

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

КОСТРОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СОЗДАНИЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВО ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ
ПОЛЯХ**

Специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – *Крамаренко Елена Юльевна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН*
- Официальные оппоненты** – *Кузнецов Никита Михайлович, доктор физико-математических наук, НИЦ "Курчатовский институт", отдел нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий, старший научный сотрудник*
- Ярославов Александр Анатольевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений*
- Патлажан Станислав Абрамович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, лаборатория физики и механики полимеров, главный научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «17» октября 2024 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. ЮФА.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3068>

Автореферат разослан «___» сентября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Объект исследования

Материалы, которые проявляют значительные изменения какого-либо физического свойства под влиянием внешнего воздействия, называются умными или интеллектуальными материалами. Магнитоактивные полимерные композиты [1–4], которые состоят из магнитных частиц, помещенных в полимерную среду с достаточно низким модулем упругости, несомненно, являются представителями данного класса материалов. Частицы магнитного наполнителя при воздействии внешнего магнитного поля приобретают магнитный момент и начинают взаимодействовать не только с внешним магнитным полем, но и между собой. За счет этого изменяются многие физические свойства материала, такие как вязкость, упругость, форма, рельеф поверхности, проводимость, емкость, теплопроводность и т.д., причем изменения могут быть значительными вплоть до нескольких порядков величины. Магнитный отклик композита определяется свойствами полимерной среды, типом магнитных частиц и конфигурацией магнитных полей. Магнитополимерные композиты могут быть основаны на магнитных микро- или наночастицах. В качестве полимерной среды могут использоваться как полимерные жидкости, так и эластомеры или термопласты. При этом каждый тип получаемого композита отличается по физическим свойствам, проявляет свои особенности поведения в магнитном поле и требует определенного подхода для управления физическими свойствами. В представленной диссертационной работе экспериментально исследованы магнитомеханические свойства магнитоактивных эластомеров (МАЭ) и магнитоактивных термопластичных эластомеров (МАТЭ). В работе описывается процесс изучения материала, начиная с создания полимерной матрицы и заканчивая результатами измерения свойств композитов и методами управления этими свойствами.

Актуальность темы исследования

Изучение магнитополимерных композитов представляет интерес не только с академической, но и с прикладной точки зрения. Благодаря магнитомеханическому отклику данные материалы находят применения в медицине, микрофлюидике, демпферах, тормозных механизмах, преобразователях магнитомеханической энергии, а также в других направлениях.

Следует отметить, что магнитный отклик материала определяется балансом упругих и магнитных сил. Полимерная среда с низким модулем упругости не препятствует перемещению магнитных частиц под действием магнитного поля, что отражается в высоком магнитном отклике материала, который можно характеризовать относительным ростом модуля упругости материала в магнитном поле - магнитореологическим (МР) эффектом. Этот факт хорошо известен для научного сообщества, однако создание МАЭ с низким модулем упругости для достижения высокого магнитного отклика материала остается нетривиальной задачей, поиски новых эффективных методик синтеза ведутся и по сей день, поскольку традиционные методы снижения начального модуля упругости связаны с использованием низкомолекулярного пластификатора, который выпотевает из материала, делая его нестабильным.

Актуальным направлением в области магнитополимерных композитов является исследование анизотропных материалов. Под анизотропией подразумевается выделенное направление пространственного распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы. Такие материалы интересны тем, что многие их свойства зависят от направления, в котором они измеряются, в том числе модули упругости. Кроме того, взаимное расположение магнитных частиц играет роль в их взаимодействии между собой в магнитном поле, что влияет на МР эффект материала. В литературе существует большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных влиянию анизотропии на магнитомеханические свойства композитов, однако очень мало внимания уделяется сравнению свойств композитов с низкими модулями упругости, в которых перемещение магнитных частиц внутри материала не затруднено. В химически сшитых МАЭ анизотропия распределения задается только на стадии синтеза и остается фиксированной в течение всего процесса эксплуатации материала. Поэтому разработка материалов с управляемым распределением магнитных частиц является важной задачей, решение которой открывает возможности для управления физическими свойствами и магнитным откликом материала в реальном времени. Анизотропия формы магнитных частиц также оказывает влияние на свойства композитов, так как анизометричные магнитные частицы при помещении в магнитное поле могут совершать не только перемещения, но и вращения внутри полимерной среды.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью данной диссертационной работы является синтез магнитоактивных полимерных материалов с высоким откликом на магнитное поле и экспериментальное изучение влияния архитектуры полимерной матрицы, концентрации, формы и распределения магнитных частиц на вязкоупругие свойства магнитоактивных полимерных материалов во внешних магнитных полях. Для решения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. Создание низкомодульных магнитоактивных эластомеров с высоким откликом на магнитное поле на основе полимерных матриц, содержащих гребнеобразные фрагменты, без использования низкомолекулярного пластификатора;
2. Изучение влияния анизотропии пространственного распределения и формы магнитных частиц на свойства магнитоактивных эластомеров под воздействием внешних магнитных полей;
3. Создание и изучение магнитоареологических и вязкоупругих свойств термопластичных магнитоактивных материалов с управляемым пространственным распределением магнитного наполнителя.

Научная новизна

В данной диссертационной работе предлагается использовать в качестве дисперсионных сред низкомодульные полимерные матрицы нового типа с использованием боковых цепей, внедренных в точки ветвления полимерной сетки, а также полимерные матрицы на основе молекулярных щеток - гребнеобразных сополимеров с высокой плотностью пришивки боковых цепей. Такой метод позволяет отказаться от традиционного подхода к созданию низкомодульных материалов, который заключается в добавлении низкомолекулярного масла в качестве пластификатора. Преимуществом внедрения боковых цепей по сравнению с использованием пластификатора является их химическая связь с полимерной сеткой, так как главным недостатком низкомолекулярного масла из-за химической инертности является его вытекание из образца под действием механической нагрузки при эксплуатации или со временем. Таким образом, предложенный метод позволяет создать материал с более высокой стабильностью к механическим нагрузкам и с большим сроком хранения. Кроме

того, самые эффективные полученные в результате исследования материалы демонстрируют рост модуля упругости в магнитном поле на 3 порядка величины, что по современному состоянию научной литературы считается колоссальным результатом.

Анизотропные МАЭ, исследуемые в рамках диссертационной работы, охватывают слабо изученную область материалов с низкими модулями упругости, а также включают широкий спектр концентраций магнитного наполнителя от 30 до 83 масс. %. Полученные выводы при сравнении магнитомеханических свойств анизотропных МАЭ с изотропными аналогами дополняют картину понимания физических свойств данных материалов. Помимо композитов с анизотропией пространственного распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы, также были созданы и экспериментально изучены композиты на основе анизометричных магнитных частиц пластинчатой формы. Такое прямое экспериментальное сравнение магнитомеханических свойств изотропных и анизотропных материалов на основе частиц пластинчатой и сферической формы проведено впервые и является уникальным.

В традиционных эластомерных материалах возможно лишь однократное задание пространственного распределения магнитного наполнителя при синтезе материала, а перемещения магнитных частиц в синтезированном образце под действием магнитного поля являются обратимыми. В данной работе впервые продемонстрирована возможность многократного изменения профиля распределения магнитных частиц внутри «живой» полимерной матрицы на основе термопластичного полимера в процессе эксплуатации материала за счет воздействия температурой и внешним магнитным полем. Такой результат позволяет программировать свойства материала с помощью регулирования внешнего воздействия, что открывает новые перспективы применения данного класса материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Используемый метод создания низко модульных полимерных матриц позволяет получать стабильные МАЭ с гигантским откликом на внешнее магнитное поле, что является важной характеристикой эффективности данных материалов. Выводы, полученные в результате сравнения свойств анизотропных и изотропных МАЭ на основе сферических и пластинчатых частиц, позволяют не только расширить понимание

поведения вязкоупругих свойств магнитополимерных композитов в магнитном поле, но и сформулировать рекомендации по направленному синтезу МАЭ с заданными свойствами. Продемонстрированный эффект многократного переструктурирования магнитных частиц внутри МАТЭ открывает новые возможности по управлению свойствами магнитополимерных композиций за счет внешнего магнитного поля и температуры.

