

УДК 541.64:539.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ– Fe_3O_4

© 2005 г. А. В. Волков*, М. А. Москвина*, И. А. Волков**,
А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*Химический и **физический факультеты

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Принята в печать 14.09.2004 г.

Исследовано влияние условий получения на структуру нанокомпозиций поливиниловый спирт– Fe_3O_4 . Размер монокристаллических однодоменных частиц магнитной нанофазы (~3–80 нм) и степень их агрегации при синтезе магнетита при высоких pH определяются в значительной степени микровязкостью реакционной среды. Резкое увеличение коэрцитивной силы (9×10^{-4} – 90×10^{-4} Тл) с ростом степени агрегации обусловлено наличием сильных взаимодействий между магнитными частицами в компактных агрегатах.

Разработка методов синтеза полимерных нанокомпозиций с магнитным компонентом, исследование механизма их образования и стабилизации, изучение их структуры имеет большое значение для получения новой информации об особенностях магнитных свойств вещества в наносостоянии. Использование полимерных матриц разного типа позволяет, меняя условия синтеза, достаточно легко и в широких пределах регулировать морфологию таких систем, а именно размер частиц, расстояние между ними, а также степень их агрегации [1–4]. Широкий диапазон изменения структурных характеристик предоставляет хорошую возможность для регулирования магнитных взаимодействий между частицами нанофазы и изучения влияния этих взаимодействий и размерного фактора на магнитные свойства наносистем. В настоящей работе исследуются полимерные нанокомпозиции на основе гидрофильного полимера поливинилового спирта, содержащего в качестве магнитного компонента нанофазу магнетита (Fe_3O_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленочные полимерные нанокомпозиции, содержащие Fe_3O_4 , получали *in situ* путем проведения реакции щелочного гидролиза смеси солей трех- и двухвалентного железа в матрице химиче-

E-mail: volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

ски сшитого геля ПВС [5]. Синтез нанокомпозиций осуществляли следующим образом. К кислотному ($\text{pH} \sim 1$) водному раствору ПВС, содержащему смесь хлоридов трех- и двухвалентного железа в мольном отношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2$, добавляли водный раствор сшивающего агента – глутарового альдегида в количестве, соответствующем 5%-ной сшивке макромолекул ПВС. Через 0.5–1 ч раствор застуживал по всему объему с образованием прозрачного геля, окрашенного солями железа в желто-коричневый цвет. Содержание воды в таком геле составляло 97 мас. % по отношению к суммарной массе ПВС и воды. Использовали два варианта синтеза нанофазы Fe_3O_4 в объеме полученного геля. В соответствии с первым вариантом сформированный гель (гель I) обрабатывали в чашке Петри раствором щелочи. Второй вариант предусматривал высушивание геля ПВС с солями железа при комнатной температуре (гель II). Образующуюся прозрачную пленку отделяли от чашки Петри и обрабатывали в растворе щелочи. Содержание воды в полимерной матрице после ее набухания в щелочной среде составляло ~50 мас. %. Обработка щелочью в обоих случаях приводила к быстрому окрашиванию (от светло-коричневого до черного цвета) полимерного геля в результате образования в его объеме нанофазы Fe_3O_4 . Для синтеза магнетита использовали раствор NaOH достаточно высокой концентрации от 5 до 10 моль/л.

В противном случае, особенно при получении нанокомпозиций с высоким содержанием Fe_3O_4 , соли железа могут диффундировать из объема полимерного геля в раствор.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре "Rigaku Geigerflex D/max-RC". Электронно-микроскопические снимки хрупких сколов пленочных нанокомпозиций получали с использованием сканирующего электронного микроскопа "Hitachi S-520". Средний размер кристаллитов Fe_3O_4 определяли стандартным способом по известной формуле Дебая–Шеррера из полуширины наиболее интенсивного рентгеновского рефлекса при $2\theta \sim 35^\circ$. Съемку кривых намагничивания (кривые зависимости намагниченности композиции M от напряженности магнитного поля H) осуществляли с помощью вибрационного магнитометра PARC-155 фирмы "Princeton Applied Research Corporation" в диапазоне $H \leq 0.45$ Тл. Для получения кривых намагничивания нанофазы Fe_3O_4 проводили пересчет соответствующих экспериментальных кривых для нанокомпозиций с учетом содержания дисперсного компонента в образце. Из кривых намагничивания определяли величину коэрцитивной силы H_c (точка пересечения кривой с осью абсцисс). Значение намагниченности насыщения M_s рассчитывали путем экстраполяции зависимости намагниченности от величины обратного поля ($1/H$) на ось ординат в области изменения $H = 0.1\text{--}0.45$ Тл [6]. При этом искомая зависимость аппроксимировалась степенным полиномом. Содержание Fe_3O_4 в композиции c_V указывали в объемных процентах. Величину c_V рассчитывали, исходя из массовой концентрации магнетита c_m с учетом плотности Fe_3O_4 и ПВС. Значение c_m определяли методом термогравиметрического анализа (термоанализатор "Mettler TA-4000") по остатку после сжигания образцов. Содержание магнетита в композициях, полученных при использовании геля I, может достигать 40–45 об. %. Максимальное содержание Fe_3O_4 в композициях на основе геля II значительно меньше (~20 об. %) из-за кристаллизации хлоридов железа в матрице ПВС при высушивании образца.

