керамики (123) предварительно перемешивали в агатовой мельнице до их равномерного смешивания. Полученную таким образом готовую смесь засыпали в предварительно подогретую (200°C) пресс-форму и прессовали при давлении 100 МПа в течение 30 мин.

В другой серии опытов для формования полимер-керамических СП изделий из порошка керамики (123) при комнатной температуре были спрессованы образцы, далее они пропитывались метилметакрилатом как с инициатором (азоизобутиронитрил), так и без него. С целью предотвращения испарения мономера образцы помещались в герметичные стеклянные формы и при температуре 60-80°C полимеризовались. На дублирующих

образцах на микрокалориметре "ДАК-11" контролировали степень завершенности реакции.

СП свойства образцов полимер-керамических композиций определяли измерением магнитной восприимчивости – бесконтактным индуктивным методом.

Для определения прочности при растяжении (σ), модуля (E) и удлинения (ϵ) в специальных пресс-формах получали пластиновые лопаты (по пять образцов) стандартной формы и были испытаны на разрывной машине "Инстрон". Часть образцов испытывали при температуре 77 К с использованием специальной приставки к "Инстрону" – криогенной камеры.

Определение σ , E , ϵ проведено также в условиях сжатия при температуре минус 80°C.

Обсуждение результатов

1. СП свойства полимер-керамических композиций, полученных методом горячего прессования

Следует отметить, что полимер-керамические композиции, полученные с использованием разных связующих, непосредственно после горячего прессования не имеют СП свойств, т.е. в них отсутствует эффект Мейснера. Отсутствие СП свойств может быть объяснено удалением кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики (123) в процессе прессования при температуре 200°C. Освободившийся кислород вступает в необратимую реакцию термоокислительной деструкции с полимерной матрицей. Действительно, дериватографические исследования композиции (123) со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом на приборе фирмы "МOM 1500" показали, что при температуре 160-165°C и выше наблюдается потеря веса, что указывает на наличие процессов термоокислительной деструкции макромолекул связующего. Однако маловероятно, что в окислительной деструкции полимерного связующего участвует 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 СП свойств композиции (табл.) в атмосфере сухого кислорода при температурах, соответствующих α -переходу полимерных связующих. Типичная кривая СП-перехода [(123) + сверхвысокомолекулярный полиэтилен], полученная на образцах после стадии восстановления, представлена на рис.1.

Более весомым доказательством сделанного предположения являются результаты экспериментов с введением в исходную смесь композиции полимерного антиоксиданта – ирганокса. Известно [18], что добавки антиокси-

дантов в полимерную матрицу существенно снижают скорость окислительной деструкции в полимерах. Поэтому можно предположить, что в данном случае ввод малых количеств (0,5 масс.% от связующего) антиоксиданта в полимер-керамическую композицию снижает скорость окислительных реакций и тем самым затормаживает процесс расходования кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики. Действительно, как видно из данных таблицы, композиции с малым содержанием антиоксиданта сразу же после прессования без стадии восстановления обладают СП свойствами.

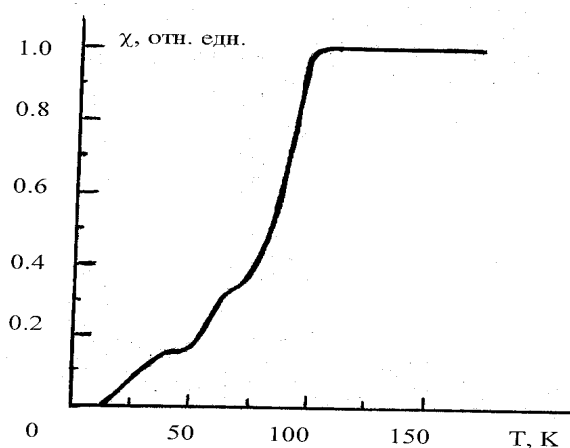


Рис.1. СП-переход для композиции (123) с СВПЭ. Весовое соотношение керамики и связующего 80:20, температура прессования 200°C.

Из данных таблицы видно, что в композициях без и с добавкой антиоксидантов при сохранении природы и количества полимера критическая температура перехода в СП-состояние (T_n) остается практически постоянной, тогда как конец перехода (T_k) изменяется. Более широкий ($T_n \dots T_k$) температурный интервал перехода в образцах без антиоксидантов, по всей вероятности, связан с неоднородным распределением кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики после стадии восстановления.