Методология и методы исследования

Методология данной работы заключается в разработке нового подхода для создания низкомолекулярных магнитоактивных полимерных материалов путем архитектурного дизайна полимерных матриц, модуль упругости которых регулируется за счет прививки боковых цепей без добавления низкомолекулярного пластификатора, а также детальном сравнительном анализе вязкоупругих свойств магнитоактивных полимерных композитов в широком диапазоне изменения как архитектуры полимерной матрицы, так и концентрации, формы и распределения магнитных частиц. Синтез магнитополимерных композиций на основе полидиметилсилоксанов (ПДМС) проводился по реакции гидросилилирования. Изучение магнитомеханических свойств материалов производилось на реометре с измерительной системой «плоскость-плоскость» в магнитных полях величиной до 1 Тл. Изучение распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы проводилось с помощью методов сканирующей электронной микроскопии. Изменение рельефа поверхности МАЭ изучалось косвенно с помощью измерения краевых углов смачивания в различных магнитных полях.

Личный вклад автора

Создание магнитополимерных композитов на основе ПДМС с боковыми цепями в узлах полимерной сетки с различным содержанием и распределением магнитных частиц. Проведение магнитореологических измерений всех изучаемых композиций. Обработка и анализ результатов экспериментов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием в работе современных физико-химических и физических методов получения и исследования

свойств МАЭ и МАТЭ, хорошей воспроизводимостью. Результаты расчетов химической структуры полимерных материалов на стадии синтеза и механические свойства, сопоставляемые данной структуре, согласуются с экспериментальными магнитореологическими данными. Образование пространственных структур магнитным наполнителем доказано несколькими независимыми экспериментальными способами. Результаты данной диссертационной работы были представлены в 11 тезисах докладов конференций и в 6 статьях научных журналов, в том числе входящих в Q1.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Подход к получению магнитоактивных полимерных материалов, вязкоупругие свойства которых регулируются в широком диапазоне с помощью внешнего магнитного поля, на основе полимерных матриц с гребнеобразным строением субцепей либо узлов полимерной сетки. Введение боковых цепей позволяет снизить модуль упругости матрицы и, как следствие, повысить подвижность магнитных частиц и степень их переструктурирования в магнитном поле, а химическая связь боковых цепей с полимерной матрицей обеспечивает стабильность материала.
- 2) Анизотропия формы и пространственного распределения магнитных частиц значительно влияет на магнитореологические свойства магнитополимерных материалов: МАЭ с цепочечным распределением магнитных частиц имеют более высокий модуль упругости, чем изотропные МАЭ, как в поле, так и без поля, а пластинчатые магнитные частицы позволяют достичь более высокого магнитного отклика материала при низких концентрациях магнитного наполнителя за счет вращения и преодоления порога перколяции благодаря высокой анизотропии.
- 3) Подход к управлению свойствами магнитополимерных материалов на основе термопластичных эластомеров: распределение магнитного наполнителя внутри таких композитов можно многократно изменять после синтеза путем нагрева с последующим охлаждением в магнитном поле заданной конфигурации, что позволяет программировать свойства, определяемые этой структурой, в частности, вязкоупругие свойства МАТЭ и его отклик на магнитное поле.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (116 наименований), списка сокращений и приложения. Она изложена на 120 страницах и содержит 48 рисунков и 8 таблиц в основной части и 8 рисунков в приложении.

Содержание работы

Во **введении** обозначена тема исследования, сформулирована цель работы, а также обоснована ее актуальность, практическая значимость, и новизна полученных результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме исследования. **Первый раздел** литературного обзора посвящен общему описанию магнитополимерных материалов и кругу явлений, которые в них проявляются при приложении внешнего магнитного поля. **Второй раздел** затрагивает работы, посвященные изучению магнитореологического эффекта. **В третьем разделе** рассмотрены работы по изучению влияния анизотропии на свойства МАЭ.

Вторая глава представляет описание экспериментальных методов исследования и используемых материалов. В работе применялись следующие методы исследования: динамический механический анализ в магнитных полях, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), вибрационная магнитометрия, измерение краевых углов смачивания. Основным методом исследования – измерение в магнитных полях компонент динамического модуля сдвига – модуля упругости G' , который отвечает за упругий отклик материала, и модуля потерь G'' , который отвечает за вязкий отклик материала. Коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$ показывает долю рассеянной энергии в цикле нагрузки материала. Измерения проходили в режиме контролируемой частоты сдвиговых колебаний ω при малой амплитуде колебаний $\gamma = 0.1\%$ либо в режиме контролируемой амплитуды сдвиговых колебаний γ при фиксированной частоте сдвиговых колебаний $\omega = 10$ рад/с. Размер магнитных частиц оценивался с помощью СЭМ и составляет ~ 3 мкм для сферических и ~ 20 мкм для пластинчатых магнитных частиц (рисунок 1). Удельная намагниченность сферических и пластинчатых магнитных частиц

составляет 204 и 213 $\frac{\Gamma_c}{\Gamma \cdot \text{см}^3}$ соответственно. В главе также представлено описание полимерных матриц на основе гребнеобразных сополимеров и материалов для создания полимерных матриц с боковыми цепями.

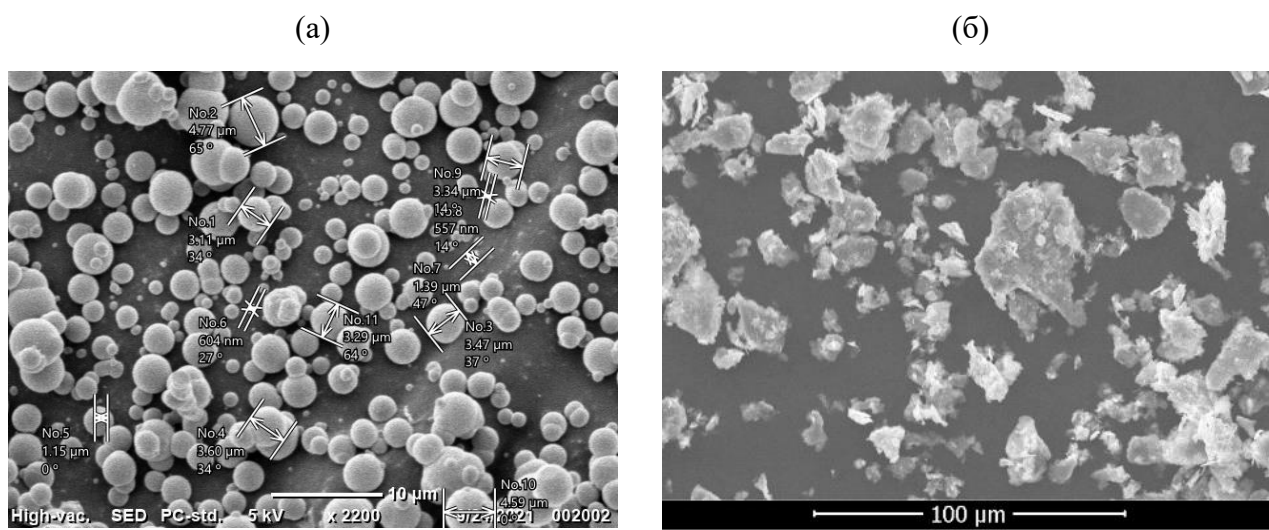


Рисунок 1. Изображения СЭМ частиц (а) сферического и (б) пластинчатого карбонильного железа. Изображения получены Андроповой У.С. в ИСПМ РАН и Степановым Г.В. в ГНИИХТЭОС РАН.

Третья глава посвящена созданию магнитополимерных материалов с низким модулем упругости и высоким откликом на внешнее магнитное поле без использования низкомолекулярных пластификаторов [A1,A2]. Глава состоит из двух основных разделов и заключения.

Первый раздел рассматривает подход для создания магнитоактивных эластомеров на основе силиконовых полимерных матриц, которые содержат боковые цепи в узлах полимерной сетки. Идея такого подхода состоит в том, что свободные концы, прикрепленные к основной полимерной сетке, не являются эластически активными. Таким образом боковые цепи разбавляют полимерную матрицу, и уменьшают количество эластически активных сегментов в расчете на единицу объема материала, что приводит к снижению его модуля упругости. В отличие от низкомолекулярного масла, которое традиционно используют в качестве пластификатора, боковые цепи химически связаны с полимерной сеткой, поэтому не вытекают из нее, что повышает стабильность материала. Компоненты для создания полимерной матрицы включают в себя дивинил-содержащий ПДМС (основной полимер), полигидрид-содержащий ПДМС (сшивающий агент), дигидрид-содержащий ПДМС (модификатор длины цепи) и моновинил-

содержащий ПДМС (боковые цепи). Винил-содержащие и гидрид-содержащие функциональные группы в присутствии катализатора Карстеда или Спайера вступают в реакцию гидросилилирования:

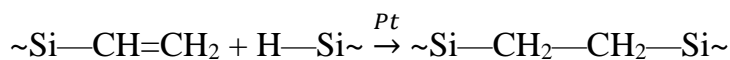


Схема синтеза полимерной матрицы представлена на рисунке 2.