Для проверки влияния комплексообразующей способности полимерной матрицы на размер частиц магнетита, формирующихся при высоких pH, синтез Fe_3O_4 проводили в реакционной среде, содержащей смесь ПВС и хорошего комплексообразователя – полиакриловой кислоты (ПАК) в

мольном отношении, равном 0.25. Формирование нанофазы Fe_3O_4 осуществляли в этом случае путем щелочной обработки пленочного образца ПВС–ПАК с солями железа по методике получения композиций на основе геля II. После окончания реакции во всех случаях образцы промывали водой до нейтральной реакции и сушили. Для исследования структуры и магнитных свойств нанокомпозиций использовали пленки толщиной ~100 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы композиций ПВС– Fe_3O_4 , полученных при использовании геля с высоким (гель I) и низким (гель II) содержанием воды. Сравнение дифрактограмм с табличной штрихдиаграммой магнетита свидетельствует о том, что в качестве дисперсной фазы при синтезе исследуемых композиций образуется нанофаза Fe_3O_4 [7]. Наличие широкого рефлекса при $2\theta \sim 20^\circ$ связано с рассеянием рентгеновского излучения от органической матрицы. На рис. 2 изображены электронно-микроскопические снимки композиций, рентгеновские дифрактограммы которых приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1 и 2, характер дифрактограмм и электронно-микроскопических снимков для композиций, полученных при использовании геля I и геля II, резко различается. Размер частиц Fe_3O_4 , рассчитанный из дифрактограмм ($D_{\text{РД}}$), для композиций I и II составляет соответственно 57 и ~4 нм. На электронно-микроскопическом снимке композиции на основе геля I хорошо видны частицы дисперсной фазы, средний размер которых ($D_{\text{ЭМ}}$) составляет ~120 нм. На электронно-микроскопическом снимке композиции на основе геля II четко зарегистрировать какие-либо частицы не удается. Следует полагать, что методом дифракции рентгеновских лучей (РД) мы определяем размер первичных частиц, которые могут агрегировать с образованием более крупных вторичных частиц, регистрируемых методом сканирующей электронной микроскопии (ЭМ). Первичные частицы методом ЭМ зарегистрировать не удается (за исключением, по-видимому, лишь очень крупных, размер которых превышает ~80 нм) в связи с его недостаточно высоким разрешением, а также из-за деструкции ПВС в электронном пучке при больших увеличениях. О степени агрегации первичных частиц можно судить, сравнивая размеры первичных ($D_{\text{РД}}$) и вторичных ($D_{\text{ЭМ}}$) частиц. Сте-