Сравнение СП-свойств (табл.) 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 таблицы видно, что для СП полимер-керамических композиций наблюдается увеличение критической температуры СП-перехода на 2-3°, за исключением материалов на основе ПВС, ПММА и ПФА. Подобное увеличение значения T_n , предположительно, можно объяснить физическим взаимодействием отдельных фрагментов макромолекул связующего с поверхностью керамики (123), вплоть до интерколяции этих элементов в межслоевое пространство зерен керамики или "заякоривания" их на свободных кислородных позициях. В пользу возможного взаимодействия

отдельных химических элементов (или же групп) полимерных цепей с поверхностью керамики может свидетельствовать наблюдаемое на 5° снижение величины T_n для композиции с поливиниловым спиртом. В данном случае ОН группы наподобие воды [19], спиртов [20] или слабых кислот [21], реагируя, искажают орторомбическую фазу в приповерхностных слоях зерен керамики, уменьшая критическую температуру СП-перехода.

Достаточно сильное уменьшение величины T_n для композиции с полиформальдегидом может быть объяснено повышенной подверженностью полиформальдегида к окислительной термодеструкции, приводящей к увеличению расхода кислорода керамики. Более того, уже при относительно невысоких температурах [22] термодеструкция полиформальдегида сопровождается реакцией деполимеризации с выделением газообразного формальдегида, который в свою очередь может негативно сказаться на СП характеристиках композиции.

2. Полимеризация метилметакрилата в присутствии керамики

$Y_1Ba_2Cu_3O_6 + \delta$

Для композиций, полученных полимеризацией метилметакрилата (ММА), в спрессованных образцах керамики (123) измерение СП характеристик показало, что на всех образцах наблюдается эффект Мейснера без последующей восстановительной стадии. Характер перехода в СП состояние для композиции с полиметилметакрилатным связующим, полученным полимеризационным наполнением, приведен на рис.2.

Неожиданные результаты были получены при исследовании влияния оксидной керамики (123) на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие азоизобутиронитрила (АИБН). Оказалось, что при больших степенях наполнения [(123):ММА = 90:10; 85:15 масс.%) + АИБН в течение длительного времени (порядка 4-5 ч) полимеризация не идет, тогда как в отсутствие инициатора полимеризация завершается достаточно быстро. Для выяснения причин подобных аномалий было специально исследовано влияние различных количеств керамики (123) на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН. Серия кинетических кривых по влиянию керамики (123) на скорость полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН представлена на рис.3 и 4а, соответственно. Из кинетической кривой 1 рис.3 видно, что в отсутствие керамики кинетика инициированной полимеризации ММА имеет общепринятый характер. Предельное тепловыделение равно примерно 130 *кал/градус*, что соответствует тепловому эффекту полимеризации ММА. Добавки оксидной керамики (123) (рис.3, кр.2-4) уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения.

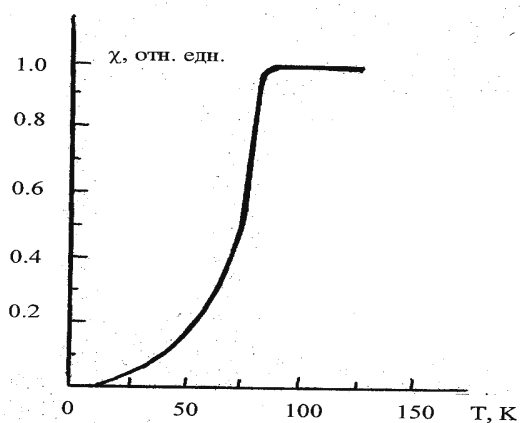


Рис.2. Кривая СП-перехода для композиции, полученной полимеризацией ММА в спрессованных образцах керамики (123) при температуре 80°C. Массовое соотношение керамики и связующего – 88:12.

