

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 538.913

МЕЗОСТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СЕГМЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНИМИДА, СОДЕРЖАЩЕГО  
НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТОВ<sup>1</sup>

© 2021 г. В. В. Рунов<sup>a</sup>, А. Н. Бугров<sup>b, c, \*</sup>, Р. Ю. Смыслов<sup>a, b</sup>, Г. П. Копица<sup>a, d</sup>, М. К. Рунова<sup>a</sup>,  
Б. В. Васильев<sup>b, c</sup>, Е. Н. Попова<sup>b</sup>, С. А. Кириллова<sup>c</sup>, А. Феокистов<sup>e</sup>, В. Пипич<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,  
мкр. Орлова роща, 1, Ленинградская область, Гатчина, 188300 Россия

<sup>b</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

<sup>d</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>e</sup>Юлихский центр нейтронных исследований GmbH, Гархинг, 85748 Германия

\*e-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 23.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Приведены экспериментальные результаты исследования мезоструктуры сегментного полиуретанимида, содержащего 4–10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, который позволяет анализировать ядерную и магнитную подсистемы композитов. Цель работы заключалась в изучении трансформации доменной структуры магнитных эластомеров на основе полиуретанимида в зависимости от концентрации, химического состава и локализации наночастиц ферритов в полимерных цепях, а также в оценке динамики изменения сегментальной подвижности гибких блоков в процессе нагрева образцов с помощью методики магнитно-ядерного интерференционного рассеяния. В результате проведенных исследований выявлены изменения в надмолекулярной структуре мультиблочного сополимера в зависимости от процентного содержания и типа наночастиц. Определены корреляционные радиусы в магнитной подсистеме наночастиц ферритов, встроенных в жесткие ароматические блоки полиуретанимида в качестве узлов межмолекулярных шивков и удлинителей цепи. Проанализированы температурные зависимости интенсивности малоуглового ядерного рассеяния для полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе в условиях перехода гибких алифатических сегментов из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

**Ключевые слова:** малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов, мультиблок-сополимеры, доменная структура, магнитные эластомеры

DOI: 10.31857/S0044457X21020173

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие стали востребованными так называемые “интеллектуальные” материалы, отличительной особенностью которых является способность контролируемым образом изменять свойства в ответ на внешние воздействия и адаптироваться к ним, снижая возникающие в материале напряжения в результате преобразования одного вида энергии в другой [1, 2]. К таким материалам относятся магнитоактивные эластомеры, способные обратимо изменять свои вязко-

упругие характеристики и геометрические размеры под действием внешнего магнитного поля [3, 4]. Данный тип магнитоуправляемых материалов представляет собой полимерную матрицу с относительно невысоким модулем упругости, включающую в свой состав намагничивающиеся микроили наночастицы [5, 6]. В зависимости от состава и строения магнитоактивные эластомеры способны проявлять различные эффекты: магнито-реологический, магнитодеформационный, магнитострикционный, магниторезистивный, а также памяти формы (ЭПФ) [7, 8], что позволяет применять их в качестве магнитных актюаторов, регулируемых мембран, адаптивных вибрацион-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020173.

ных амортизаторов и других демпфирующих устройств [9–11].

На сегодняшний день известны биodeградируемые магниточувствительные полимерные нанокомпозиты с ЭПФ на основе поликапролактона и наночастиц магнетита, демонстрирующие в переменном магнитном поле высокие значения коэффициента восстановления после деформации (95%) [12]. Для сегментированных полиуретанов на основе полилактида, включающих наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , выявлена высокая скорость отклика на воздействие внешнего магнитного поля [13]. Синтезированы термопластичные полиуретановые эластомеры с 6 мас. % поверхностно-модифицированных суперпарамагнитных наночастиц  $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ , обладающие хорошей управляемостью в слабом магнитном поле  $151 < H < 303 \text{ Э}$  [14]. Разработаны стабильно работающие в широком диапазоне температур (от  $-40$  до  $300^\circ\text{C}$ ) магнитоактивные эластомеры с высокой чувствительностью к магнитному полю на основе соединений кремния и частиц карбонильного железа [15]. В ряде теоретических работ предприняты попытки описать взаимодействие магнитных наночастиц в матрице немагнитного эластомера под действием внешнего поля с помощью структурно-механической и дипольной моделей [16, 17], методов фиктивных доменов [18], граничных элементов [19], а также дискретного моделирования [20].

Создание магнитных эластомеров является новым, активно развивающимся направлением, в котором большинство поисковых работ разрознено и требуется больше информации о механизмах формирования магнитной подрешетки в композитах и ее взаимодействии с надмолекулярной структурой полимеров в условиях внешнего магнитного поля [21]. В научной периодике также практически не встречается рекомендаций по выбору и оптимизации химического состава для синтеза магнитно-индуцируемых полимер-неорганических систем с программируемым термомеханическим поведением. Не решены также вопросы определения оптимальной концентрации, типа наночастиц и предпочтительной природы межмолекулярных сшивок в полимерной матрице с точки зрения реализации управляемого магнитным полем ЭПФ и его многократной воспроизводимости.

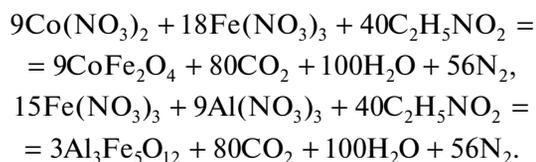
Поэтому разработка и оптимизация состава магнитоактивных эластомеров требует привлечения химических и физических подходов для синтеза такого рода функциональных материалов, исследования их структуры и свойств, а также анализа полученных данных. Задачи, которые необходимо решить, связаны с распределением наночастиц в композите (магнитная подсистема) и получением нужной надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Ответы на эти вопросы

могут дать эксперименты по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов.

В данной работе методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН) изучена мезоструктура сегментных полиуретанимидов, содержащих наночастицы ферритов кобальта и алюминия в диапазоне концентраций 4–10 мас. %. Методика МУРПН позволяет изучать атомарную (ядерную) и магнитную подсистемы, а также анализировать магнитно-ядерное интерференционное рассеяние. В результате в работе определены структурные параметры ядерной и магнитной подсистем, показана степень модификации мезоструктуры и происходящие в ней изменения при релаксационном переходе полиуретанимида из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Эти данные получены впервые для таких систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика синтеза наночастиц.** Наночастицы ферритов кобальта со структурой шпинели (рис. S1a) и алюминия со структурой граната (рис. S1б) получали методом глицин-нитратного горения [22]. Использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 10026-22-9),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 7782-61-8),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 7784-27-2) и аминокислоту глицин (ч. д. а., ООО “НеваРеактив”, Россия, CAS 56-40-6). Навески глицина и кристаллогидратов металлов брали исходя из заданного количества целевого продукта (2 г) и стехиометрического отношения. Для расчета требуемых стехиометрических соотношений  $\text{Co} : \text{Fe} : \text{глицин}$  и  $\text{Al} : \text{Fe} : \text{глицин}$  было принято допущение, что реакция взаимодействия нитратов соответствующих металлов с аминокислотой протекает до конца с образованием сложных оксидов, азота, углекислого газа и воды по реакциям, приведенным ниже:



Объем приготовленного раствора глицина и нитратов соответствующих металлов определялся тем минимальным количеством воды, в котором можно полностью растворить навески используемых компонентов, что составляло порядка 100–150 мл. Раствор помещали в металлическую емкость и подвергали нагреву до кипения. После выкипания воды полученный гелеобразный образец продолжали нагревать до воспламенения. Процесс горения при этом протекал в самоподдерживающемся режиме и завершился, когда топливо полностью закончилось. Полученные в результате глицин-нитратного горения продукты

с дендритной структурой перетирали в агатовой ступке. Содержание углерода в полученных образцах наночастиц не превышало 0.5 мас. %, это означало, что реакция прошла практически до конца с образованием сложных оксидов, азота, углекислого газа и воды.