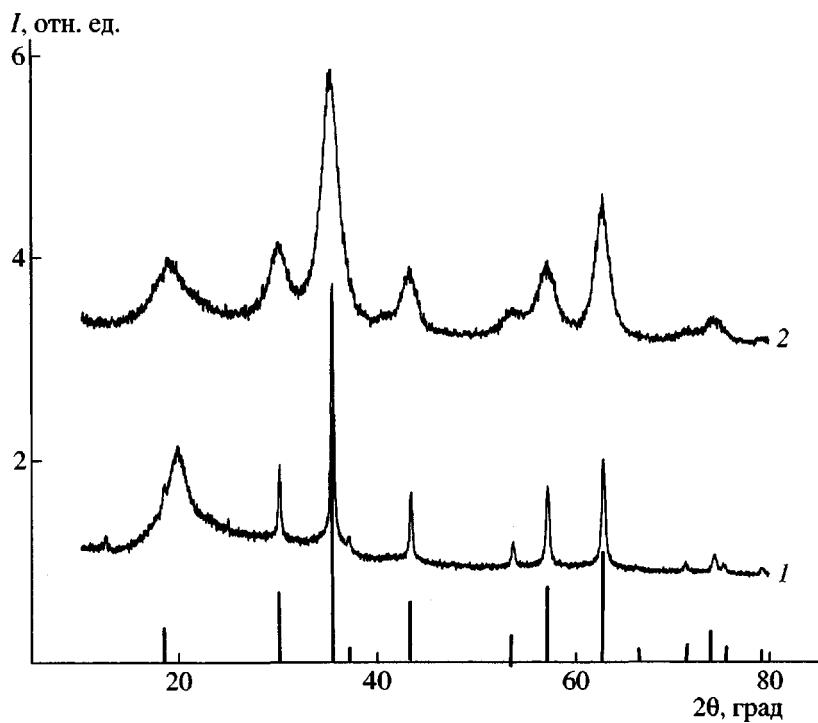


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композиций ПВС–Fe₃O₄ ($c_V = 18$ об. %), сформированных на основе геля I (1) и геля II (2) в 10 M растворе NaOH, и рентгеновская штрих-диаграмма Fe₃O₄.

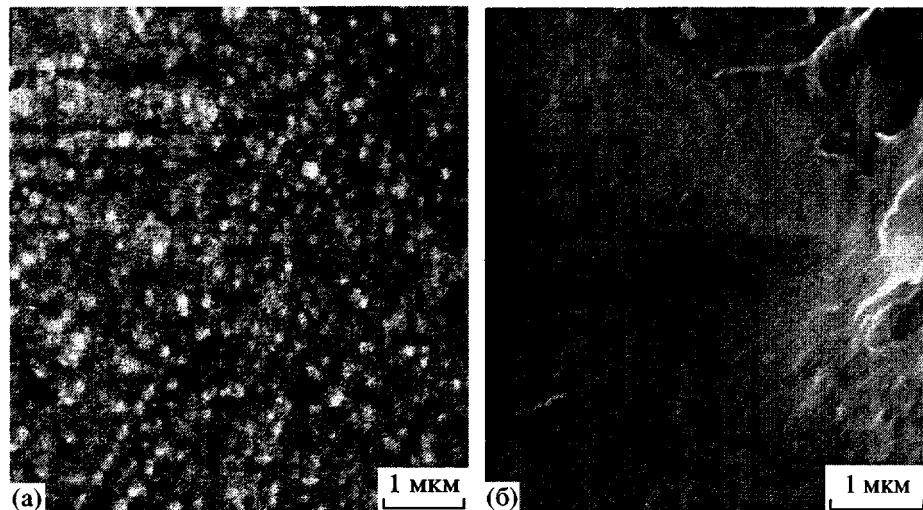


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки композиций ПВС–Fe₃O₄ ($c_V = 18$ об. %), сформированных в 10 M растворе NaOH на основе геля I (а) и геля II (б).

пень агрегации, т.е. число частиц в агрегате N , оценивали как отношение объемов вторичных и первичных частиц: $N = (D_{\text{ЭМ}}/D_{\text{РД}})^3$. Размер вторичных частиц для композиций, полученных на основе геля I, составляет ~80–200 нм.

Уменьшение содержания воды в реакционной среде (полимерном геле) с 97 (гель I) до ~50 мас. % (гель II) вызывает резкое снижение размера перв-

ичных частиц дисперской фазы независимо от состава композиции и концентрации щелочи, использованной при синтезе Fe₃O₄ (табл. 1). Отсутствие вторичных частиц на электронно-микроскопических снимках композиций, полученных на основе геля II (типичный ЭМ-снимок приведен на рис. 2б), указывает на то, что первичные частицы в данном случае либо не агрегируют совсем,

Таблица 1. Влияние содержания воды в реакционной среде на размер частиц Fe_3O_4 в композициях с различным содержанием дисперсной фазы, сформированных при использовании 5 и 10 М раствора NaOH

$c_{\text{H}_2\text{O}}$, мас. %	c_V , об. %	c_{NaOH} , моль/л	$D_{\text{РД}}$, нм
~ 50	97	18	10
		10.5	5
		5.5	10
		1	5
	18	10	3
	10.5	5	4
	5.5	10	8
	1	5	3

Таблица 2. Влияние концентрации щелочи в реакционной среде на размер частиц Fe_3O_4 в композициях с различным содержанием дисперсной фазы, полученных на основе геля ПВС с высоким содержанием воды (гель I)

c_{NaOH} , моль/л	c_V , об. %	$D_{\text{РД}}$, нм
5	1	13
	18	7
	28	12.5
	1	28
10	18	57
	28	30