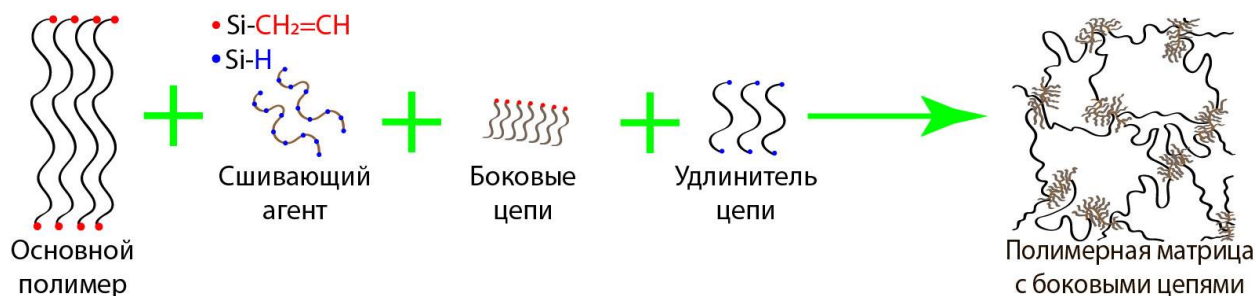


Рисунок 2. Схема синтеза полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки.

На основе полимерной матрицы с боковыми цепями были созданы две серии МАЭ с содержанием магнитных частиц карбонильного железа 0%, 70%, 75% и 80% по массе (0, 22.5%, 27.3% 33.3% по объему), которое добавлялось к смеси для вулканизации на стадии смешивания полимерных материалов. Две серии различаются по содержанию сшивающего агента. Первая серия *S* (Soft) содержит равное количество винил-содержащих и гидрид-содержащих функциональных групп, а вторая серия *H* (hard) содержит двухкратный избыток гидрид-содержащих функциональных групп. Шифр образца включает тип матрицы и содержание магнитных частиц. Например, образец *H-75* синтезирован на основе композиции, содержащей избыточное количество сшивающего агента, и содержит 75 масс.% частиц карбонильного железа.

Изучены зависимости компонент динамического модуля сдвига полученных МАЭ от частоты сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B=1$ Тл (зависимости для G' представлены на рисунке 3). При отсутствии магнитного поля, композиции *S* демонстрируют модули упругости на порядок меньше, чем композиции *H*, что обусловлено различной степенью сшивки полимерной матрицы. Модули упругости МАЭ на основе мягкой полимерной матрицы составляют ~ 2 кПа и при приложении магнитного поля начинают значительно расти за счет взаимодействия магнитных частиц между собой. При этом модули упругости исходно более мягких материалов в магнитном поле начинают превосходить модули упругости жестких аналогов. Поскольку упругие силы мягкой полимерной матрицы малы, они позволяют магнитным частицам перемещаться и формировать цепочечные структуры, что приводит

к возрастанию магнитного отклика материала [5]. При этом относительный рост модуля упругости в магнитном поле превосходит два порядка величины и составляет 400 раз для МАЭ на основе мягкой полимерной матрицы с максимальным наполнением магнитными частицами. Такой рост считается колоссальным и сравним с ранее полученными результатами на образцах МАЭ, содержащих до 70% низкомолекулярного масла [6,7].

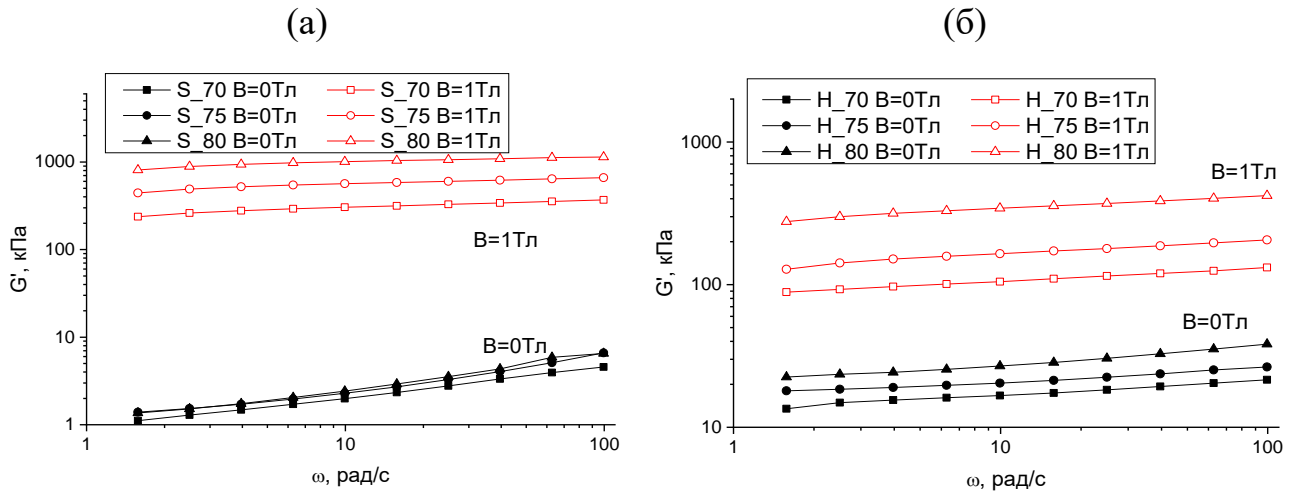


Рисунок 3. Зависимости модуля упругости образцов серии (а) *S* и (б) *H* от угловой частоты сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $V=1$ Тл.

Для полученных образцов также было изучено поведение механических свойств при различной амплитуде деформации. Известно, что всем наполненным резинам свойственен так называемый эффект Пэйна [8] – уменьшение модуля сдвига с ростом амплитуды деформации. Частицы наполнителя внутри полимерной среды формируют сетку, и модуль упругости композита определяется вкладом модуля упругости самой полимерной среды, а также вкладом этой сетки наполнителя. При увеличении деформации, увеличиваются расстояния между частицами наполнителя. Это приводит к ослаблению взаимодействий между ними и падению модуля упругости композита. Модуль упругости демонстрирует плато в области низких амплитуд деформации и падение в области больших амплитуд деформации. Область линейного вязкоупругого отклика была оценена с помощью формулы Дебая $G' = G'_{\infty} + \frac{G'_0 - G'_{\infty}}{1 + (\gamma/\gamma_{linear})^2}$, которая хорошо описывает зависимость модуля сдвига МАЭ от амплитуды деформации. Для количественной оценки эффект Пэйна была введена относительная величина $\Delta G'_\gamma(B) = \frac{G'(\gamma=0.1\%, B) - G'(\gamma=20\%, B)}{G'(\gamma=0.1\%, B)}$. Эти величины, а также другие магнитореологические характеристики полученных образцов МАЭ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Магнитореологические характеристики образцов МАЭ.

Образец	G' ($B=0$), кПа	G' (B_{\max}), кПа	$\text{tg}\delta$ ($B=0$)	$\text{tg}\delta$ (B_{\max})	$\Delta G'_\gamma$ ($B=0$), %	$\Delta G'_\gamma$ (B_{\max}), %	γ^{linear} ($B=0$), %	γ^{linear} (B_{\max}), %	$\frac{G'(B_{\max})}{G'(B=0)}$
S_0	1.85	-	0.33	-	1.27	-	-	-	-
S_70	1.99	312	0.80	0.13	8.19	74.9	12.2	1.47	156.8
S_75	2.30	579	0.80	0.12	12.84	83.7	9.9	0.85	251.7
S_80	2.47	1030	0.89	0.11	18.12	88.2	9.3	0.87	417.8
H_0	16.1	-	0.08	-	4.81	-	-	-	-
H_70	16.8	108	0.16	0.13	13.99	39.1	2.6	3.6	6.43
H_75	20.5	170	0.16	0.12	16.51	46.5	2.7	3.9	8.27
H_80	27.2	351	0.23	0.12	21.68	62.3	3.3	2.8	12.90

Также были изучены гидрофобные свойства поверхности полученных МАЭ в различных магнитных полях. Для образцов серии *S* угол смачивания увеличивается до $(142.2 \pm 1.3)^\circ$ в относительно небольшом магнитное поле до 500 мТл.