**Характеристика наночастиц.** Кристаллическую структуру и средний размер областей когерентного рассеяния для полученных наночастиц ферритов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab (Токио, Япония), используя  $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Качественный рентгенофазовый анализ магнитных наночастиц, проведенный в программном пакете PD-Win 4.0, показал их соответствие ферриту кобальта со структурой типа шпинели [23] и алюможелезистому гранату [24, 25] согласно базе данных ASTM (рис. S1). Средний размер кристаллитов, вычисленный по формуле Шеррера, составил  $37 \pm 2$  нм в случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $13 \pm 2$  нм для  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Геометрическую форму и размеры наночастиц оценивали методами электронной микроскопии (рис. S2). Микрофотографии, сделанные на просвечивающем JEM-2100 F (JEOL, Токио, Япония) и сканирующем Zeiss SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG, Германия) электронных микроскопах, свидетельствуют о том, что наночастицы ферритов кобальта и алюминия имеют квазисферическую форму со средним диаметром  $60 \pm 10$  нм.

Соблюдение стехиометрического соотношения элементов для наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа, используя приставку INCA-Energy (Oxford Instruments, Великобритания) (табл. 1).

Методом СКВИД-магнитометрии (сверхпроводящий квантовый интерферометр MPMS SQUID VSM компании Quantum Design, США) для синтезированных наночастиц ферритов были установлены магнитные характеристики при температурах 5, 300 и 400 К (рис. 1). В случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при комнатной температуре и магнитном поле 1 Тл по петле гистерезиса коэрцитивная сила ( $H_c$ ) составила 894 Э, намагниченность насыщения ( $M_s$ ) – 55 (Гс см<sup>3</sup>)/г, а остаточная намагниченность ( $M_r$ ) – 31 (Гс см<sup>3</sup>)/г (рис. 1а). Для наночастиц алюможелезистого граната кривые намагничивания в тех же условиях соответствовали суперпарамагнитному состоянию вещества:  $H_c = 47$  Э,  $M_s = 15$  (Гс см<sup>3</sup>)/г,  $M_r = 5$  (Гс см<sup>3</sup>)/г (рис. 1б). На основании анализа температурных зависимостей магнитной индукции насыщения была проведена оценка значений температуры Кюри ( $T_c$ ) для синтезированных наночастиц. Полученные значения  $T_c$  для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  составили 660 и 610 К соответственно.

**Таблица 1.** Элементный состав наночастиц ферритов

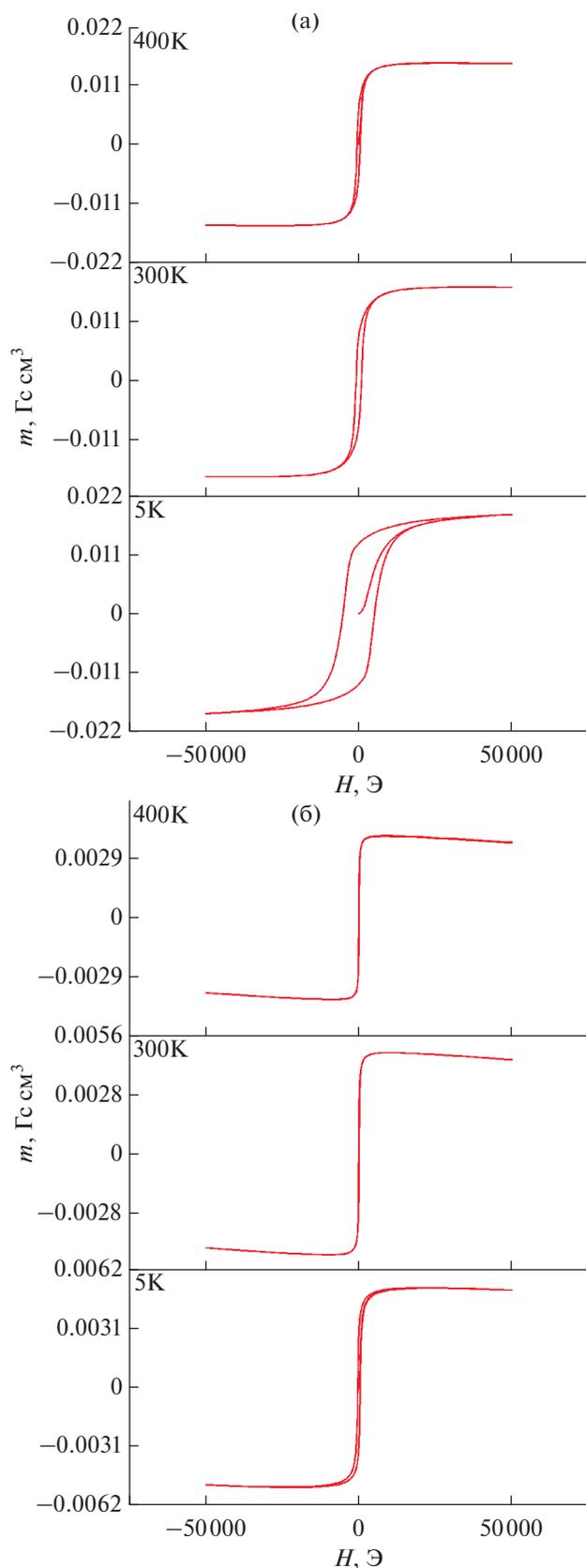
Образец	Co	Al	Fe	O
	ат. %			
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$18.2 \pm 1.3$	–	$33.3 \pm 2.2$	$48.5 \pm 3.4$
$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	–	$16.4 \pm 0.2$	$28.7 \pm 1.7$	$54.9 \pm 1.8$

*Поверхностная модификация наночастиц, синтез полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе*

Функционализацию аминогруппами обоих типов наночастиц ферритов осуществляли с помощью 3-аминопропилтриэтоксисилана (99%, Aldrich, CAS 919-30-2) [26, 27] в соответствии с методикой [28].

В синтезе сегментного полиуретанимида для формирования жестких ароматических блоков использовали 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол (резорциновый диангидрид (P); ООО "ТехХим-Пром", Ярославль, Россия), 2,4-толуиленизоцианат (ТДИ; 95%,  $t_{\text{пл}} = 20-22^\circ\text{C}$ , Aldrich, CAS 584-84-9) и удлинитель цепи – 4,4'-бис(4"-аминофеноксид)дифенилсульфон (диамин СОД; >98.0%,  $t_{\text{пл}} = 194-197^\circ\text{C}$ , TCI Europe N.V., CAS 13080-89-2). В качестве гибких алифатических блоков был выбран поли(диэтиленгликоль)адипат (ПДЭГА;  $t_{\text{пл}} < -4^\circ\text{C}$ , Aldrich, CAS 9010-89-3) с молекулярной массой  $M_n = 2500$ .