Таблица 3. Влияние температуры реакционной среды на размер первичных ($D_{\text{РД}}$), вторичных ($D_{\text{ЭМ}}$) частиц Fe_3O_4 и степень агрегации первичных частиц (N) в композициях ($c_V = 18$ об. %), сформированных при использовании 10 М раствора NaOH в геле ПВС с высоким содержанием воды (гель I)

T , °C	$D_{\text{РД}}$, нм	$D_{\text{ЭМ}}$, нм	N
3	3.5	130	5×10^4
20	57	120	10
75	78	100	1

либо степень такой агрегации намного ниже, чем это имеет место для композиций на основе геля I.

Увеличение pH (концентрации щелочи) и температуры реакционной среды при формировании нанофазы магнетита в геле I приводит к интенсивному росту размера первичных частиц Fe_3O_4 (табл. 2 и 3). Сравнение значений $D_{\text{РД}}$ и $D_{\text{ЭМ}}$, приведенных в табл. 3, свидетельствует о том, что степень агрегации первичных частиц, сформированных на основе геля I, резко увеличивается при уменьшении их размера. Вторичные частицы в

композициях, образованных при 3°C ($D_{\text{ЭМ}} = 130$ нм), содержат $\sim 5 \times 10^4$ первичных частиц ($D_{\text{РД}} = 3.5$ нм). Для композиций, полученных при 75°C, значение $D_{\text{ЭМ}} = 100$ нм мало отличается от $D_{\text{РД}} = 78$ нм, т.е. очень крупные первичные частицы не образуют компактных агрегатов в виде вторичных частиц. Исследование структуры композиций на разных стадиях формирования дисперсной фазы показало, что для образцов на основе геля I размер первичных частиц по мере протекания реакции может сильно возрастать. Так, для композиций с содержанием Fe_3O_4 18 об. %, полученных при использовании 10 М раствора NaOH, значение $D_{\text{РД}}$ увеличивается не менее, чем в 10 раз с 5 до 57 нм при изменении времени реакции с 1 до 24 ч. Размер вторичных частиц при этом меняется мало и составляет ~ 100 –130 нм, а степень агрегации N первичных частиц соответственно резко падает с $\sim 10^4$ до 10. Как следует из данных табл. 2 и 3, при использовании в качестве реакционной среды геля ПВС с высоким содержанием воды (гель I) наблюдается сильное влияние условий синтеза на размер первичных частиц магнетита. Регулировать размер частиц Fe_3O_4 , используя в качестве реакционной среды гель ПВС с низким содержанием воды (гель II), можно лишь в относительно небольших пределах. Однако важно отметить, что направление этих изменений в зависимости от условий получения остается тем же, что и в случае геля I, т.е. с повышением pH и температуры реакционной среды величина $D_{\text{РД}}$ возрастает (табл. 4).

Механизм образования нанофазы Fe_3O_4 в щелочной среде с высоким pH при реакциях непосредственно в матрице ПВС с учетом литературных данных [8, 9] и результатов настоящей работы можно представить себе следующим образом. Формирование новой фазы через стадию образования критического зародыша предполагает снижение размера частиц с ростом степени пересыщения реакционной среды за счет увеличения скорости зародышеобразования [10]. Такая зависимость наблюдается при синтезе коллоидного раствора магнетита в области не слишком высоких значений pH (концентрация щелочи ~ 0.7 моль/л) [11].

В нашем случае при увеличении концентрации щелочи (т.е. с повышением степени пересыщения) размер первичных частиц Fe_3O_4 наоборот резко возрастает (табл. 2). Это свидетельствует о том, что наиболее вероятный механизм появления нанофазы магнетита при высоких pH ($c_{\text{NaOH}} = 5$ –10 моль/л), не связан с образованием крити-

