СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

УДК 544.72.05

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57

МАГНИТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Р.А. Дворикова[®], В.А. Васнёв, А.А. Корлюков, М.И. Бузин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: rad@ineos.ac.ru

Термоструктурированием высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров синтезированы новые магнитные наноматериалы с намагниченностью насышения до 32 Гс·см³/г в магнитном поле 2.5 килоэрстед. Исследованы структура и свойства полученных соединений методами ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и термогравиметрического анализа. По данным ИК-спектроскопии в ферроценсодержащем полимере, прогретом при 500 °С, содержание 1,3,5-замещенных бензольных колец возрастает. Рентгенодифракционное исследование показало, что железо в таком образие присутствует исключительно в форме магнетита Fe₃O₄. С повышением температуры прогрева до 600 °С состав образцов становился более сложным, наряду с магнетитом в них содержался цементит Fe₂C и вюстит Fe_{0 97}O. Намагниченность ферроценсодержащего полимера зависит от температуры синтеза и термообработки. Для образца, синтезированного при температуре 140 °С, образование магнитоупорядоченной фазы начинается при прогреве от 500 °C, и при 800 °C намагниченность достигает максимального значения 32 Гс∙см³/г. Среднестатистические размеры магнитных наночастиц по данным ПЭМ составляют 8–26 нм. Показана принципиальная возможность контроля размера и состава наночастиц, а также их намагниченности, в зависимости от условий получения и температуры структурирования полимеров. Полученные результаты создают хорошую основу направленного синтеза магнитных ферроценсодержащих полимеров с заданными характеристиками.

Ключевые слова: ферроценсодержащие полимеры, наноматериалы, термодеструкция, намагниченность.

MAGNETIC AND THERMAL PROPERTIES OF NANOMATERIALS BASED ON HIGHLY BRANCHED FERROCENE-CONTAINING POLYMERS

R.A. Dvorikova[@], V.A. Vasnev, A.A. Korlukov, M.I. Buzin

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia @Corresponding author e-mail: rad@ineos.ac.ru New magnetic nanomaterials with magnetization up to 32 Gs·cm3/g were synthesized from highly branched ferrocene-containing polymers by thermal structural transformations in a field of 2.5 kOe. The structure and properties of the prepared polymers were studied by IR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analyses. According to IR spectroscopy the content of 1,3,5-substituted benzene rings in the ferrocene-containing polymer increases at 500°C. X-ray diffraction study showed that iron in such a sample is present exclusively in the form of Fe_3O_4 magnetite. As the heating temperature increased to 600°C, the composition of the samples became more complex: along with magnetite they contain cementite Fe_3C and wustite $Fe_{Oar}O$. The magnetization of the ferrocene-containing polymer depends on the synthesis and heat treatment temperature. For a sample synthesized at 140°C the formation of a magnetically ordered phase begins at 500°C, and at 800°C the magnetization reaches a maximum value of 32 Gs cm^3/g . The average size of magnetic particles according to TEM analysis was 8–26 nm. The principal possibility of controlling the size and composition of the nanoparticles, as well as their magnetization depending on the conditions of production and the temperature of polymer structuring is shown. The obtained results provide a good basis for the directed synthesis of magnetic ferrocene-containing polymers with preset characteristics.

Keywords: ferrocene-containing polymers, nanomaterials, thermal destruction, magnetization.

Введение

Повышенный интерес исследователей к наноматериалам обусловлен необычными физическими и химическими свойствами, которые проявляются в сравнении с массивными образцами. Особое место среди физических характеристик занимают магнитные свойства наноматериалов [1–6].

Такие материалы перспективны в различных электронных и магнитных устройствах, для записи информации, магнитной визуализации, доставки лекарственных препаратов, защиты от низкочастотных магнитных излучений и др.

Синтез органических соединений с магнитными свойствами, обусловленными собственной структурой этих соединений, особенно привлекателен, так как открывает возможность целенаправленного создания материалов с заданными магнитными параметрами.

Нами был предложен новый подход к получению наноразмерных композитов, путем термоструктурирования высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров (ФП) с концевыми реакционноспособными группами [7–11]. Известно, что ферроцен и его производные в научном и прикладном отношении очень перспективны и представляют значительный интерес [12, 13].

Экспериментальная часть

Синтез ферроценсодержащих полимеров

(в качестве примера приведена методика синтеза ФП при 100 °C)

В двугорлой плоскодонной колбе, снабженной термометром и обратным холодильником, на магнитной мешалке перемешивали 4 г (0.0148 моль) 1,1'-диацетилферроцена, 12 мл (0.0721 моль) три-

этилортоформиата и 0.4 г *п*-толуолсульфокислоты (*n*-TCK) при 100 °С в течение 2 ч и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 ч. Выпавший осадок темно-коричневого цвета отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, водой до pH 6-7, этиловым спиртом и сушили в вакууме. Выход: 2.25 г (70%). Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1.

