

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.046.3+538.945

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ

С. П. ДАВТЯН, А. О. ТОНОЯН и С. М. АЙРАПЕТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступила 15 IV 2000

Исследованы динамические механические свойства (тангенс угла механических потерь, динамический модуль упругости) для сверхпроводящей полимер-керамической композиции на основе оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Анализ полученных данных показал достаточно сильное взаимодействие полимерного связующего с поверхностью зерен керамики. Сделан вывод об изменении упаковки и структуры макромолекул связующего вблизи границы раздела фаз, что подтверждено прямыми измерениями энтальпии плавления СП полимер-керамических композиций при варьировании содержаний наполнителя.

Изучено также влияние гранулометрического состава и степени наполнения керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ на предел прочности, модуль упругости, удлинение и на критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние для композиции со связующим из дивинильного каучука. Обнаружено, что независимо от размера зерен керамики увеличение ее количества приводит к росту прочности на разрыв модуля упругости и уменьшению предельной деформации, тогда как увеличение средних размеров зерен керамики ухудшает прочностные, но улучшает СП свойства композиции. Эти данные подтверждаются результатами динамических механических исследований, свидетельствующих о наличии сильного взаимодействия между связующим и частичками $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ керамики.

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 18.

Известно [1], что наполнение полимеров жесткими дисперсными частицами, как правило, приводит к улучшению ряда эксплуатационных свойств композиций (жесткость, работа разрушения, ударная прочность, теплостойкость и др.), что в

основном связывается с формированием между наполнителем и полимерным связующим особого межфазного слоя.

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

В наших предыдущих работах [2-5] на примере СП полимер-керамических композиций на основе оксидной керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ с различными полимерными связующими было показано увеличение на 2-3(критической температуры СП перехода, что связывалось со специфичным взаимодействием отдельных элементов макроцепей связующего с поверхностью зерен керамики. Можно ожидать, что подобное взаимодействие должно привести к некоторым изменениям упаковки и строения полимерных цепей, их конформации на границе раздела фаз керамика-полимер. Поэтому в данной работе на примере композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сшитого дивинильного каучука с керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ исследованы межфазные явления в полимер-керамических композициях.

Экспериментальная часть

В качестве наполнителя использовали оксидную керамику состава $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ (123), имеющую критическую температуру перехода в СП состояние 93К и ширину 6°и синтезированную по методу СВСи а в качестве связующего—явер. высокомолекулярныйятоли. тилеия(СВПЭ).я

Исследуемыеобразцыполучалия[6]явявидеяпластиняразмерамияух1х0и1я смяиз ме. анически. смесей СВПЭ с (123) в широком ин2ервале сос2авов (табл.1).я Релаксационныея свойства (тангеся углая ме. анически. я потери я динамическийя модуль)я композициянаяосновеяСВПЭяся(12у)яизмерялияная прибореяфирмы"DuPontяInstruments"яприяямпли2уда. яколебанияя0и10;я0и20я мм.я Калориме2рическиея измерения про"одилия ная дифференциальноя сканирующемеякалориме2рея"ДСМ—уА".яФизико—ме. аническиес"ойс2"ая исследо"алиянаяСо я композиция. ияполученны. янаяосно"еяди"инильногоя каучука(ДК).яИс. одныйяДКяимеяясреднемассо"уюямолекулярнуюямассуя 10^6 и полидисперсность 2,5.

Для получения сшитых образцов композиций ДК к нему добавляли хиноловый эфир (1% от массы ДК), далее тщательно перемешивали с керамикой и полученную смесь отверждали при температуре 200(С под удельным давлением 100 МПа в течение 30 мин. Из полученных пластинок (толщина 1,5 мм) специальным ножом изготовлялись лопаточки [3], которые испытывались на разрывной машине "Инстрон". Для каждого состава образцов проводились по пять

измерений, по результатам которых усреднялись физико-механические характеристики.

В другой серии опытов с целью исследования влияния гранулометрического состава керамики (123) на физико-механические характеристики композиции на основе (123) с ДК проводили фракционирование порошка СП керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ на диффузорно-конфузорных ситах разработки ИПХФ РАН. Плотность разных фракций порошков керамики определяли гидростатическим взвешиванием, а удельную поверхность ($S_{уд.}$) – методом БЭТ.