Взятая за основу методика синтеза мультиблочного полиуретанимида (P-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД представлена в работе [29]. Магнитные композиты на основе вышеуказанного сегментного блок-сополимера и наночастиц ферритов были получены в процессе сополиконденсации *in situ*. На первой стадии в трехгорлую колбу помещали навески ПДЭГА и ТДИ массой 4.28 г (0.0017 моль) и 0.6 г (0.0034 моль) соответственно. Затем содержимое колбы нагревали до  $80^\circ\text{C}$  и выдерживали при заданной температуре и непрерывном перемешивании на протяжении часа в токе аргона. К полученному расплаву макроизоцианата (рис. 2а) добавляли 1.38 г (0.0034 моль) диангидрида P, после чего температуру в колбе повышали до  $160^\circ\text{C}$  и поддерживали постоянной до прекращения выделения  $\text{CO}_2$  из реакционной смеси (рис. 2б). Образовавшуюся в результате вязкую массу охлаждали до  $90^\circ\text{C}$  и разбавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона (N-МП; 99.5%, безводный, Aldrich, CAS 872-50-4). После полной гомогенизации системы при интенсивном перемешивании температуру понижали до комнатной и приливали к ней предварительно подготовленную дисперсию магнитных наночастиц в 5 мл N-МП. В качестве магнитных наноразмерных наполнителей использовали  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  соответственно. В расчете на массу сухого блок-сополи-



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б) от приложенного поля при разных температурах.

мера количество вводимых наночастиц ферритов составляло 1, 4, 7 и 10 мас. %. Далее к реакционной смеси добавляли 5 мл 12.6%-ного раствора диамина СОД в N-МП и перемешивали содержимое колбы при комнатной температуре в течение 4 ч, получили раствор форполимера (сополиэфирамидокислоту) с наночастицами (рис. 2в). Далее, используя насадку Дина–Старка с обратным холодильником, отгоняли выделяющуюся при имидизации воду в виде азеотропной смеси с толуолом, взятым в количестве 1/3 от общего объема реакционной смеси. Процесс проводили в токе аргона при непрерывном перемешивании согласно следующему температурному режиму: 160°C – 3 ч, 180°C – 2 ч, 200°C – 1 ч и 220°C – полчаса (рис. 2г). Образовавшийся в результате термической имидизации сегментный полиуретанид с магнитными наночастицами высаживали в водно-спиртовой раствор для удаления растворителя (N-МП). Полученную массу магнитного мультиблок-сополимера сутки сушили при 60°C и формовали из нее лопатки в двухшнековом экструдере DSM Xplore (Нидерланды) при 145°C.

#### *Методика исследования магнитных эластомеров с помощью МУРПН*

Исследование мезоструктуры магнитных эластомеров, синтезированных в данной работе, выполнено на реакторе FRM-2 в Мюнхене на установках малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов KWS-1 и KWS-3.

Метод МУРПН позволяет разделять ядерное и магнитное рассеяние, выделять интерференционное магнитно-ядерное рассеяние на контрастирующих областях, которые образуются в образцах с магнитными примесями или возникающими магнитными фазами. Магнитно-ядерное интерференционное рассеяние обладает высокой чувствительностью, которая определяется такими факторами, как линейная зависимость рассеяния от магнитной и ядерной амплитуд и выделение интерференционного рассеяния из общего малоуглового рассеяния, т.е. измерение на “нулевом” физическом фоне. Последнее достигается тем, что интерференционное рассеяние измеряется как разница в рассеянии для двух спиновых состояний нейтронов, по или против приложенного к образцу магнитного поля (up/down) [30].

Прежде всего отметим в самом упрощенном виде в приближении упругого рассеяния и без учета рассеяния на сложных магнитных структурах разницу в информации, получаемой из данных малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов для материалов с магнитными примесями или фазами. Детальная информация о рассеянии поляризованных нейтронов содержится, например, в обзоре [31]. Интенсивность рассеянных нейтронов в зависимо-



сти от вектора рассеяния  $\bar{q} = \bar{k} - \bar{k}'$ , где  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}'$  – волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов, определяется как сумма квадратов соответствующих амплитуд рассеяний. Так, ядерное рассеяние  $I_n(q)$  на флуктуациях амплитуды ядерных плотностей рассеяния ( $A$ ) определяется как  $I_n(q) \sim A^2$ , соответственно, магнитное рассеяние на флуктуациях амплитуды магнитных плотностей рассеяния ( $B$ ), которая, в свою очередь, пропорциональна локальной магнитной индукции ( $B_s$ ), – как  $I_m(q) \sim [B_s \sin \alpha]^2$ . Здесь  $q = |\bar{q}|$ , а  $\alpha$  – угол между вектором локальной магнитной индукции в образце ( $B_s$ ) и вектором рассеяния ( $\bar{q}$ ). Измерения рассеяния поляризованных нейтронов с поляризацией  $P$  на намагниченном образце во внешнем магнитном поле  $H$ , как правило, проводят в геометрии  $P \parallel H \parallel B_s$ . Поляризацию нейтронов ориентируют относительно магнитного поля на образце  $+/-$  или *up/down* флиппером, эффективность которого считается равной единице ( $B_s$  – индукция в образце). В таком случае магнитную амплитуду можно записать как  $PB_s \sin \alpha$ . При этом в рассеянии нужно учесть интерференцию магнитного и ядерного рассеяния, т.е. суммировать амплитуды ядерного и магнитного рассеяния для разных спиновых состояний нейтронов. В результате рассеяние неполяризованных (1) и поляризованных (2) нейтронов запишется как:

$$I(q) = I_n(q) + I_m(q) + B_{ck}, \quad (1)$$

$$I(q) = I_n(q) + I_m(q) \pm 2P[AB \sin \alpha] + B_{ck}, \quad (2)$$

где третий член в уравнении (2) описывает интерференцию ядерного и магнитного рассеяния, а  $B_{ck}$  – фон некогерентного рассеяния.

Из выражений (1) и (2) видно, что в рассеянии поляризованных нейтронов появляется интерференционный член, который легко выделить, измерив (2) с противоположными направлениями поляризации  $P(\text{up})$  и  $P(\text{down})$  и вычитая одно из другого. В результате получим удвоенное значение интерференционного члена, который определяется магнитно-ядерным кросс-коррелятором, т.е. пропорционален произведению ( $AB$ ):

$$\Delta(q) = I[q, P(\text{up})] - I[q, P(\text{down})] \equiv \equiv I^+(q) - I^-(q) = 4PAB \sin \alpha, \quad (3)$$

$$I \int \Delta q dq = 0, \quad (4)$$

Причем выражение (4) следует из закона сохранения числа частиц. В данном случае предполагается, что спин-зависимое сечение поглощения нейтронов пренебрежимо мало. Данная задача аналогична задаче изучения магнитно-ядерных кросс-корреляций на  $3d$ -примесях в немагнитной матрице, рассмотренной нами в работе [32]. Для выделения ядерного рассеяния, согласно (2),

надо измерить интенсивность рассеяния на намагниченном образце в узком телесном угле при  $\alpha \approx 0$ , т.е. при  $q \parallel B_s$  (в данной работе сектор усреднения составлял  $\pm 16^\circ$ ). В свою очередь, магнитное рассеяние можно получить из измерений рассеяния в узком телесном угле при  $\alpha \approx 90^\circ$  (сектор усреднения  $\pm 16^\circ$ ), т.е. при  $q \perp B_s$  за вычетом изотропного ядерного рассеяния, определенного выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие разной химической природы гибкие алифатические и жесткие ароматические сегменты в составе мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД имеют тенденцию к микрофазовому разделению. Образование между N–H уретана и карбонильными группами имидного кольца межмолекулярных водородных связей приводит к формированию областей концентрации жестких ароматических блоков (доменов), которые действуют как узлы сшивки макромолекул [29]. Введение в состав полимерной матрицы на стадии ее получения магнитных наночастиц, предварительно функционализированных  $\text{NH}_2$ -группами, не оказывает влияния на молекулярную подвижность и упорядочение гибких алифатических блоков согласно данным ДСК (рис. S3).