Во втором разделе рассматриваются МАЭ на основе молекулярных щеток - гребнеобразных сополимеров с высокой плотностью прививки боковых цепей. В отличие от систем, рассмотренных в первом разделе, все субцепи полимерной сетки содержат боковые цепи. На рисунке 4 представлена схема создания полимерной сетки на основе гребнеобразного сополимера (синтезированы в группе проф. С.С. Шейко). Длина боковых цепей, представляющих собой ПДМС, составляет 14 звеньев. В данном случае боковые цепи не только эффективно «разбавляют» сетку, но и снижают вероятность образования топологических зацеплений, которые могут вносить вклад в модуль упругости [A2]. В результате удастся добиться снижения модуля упругости сетки до уровня нескольких кПа. Изучены вязкоупругие свойства трех серий МАЭ на основе данной полимерной матрицы с небольшой долей боковых цепей ПЭО-ОН (0.5, 1.0 и 1.5%), по которым проводилось сшивание сетки с использованием диизоцианатного сшивающего агента, и с различной концентрацией карбонильного железа в качестве магнитного наполнителя 1.4%, 3%, 11% и 22% по объему (или 10, 20, 50, 70 % по массе), которое добавлялось к смеси для вулканизации на стадии смешивания полимерных материалов.

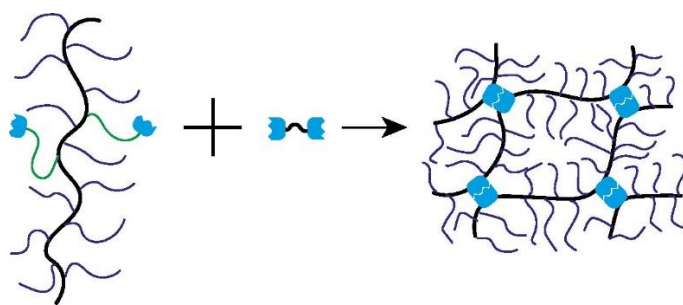


Рисунок 4. Схема создания полимерной сетки на основе гребнеобразного сополимера. Темно-синим цветом обозначены боковые цепи ПДМС, зеленым цветом – ПЭО. К гребнеобразному сополимеру добавлялся диизоцианатный сшивающий агент.

Показано, что в отсутствие магнитного поля механические свойства МАЭ на основе молекулярных щеток можно тонко «подстраивать» под механический отклик различных биологических тканей в широком диапазоне деформаций, варьируя не только архитектурные параметры полимера, но и концентрацию магнитных частиц.

В магнитном поле полученные материалы демонстрируют гигантский МР эффект (рисунок 5), который при начальных значениях модуля упругости МАЭ ~ 1 кПа достигает трех порядков величины в магнитном поле 1 Тл, что является колоссальным эффектом по сравнению с мировыми результатами. Максимальный рост модуля упругости ожидается наблюдается для образца с максимальной концентрацией магнитных частиц, основанного на полимерной сетке с наименьшей плотностью сшивков, а следовательно, и наименьшим модулем упругости.

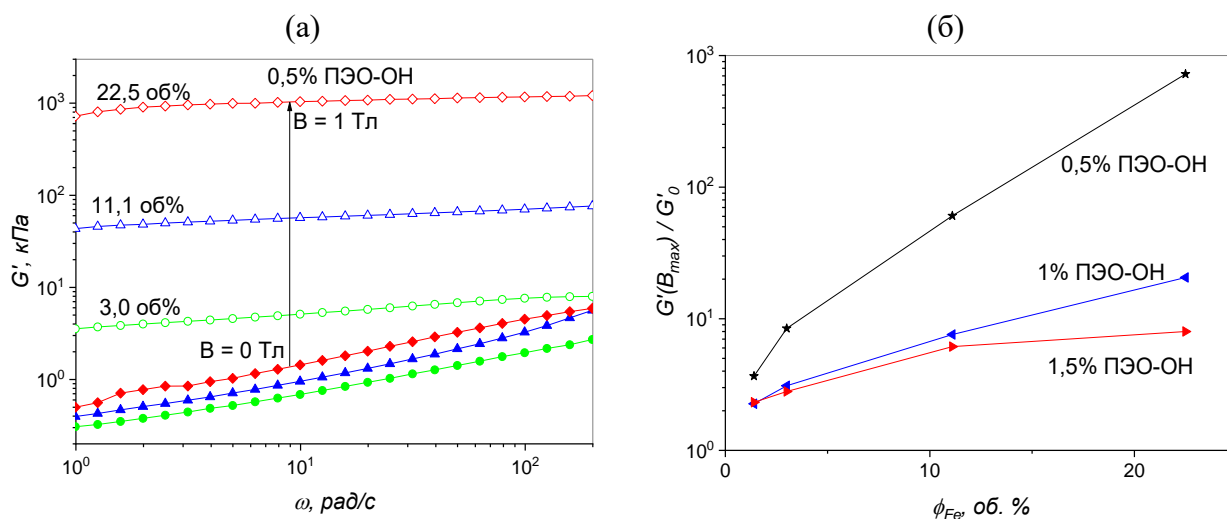


Рисунок 5.(а) Зависимость модуля упругости от частоты сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B=1$ Тл для образца с минимальной степенью сшивки. (б) Зависимость относительного роста модуля упругости в магнитном поле от объемной доли магнитного наполнителя. Содержание магнитных частиц и доля ПЭО-ОН, по гидроксильным группам которого проводится сшивка, указаны возле кривых.

Для МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров также были изучены зависимости модулей упругости от амплитуды деформации. В отсутствие магнитного поля все МАЭ демонстрируют слабый эффект Пэйна - и модуль упругости, и коэффициент механических потерь остаются практически постоянными во всем диапазоне исследуемой амплитуды деформации.

Таким образом, в третьей главе получены и исследованы МАЭ без использования низкомолекулярного компонента, имитирующие свойства живых тканей и демонстрирующие колоссальный МР эффект, который можно регулировать в широких пределах как с помощью архитектурных параметров сетки, так и изменяя концентрацию магнитного наполнителя.

Четвертая глава посвящена изучению влияния анизотропии пространственного распределения и формы магнитных частиц на поведение МАЭ в магнитных полях [А3,А4]. Материалы созданы на основе полимерных матриц с боковыми цепями в узлах сетки, синтез которых описан в первом разделе третьей главы. Глава включает в себя два основных раздела и заключение.

В первом разделе изучается влияние пространственного распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы на свойства магнитоактивных эластомеров. Серия анизотропных МАЭ была создана при синтезе материала в магнитном поле. Форма, содержащая смесь для вулканизации, помещалась между двумя постоянными неодимовыми магнитами диаметром 50 мм. Образцы, полученные для реологических измерений, имеют форму тонких дисков диаметром 20 мм и толщиной ~1 мм. В процессе вулканизации анизотропных образцов было приложено магнитное поле величиной 0.23 Тл, направленное перпендикулярно плоскости диска (рисунок 6(а)). Концентрация карбонильного железа в качестве магнитного наполнителя для серии изотропных и анизотропных образцов составляет 50, 60, 65, 70, 75, 80, 83 % по массе (или 11, 16, 19, 23, 27, 33 и 38 % по объему). Наличие упорядоченной структуры было показано с помощью методов СЭМ (рисунок 6(б,в)).

На рисунке 7 представлены начальные модули упругости полученных МАЭ и их относительный рост при включении магнитного поля величиной $B=1$ Тл. Анизотропные МАЭ демонстрируют примерно в 2-3 раза более высокий начальный модуль упругости.

Относительный рост модулей упругости в магнитном поле примерно одинаковый для изотропных и анизотропных материалов. Особенность этого результата объясняется тем, что в работе получены МАЭ с относительно небольшим модулем упругости порядка десятков кПа, что позволяет магнитным частицам смещаться внутри матрицы при приложении внешнего магнитного поля. Поэтому магнитный отклик образцов связан не только с магнитными взаимодействиями магнитных частиц, которое сильнее для упорядоченных образцов, но и с перемещением магнитных частиц.