Получение наноматериалов

Магнитные наноматериалы получали путем нагревания образцов ФП в кварцевых ампулах в измерительной ячейке магнитометра при температуре 200–750 °C, либо при нагревании в пробирках с отводом в токе аргона при температуре 250–500 °C.

Возникновение магнитного порядка в процессах термообработки полимеров исследовали с помощью вибрационного магнитометра типа Фонера.

Электронные микрофотографии наноматериалов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO 912AB OMEGA. В каждом случае для установления распределения наночастиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 50–100 частицам.

Рентгенодифракционные измерения проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance (λ [CuK_a] = 1.54184 Å) с установленным вторичным монохроматором в интервале углов 20 2°–90°, с шагом 0.02° и временем экспозиции 10 с на шаг при комнатной температуре. Фазовый состав определен с помощью программы DIFFRAC EVA¹ и базы порошковых данных PDF-2².

Исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия) на образцах массой ~15 мг при скорости нагревания 10 °C/мин в атмосфере аргона и на воздухе.

¹DIFFRAC EVA, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2008. ²ICDD, PDF-2/Release 2008.

Результаты и их обсуждение

В работах [7–11] предложен оригинальный подход к получению магнитных наноразмерных композитов, путем структурирования ФП с концевыми реакционноспособными группами в процессе термической обработки. В предшествующих работах ФП получали, используя различные катализаторы полициклоконденсации диацетилферроцена: газообразный хлористый водород [7], *n*-толуолсульфокислоту (*n*-TCK) [8–11], SiCl₄/C₂H₅OH [8], и различные условия, в том числе сверхкритический диоксид углерода (CK-CO₂), а также широкий интервал температур синтеза от 20 до 200 °C [9]. Усовершенствование методики синтеза привело к замене газообразного HCl на *n*-TCK в качестве катализатора.

В настоящей работе проведено исследование ФП и магнитных наноматериалов на их основе с использованием методов ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенодифракционного исследования и термогравиметрии (ТГА).

При использовании в качестве катализатора *n*-TCK синтез ФП проводили при нагревании, в качестве катализирующего агента использовали триэтилортоформиат, который одновременно являлся и растворителем (рис. 1). Схема реакции идеализирована, так как в процессе синтеза образуются также дефектные дипноновые (β -метилхалконовые) и другие фрагменты.



Рис. 1. Синтез ФП из диацетилферроцена.

Было показано, что в этих условиях с увеличением продолжительности и с повышением температуры реакции происходило увеличение суммарного выхода растворимого и нерастворимого ФП до 80% (табл.1). Увеличение выдержки реакционного раствора при комнатной температуре до выделения полимера от 0 до 20 ч также приводило к возрастанию выхода (табл. 1, ФП-3 – ФП-5). При температуре синтеза 100 °С и 10%-ной концентрации катализатора получен максимальный выход ФП (70%), тогда как при 20%-ном содержании *n*-ТСК максимальный выход получен при 140 °С, который суммарно составил 78%. Следует отметить, что во всех случаях полученные полимеры были ограниченно растворимы в органических растворителях, и количество растворимой части росло с увеличением продолжительности выдержки до выделения полимера и количества используемого катализатора (ФП-6 и

ФП-7). Содержание Fe в полимерах, как правило, совпадает с расчетным. По данным элементного анализа во всех образцах полимеров обнаружено присутствие серы в количестве ~1–3%, которое обусловлено, по-видимому, химическим связыванием *n*-TCK с полимером, что объясняет заниженные значения содержания углерода и железа. Полученные полимеры представляли собой твердые порошки темно-коричневого цвета, ограниченно растворимые в органических растворителях (диоксан, хлористый метилен, бензол, хлороформ).