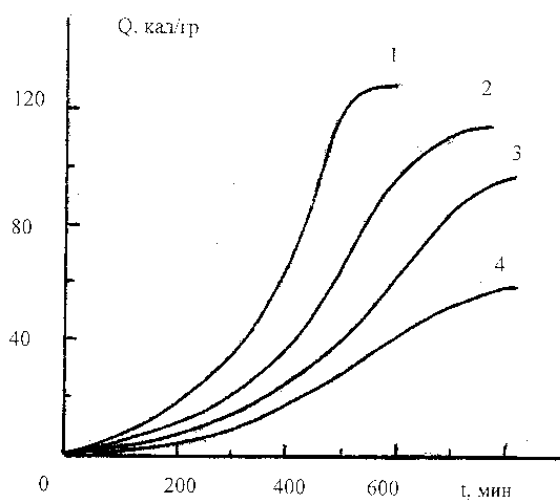


Рис.3. Влияние количества керамики (123) на кинетику полимеризации ММА под действием $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л АИБН при температуре 60°C. Количество керамики (г) 0-(1); 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4).

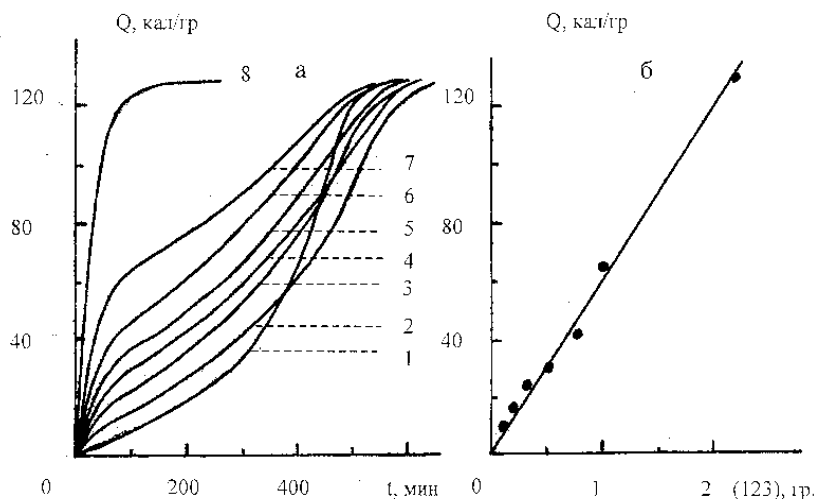


Рис.4. Влияние количества керамики (123) на кинетику полимеризации ММА без инициатора при температуре 60°C (а) и зависимость Q от добавленного количества керамики (б). Количество керамики (г) 0(1); 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4); 0,5(5); 0,7(6); 1(7); 3,8(8). Концентрация АИБН в опыте без керамики $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Противоположная картина наблюдается при полимеризации ММА без АИБН. Из рис.4а видно, что в этом случае 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 гелевого эффекта на поздних стадиях превращения.

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

Наблюдаемый характер изменения кинетики полимеризации метилметакрилата можно понять, предполагая специфическое взаимодействие керамики как с мономером, так и с инициатором. Известно [23-26], что перовскиты типа (123) обладают каталитическими свойствами для многих химических реакций. Поэтому можно представить, что отдельные локальные участки поверхности зерен керамики могут взаимодействовать с ММА и АИБН. При этом, если скорость взаимодействия керамики с инициатором намного выше, чем с мономером, то часть инициатора, взаимодействуя с активными участками поверхности зерен (123), полностью заполняет их, исключая возможность взаимодействия с ММА. Таким образом, часть инициатора "блокируется" поверхностью керамики и не принимает участия в реакции иницирования. Поэтому увеличение количества добавленной керамики приводит к возрастанию доли "блокированного" инициатора и, следовательно, к уменьшению скорости полимеризации (рис.3, кр.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 [27] на твердой поверхности (123). В этом случае, очевидно, трудно оперировать классическими представлениями механизмов роста и обрыва цепей, т.к. неподвижность реакционноспособных концов макромолекул исключает возможность 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 замуровыванию 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.

Второй участок кинетических кривых 2-7 рис.4а, где наблюдается резкое падение скорости полимеризации и его постепенное повышение, связан с полимеризацией не на поверхности керамики, а в объеме мономера, т.е. по достижении определенных размеров свернутая вокруг активной цепи шубка из макромолекул частично десорбируется [27] от поверхности керамики, "обнажая" свой активный конец цепи. И по мере накопления (в объеме мономера) подобных "обнаженных" концов наблюдается ускорение гомогенной полимеризации, вплоть до полного расходования мономера. Отметим также, что скорость бимолекулярной гибели цепей в объеме низкая из-за малой подвижности "обнаженных" и свернутых макроцепей.