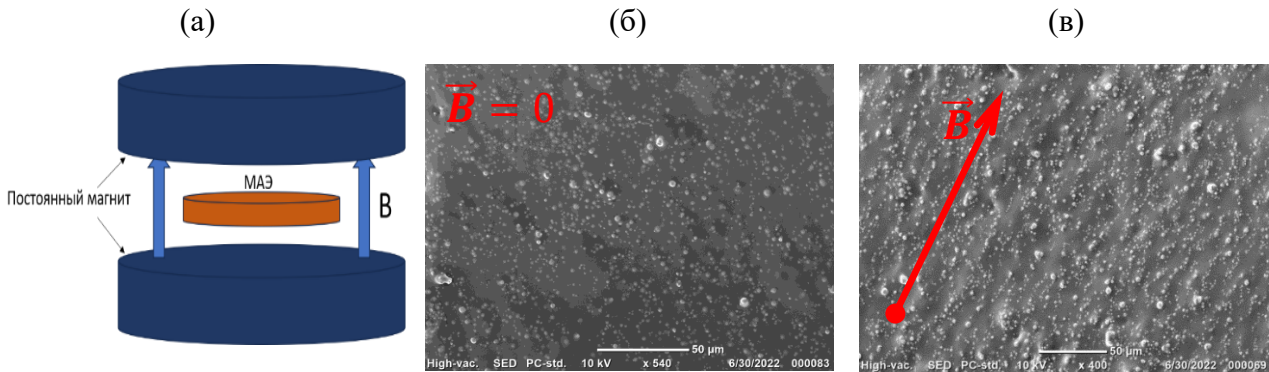


Рисунок 6. (а) Схема создания анизотропного образца. Изображения СЭМ среза (а) изотропного и (б) анизотропного образца МАЭ, содержащего 75 масс.% магнитного наполнителя. Изображения получены Андроповой У.С. в ИСПМ РАН.

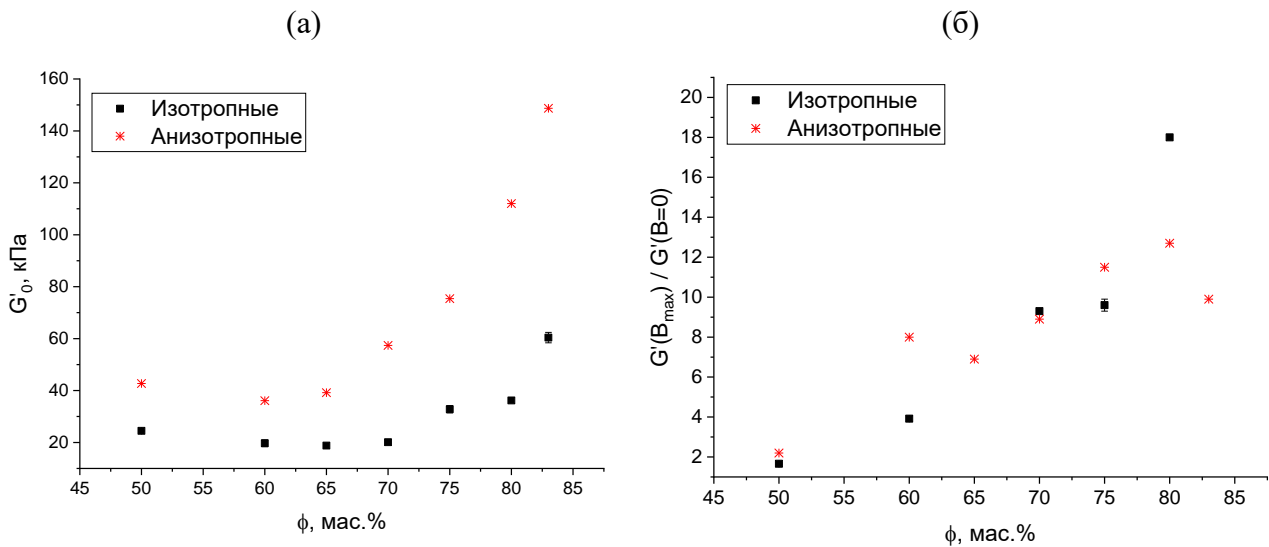


Рисунок 7. Зависимость (а) начального модуля упругости и (б) относительного роста модуля упругости в магнитном поле величиной $B=1$ Тл для изотропных и анизотропных МАЭ от концентрации магнитного наполнителя при амплитуде сдвиговых колебаний $\gamma=0.1\%$ и частоте колебаний $\omega=10$ рад/с.

Изучение амплитудных зависимостей компонент динамического модуля сдвига показало, что эффект Пэйна более ярко выражен для анизотропных образцов, как в отсутствие магнитного поля, так и в максимальном магнитном поле. Это объясняется тем,

что их начальный модуль упругости при низких амплитудах деформации выше, чем у изотропных аналогов, а при росте амплитуды деформации вклад в модуль упругости от сетки магнитного наполнителя падает.

Было показано, что зависимости модулей упругости магнитополимерных композитов от величины магнитного поля демонстрируют характерную петлю гистерезиса. Гистерезис обусловлен формированием прочной сетки магнитного наполнителя в магнитном поле, которая не разрушается до полного выключения магнитного поля. Наличие гистерезиса вязкоупругих свойств анизотропных МАЭ свидетельствует о смещениях магнитных частиц внутри упорядоченных структур при помещении материала в магнитное поле. В таблице 2 представлены магнитореологические характеристики полученных изотропных и анизотропных МАЭ.

Таблица 2. Магнитореологические характеристики изотропных и анизотропных МАЭ с различной концентрацией магнитного наполнителя. Шифр образца обозначает распределение частиц магнитного наполнителя и его массовую долю.

Образец	G'_0 , кПа	$\text{tg}\delta$	G'_{max} , кПа	G'_{max}/G'_0
Изотропный 50	24.5	0.23	65.6	3.7
Анизотропный 50	42.7	0.25	135	4.2
Изотропный 60	19.7	0.25	96.2	5,9
Анизотропный 60	36.1	0.32	326	10
Изотропный 65	18.8	0.32	-	-
Анизотропный 65	39.2	0.31	308	8.9
Изотропный 70	20.1	0.29	207	11.3
Анизотропный 70	57.4	0.29	569	10.9
Изотропный 75	32.8	0.28	348	11.6
Анизотропный 75	75.4	0.25	940	13.5
Изотропный 80	36.2	0.30	689	20
Анизотропный 80	112.0	0.28	1530	14.7
Изотропный 83	60.4	0.31	-	-
Анизотропный 83	148.7	0.27	1630	11.9

Во втором разделе изучается влияние формы магнитных частиц на поведение МАЭ в магнитном поле. Помимо МАЭ, содержащих сферические частицы карбонильного железа, были созданы композиции на основе пластинчатого. На их основе были созданы как изотропные, так и анизотропные материалы по методике, описанной в предыдущем разделе. Концентрация магнитного наполнителя составляет 30, 40, 45, 50, 60 масс.% (или 5, 8, 9, 11, 16 об.%). На рисунке 8 представлены вязкоупругие характеристики полученных МАЭ: начальные модули упругости G'_0 и их относительный рост при включении магнитного поля величиной $B=1$ Тл. Значения G'_0 выше для образцов на основе пластинчатого железа. Объясняется это тем, что пластинчатое железо имеет более высокую удельную площадь поверхности, и вклад межфазных границ значительно выше. Было показано, что для достижения высокого магнитного отклика при низких концентрациях магнитного наполнителя более эффективно использование пластинчатых магнитных частиц, а при высоких концентрациях – использование сферических магнитных частиц. Скорее всего, это связано с различным механизмом отклика магнитных частиц на внешнее магнитное поле. Пластинчатые частицы в магнитном поле поворачиваются ребрами вдоль направления внешнего магнитного поля, поэтому они образуют перколяционный кластер уже при меньших концентрациях наполнителя, а при высоких концентрациях их повороты становятся стерически затруднены.