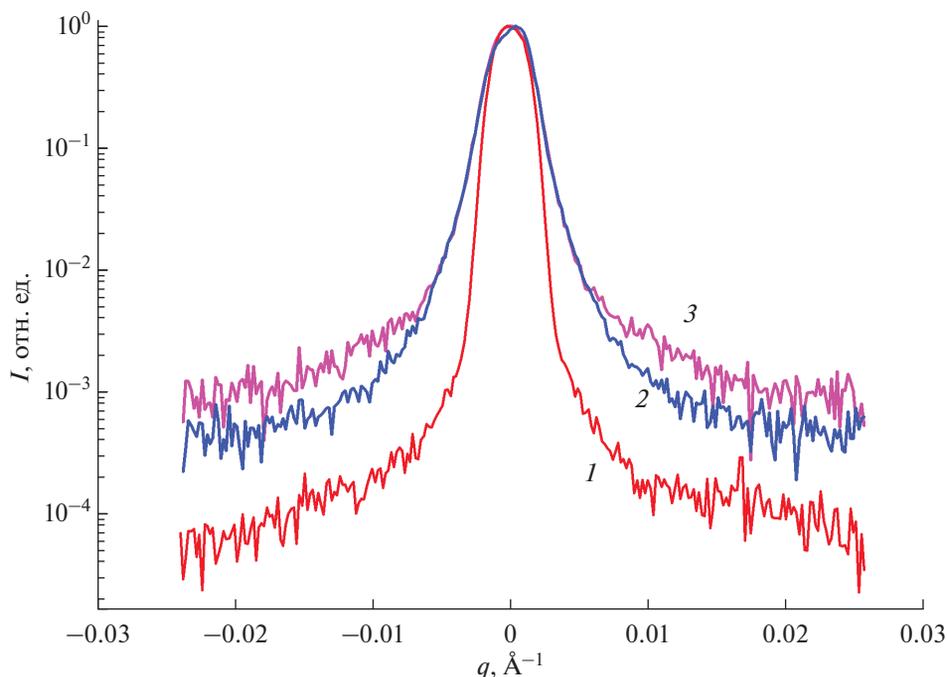
При исследовании с помощью метода МУРПН мезоструктуры магнитных эластомеров на основе полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и наночастиц ферритов наблюдается уширение нейтронного пучка за счет рассеяния на неорганических включениях и домонах, образованных жесткими блоками. На рис. 3 приведены типичные зависимости нормированных интенсивностей малоуглового рассеяния от переданного импульса  $q$ , характеризующие уширение нейтронного пучка при рассеянии на ядерных и магнитных неоднородностях.

Типичные импульсные зависимости сечения магнитно-ядерного интерференционного рассеяния во внешнем магнитном поле  $H = 2$  Тл на полиуретанимиде (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД, содержащем 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  либо  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , представлены на рис. 4. Данные обрабатывали по формуле:

$$\sigma(q) = a/(q^2 + (1/R_C)^2)^2, \quad (5)$$

где  $a$  – свободный параметр,  $R_C$  – корреляционный радиус магнитно-ядерной контрастирующей и, соответственно, рассеивающей области.

В табл. 2 приведены значения корреляционных радиусов магнитно-ядерного интерференционного рассеяния для образцов мультиблочного полиуретанимида с содержанием наночастиц ферритов от 4 до 10 мас. %. Показано, что магнитно-ядерное интерференционное рассеяние, ха-



**Рис. 3.** Нормированные интенсивности малоуглового рассеяния в зависимости от переданного импульса  $q$  для прямого пучка (1), мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД (2) и магнитного эластомера на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (3).

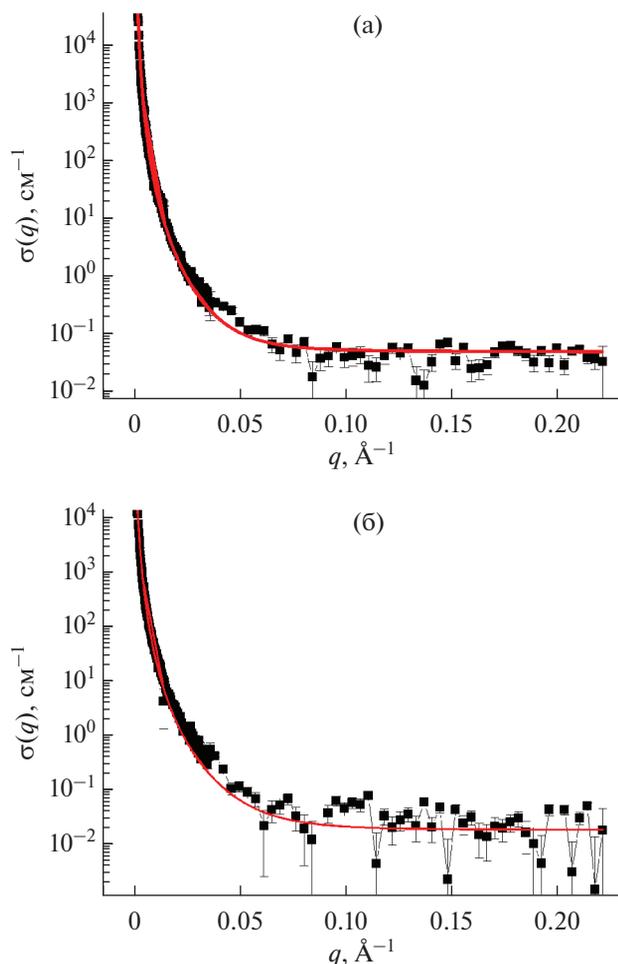
рактически равномерное распределение магнитных неоднородностей в полимерной матрице, отчетливо наблюдается для всех синтезированных композитов с содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  более 1 мас. %. Интерференционное рассеяние хорошо описывается квадрированным лоренцианом (формула 5) с характерными радиусами корреляции  $R_C$  (табл. 2). В координатном представлении распределение соответствует экспоненциально спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору  $\exp(-r/R_C)$  с асимптотикой Порода  $\propto q^{-4}$  при больших  $q$  ( $qR_C \gg 1$ ), это характерно для описания рассеяния на объектах с хорошо выраженными границами. Согласно рассчитанным значениям  $R_C$ , магнитные неоднородности в матрице (Р-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД располагают-

ся примерно на одном и том же расстоянии друг от друга для всех выбранных концентраций наночастиц ферритов. Исключение составляет лишь полиуретанимид с 10 мас. %  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , где наблюдается двукратное увеличение расстояния между магнитными включениями, вероятно, вызванное агломерацией наночастиц с образованием устойчивых однодоменных структур большего размера в полимерной матрице [33].