В работе использовали фракции с средним размером частичек от 5 до 30 микрометров.

Необходимо отметить, что в образцах СП полимер-керамических композиций на основе ДК, полученных при температуре 200°C в течение 30 мин, непосредственно после стадии прессования эффект Мейснера отсутствует. Восстановление СП свойств композиции проводили по методу, описанному в работе [2].

Обсуждение результатов

Динамические механические свойства

Анализ данных по зависимостям динамического модуля упругости (E') и тангенса угла механических потерь ($\tan\delta$) от температуры показывает, что увеличение количества керамики (123) приводит к повышению динамического модуля и уменьшению их градиента.

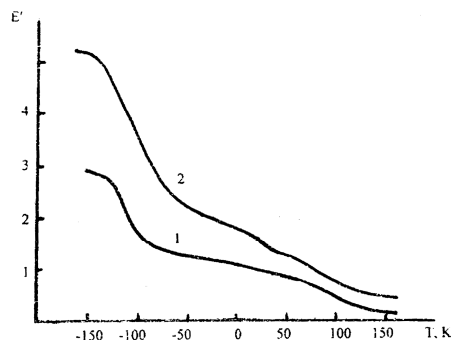


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля упругости для СВПЭ (кр. 1) и композиции СВПЭ с (123) (кр. 2). Содержание керамики (масс.%): 0(1); 15(2).

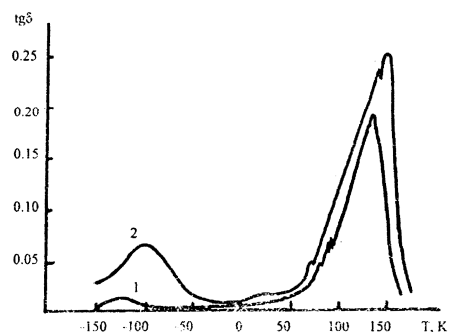


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для СВПЭ (кр. 1) и композиции СВПЭ с (123) (кр. 2). Содержание керамики (масс.%): 0(1); 15(2).

Для примера на рис. 1 приведено изменение динамического модуля от температуры для чистого СВПЭ и наполненного (15 масс.%) керамикой (123). Описанная картина характерна для любых жестких дисперсных наполнителей [7].

Иная картина в поведении тангенса угла механических потерь от температуры. Из данных рис. 2 и табл. 2 видны два интервала температур основных механических потерь и незначительный вторичный переход в интервале температур 25-30°C. Низкотемпературные переходы связаны с температурами стеклования, а высокотемпературные – с плавлением связующего композиции.

Таблица 1

**Динамические механические характеристики
композиции (123) с СВПЭ**

Массовое соотношение СВПЭ% 123	E', T= -150°C	E', T'- 100°C	E', T' 25°C	T _{ст} °C	tgδ (ст)	T °C	tgδ втор. пер.	Tα °C	tgδ (α)
100 : 0	3,0	1,5	1,1	— 120	0,01	—	—	144	0,2
85 : 15	5,1	3,4	1,6	—99	0,06	30	0,015	151	0,25
50 : 50	10,1	6,5	3,1	—94	0,065	30	0,025	155	—
15 : 85	—	—	4,5	—	—	—	—	157	0,24

Анализ данных рис. 1,2 и табл. 1 показывает, что увеличение количества керамики в композициях приводит к расширению пиков механических потерь, их смещению в область высоких температур и увеличению максимальных значений.

Необходимо отметить, что подобное одновременное изменение указанных характеристик механических потерь достаточно редкое явление для обычно используемых на практике жестких дисперсных наполнителей [8, 9].

Расширение пиков механических потерь в литературе обычно связывается [10] с чешуйчатой структурой наполнителя. В данном случае, скорее всего, имеет место обратное явление – отдельные элементы макромолекул связующего входят (интерколяция) в слоистую структуру наполнителя, схватываются, создавая тем самым эффекты аналогичные чешуйчатым структурам.

Повышение показателей механических потерь не может быть объяснено агломерацией частичек наполнителя, поскольку образование подобных агрегатов происходит при высоких степенях наполнения [11]. Наблюдаемое повышение механических потерь, скорее всего, является результатом адсорбции связующего на поверхности наполнителя и интерколяции фрагментов макромолекул связующего в межслоистое пространство зерен керамики (123). Подобное взаимодействие может привести к изменению структуры полимерной матрицы вблизи границы раздела фаз и, как следствие, повышению механических потерь.