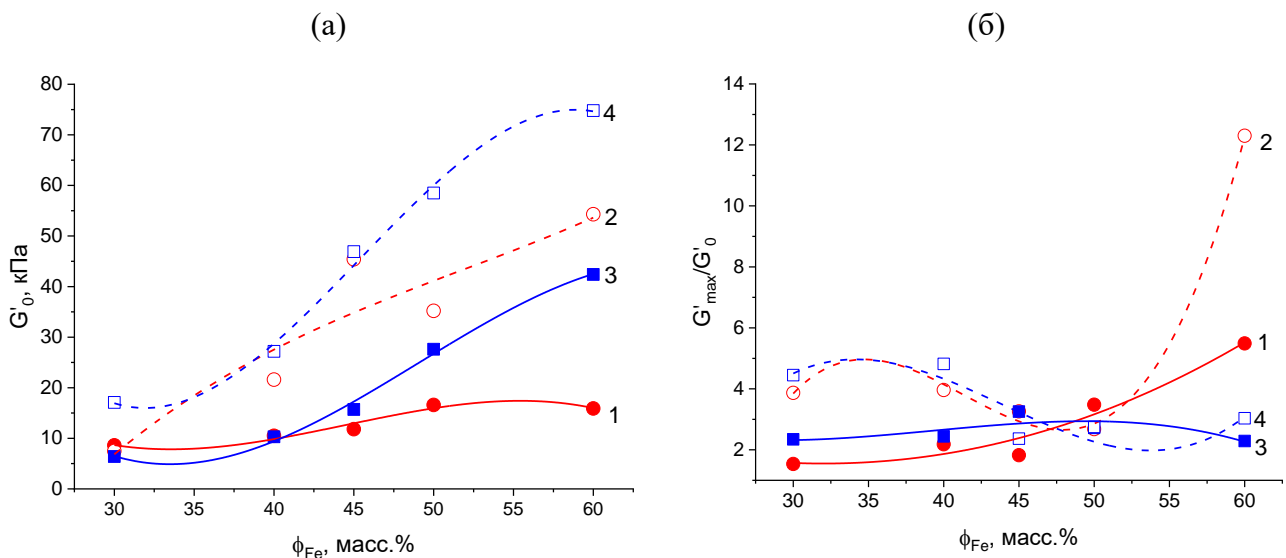


Рисунок 8. Зависимость от массовой концентрации частиц карбонильного железа (а) модуля упругости в отсутствие магнитного поля и (б) относительного роста модуля упругости в магнитном поле величиной $B=1$ Тл для МАЭ на основе (1,2) сферического и (3,4) пластинчатого карбонильного железа с (1,3) изотропным и (2,4) анизотропным распределением магнитного наполнителя. Характеристики указаны при угловой частоте колебаний $\omega=10$ рад/с и малой амплитуде деформаций $\gamma=0.1\%$.

Было проведено изучение амплитудных зависимостей, и результаты соответствуют данным, полученным в предыдущем разделе. В таблицах 3,4 представлены магнитоологические характеристики полученных МАЭ.

Таблица 3. Магнитоологические характеристики образцов МАЭ на основе сферического карбонильного железа с изотропным (Изо) и анизотропным (Анизо) распределением магнитных частиц при угловой частоте колебаний $\omega=10$ рад/с и малой амплитуде деформаций $\gamma=0.1\%$.

φ_{Fe} , масс. %	G'_0 , кПа		$tg\delta$		G'_{max} , кПа		G'_{max}/G'_0	
	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо
30	8.6	12.9	0.11	0.16	13.2	32.8	1.5	2.5
40	10.5	21.6	0.17	0.17	22.9	85.6	2.2	4.0
45	11.8	45.4	0.11	0.126	21.5	148	1.8	3.3
50	16.6	35.2	0.15	0.11	57.8	94.3	3.5	2.7
60	15.9	54.3	0.2	0.2	87.3	668	5.5	12.3

Таблица 4. Магнитоологические характеристики образцов МАЭ на основе пластинчатого карбонильного железа с изотропным (Изо) и анизотропным (Анизо) распределением магнитных частиц при угловой частоте колебаний $\omega=10$ рад/с и малой амплитуде деформаций $\gamma=0.1\%$.

φ_{Fe} , масс. %	G'_0 , кПа		$tg\delta$		G'_{max} , кПа		G'_{max}/G'_0	
	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо
30	6.4	17.1	0.28	0.28	15	76.1	2.3	4.5
40	10.3	27.2	0.15	0.27	25.2	131	2.4	4.8
45	15.7	46.9	0.20	0.17	51.1	111	3.3	2.4
50	27.6	58.5	0.13	0.16	75	161	2.7	2.8
60	42.4	74.8	0.17	0.16	97	227	2.3	3.0

Таким образом, в четвертой главе были созданы серии изотропных и анизотропных МАЭ на основе сферических и пластинчатых магнитных частиц в широком диапазоне концентраций. Проведено сравнение их вязкоупругих свойств в различных магнитных полях. Показана эффективность использования магнитных частиц пластинчатой формы при низкой концентрации наполнителя для достижения высокого магнитного отклика.

Пятая глава посвящена магнитоактивным термопластичным эластомерам с управляемой структурой распределения магнитного наполнителя внутри полимерной среды [А5,А6]. Полимерная матрица основана на гребнеобразных сополимерах, которые имеют боковые цепи двух различных сортов (рисунок 9(а)). В отличие от МАЭ, рассмотренных в предыдущих главах, химических сшивок в данной полимерной матрице нет. При комнатной температуре боковые цепи двух сортов не совместимы между собой, за счет чего один из блоков агрегирует в мицеллы, которые выполняют роль физических сшивок полимерной сетки. Поэтому при комнатной температуре эти системы ведут себя аналогично ковалентно сшитым. При повышении температуры совместимость цепей растет, что приводит к разрушению агрегатов (рисунок 9(б)). При этом температурой плавления и механическими свойствами полимерной матрицы можно управлять с помощью архитектурных параметров гребнеобразного сополимера. Диапазон температур плавления начинается от величин ~ 70 °С. Глава содержит два основных раздела и заключение. Два раздела содержат схожие исследования МАТЭ на основе полимерных матриц, различных по химической природе. *Первый раздел* посвящен МАТЭ на основе гребнеобразных сополимеров, с боковыми цепями полиизобутилена (ПИБ) и полистирола (ПС), а *второй раздел* посвящен МАТЭ на основе гребнеобразных сополимеров, с боковыми цепями ПДМС и ПС. В обоих случаях варьировалась доля содержания боковых цепей полистирола, который выступал в качестве сегрегирующего блока. Концентрация магнитных частиц карбонильного железа составляет 5, 10 и 20% по объему (или 30, 47, 67% по массе). Материалы синтезированы группой проф. С.С. Шейко.

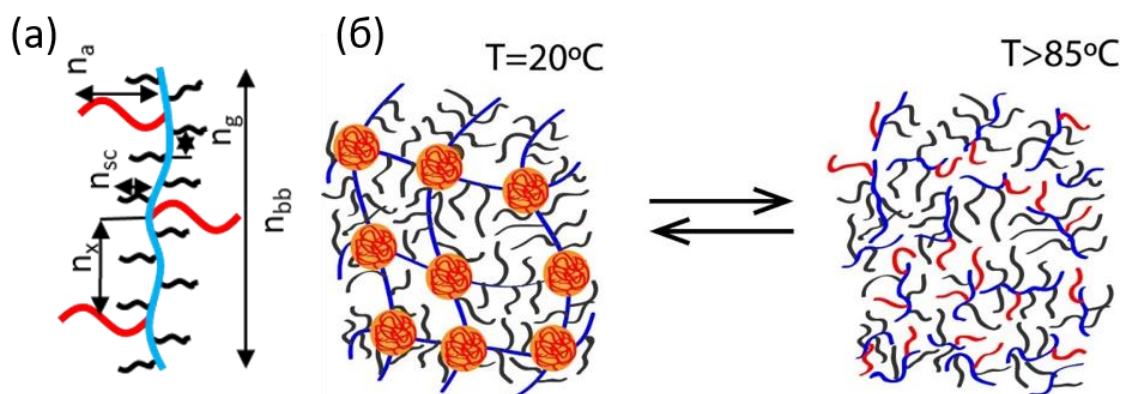


Рисунок 9. (а) Схематичная структура одиночной цепи гребнеобразного сополимера с указанием архитектурных параметров полимера. Черным цветом обозначены боковые цепи ПИБ или ПДМС, а красным цветом – сегрегирующие цепи ПС. n_{bb} – степень полимеризации (СП) основной цепи, n_{sc} и n_a – СП боковых цепей и сегрегирующего блока, n_b и n_x СП участка основной цепи между боковыми цепями и сегрегирующим блоком соответственно. (б) Схема структур, формируемых данным сополимером при различных температурах.