ческого зародыша. Альтернативный вариант может быть обусловлен формированием и последующим уплотнением аморфной сетки ассоциатов смешанной гидроокиси трех- и двухвалентного железа. Такой механизм обсуждается в литературе для получения окисей и гидроокисей различных металлов, в частности железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [8, 9]. Процесс уплотнения сопровождается кристаллизацией смешанной гидроокиси с образованием первичных частиц Fe_3O_4 . В композиции на основе геля I с содержанием дисперсной фазы $c_V = 18$ об. % за 1 ч, как было показано выше, формируются частицы размером $D_{\text{РД}} = 5$ нм. Следует полагать, что кристаллизация гидроокиси за это время заканчивается, поскольку намагниченность насыщения уже достигает своего максимального значения ~ 80 А м²/кг, а аморфная фаза заметного вклада в намагниченность давать не должна. Дальнейшие превращения первичных частиц связаны главным образом с процессами их коагуляции и коалесценции. Вторичные частицы представляют собой совокупность первичных, связанных коагуляционными контактами. При коалесценции, полном слиянии частиц, размер первичных частиц резко возрастает: для рассматриваемого случая с 5 до 57 нм за 23 ч. Коагуляция с образованием непосредственной химической связи между частицами может перерастать в коалесценцию. Если при коагуляции частиц между ними остается полимерная пролойка, такие агрегаты становятся устойчивы, и размер первичных частиц в них не меняется.

Размер частиц с ростом стабилизирующего действия полимерной среды снижается [12]. Стабилизирующее действие полимерной матрицы обусловлено в общем случае межмолекулярным взаимодействием на границе раздела фаз в высокодисперсной системе, а также микровязкостью реакционной среды, которая напрямую не связана с таким взаимодействием, но оказывает сильное влияние на скорость диффузии частиц. Усиление межмолекулярных взаимодействий способствует увеличению плотности полимерной оболочки вокруг частиц магнитного компонента. При этом из-за экранирования поверхности растет агрегативная устойчивость высокодисперсной системы. Снижение микровязкости приводит к росту подвижности частиц, что в свою очередь повышает вероятность образования коагуляционного контакта. При этом растет размер агрегатов, а процесс коалесценции в них вызывает увеличение размера частиц.

Таблица 4. Влияние концентрации щелочи и температуры реакционной среды на размер частиц магнетита в композициях с различным содержанием дисперсной фазы, полученных на основе геля ПВС с низким содержанием воды (гель II)

c_V , об. %	c_{NaOH} , моль/л	T , °C	$D_{\text{РД}}$, нм
1	10.5	10	4.4
		20	5.1
	10	75	5.2
	5	20	4.2
	10	3	4.0
	10	20	4.9
	10	75	5.7
	5	20	3.0

Значительное увеличение диаметра первичных частиц с 5 до 12 нм в процессе формированияnanoфазы Fe_3O_4 в среде, содержащей соответственно только ПВС или смесь ПВС с сильным комплексообразующим агентом ПАК, свидетельствует о том, что при синтезе магнитного компонента при высоких pH (концентрация щелочи ≥ 5 моль/л) специфические межмолекулярные взаимодействия на границе полимер–частица с образованием прочных координационных связей не проявляются. Связано это с тем, что при высоких pH связь между карбоксильными группами ПАК и ионами железа не образуется. Аналогичный вывод, очевидно, справедлив и по отношению к ПВС, как более слабому комплексообразующему агенту по сравнению с ПАК. Следует полагать, что факторами, определяющими размер частиц магнетита в нашем случае, являются микровязкость реакционной среды и неспецифические взаимодействия на межфазной границе, такие как ван-дер-ваальсовы и водородные связи. Микровязкость растет с повышением концентрации полимера в реакционной среде (снижается при увеличении содержания воды в полимерном геле). Таким образом, рост размера частиц при наличии ПАК можно объяснить увеличением степени набухания полимерной матрицы за счет ионизации карбоксильных групп в щелочной среде, что приводит к снижению ее микровязкости. Резкое уменьшение размера частиц в композициях, сформированных на основе геля II по сравнению с композициями на основе геля I должно быть обусловлено увеличением микровязкости среды и усилением неспецифических взаимодействий на межфазной границе с повышением концентрации полимера в реакционной среде.