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.4а, кр.2-8). Интересно отметить, что глубина превращения, достигаемая на первом участке кинетических кривых, линейно зависит от количества добавляемой керамики (рис.4б). Из данных рис.4б было оценено количество керамики, которое обеспечивало бы полное превращение мономера в полимер на участке с высокой скоростью полимеризации. Как и следовало ожидать (рис.4а, кр.8), добавка 90 масс.% керамики (123) обеспечивает полное завершение полимеризации на закрепленных к поверхности керамики активных центрах полимеризации.

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

Инициирование полимеризации (в отсутствие АИБН) начинается с поверхности керамики и при очень высоких содержаниях наполнителя в реакционной смеси (90 масс.%), 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 [27,28], что и является основной причиной высокой стойкости 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 концентрациях ММА (выше 20-25 масс.%), по-видимому, все более заметным становится вклад в кинетику процесса перехода радикалов с поверхности наполнителя за счет реакции передачи цепи на мономер и инициированная ими гомогенная полимеризация мономера (аналогично обычной блочной полимеризации). При этом можно предположить, что скорость блочной полимеризации должна быть ниже, чем на начальной стадии привитой полимеризации, т.к. 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 этот вопрос остается открытым.

3. О некоторых физико-механических свойствах СП полимер-керамических композиций

Определение физико-механических свойств СП полимер-керамических композиций представляет интерес не только при комнатных, но и при низких и, особенно, при температурах ниже критической температуры перехода в СП состояние. Поэтому поведение σ , E и ϵ для СП полимер-керамических композиций были определены при комнатных, а со связующим из сверхвысокомолекулярного полиэтилена при температурах, близких к α -переходу (193 К) полимерной матрицы, и при температурах СП-состояния композиции (77 К). Величины σ , E и ϵ для комнатной и 76 К температур определялись при растяжении образцов, а при 193 К – в условиях сжатия. В последнем случае варьировалось соотношение керамики и связующего в композициях.

Значения σ , E и ε представлены в таблице. Сравнение прочностных показателей для разных связующих показывает, что наибольшая разрывная прочность и модуль упругости при практически одинаковых степенях наполнения обеспечивается для 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 ухудшается. Критерием работоспособности полимерных материалов, особенно, при низких температурах, является их способность к деформациям. Поэтому измерения физико-механических свойств при низких температурах проводили для композиции на основе СВПЭ. Измерения прочности на сжатие композиций на основе СВПЭ, проведенные при 193 К, показали, что для материалов, содержащих 90, 85 и 80 масс.% керамики, данный показатель составляет 34, 61 и 60 МПа, соответственно.

Представляет также интерес сравнение разрывных свойств при комнатной и криогенной температурах. Типичные диаграммы растяжения для композиции (123) со СВПЭ приведены на рис.5а и б.

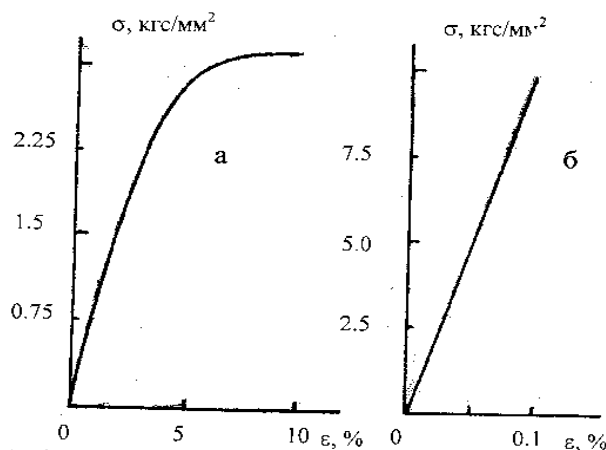


Рис.5. Кривые деформация-напряжение при растяжении для композиции (123) с СВПЭ, полученные при комнатной температуре (а) и температуре жидкого азота (б). Массовое соотношение керамики и связующего – 85:15.