Магнитное рассеяние, пропорциональное квадрату магнитной амплитуды ( $I_m(q) \sim [B \sin \alpha]^2$ ), в исследованных образцах магнитных эластомеров априори мало. Кроме того, традиционное выделение его из общего малоуглового рассеяния, как это обычно делается и описано выше, связано с большими систематическими погрешностями,

**Таблица 2.** Корреляционные радиусы магнитно-ядерного интерференционного рассеяния для образцов мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД с разным содержанием наночастиц ферритов

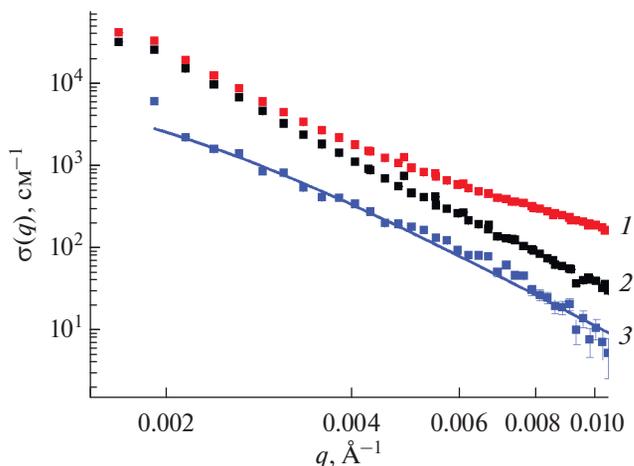
Образец	$R_C, \text{Å}$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$730 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$670 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$1570 \pm 30$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$820 \pm 12$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$775 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$770 \pm 10$



**Рис. 4.** Сечения интерференционного рассеяния на мультиблочном полиуретаниде (Р-ТДИ-ПДЭ-ГА2500-ТДИ-Р)СОД, содержащем 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б) в зависимости от переданного импульса  $q$ . Сплошная линия – расчет по формуле (5).

особенно в области малых переданных импульсов. В данной работе магнитное рассеяние приведено на рис. 5 для сегментного полиуретанида с максимальным содержанием (10 мас. %) наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в импульсном диапазоне, где его масштаб более или менее удовлетворительно определяется. Как оказалось, доля магнитного рассеяния не превышает 10% от интерференционного для всех измеренных магнитных эластомеров и значительно меньше 10% по сравнению с общим малоугловым рассеянием (рис. 5).

На рис. 6а приведена зависимость сечения ядерного рассеяния на полимерной матрице (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД от переданного импульса  $q$ . Как и ожидалось, сечение ядерного рассеяния в доменной структуре сегментного полиуретанида имеет непростой вид. Весьма удо-



**Рис. 5.** Зависимости сечения общего малоуглового рассеяния (1), интерференционного рассеяния (2) и магнитного рассеяния (3) от переданного импульса  $q$  для мультиблочного полиуретанида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Сплошная линия – расчет по формуле (5) с  $R_C = 586(14)$  Å.

влетворительно рассеяние можно описать, введя два масштаба:

$$\sigma(q) = a/(q^2 + (1/R_C)^2)^2 + b/[(q - q_0)^2 + (1/R_{C1})^2] + d, \quad (6)$$

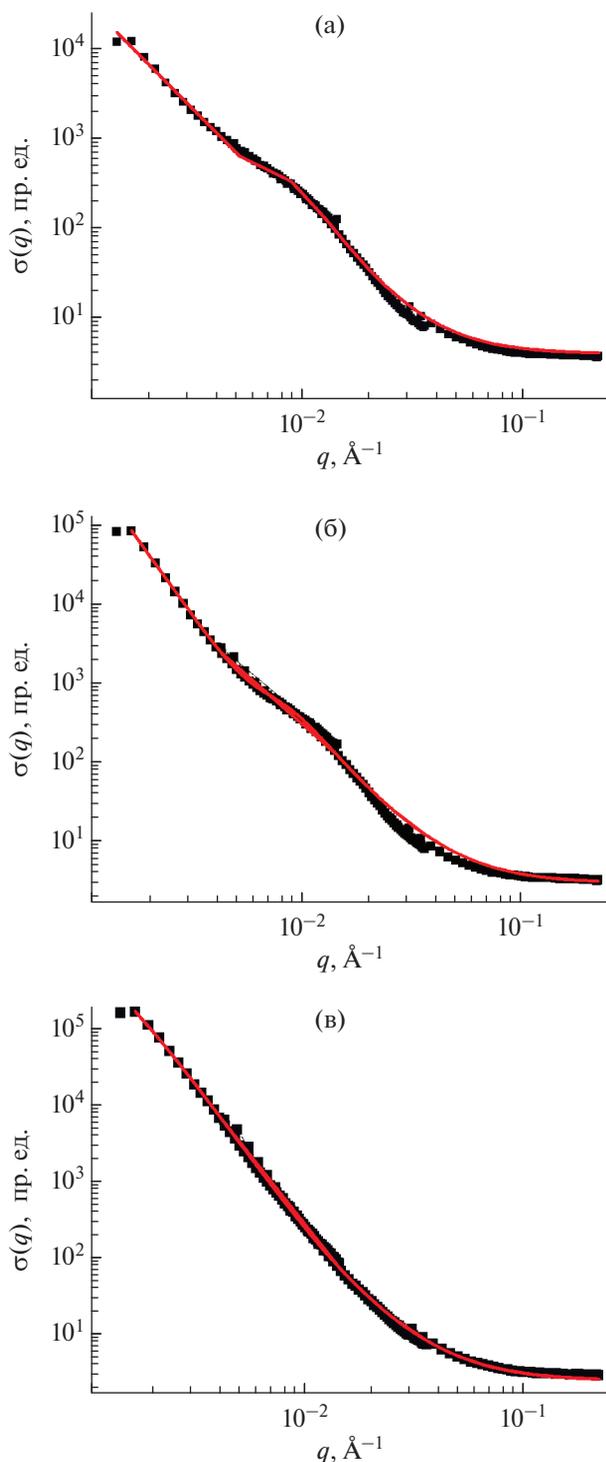
где  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и  $q_0$  – свободные параметры,  $R_C$  и  $R_{C1}$  – характерные ядерные корреляционные радиусы рассеивающих областей. Результаты такой обработки приведены на рис. 6 сплошной линией.

Аналогичный вид имеют зависимости сечения ядерного рассеяния от переданного импульса  $q$  для магнитных эластомеров с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 6б, 6в).

Для наглядности на рис. 7 приведены расчетные зависимости ядерного сечения рассеяния для измеренных образцов без экспериментальных точек, чтобы не загромождать графики, иллюстрирующие влияние магнитных наночастиц на мезоструктуру матрицы полиуретанида.