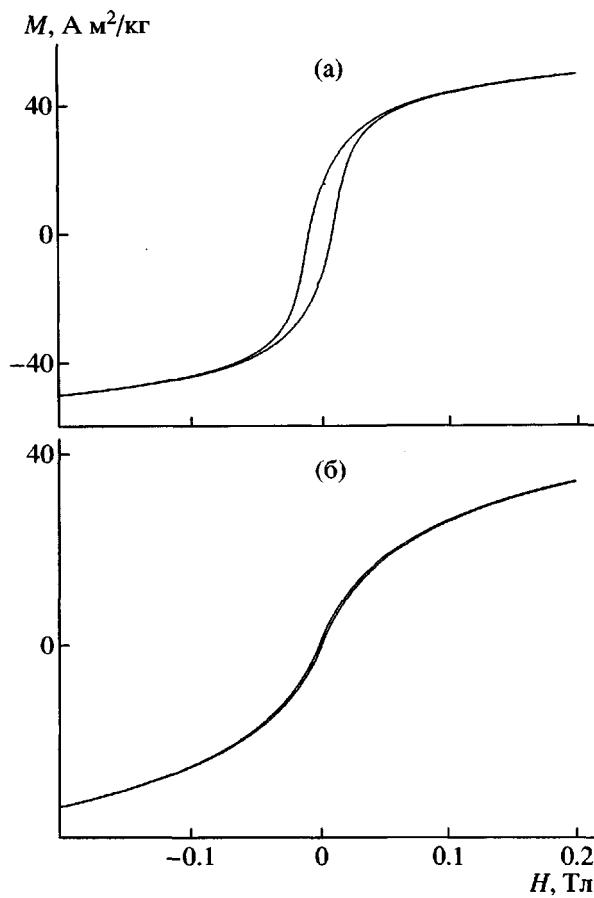


Рис. 3. Кривые намагничивания нанофазы магнетита в композициях ПВС– Fe_3O_4 при наличии (а) и отсутствии (б) агрегации первичных частиц с размером ~ 4 нм: а – композиция ($c_V = 18$ об. %) на основе геля I получена при 3°C в 10 М растворе NaOH , б – композиция ($c_V = 10.5$ об. %) на основе геля II получена при 20°C в 5 М растворе NaOH .

Уменьшение размера первичных частиц с понижением температуры реакции, по-видимому, также можно объяснить ростом микровязкости реакционной среды.

Вероятность образования плотного коагуляционного контакта между частицами должна расти с увеличением частоты столкновений и скорости химической реакции между поверхностными группами FeOH сталкивающихся частиц. Поскольку скорость такой реакции и скорость химических процессов, протекающих при коалесценции, определяются уровнем pH реакционной среды, то повышение концентрации щелочи должно приводить к увеличению размера частиц дисперской фазы (табл. 2).

Таким образом, структура полимерных нанокомпозиций ПВС– Fe_3O_4 (размер частиц и степень

их агрегации) определяется в значительной степени микровязкостью реакционной среды, а также неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями на межфазной границе и скоростью химических процессов, протекающих при коагуляции и коалесценции частиц.

Влияние структуры на магнитные свойства нанокомпозиций исследовали, анализируя кривые намагничивания образцов, полученных в разных условиях. Магнитные характеристики (прежде всего H_c) зависят как от размера частиц магнитного компонента, так и от взаимодействий между частицами магнитной нанофазы [13–15]. Для выяснения влияния магнитных взаимодействий в ансамбле частиц на магнитные свойства нанофазы Fe_3O_4 проводили сравнительный анализ кривых намагничивания с одинаковым размером частиц, но с разным характером их распределения в матрице полимера. О влиянии размерного эффекта можно было судить, анализируя кривые намагничивания образцов с разным размером частиц, далеко отстоящих друг от друга и не образующих агрегатов (композиции с низким содержанием дисперсного компонента).

На рис. 3 приведены кривые намагничивания композиций с близкими по значению размерами первичных частиц ($D_{\text{РД}} \sim 4$ нм), но с разной степенью их агрегации. О степени агрегации можно судить, анализируя ЭМ-снимки этих образцов (рис. 4). Наличие хорошо сформированных вторичных частиц в композиции на основе геля I и их отсутствие на электронно-микроскопическом снимке образца, полученного при использовании геля II, свидетельствует о том, что высокая степень агрегации наблюдается лишь в первом случае. Значение коэрцитивной силы, как следует из данных рис. 3, при наличии агрегации первичных частиц может на порядок превышать значение H_c для случая, когда агрегация либо отсутствует, либо степень ее незначительна (90×10^{-4} и 9×10^{-4} Тл для композиций на основе геля I и II соответственно). Такое резкое увеличение коэрцитивной силы, на наш взгляд, можно объяснить наличием сильных взаимодействий между магнитными частицами в компактных агрегатах. Следует подчеркнуть, что монокристаллические первичные частицы являются однодоменными, поскольку их диаметр намного меньше критического размера однодоменности для Fe_3O_4 , который по одним данным составляет 126 нм [13], по другим – 80 нм [14].