При комнатной температуре начальные модули упругости материалов лежат в диапазоне от 10 до 50 кПа, и наблюдается рост модулей упругости в магнитном поле в несколько раз. Показана возможность ориентации магнитных частиц внутри полимерной среды (рисунок 10). Для этого исходный МАТЭ (состояние 1) сначала нагревается выше температуры плавления (состояние 2), затем включается магнитное поле, что приводит к ориентации магнитных частиц (состояние 3), после этого происходит охлаждение материала при постоянном магнитном поле для удерживания магнитных частиц и «замораживания» их в цепочечной структуре (состояние 4). После выключения магнитного поля (состояние 5) полимерная матрица возвращается в состояние эластомера, а распределение магнитных частиц изменяется с изотропного на анизотропное, что отражается в росте модуля упругости материала, который в состоянии 5 в несколько раз выше, чем в состоянии 1. В результате повторного проведения нескольких циклов ориентации магнитных частиц была показана их воспроизводимость.

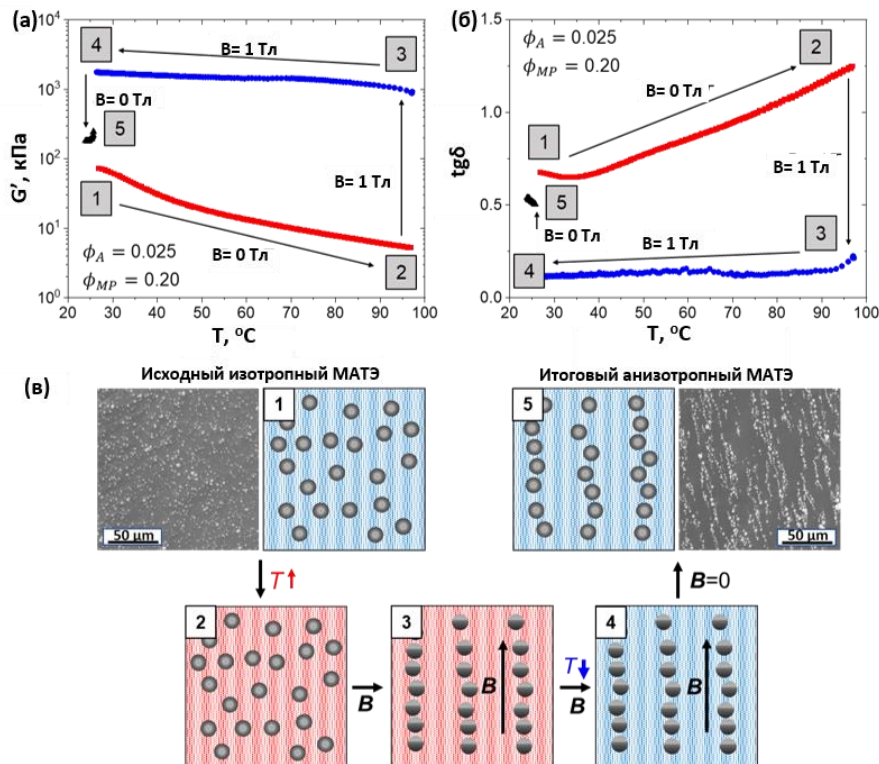


Рисунок 10. Создание анизотропных структур с помощью нагрева МАТЭ с последующим охлаждением в магнитном поле. (а) Зависимость модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь от температуры. Стрелками указано направление изменения температуры и магнитного поля. (в) Схематическое изображение различных стадий нагрева и охлаждения образца в магнитном поле. Изображения СЭМ МАТЭ соответствуют состояниям 1 и 5 и доказывают образование структур магнитных частиц. Изображения СЭМ получены Андроповой У.С. в ИСПМ РАН.

На рисунке 10 был продемонстрирован процесс ориентации магнитных частиц при температуре обработки $T_{max}=97$ °С, превосходящей температуру плавления МАТЭ. Однако из-за физической природы полимерной сетки, перемещения магнитных частиц возможны и при более низких температурах, поэтому степень свободы их перемещения, а следовательно, и степень ориентации агрегатов магнитных частиц в магнитном поле, зависят от температуры обработки. В четвертой главе было показано, что ориентация структур, образованных магнитными частицами, влияет на магнитомеханические свойства МАЭ. Степень ориентации, определяемая температурой обработки, также будет влиять и на свойства МАТЭ. На рисунке 11(а) представлен относительный рост модуля упругости в магнитном поле для МАТЭ после ориентации магнитных частиц при различных температурах обработки T_{max} . Первая точка ($T_{max}=25$ °С) соответствует исходному состоянию образца. Таким образом было показано, что механические свойства МАТЭ и величину его магнитного отклика можно программировать в широких пределах, регулируя их температурой обработки.

Исследован отклик МАТЭ на циклическое включение и выключение магнитного поля (рисунок 11(б)). Показана обратимость свойств МАТЭ при активации магнитным полем при комнатной температуре, что важно для управления свойствами материала при его эксплуатации. Типичные времена релаксации при включении поля составляют ~1 мин. Стоит отметить, что при повышенных температурах временная зависимость становится более ярко выражена из-за высокой степени подвижности магнитных частиц внутри расплавленной полимерной матрицы.

Показана возможность повторной ориентации магнитных частиц внутри МАТЭ в новом направлении. С помощью постоянных магнитов было проведено переориентирование структур магнитных частиц внутри МАТЭ с перпендикулярной плоскости диска ориентацией структур магнитных частиц на параллельную плоскости диска и были изучены их вязкоупругие свойства в магнитных полях (рисунок 12). Образование параллельных структур также было доказано с помощью методов СЭМ. Показано, что свойства МАТЭ с параллельной ориентацией магнитных частиц отличаются от свойств исходного материала и композита с перпендикулярной ориентацией частиц магнитного наполнителя.

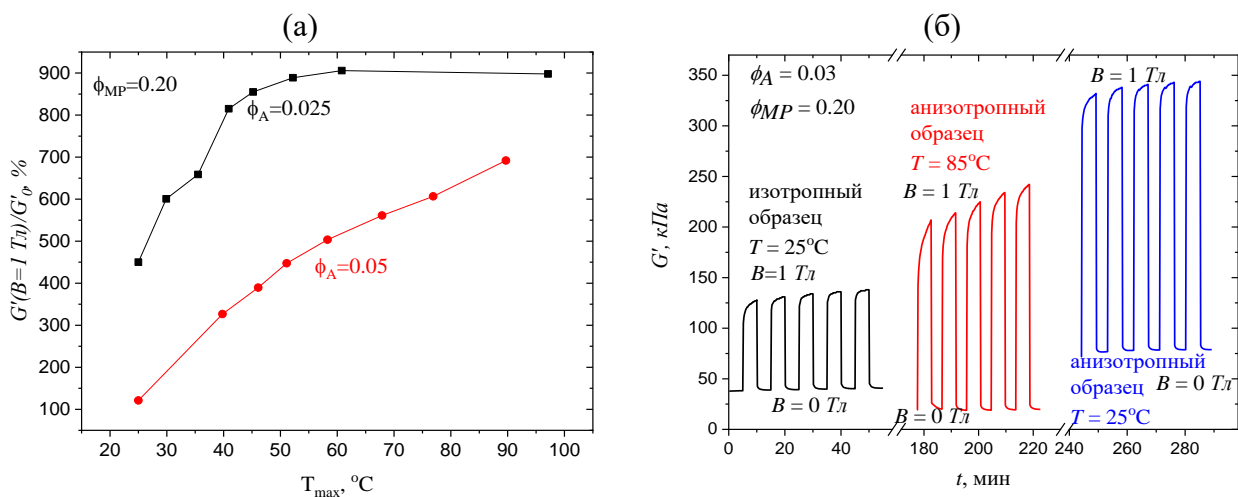


Рисунок 11. (а) Зависимость относительного роста модуля упругости в магнитном поле для МАТЭ с различной долей сегрегирующих цепей ПС (указана возле кривых) от температуры обработки при ориентации магнитного наполнителя. (б) Воспроизводимость свойств МАТЭ при циклическом включении и выключении магнитного поля. Возле кривых указана температура и магнитное поле.