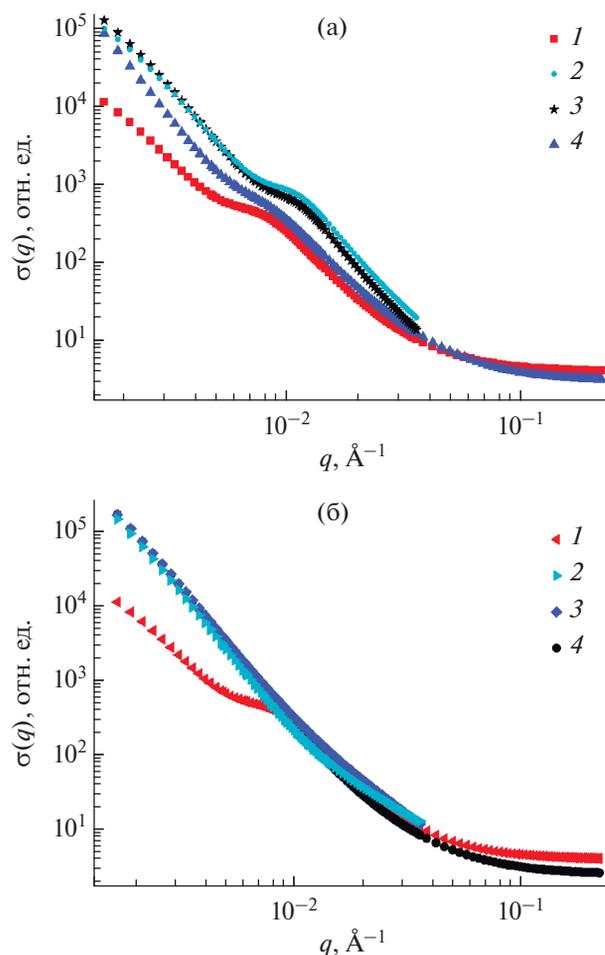
Наибольшие изменения в рассеянии наблюдаются при малых переданных импульсах, т.е. в наибольших пространственных масштабах. Особенно это заметно при введении в структуру мультиблочного полиуретанида наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 7б). Естественно предположить, что наночастицы встраиваются в матрицу избирательно в определенные сегменты.

Определенное в работе ядерное рассеяние имеет весьма сложную импульсную зависимость сечения рассеяния, что предсказуемо для столь неомогенных композиционных материалов. Как уже отмечалось ранее, сечение весьма удовлетворительно можно описать суммой квадратов



**Рис. 6.** Сечения ядерного рассеяния на мультиблочном полиуретанимиде (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (а) и его магнитных эластомерах с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в) в зависимости от переданного импульса  $q$ . Сплошная линия – расчет по формуле (6).

го лоренциана и лоренциана (формула (6)), взятых со своими корреляционными радиусами (табл. 3). Отметим, что лоренциан (функция Орн-



**Рис. 7.** Расчетные зависимости ядерного сечения рассеяния на образцах мультиблочного полиуретанимида (1) и магнитных эластомеров на его основе с разным содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б): 2 – 4 мас. %; 3 – 7 мас. %; 4 – 10 мас. %.

штейна–Цернике) соответствует более быстро спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору, характерному для рассеяния на участках с размытыми границами. В импульсной зависимости для интенсивности ядерного рассеяния на полимерной матрице и композите с наночастицами  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наблюдается перегиб в диапазоне  $q_0$  (рис. 6, 7а). Скорее всего, это обусловлено перераспределением интенсивности рассеяния на жестких и гибких сегментах полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД, так как рассеяние от более плотных доменов жесткой фазы и флуктуирующих алифатических участков полимерных цепей может иметь разную импульсную зависимость рассеяния [34]. Для магнитных эластомеров на основе мультиблок-сополимера и наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  нет необходимости вводить параметр  $q_0$  в подгоночную формулу (6), поскольку данный перегиб выражен слабо (рис. 7б). По-видимому,

**Таблица 3.** Характерные ядерные корреляционные радиусы рассеивающих областей для образцов мультиблочного полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе

Образец	$R_C, \text{Å}$	$R_{C1}, \text{Å}$	$q_0, \text{Å}^{-1}$
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД	655(7)	255(4)	0.007(1)
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	665(2)	223(3)	0.009(3)
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	794(2)	228(3)	0.009(3)
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	2746(127)	232(4)	0.007(1)
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1239(9)	59(5)	–
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1104(9)	181(18)	–
(P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1143(8)	130(22)	–

функционализированные наночастицы алюможелезистого граната при введении *in situ* в матрицу полиуретанимида оказывают пластифицирующий эффект, встраиваясь в полимерные цепи как удлинители [35], что приводит к ухудшению микрофазового разделения гибкого и жесткого сегментов.

В табл. 3 приведены результаты обработки по формуле (6) импульсных зависимостей сечений ядерного рассеяния для сегментного полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе.

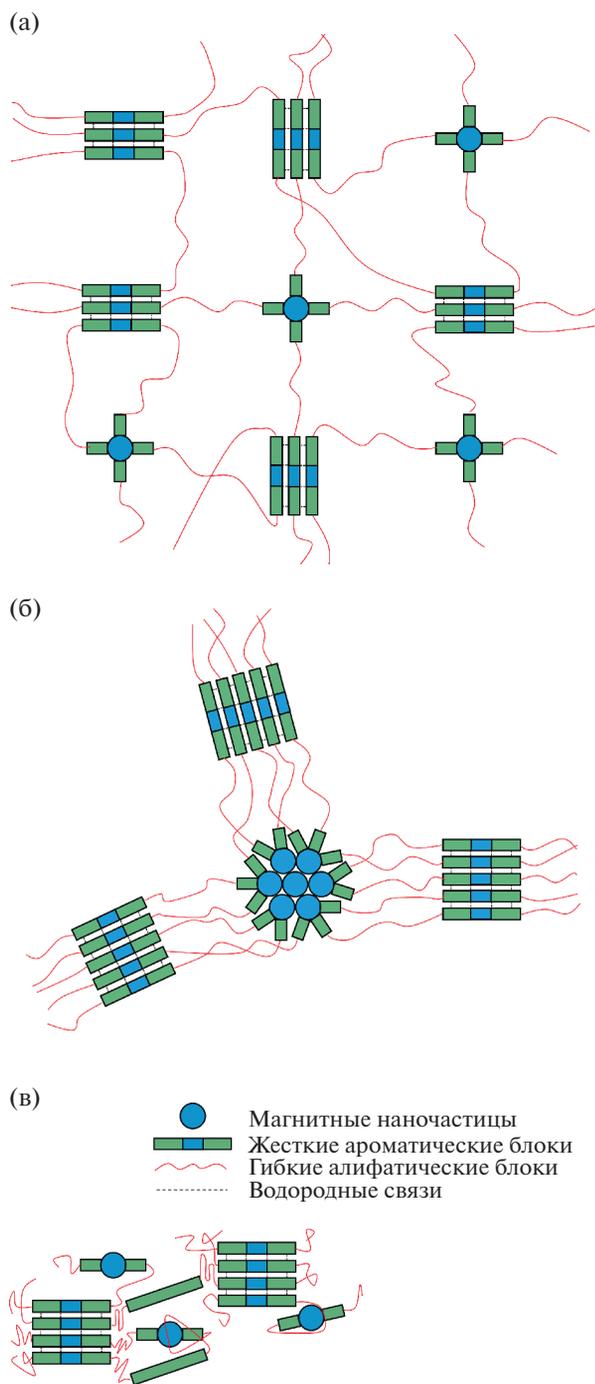
Как в случае ненаполненной матрицы мультиблочного полиуретанимида, так и при низких концентрациях наночастиц феррита кобальта в ее структуре не фиксируется существенных изменений величин корреляционных радиусов для доменов, образованных жесткими ароматическими блоками  $R_C$ , и участков между ними  $R_C$ , представленных гибкими алифатическими сегментами (табл. 3). Близкие значения  $R_C$ , вероятно, обусловлены тем, что наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , встроенные в ароматические блоки полиуретанимида, выступают наряду с доменами жесткой фазы в роли узлов межмолекулярных сшивок и ограничивают подвижность гибких сегментов (рис. 8а) [36]. Повышение содержания в полимерной матрице наночастиц со структурой типа шпинели до 10 мас. % приводит к формированию агломератов и локализации вблизи них жестких ароматических блоков, что отражается в укрупнении доменов (рис. 8б) [37].