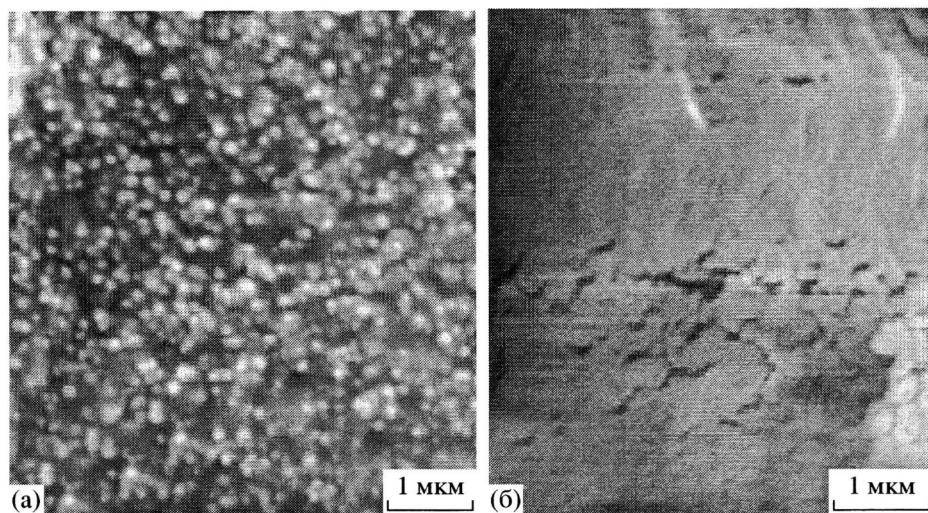


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки композиций ПВС– Fe_3O_4 с размером первичных частиц ~ 4 нм, кривые намагничивания которых приведены на рис. 3: а – композиция ($c_V = 18$ об. %) на основе геля I получена при 3°C в 10 М растворе NaOH , б – композиция ($c_V = 10.5$ об. %) на основе геля II получена при 20°C в 5 М растворе NaOH .

Взаимодействия в ансамбле однодоменных частиц заметно влияют на их магнитные характеристики, такие как температура блокирования T_b (температура перехода из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние) и время релаксации магнитного момента τ [1–3, 13, 14, 16]. T_b и τ тесно связаны с коэрцитивной силой, поэтому их изменение может приводить к изменению H_c [17, 18].

Проявление размерного эффекта хорошо видно из сравнения кривых намагничивания для двух композиций с одинаковой концентрацией дисперсного компонента ($c_V \sim 1\%$) и с сильно отличающимся размером первичных частиц, соответственно 28 и 4 нм (рис. 5). Вторичные частицы в обоих случаях на электронно-микроскопических снимках не регистрируются. С увеличением размера частиц H_c резко возрастает с 7×10^{-4} до 57×10^{-4} Тл. Такое увеличение H_c обусловлено ростом энергии анизотропии (энергетический барьер процесса переориентации вектора намагченности) однодоменных частиц при их укрупнении [15, 19].

Значение намагченности насыщения M_s для нанофазы магнетита в композициях ПВС– Fe_3O_4 во всех случаях оказывается меньше соответствующего значения для “компактного” магнетита – $92 \text{ A m}^2/\text{kg}$. С уменьшением размера частиц M_s имеет тенденцию к снижению до $\sim 50 \text{ A m}^2/\text{kg}$. Снижение M_s для нанофазы ферритов отмечалось ранее и связано с поверхностным вкладом в

ее намагченность, который обусловлен неупорядоченностью структуры поверхностных слоев магнитных атомов [14, 20–22].