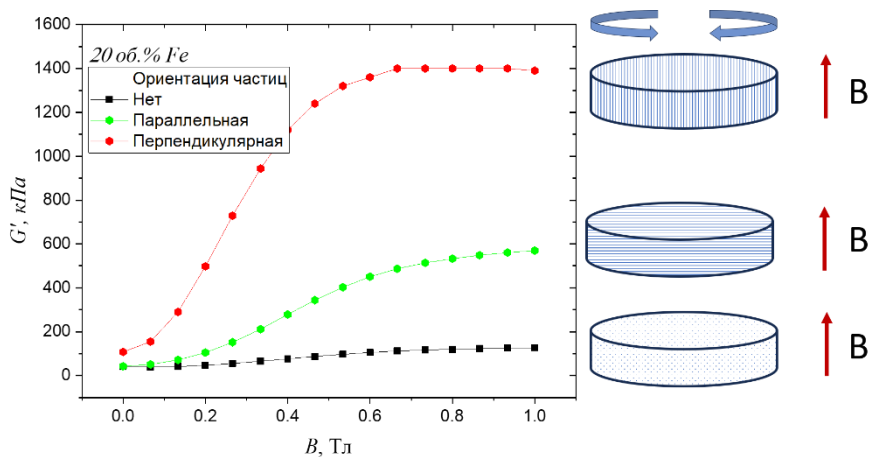


Рисунок 12. Зависимость модуля упругости МАТЭ с различной ориентацией цепочечных структур магнитного наполнителя относительно плоскости образца от величины магнитного поля. Возле кривых схематично представлена структура МАТЭ с направлением цепочечных структур магнитного наполнителя.

Таким образом, в пятой главе были созданы и изучены свойства магнитоактивных полимерных композитов на основе термопластичной полимерной матрицы. Показано, что распределением магнитных частиц внутри МАТЭ, включая направление и степень ориентации, можно управлять в процессе эксплуатации после синтеза материала. При этом модуль упругости и магнитный отклик таких материалов, которые зависят от распределения магнитного наполнителя, можно программировать в широком диапазоне с помощью температуры и магнитного поля.

Выводы:

1. Использование боковых цепей в составе полимерной матрицы является эффективным методом для создания на их основе стабильных низкомолекулярных МАЭ с высоким откликом на магнитное поле. Начальным модулем упругости, а следовательно, и магнитным откликом такого материала можно управлять в широком диапазоне за счет варьирования концентрации магнитного наполнителя, а также концентрации сшивающего агента либо архитектуры гребнеобразного сополимера. Такие МАЭ демонстрируют относительный рост модуля упругости в магнитном поле величиной $B=1$ Тл до 3 порядков величины, что является сравнимым с результатами, достигаемыми на материалах, содержащих до 70% низкомолекулярного масла в своем составе.
2. Низкомолекулярные МАЭ с анизотропным распределением магнитного наполнителя демонстрируют в несколько раз более высокий модуль упругости, чем изотропные аналоги как в магнитном поле, так и в отсутствии магнитного поля. Несмотря на более сильные магнитные взаимодействия магнитных частиц, которые расположены друг к другу ближе в анизотропных материалах, относительный рост модуля упругости в магнитном поле примерно одинаковый для изотропных и анизотропных материалов, что объясняется вкладом в магнитный отклик перемещений магнитных частиц в случае изотропных материалов. Эффект Пэйна более ярко выражен для анизотропных материалов как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле, что объясняется более высокими значениями модулей упругости в области линейной вязкоупругости и уменьшением вклада сетки магнитного наполнителя в упругость материала при высоких величинах деформации.
3. МАЭ на основе пластинчатых магнитных частиц демонстрируют более высокий модуль упругости, чем МАЭ на основе сферических частиц, что объясняется более высокой удельной поверхностью пластинчатых магнитных частиц и ростом вклада межфазных границ. При низких концентрациях использование пластинчатого магнитного наполнителя является более эффективным для достижения высокого магнитного отклика за счет поворотов пластинчатых частиц и образования перколяционного кластера при меньших концентрациях, чем в случае сферического наполнителя. При высоких концентрациях более эффективно использование

сферического магнитного наполнителя, поскольку перемещения и вращения пластинчатых частиц становятся затруднены. В частности, показано, что для карбонильного железа (сферические частицы размером 3-5 мкм и пластинчатые частицы с широким распределением по размерам и степени анизотропии) критическая концентрация перехода между этими двумя режимами составляет ~45 масс.% (9 об.%).

4. Использование в качестве дисперсионной среды для магнитоактивных полимерных материалов термочувствительной полимерной матрицы, основанной на щеточных сополимерах, которая представляет собой физическую полимерную сетку при комнатной температуре и обратимо плавится при повышении температуры, открывает возможность для управления распределением частиц магнитного наполнителя в режиме реального времени. Это позволяет программировать свойства материала в широких пределах за счет воздействия температурой и магнитным полем. В частности, модуль упругости и его относительный рост в магнитном поле величиной 1 Тл изменяются в несколько раз.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Костров С.А. Низкомодульные эластомерные матрицы для магнитоактивных композитов с высоким откликом на магнитные поля / Костров С.А., Городов В.В., Соколов Б.О., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62. – №. 4. – С. 285-293.

Kostrov S.A. Low-Modulus Elastomeric Matrices for Magnetoactive Composites with a High Magnetic Field Response / Kostrov S.A., Gorodov V.V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // Polymer Science, Series A. – 2020. – Vol. 62. – P. 383-391. SJR=0,22 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A2] Kostrov S.A. Regulating Tissue-Mimetic Mechanical Properties of Bottlebrush Elastomers by Magnetic Field / Kostrov S.A., Dashtimoghadam E., Keith A.N., Sheiko S.S.,

Kramarenko E.Y. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – №. 32. – P. 38783-38791. SJR=2,1 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,5.

[A3] Костров С.А. Сравнительный анализ магнитореологического эффекта в мягких изотропных и анизотропных магнитоактивных эластомерах / Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2022. – Т. 64. – №. 6. – С. 471-480.

Kostrov S.A. Comparative Analysis of Magnetorheological Effect in Soft Isotropic and Anisotropic Magnetoactive Elastomers / Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // Polymer Science, Series B. – 2022. – Vol. 64. – №. 6. – P. 888-896. SJR=0,23 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A4] Kostrov S.A. Influence of Distribution Anisotropy and Particle Shape on Magnetorheological Properties of Magnetoactive Elastomers / Kostrov S.A., Razakov V.S., Stepanov G.V., Olenich E.A., Gorodov V.V., Kramarenko E.Y. // Polymer Science, Series A. – 2023. – Vol. 65. – №. 6. – P. 822-830. SJR=0,22 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A5] Kostrov S.A. Magnetoactive Thermoplastic Elastomers with Bottlebrush Strands: Switching and Programming of Mechanical Properties by a Magnetic Field / Kostrov S.A., Maw M.R., Sheiko S.S., Kramarenko E.Y. // ACS Applied Polymer Materials. – 2023. – Vol. 5. – №. 9. – P. 7458-7466. SJR=0,98 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,5.

[A6] Kostrov S.A. Programming and Reprogramming the Viscoelasticity and Magnetic Response of Magnetoactive Thermoplastic Elastomers / Kostrov S.A., Marshall J.H., Maw M., Sheiko S.S., Kramarenko E.Y. // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – №. 23. – P. 4607(1-14). SJR=0,8 (Scopus), 1,6 печ.л., вклад автора – 0,5.

Цитированная литература:

1. Li Y., Li J., Li W., Du H. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices // Smart Materials and Structures.– 2014.– Vol. 23, № 12.– P. 123001.
2. Cantera M.A., Behrooz M., Gibson R.F., Gordaninejad F. Modeling of magneto-mechanical response of magnetorheological elastomers (MRE) and MRE-based systems: a review // Smart Mater Struct.– 2017.– Vol. 26, № 2.– P. 023001.

3. Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A. Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, Testing, and Applications // *Adv Eng Mater.*– 2015.– Vol. 17, № 5.– P. 563–597.
4. Odenbach S. Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials // *Archive of Applied Mechanics.*– 2016.– Vol. 86, № 1–2.– P. 269–279.
5. Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M. Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response // *J Appl Polym Sci.*– 2014.– Vol. 131, № 2.
6. Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field // *Polym Adv Technol.*– 2007.– Vol. 18, № 7.– P. 513–518.
7. Sorokin V. V., Ecker E., Stepanov G. V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E. Yu., Khokhlov A.R. Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers // *Soft Matter.*– 2014.– Vol. 10, № 43.– P. 8765–8776.
8. Payne A.R. Dynamic properties of natural rubber containing heat-treated carbon blacks // *J Appl Polym Sci.*– 1965.– Vol. 9, № 10.– P. 3245–3254.