В ИК-спектрах ФП (в качестве примера приведен ИК-спектр ФП-4, табл. 1) наблюдается полоса валентных С–С-колебаний в области 1602 см⁻¹, характерная для 1,3,5-замещенного бензольного кольца (рис. 2). Также присутствуют полосы, характерные для ферроценовых фрагментов (полоса валентных СН-колебаний средней интенсивности в

Полимер	Количество	Температура	Продолжитель- ность синтеза, ч*	Выход** раств./ нераств., %	$\begin{array}{c c} \eta_{np} \\ B CH_2^2 Cl_2, \\ \text{J} \pi/\Gamma \end{array}$	Элементный анализ***,%		
	катализатора, %					С	Н	Fe
ФП-1	10	70	2.5+40	12/14	0.06	66.51	4.86	20.69
ФП-2	10	70	5+20	12/16	-	65.64	4.91	20.02
ФП-3	10	100	2+0	2/18	-	64.95	4.73	12.85
ФП-4	10	100	2+12	20/25	0.04	63.81	5.45	18.55
ФП-5	10	100	2+20	62/8	0.08	62.06	5.40	19.22
ФП-6	10	140	2+20	8/42	-	64.23	4.83	13.71
ФП-7	20	140	2+20	66/12	0.11	67.58	5.96	19.40

Таблица 1. Условия синтеза и свойства ФП

* Первая цифра – при нагревании, вторая – при комнатной температуре.

** В числителе – растворимой, в знаменателе – нерастворимой части.

*** Рассчитано для C1 $_{26}\mathrm{H}_{102}\mathrm{Fe}_9\mathrm{O}_6,$ %: C 66.88; H 4.54; Fe 22.21.



Рис. 2. ИК-спектры ФП-4 до (нижний спектр) и после (верхний спектр) прогревания при 500 °С.

области 3089 см⁻¹, полоса неплоских деформационных колебаний с участием СН-связей замещенного С_p-кольца в области 820–830 см⁻¹, полосы дважды вырожденного антисимметричного валентного колебания Fe–C_p в области 490 см⁻¹). Интенсивные полосы поглощения в области 1277 см⁻¹ соответствуют симметричным валентным С–С-колебаниям дизамещенных С_p-колец, а интенсивные полосы в области 1669 и 1708 см⁻¹ можно отнести к валентным С=О-колебаниям дипноновых фрагментов и концевых ацетильных групп.

Нагревание полимеров, содержащих реакционноспособные концевые ацетильные группы, при 500 °С практически приводило к исчезновению полос, относящихся к дефектным фрагментам и концевым группам, и увеличению доли 1,3,5-замещенных бензольных колец, о чем можно было судить по значительному возрастанию интенсивности полосы валентных С=С-колебаний при 1597 см⁻¹ в ИК-спектрах. Также растет фоновое поглощение, что может свидетельствовать об изменении структуры полимера, появлению магнитных частиц. После прогрева при 1000 °С спектр представляет собой сплошное поглощение, возможно, вследствие увеличения количества магнитных или проводящих фрагментов.

Прогрев образцов ФП при 1000 °С приводил к дополнительному сшиванию цепей полимера, что сопровождалось возникновением кристаллических железосодержащих магнитных наночастиц. Механизм их формирования включал твердофазное термическое превращение макромолекулярных ферроценсодержащих фрагментов, когда в одном процессе, наряду с образованием металлосодержащих наночастиц, одновременно происходила их стабилизация матрицей полимера. Можно выделить три основных стадии образования железосодержащих наночастиц: 1) термический распад ферроценового фрагмента; 2) образование и рост наночастиц; 3) превращение деметаллизированных С_р-лигандов и бензольных колец, сопровождающееся сшиванием полифенилена, в стабилизирующую наночастицу оболочку.

При сравнении магнитных свойств ФП (рис. 3) обнаружено, что их намагниченность зависит от температуры синтеза и термообработки. Из рис. 3 видно, что образование магнитоупорядоченной фазы для



Рис. 3. Зависимость намагниченности образцов ΦΠ от температуры синтеза: кривая 1 – ΦΠ-5; кривая 2 – ΦΠ-6; кривая 3 – ΦΠ-1.

По данным ПЭМ, в прогретых образцах присутствуют равномерно распределенные в матрице полимера железосодержащие наночастицы со среднестатистическим размером от 8 до 26 нм в зависимости от условий синтеза и температуры прогрева.

Следует отметить, что с повышением температуры прогрева с 250 до 500 °С для полимеров, полученных в присутствии 10% *n*-TCK, происходило возрастание размера наночастиц от 8 до 26 нм. На рис. 5 приведены

ФП-5, полученного при температуре 100 °C, происходит уже при температуре 200 °C, и максимальная намагниченность составляет 26 Гс·см³/г.

Для образца ФП-7, синтезированного при температуре 140 °С в присутствии 20% *n*-TCK, образование магнитоупорядоченной фазы начинается при прогреве в магнитометре от 500 °С, причем в интервале температур 600–700 °С происходит скачкообразный рост намагниченности насыщения, и при 800 °С намагниченность достигает максимального значения 32 Гс см³/г (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость намагниченности образца ФП-7 от температуры прогрева.

электронные микрофотографии образцов ФП-2, ФП-3 и ФП-5, имеющих близкое строение, прогретых при разных температурах.