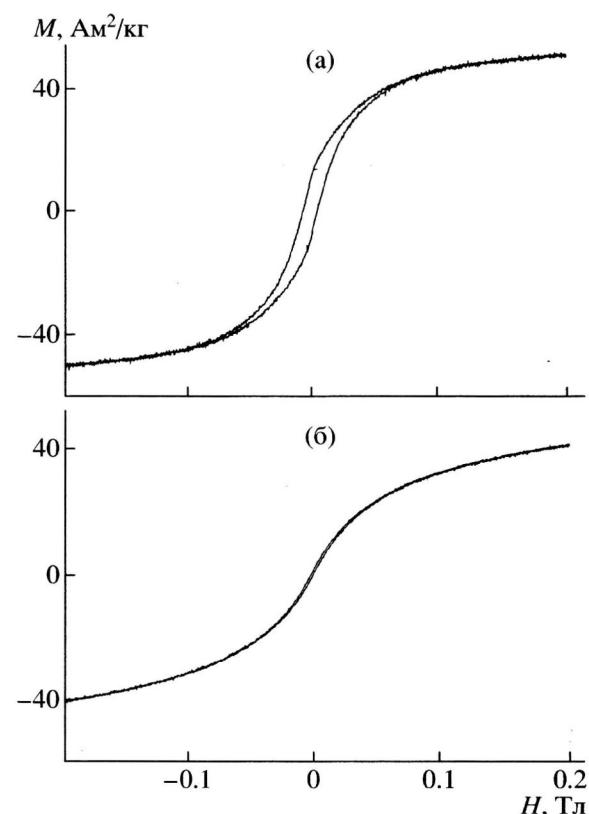


Рис. 5. Кривые намагничивания нанофазы магнетита в композициях ПВС– Fe_3O_4 ($c_V = 1$ об. %) с размером первичных частиц 28 (а) и 4 нм (б), полученных в 10 М растворе NaOH на основе геля I при 20°C (а) и на основе геля II при 3°C (б).

Таким образом, исследовано влияние условий получения на структуру нанокомпозиций поливиниловый спирт–магнетит (размер частиц Fe_3O_4 и степень их агрегации), сформированных методом *in situ* на основе химически спшитого геля ПВС. Нанофаза Fe_3O_4 состоит из монокристаллических однодоменных частиц, размер которых меняется в широких пределах (~ 3 – 80 нм) в зависимости от условий синтеза нанокомпозиций (содержание воды в полимерном геле, pH, температура, время реакции). Стабилизирующее влияние полимерной матрицы в условиях высокого уровня pH определяется в значительной степени микровязкостью реакционной среды, а также неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями на межфазной границе полимер–частица. Резкое увеличение коэрцитивной силы с ростом степени агрегации обусловлено наличием сильных взаимодействий между магнитными частицами в компактных агрегатах.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Н. Полякову и А.П. Малахо за проведение исследований методом дифракции рентгеновских лучей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pardoe H., Chua-anusorn W., Pierre T.G.St., Dodson J. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 225. P. 41.
2. Prene P., Tronc E., Jolivet J.-P., Livage J., Cherkaoui R., Nogues M., Dormann J.-L., Fiorani D. // *IEEE Trans. on Magnetics.* 1993. V. 29. № 6. P. 2658.
3. Morup S., Tronc E. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 20. P. 3278.
4. Kim D.K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1617.
5. Волков А.В., Москвина М.А., Оленин А.В., Варфоломеев А.Е., Вольинский А.В. Пат. 2224710 Россия. 2004.
6. Davies K.J., Wells S., Upadhyay R.V., Charles S.W., O'Grady K., El Hilo M., Meaz T., Morup S. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 149. P. 14.
7. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved PCPDFWIN. 1997. V. 1.30. Card N.19-0629.
8. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
9. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 2813.
10. Щукин Е.Д., Перецов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
11. Massart R. // *IEEE Trans. on Magnetics.* 1981. V. MAG-17. № 2. P. 1247.
12. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.
13. Суздалев И.П., Суздалев П.И. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203.
14. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287.
15. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1770.
16. Luis F., Petroff F., Torres J.M., Garcia L.M., Bartolome J., Carrey J., Vaures A. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 21. P. 217205-1.
17. Martinez B., Roig A., Obradors X., Molins E., Rouanne A., Monty C. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 5. P. 2580.
18. Sohn B.H., Cohen R.E., Papaefthymiou G.C. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 182. P. 216.
19. Weller D., Moser A. // *IEEE Trans. on Magnetics.* 1999. V. 35. № 6. P. 4423.
20. Kodama R.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 359.
21. Kodama R.H., Berkowitz A.E. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 8. P. 5553.
22. Rajendran M., Pallar R.C., Bhattacharya A.K., Das D., Chintalapudi S.N., Majumdar C.K. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 232. P. 71.

Preparation, Structure, and Magnetic Properties of Poly(vinyl alcohol)– Fe_3O_4 Polymeric Nanocompositions

A. V. Volkov*, M. A. Moskvina*, I. A. Volkov**, A. L. Volynskii*, and N. F. Bakeev*

*Faculty of Chemistry and **Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskaya gora, Moscow, 119992 Russia

Abstract—The influence of preparation conditions on the structure of poly(vinyl alcohol)– Fe_3O_4 nanocomposites was examined. The size of single-crystal single-domain particles of the magnetic nanophase (~ 3 – 80 nm) and their degree of aggregation during the synthesis of magnetite at high pH values were found to be determined to a considerable extent by the microviscosity of the reaction medium. A dramatic increase in coercivity (9×10^{-4} – 90×10^{-4} T) with an increase in the degree of aggregation is due to the presence of strong interactions between magnetic particles in compact aggregates.