Обратная ситуация наблюдается для магнитных эластомеров на основе мультиблок-сополимера (P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и суперпарамагнитных наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (табл. 3). Предполагается, что функционализированные аминоклассами наночастицы алюможелезистого граната встраиваются в структуру ароматических сегментов полиуретанимида как удлинители це-

пи, не препятствуя компактизации гибких алифатических блоков и их “наматыванию” на домены жесткой фазы (рис. 8в) [38]. В связи с этим размер областей локализации линейных участков макромолекул, ответственных за эластические свойства полиуретанимида, сокращается от 510 до 120–360 Å. В свою очередь, домены жесткой фазы мультиблок-сополимера становятся в два раза больше при введении магнитомягкого наполнителя, что можно объяснить перераспределением ароматических сегментов, которые ввиду стерических затруднений не образуют водородных связей с удлинителями цепи, в составе которых присутствуют наночастицы  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 8в).

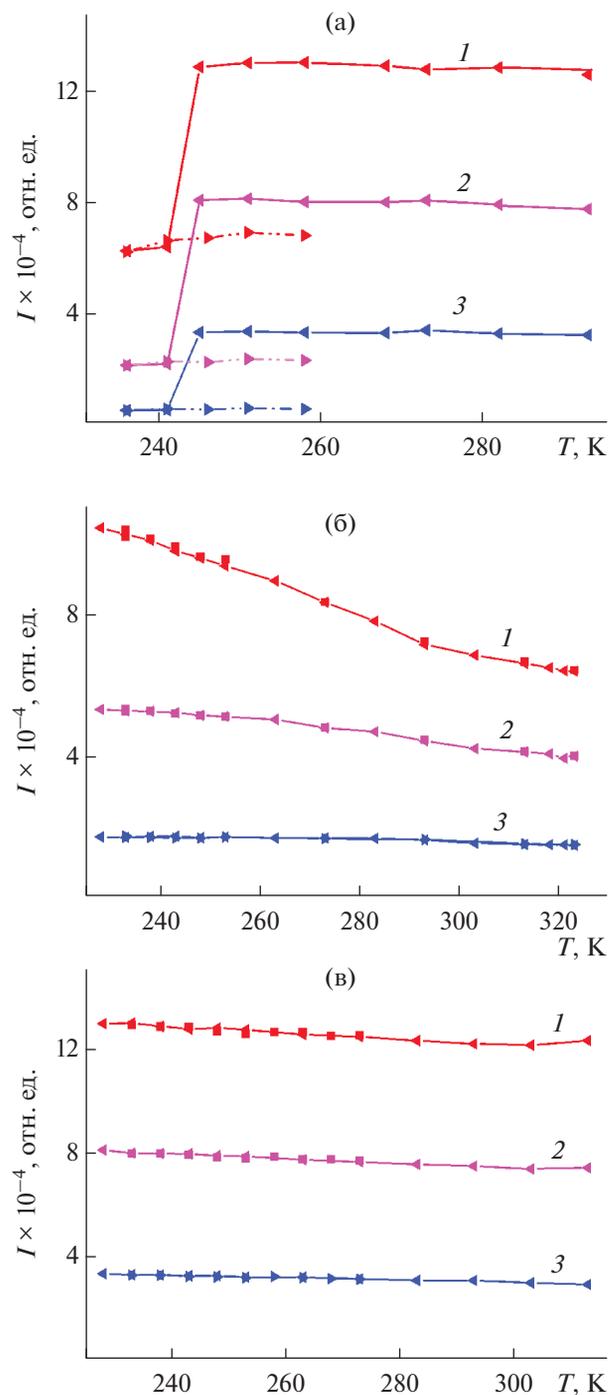
В работе также проанализировано изменение мезоструктуры сегментного полиуретанимида (P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (рис. 9а) и магнитных эластомеров на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рис. 9б) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 9в) в зависимости от температуры методом МУРПН. На рис. 9 приведены результаты этих измерений для трех диапазонов волновых векторов:  $(3 \pm 1) \times 10^{-3}$ ,  $(3.5 \pm 1.2) \times 10^{-3}$  и  $(4.8 \pm 1.6) \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ . По данным ДСК был выбран диапазон температур 230–300 К, перекрывающий релаксационный переход, связанный с “размораживанием” сегментальной подвижности гибких алифатических сегментов в вышеупомянутых структурах (рис. S3). Как было показано выше, малоугловое рассеяние, по существу, является ядерным, поскольку доля вклада магнитного рассеяния мала и составляет единицы процентов. Полученные температурные зависимости малоуглового рассеяния на полимерной матрице и композитах с наночастицами ферритов существенно отличаются.

Для мультиблочного полиуретанимида на температурной зависимости МУРПН фиксируется скачок интенсивности при 243 К, что соответствует температуре стеклования гибких алифатических сегментов по кривым ДСК (рис. S3). Введе-



**Рис. 8.** Схематическое представление мезоструктуры мультиблочного полиуретанимида с низким (а) и высоким (б) содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в).

ние в структуру полимерной матрицы магнитных наночастиц нивелирует резкий рост интенсивности и температурный гистерезис, регистрируемый в рассеянии при релаксационном переходе алифатических блоков из стеклообразного в высокоэластическое состояние в результате нагрева (рис. 9б, 9в). Этот эффект, вероятно, обусловлен ограничением



**Рис. 9.** Температурные зависимости (охлаждение и нагрев) МУРПН на мультиблочном полиуретанимиде (P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (а) и его магнитных эластомерах с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в) для трех диапазонов волновых векторов: 1 –  $(3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ , 2 –  $(3.5 \pm 1.0) \times 10^{-3}$  и 3 –  $(4.8 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

подвижности гибких сегментов за счет увеличения размера доменов жесткой фазы при включении в их состав наночастиц ферритов в качестве как удлини-

телей цепи, так и узлов межмолекулярных сшивок (рис. 8б, 8в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные методом МУРПН измерения композитов мультиблочного полиуретанимида с 4–10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  позволили определить характерные мезоскопические параметры ядерной и магнитной подсистем, различные для использованных типов ферритов. Магнитное рассеяние в композитах, как и ожидалось, мало и не превышает 10% интерференционного рассеяния, что составляет единицы процентов по сравнению с ядерным рассеянием.