Известно [9, 12], что в ряде случаев наполнитель смещает максимумы механических потерь и температуры стеклования (T_{ст}) в сторону более высоких температур. При этом считается, что величина смещения должна быть

пропорциональна площади поверхности наполнителя, что объясняется адсорбционным взаимодействием полимер-наполнитель.

Неаддитивный вклад количества добавленной керамики (123) в величину смещения $T_{ст}$ (табл. 1) в нашем случае указывает не только на адсорбционное взаимодействие, но и как уже указывалось выше, интерколирование отдельных фрагментов макромолекул СВПЭ в межслоевое пространство зерен наполнителя. Указанные взаимодействия могут ограничивать подвижность макромолекул, приводя к изменению плотности упаковки полимерных цепей, их конформации и, в конечном счете, морфологии вблизи поверхности раздела фаз.

С целью прямого подтверждения этих вопросов методом дифференциальной сканирующей калориметрии прямыми измерениями определяли температуры ($T_{пл}$) и энтальпии ($\Delta H_{пл}$) плавления для композиции СВПЭ с оксидной керамикой (123) при широком варьировании состава композиции. Полученные данные приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением степени наполнения энтальпия плавления возрастает.

Таблица 2

**Влияние степени наполнения на энтальпию
плавления связующего в композиции СВПЭ+123**

Массовое соотношение СВПЭ:123	$T_{пл}$ начало	$\Delta H_{пл}$ СВПЭ, Дж/г	Степень кр, с2алл, чн%с2, , %
100 : 0	140	115,0	39,1
85 : 15	149	116,5	39,7
50 : 50	137	122,5	41,7
15 : 85	136	123,5	42

Наблюдаемое увеличение значений энтальпии связано либо со степенью кристаллизации (таблица2), либо с изменением морфологии самого связующего в приповерхностных слоях раздела фаз. Однако на основании полученных результатов невозможно однозначно установить определяющую роль какого-либо из указанных факторов. Для этого необходимо провести прецизионные электронно-микроскопические исследования образцов композиции.

Влияние гранулометрического состава и степени наполнения СП-керамики на физико-механические и СП свойства полимер-керамических композиций

Для понимания процесса формирования свойств наполненных полимерных материалов важно исследование их прочностных характеристик в зависимости от среднего размера частиц, природы наполнителя и связующего. Необходимо отметить, что вопрос о неизменности свойств полимерного связующего является спорным, если оно имеет трехмерную сетчатую структуру. Тем не менее в работах [14-16] качественно показано влияние размера частичек наполнителя, а также природы связующего на формирование физико-механических свойств получаемой композиции.

В табл. 3 представлено влияние размера частиц и степени наполнения на предельную прочность при разрыве (σ), модуль упругости (E) и удлинение (ϵ) указанных композиций.

Таблица 3

Влияние фракционного состава и степени наполнения на σ , E , ϵ , T_n , T_k

Средний размер частичек, МКМ	Удельная поверхность, $см^2/г$	Степень наполнения, масс.%	σ , МПа	E , МПа	ϵ , %	T_n , К	T_k , К
5	1132	10	1,85	65	280		
		20	2,60	85	260		
		30	5,50	115	210		
		40	10,00	151	160		
		50	17,50	190	100	87	73
15	755	10	1,10	55	277		
		20	2,00	74	263		
		30	4,50	100	230		
		40	9,00	132	183		
		50	17,00	165	130	91	83
25	453	10	0,80	50	275		
		20	1,80	68	264		
		30	4,00	90	225		
		40	7,20	120	200		
		50	15,50	150	157	95	88
35	323	10	0,80	48	272		
		20	1,60	60	270		
		30	3,50	80	252		
		40	6,20	100	120		
		50	15,50	130	180	95	89

Из данных табл. 3 видно, что независимо от размера зерен керамики (123) увеличение ее количества приводит к росту разрывной прочности, модуля упругости и снижению предельной деформации. Достаточно заметное возрастание σ и E от степени наполнения свидетельствует о наличии полного контакта на границе раздела фаз полимер-наполнитель и об отсутствии отслаивания