Таблица

Состав композиции	Весовое соотношение керамики и связующего	T _н , К	T _к , К	Температура деформации, К	σ , кг/мм ²	E, кг/мм ²	ϵ , %	Примечание
СВПЭ+(123)	80:20	96	84					Получен после стадии восстановления
	85:15	96	84	300	3,0	10,0	10,0	
	85:15	96	84	77	10	—	0,1	
РПЭ+(123)	80:20	94	80	300	1,5	7,5 —	9,0 —	
Ф-40+(123)	75:25	96	77	300	3,2	8,0	10,0	
ПБ+(123)	80:20	96	83	300	2,8	15,0	7,2	—"
ПВИФ+(123)	85:15	90	75	—	—	10 —	8,3	—"
ПФ+(123)	80:20	88	76	—	—	11	—	—"
ПФ+(123)	80:20	96	89	—	—	—	—	—"
СВПЭ+ирганокс+(123)	80:20	94	85	—	—	—	—	—"
РПЭ+ирганокс+(123)	85:15	90	80	300	3,4	—	—	Получен без стадии восстановления
ПВС+ирганокс+(123)						13	7,5	

Видно, что при одинаковом наполнении при комнатных температурах образцы имеют область высокой эластичности (рис.5а), тогда как растяжение образцов при 77 К приводит к хрупкому разрушению в области гуксовской деформации, где удлинение СП полимер-керамической композиции составляет 0,1%.

4. Заключение

Таким образом, резюмируя рассмотренный материал, по крайней мере, получен положительный ответ на главный вопрос. Полученные полимер-керамические композиции обладают сверхпроводящими свойствами, более того, по сравнению с ВТСП керамикой их СП-свойства могут быть улучшены. Однако при подготовке материала к печати у авторов возник ряд вопросов, на который на сегодняшний день однозначных и исчерпывающих ответов еще нет. Несмотря на это авторы решили опубликовать материал с обозначением тех вопросов, которые являются предметом дальнейших исследований в этой области.

1. Каков механизм взаимодействия отдельных групп макромолекул связующего с развитой поверхностью зерен керамики, имеющих слоистую структуру?

2. Что происходит в межфазных слоях керамика-связующее с точки зрения влияния керамики на надмолекулярную организацию полимера, а также на степень кристалличности и морфологию кристаллических связующих и, наоборот, каково действие связующего на сверхпроводящую орторомбическую фазу в приповерхностных слоях?

3. Каково строение и состав части поверхности зерен керамики, ответственных за взаимодействие с ММА и АИБН, а также характер активных центров полимеризации?

4. Как влияют тепловые режимы синтеза (123), а также состав керамики и содержание кислорода на кинетические особенности полимеризации ММА? Являются ли эти особенности общими для других инициаторов и мономеров?

ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ՀԱՐՑԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

**Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Գ. ՄԱՄԱԼԻՍ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Տաք մամլման և պոլիմերիզացիոն լցոնավորման եղանակներով ստացվել են մի շարք գերհաղորդիչ (ԳՀ) պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաներ: Ցույց է տրվել, որ օլեֆինային կապակցողները 2-3°C բարձրացնում են, իսկ թթվածին պարունակող պոլիմերները 3-5°C իջեցնում են ԳՀ-վիճակի անցման կրիտիկական ջերմաստիճանը համեմատած ելային $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ կերամիկայի հետ:

Անսպասելի արդյունքներ են ստացվել մեթիլմեթակրիլատի (ՄՄԱ) պոլիմերման կինետիկական ուսումնասիրելուց տարբեր քանակի փոշենման կերամիկայի հավելումների դեպքում: Հայտնաբերվել է, որ կերամիկայի հավելումները փոքրացնում են ազոիզոբուտիրոնիտրիլով (ԱԻԲՆ) հարուցված ՄՄԱ-ի պոլիմերման և արագությունը, և փոխարկման խորությունը: ԱԻԲՆ-ի բացակայության դեպքում կերամիկայի հավելումները բերում են պոլիմերման արագության խիստ աճի պրոցեսի սկզբնական հատվածում և գել-էֆեկտի նվազմանը պոլիմերման հետագա հատվածներում:

Որակապես վերլուծվում է ԳՀ կերամիկայի մակերեսին ՄՄԱ-ի պոլիմերման մեխանիզմը և տոպոքիմիան, որոնց ավելի խիստ մեկնաբանումը պահանջում է հատուկ հետազոտություններ:

ON SOME ASPECTS OF THE FORMATION OF POLYMER-CERAMIC SUPERCONDUCTING COMPOSITIONS

A. O. TONoyAN, E. R. ARAKELOVA, S. M. AYRAPETyAN,
A. G. MAMALIS and S. P. DAVTyAN

Ranges of superconducting (SC) polymer-ceramic compositions were obtained by hot-pressing and polymerization filler methods. It was shown that for the SC compositions based on polyolefin binders, the transition critical temperature (T_c) to the SC state is increased by 2-3 degrees compared with initial ceramic having the formula $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ (123), whereas oxygen-containing ceramics decrease T_c by 3-5 degrees.

Unexpected results were obtained while investigating the kinetics of polymerization of methylmetacrylate (MMA) in the presence of various quantities of powdery ceramic (123) additives.

As found out, while initiating the polymerization of MMA under the influence of azoizobutironitril (AZBN), the presence of (123) ceramics additive decreases not only the rate of polymerization, but the conversion rate as well. In the absence of the additive AZBN brings forth polymerization rate increase in the initial stages of the process and decreasing of gel-effect – at the last stages of the process.

The mechanism and topochemistry of MMA polymerization on the surface of SC ceramic (123) follows a qualitative discussion, the comprehensive analysis of which demands special study.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bednorz J.G., Muller K.A.* // Z. Phys. B-Condensed Mater., 1986, v.64, p.198.
- [2] *Sharma R.F., Reddy Y.S. Pzamana* // S. Phys., 1988, v.30, p.181.
- [3] *Hikata T., Sato K.* // Jap. J. Appl. Phys., 1989, v.28, №1, p.182.
- [4] *Горофаров С.Ф., Джафаров Т.Д.* // ЖТФ, 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.* // IBIDB, 1988, v.37, p.3741.
- [8] *Hill O.M., Gao Y.* // IBIDB, 1988, v.37, p.511.
- [9] *Lindbery P.A., Shen Z.* // Phys. Rev. B., 1989, v.39, p.2890.
- [10] *Asoka P.S., Mahumini K.* // Y. Appl. Phys., 1990, v.67, №6, p.3184.
- [11] *Доценко В.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] *Kumukara H., Hohara, 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, №3B, p.698.
- [15] *Barkatt A., Hajaji H., Michael K.A.* // Adv. Ceram. Mater., 1987, v.2, №3B, p.701.
- [16] *Barns 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. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.24.
- [18] *Торсуева Е.С., Шляпников Ю.А.* // БМС, 1973, т.175, с.637.
- [19] *Afanasidi L.I., Blank A.B., Rvichko L.A., Rotok L.A., Litvinenko Yu.G., Moghilko E.T., Nastova Z.M., Pavlyik V.A., Pirogov A.S., Pulyayeva I.V., Sheshina S.G.* // Bull. Mater. Sci., 1991, v.14, №2, p.335.
- [20] *Рывкина Г.Г., Рябин В.А., Маруни М.С., Набережная Е.Л., Вострецова А.Б.* // Сверхпроводимость, физ. химия, технология, 1993, т.6, №11-12, с.2126.

- [21] Красильников В.Н., Алцыгина В.В., Безуев Г.В. // Сверхпроводимость, физ. химия, технология, 1994, т.7, №1, с.135.
- [22] Еникополян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968.
- [23] Goodenough I.B., Demazeau G., Pouchardet M. // J. Solid St. Chem., 1973, v.8, №4, p.325.
- [24] Шаплыгин И.С., Кахан Б.Г., Лазарев В.Б. // Ж. неорганической химии, 1979, т.24, вып.6, с.1478.
- [25] Ganduly P., Rao C.N.R. // Mater. Res. Bull., 1973, v.8, №4, p.405.
- [26] Мирзоян А.А., Гарибян Т.А., Газарян К.Г., Арутюнян М.Г. // СФХТ, 1991, т.4, №9, с.126.
- [27] Иванов С.С., Дмитриенко А.В. // Успехи химии, 1982, т.51, вып.7, с.1178.
- [28] Bruk M.A., Pavlov S.A., Arkin A.D. // Radiat. Phys. Chem., 1981, v.17, №2, p.113.