На основе анализа данных МУРП высказано предположение о формировании трех типов мезоструктуры исследованных композитов, различающихся разными надмолекулярными образованиями. Оказалось, что мезоструктура мультиблочного полиуретанимида с низким содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характеризуется небольшими узлами двух типов. В состав одних входят жесткие ароматические блоки сополимера. Другие узлы в этом случае образованы взаимодействием наночастиц с полимером. Когда концентрация наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  возрастает, образуются более крупные узлы за счет взаимодействия жестких блоков. При этом наночастицы агрегируют, связывая с собой большее количество полимерных цепей, в то время как в магнитном эластомере, содержащем наночастицы  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , длина линейных фрагментов между узлами, образованными как жесткими ароматическими блоками, так и наночастицами, укорочена по сравнению с двумя другими случаями.

Данная работа будет полезна для понимания надмолекулярного структурообразования в сегментных полиуретанимидах. Она дает фундаментальные ориентиры для изготовления функциональных магнитных эластомеров с целью их использования в устройствах, где требуются материалы с эффектом памяти формы.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.М. Ивановой (ИВС РАН), Д.А. Кириленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за исследование порошков наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  методами электронной микроскопии, а также аналитическому ресурсному центру “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” научного парка СПбГУ за измерения магнитных характеристик вышеуказанных ферритов методом СКВИД-магнитометрии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рис. S1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков наночастиц ферритов кобальта и алюминия.

**Рис. S2.** Микрофотографии сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии для порошков наночастиц ферритов кобальта и алюминия.

**Рис. S3** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии мультиблочного полиуретанимида (P-TDI-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и магнитных эластомеров на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aguilar M.R., Román J.S.* Smart polymers and their applications. Woodhead Publishing, 2014. 584 p.
2. *Meng H., Li G.* // Polym. J. 2013. V. 54. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>
3. *Nguyen V.Q., Ramanujan R.V.* // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. P. 618. <https://doi.org/10.1002/macp.200900478>
4. *Soto G.D., Meiorin C., Actis D. et al.* // Polym. Test. 2018. V. 65. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.012>
5. *Pelteret J.-P., Steinmann P.* Magneto-active polymers: Fabrication, characterization, modelling and simulation at the micro- and macro-scale. De Gruyter, 2020. 379 p. <https://doi.org/10.1515/9783110418576>
6. *Wang L., Razzaq M.Y., Rudolph T. et al.* // Mater. Horiz. 2018. № 5. P. 861. <https://doi.org/10.1039/C8MH00266E>
7. *Sánchez P.A., Minina E.S., Kantorovich S.S. et al.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1039/C8SM01850B>
8. *Heuchel M., Razzaq M.Y., Kratz K. et al.* // Polym. J. 2015. V. 65. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.063>
9. *Elhajjar R., Law C.-T., Pegoretti A.* // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 97. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.005>
10. *Nguyen V.Q., Ahmed A.S., Ramanujan R.V.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 30. P. 4041. <https://doi.org/10.1002/adma.201104994>
11. *Dong X.* Smart and functional soft materials. Ch. 4: Magnetorheological elastomers: Materials and applications. 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85083>
12. *Gao Y., Zhu G., Xu S. et al.* // Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. P. 45652. <https://doi.org/10.1002/app.45652>
13. *Gu S.-Y., Jin S.-P., Gao X.-F. et al.* // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 055036. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/5/055036>

14. *Yoonessi M., Peck J.A., Bail J.L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 2686.  
<https://doi.org/10.1021/am200468t>
15. *Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G. et al.* // Macromolekular. 2014. V. 299. P. 1116.  
<https://doi.org/10.1002/mame.201300458>
16. *Меленев П.В., Ковров В.Н., Раїхер Ю.Л. и др.* // Вычислительная механика сплошных сред. 2014. Т. 7. № 4. С. 423.  
<https://doi.org/10.7242/1999-6691/2014.7.4.40>
17. *Han K., Feng Y.T., Owen D.R.J.* // Int. J. Numer. Methods Eng. 2010. V. 84. № 11. P. 1273.  
<https://doi.org/10.1002/nme.2940>
18. *Avci B., Wriggers P.* // J. Appl. Mech. 2012. V. 79. № 1. P. 010901.  
<https://doi.org/10.1115/1.4005093>
19. *Ravnik J., Hribersek M.* // Comput. Mech. 2013. V. 51. № 4. P. 465.  
<https://doi.org/10.1007/s00466-012-0729-3>
20. *Vogel F., Pelteret J.-P., Kaessmair S. et al.* // Eur. J. Mech. A-Solid. 2014. V. 48. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2014.03.007>
21. *Roy M., Tran P., Dickens T. et al.* // J. Compos. Sci. 2020. V. 4. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/jcs4010001>
22. *Karpov O.N., Tomkovich M.V., Tugova E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 10. P. 2133.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363218100171>
23. *Natta G., Passerini L.* // Gazz. Chim. Ital. 1929. V. 59. P. 286.
24. *Sadhana K., Naina Vinodini S.E., Sandhya R. et al.* // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. № 8. P. 717.  
<https://doi.org/10.5185/amlett.2015.5874>
25. *Yahya N., Masoud R.A.H., Daud H. et al.* // Am. J. Eng. Appl. Sci. 2009. V. 2. № 1. P. 76.
26. *Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 1451.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363219070168>
27. *Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2014. V. 56. № 6. P. 859.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
28. *Bugrov A.N., Vlasova E.N., Mokeev M.V. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2012. V. 54. № 9, 10. P. 486.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412100041>
29. *Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A. et al.* // Polymers. 2018. V. 10. № 11. P. 1222.  
<https://doi.org/10.3390/polym10111222>
30. *Melnyk I.V., Vaclavikova M., Seisenbaeva G.A. et al.* Biocompatible hybrid oxide nanoparticles for human health. From synthesis to applications. Ch. 10: Synthesis and study of multiferroic and ferroelectric “core-shell” powders for application in electronic devices for medicine and ecology. Elsevier Inc., 2019. P. 183.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815875-3.00010-2>
31. *Maleev S.V.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. № 6. P. 569.  
<https://doi.org/10.1070/PU2002v045n06ABEH001017>
32. *Runov V.V., Ilyn D.S., Runova M.K. et al.* // JETP Letters. 2012. V. 95. № 9. P. 467.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364012090111>
33. *Reichel V., Kovács A., Kumari M. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 454.  
<https://doi.org/10.1038/srep45484>
34. *Sun Y.-S., Jeng U.-S., Huang Y.-S. et al.* // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 650.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.093>
35. *Deng F., Zhang Y., Li X. et al.* // Polym. Compos. 2017. V. 40. № 1. P. 328.  
<https://doi.org/10.1002/pc.24654>
36. *Wu C.-H., Shau S.-M., Liu S.-C. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 22. P. 16897.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra14277b>
37. *Cruz S.M., Viana J.C.* // Macromol. Mater. Eng. 2015. V. 300. P. 1153.  
<https://doi.org/10.1002/mame.201500188>
38. *Behniafar H., Alimohammadi M., Malekshahinezhad Kh.* Prog. Org. Coat. 2015. V. 88. P. 150.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.030>