связующего от наполнителя в процессе деформирования испытываемых образцов. На отсутствие отслаивания указывают и кривые напряжение-деформация, где предел текучести не наблюдается. Указанные факты подтверждают ранее сделанный вывод о существовании достаточно сильного взаимодействия связующего с поверхностью зерен керамики (123). Сказанное подтверждается также данными по влиянию размера зерен керамики на σ и E при одинаковых степенях наполнения. Действительно, как видно из данных табл. 3, с увеличением средних размеров наполнителя наблюдается снижение значений величин σ и E . Этот факт может быть объяснен уменьшением общей площади контакта связующего с наполнителем, приводящим к снижению общей энергии их взаимодействия, следовательно, к уменьшению предельной прочности и модуля упругости.

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

Здесь, по всей вероятности, увеличение размера частиц положительно действует на эффективность торможения процесса распространения трещин при высоких степенях деформирования. В литературе известны [17] случаи, когда частицы жесткого наполнителя, по аналогии с рассмотренным механизмом, приводят даже к увеличению относительного удлинения по сравнению с ненаполненным полимером.

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

Исходная нефракционированная керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$ имеет следующие СП характеристики: $T_n=93K$, $T_k=87K$. Как видно, по сравнению с исходной керамикой композиции на основе ДК и разных фракций зерен керамики проявляют не одинаковые СП характеристики. Величина T_n для композиции на основе керамики со средними размерами частиц 5 и 10 μm соответственно на 5-10° меньше, чем для исходной керамики. При этом наблюдается также уширение интервала температур перехода (T_n-T_k). Лишь начиная с гранулометрического состава со средними размерами частичек 20-25 μm и выше в композициях обеспечиваются и даже превышаются критические параметры СП перехода, по сравнению с исходной керамикой.

Снижение критической температуры и расширение перехода для композиции, полученной на основе фракции со средними размерами частичек 5-15 μm , по всей вероятности, связано с двумя факторами: меньшим содержанием метастабильной орторомбической фазы в исходных мелкодисперсных фракциях керамики; более интенсивным употреблением кислорода в реакциях термоокислительной деструкции связующего по сравнению с крупнодисперсными фракциями.

Повышение критической температуры перехода в СП состояние для композиций, полученных на основе керамики со средними размерами частичек 20-25 μm и выше, может быть объяснено [18] интерколированием элементов макромолекул связующего в слоистую структуру зерен керамики.

Таким образом, на основе полученных в данной работе данных по динамическим механическим свойствам композиции СП керамики с СВПЭ связующим, полученным в широком температурном интервале, характеру изменения физико-механических свойств СП композиций на основе ДК с оксидной керамикой в зависимости от гранулометрического состава и степени наполнения можно заключить, что особенности формирования границы раздела фаз оксидная СП керамика-связующее, его строение и адгезия связующего с поверхностью керамики играют важную роль в СП и физико-механических свойствах получаемых композиций.

ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՑԹՆԵՐ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

$Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ օքսիդային կերամիկական հիմքով և գերբարձրմոլեկուլային պոլիէթիլենային գերհաղորդիչ տոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաների համար ուսումնասիրվել են դինամիկական մեխանիկական հատկությունները (մեխանիկական կորուստների անկյան տանգենսը, առաձգականության դինամիկական մոդուլը): Ստացված տվյալների վերլուծությունը վկայում է, որ պոլիմերային կապակցողի և կերամիկայի հատիկների միջև գոյություն ունի բավականին ուժեղ փոխազդեցություն: Եզրակացություն է արվել, որ ֆազերի բաժանման սահմանում տեղի ունի կապակցողի մակրոմոլեկուլների կառուցվածքային փոփոխություն, որը ուղղակիորեն հաստատվում է գերհաղորդիչ պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաների մեջ լցոնների քանակության փոփոխությունից հալման էնթալպիայի փոփոխությամբ: Կարված կամակցողով դիվինիլային ռետինային կոմպոզիցիաների համար ուսումնասիրված է նաև ամրության սահմանի, մոդուլի, ընդաձգման և գերհաղորդիչ վիճակի անցման կրիտիկական ջերմաստիճանի վրա $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ -ի գրանուլոմետրիկ բաղադրության և լցոնման աստիճանների ազդեցությունները: Պարզվել է, որ անկախ կերամիկայի մասնիկների չափերից, նրա քանակի ավելացումը բերում է խզման ամրության, մոդուլի մեծացմանը և սահմանային դեֆորմացիայի նվազմանը, այն դեպքում, երբ կերամիկայի հատիկների միջին չափսերի մեծացումը վատացնում է կոմպոզիցիայի ամրությունը, սակայն բարելավում գերհաղորդիչ հատկությունները: Այս տվյալները հաստատվում են դինամիկական մեխանիկական ուսումնասիրություններով, որոնք վկայում են, որ $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ կերամիկայի և կապակցողի միջև գոյություն ունի ուժեղ փոխազդեցություն:

INTERFACE PHENOMENA IN HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING POLYMER-CERAMIC COMPOSITIONS

S. P. DAVTYAN, A. O. TONoyAN and S. M. HAYRAPETYAN

The dynamic mechanical properties (tangent of the angle of the mechanical losses, dynamic module of elasticity) of the polymer-ceramic compositions based on $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ oxide ceramic and super-high-molecular polyethylene were investigated. There is a strong interaction as between the polymeric binder and the surface of the ceramic's grain as the analysis of the obtained data show. It was concluded that this was conditioned by the change of close packing and of the structure of the macromolecules of the binder in the nearby regions of phase boundary, which was further conformed by the direct measurements of the enthalpy of melting of superconducting polymer-ceramic compositions while varying the binder content.

For the compositions with the divinyl resin stitched binder, the influence of particle size distribution and the filling rate of $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ ceramic on the strength, module of an elasticity, elongation, as well as on the critical temperature of transition into the superconducting state was investigated as well. It was revealed that independent of the particle size of the ceramic, increase of its quantity brings to the enhancement of rupturing module of strength and decreasing of the limiting deformation, whereas increase of the mean size of grains adversely affects on the strength properties, but favors the superconducting properties of the compositions. These data are supported by the dynamic mechanical investigations, which show a strong interaction between the binder and the particles of $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ ceramic.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Farris R.J.* // J. Appl. Polymer Sci, 1964, v. 8, p. 25.
- [2] *Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1, 2, с. 65.
- [3] *Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Martirosyan S.A., Mamalis A.G.* // J. of Materials Processing Technology, 2001, v. 108, p. 201.
- [4] *Айрапетян С.М., Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Давтян С.П.* // Высокомолек. соед., 2001, А43, №10, с. 1814.
- [5] *Давтян С.П., Айрапетян С.М., Тоноян А.О.* Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ. Ереван, 2000, с. 253.
- [6] Государственный стандарт СССР, Пластмассы, метод испытания на растяжение. Гост11262-80, М., Изд. стандартов 1986.
- [7] *Schwarzl F.R., Bree H.W., Nederveen C.J., Schwippert G.A., Stuijk C.E., Van der Wal C.W.* // Acta, 1966, v. 5, p. 270.
- [8] *Yim A., Pierre E.St.* // J. Polymer Sci, 1969, v. B7, p. 237.
- [9] *Braus G., Gruver J.T.* // J. Polymer Sci, 1970, v. A2, №8, p. 571.
- [10] *Ball G.L., Salyer I.O.* // J. Acoust. Soc. Amer., 1966, v. 39, p. 663.
- [11] *Boehme R.D.* // J. Appl. Polymer Sci, 1968, v. 12, p. 1097.
- [12] *Oberst H., Bohn L., Linhardt F.* // Kunststoffe, 1961, v. 51, p. 495.
- [13] *Thurn H.* // Kunststoffe, 1960, v. 50, p. 606.
- [14] *Тополкараев В.А., Товмасын Ю.М., Дубникова И.Л.* // ДАН СССР, 1986, т. 290, №6, с. 1418.
- [15] *Баргенов Г.М., Зуев Ю.С.* Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М.-Л., 1964, с. 195.
- [16] *Эйрих Ф. Р., Сит Т.Л.* Разрушение, М., 1976, т. 7, ч. 2, с. 220.
- [17] *Nicolais L., Narkis M.* // Polymer Eng. Sci., 1971, v. 11, p. 194.
- [18] *Clarke R., Uher C.* // Adv. Phys., 1984, v. 33, p. 469.