Среднестатистический размер наночастиц ФП-7, полученного с 20% *n*-TCK и прогретого при 500 °C, был меньше и составил 10.6 нм, с ростом температуры прогрева до 700 °C он уменьшался до 6.3 нм, что, по-видимому, связано с деструктивными процессами в матрице (рис. 6)



Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии ФП, после прогрева в аргоне: а) ФП-2, при 250 °С в течение 2 ч, среднестатистический размер наночастиц – 8 нм; в течение 1 ч: б) ФП-3, при 350 °С, среднестатистический размер наночастиц – 14 нм; в) ФП-5, при 500 °С, среднестатистический размер наночастиц – 26 нм.





В зависимости от температуры прогрева наряду с изменением размера магнитных наночастиц изменялся и их состав. Рентгенодифракционное исследование образца ФП-4 показало, что железо в образце, прогретом при 500 °C, присутствует исключительно в форме $\text{Fe}_{3}O_{4}$ (рис. 7).



Рис. 7. Дифрактограмма образца ФП-4, прогретого в аргоне при 500 °С в течение 4 ч.

С повышением температуры прогрева состав образцов становился более сложным. На рис. 8 приведены дифрактограммы образцов ФП-7, прогретых при температуре 600 и 675 °С в ячейке магнитометра. Образцы состояли в основном из магнетита Fe_3O_4 , цементита Fe_3C и вюстита $Fe_{0.97}O$. Образец, прогретый при 600 °С,

содержал 45% $Fe_{3}O_{4}$, 25% $Fe_{3}C$ и 30% $Fe_{0.97}O$, а образец, прогретый при 675 °C – 10% $Fe_{3}O_{4}$, 65% $Fe_{3}C$ и 25% $Fe_{0.97}O$. Из-за сильного перекрывания линий определить размер кристаллитов в этих образцах не представлялось возможным, но он составлял менее 10 нм для всех компонентов.





Результаты прогрева образцов ФП-4 и ФП-7 при различных температурах и продолжительности приведены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что для ФП-7 выход наноматериалов с ростом температуры прогрева незначительно уменьшается, но даже при температуре 1000 °C составляет 69%. Для ФП-4, синтезированного в присутствии 10% *n*-TCK, содержание углерода и водорода уменьшается с ростом температуры, а содержание железа возрастает и достигает 32%. Для ФП-7, полученного в присутствии 20% *n*-TCK, с ростом температуры происходит увеличение содержания углерода до 10% и железа и заметное уменьшение содержания водорода. И в том, и другом случае количество кислорода достаточно для формирования стехиометрического оксида Fe₃O₄.

Полимер	Температура,	Продолжительность,	Выход, %	Намагниченность, Гс'см ³ /г	Элементный анализ %		
	°C	Ч			С	Н	Fe
ФП-4	250	1	76	-	49.94	3.98	27.48
ФП-4	350	1	81	3.5	33.47	3.31	32.37
ФП-7	500	2	71	4.5	67.45	4.71	19.80
ФП-7	700	1	69	31.8	70.70	1.23	20.30
ФП-7	1000	1	65	32	71.55	0.88	21.40

Таблица 2. Влияние условий прогрева на выход, намагниченность и элементный состав образцов ФП-4 и ФП-7

Термические свойства ФП-7 исследовали методом ТГА в атмосфере аргона. Соответствующие термогравиметрические кривые представлены на рис. 9. Видно, что при нагревании в инертной атмосфере исходный образец достаточно равномерно теряет массу в температурном интервале 180–500 °C. Температура 500 °C совпадает с началом проявления и магнитных свойств, как было показано выше. Также были исследованы два прогретых образца. Один – в атмосфере аргона при 500 °C в течение 2 ч, другой был взят после прогрева в ячейке магнитометра во время эксперимента по определению магнитных свойств, при прогреве до 600 °С. Видно, что температурная область термического разложения для этих образцов одинакова и потеря массы образцами протекает преимущественно в области 600 °С. Однако для образца, прогретого в аргоне, наблюдается большее количество твердого остатка и отсутствует потеря массы в области более низких температур. Это указывает на более полную завершенность химических превращений в полимере, полученном при 140 °С, и формирование более плотной сетчатой структуры при его термической обработке в таких условиях.



Рис. 9. Кривые ТГА для образцов ФП-7: исходного (кривая 1) и прогретых в аргоне при 500 °C (кривая 2) и при 600 °C (кривая 3) в измерительной ячейке магнетометра.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые магнитные наноматериалы на основе высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров. Методом ПЭМ определены среднестатистические размеры наночастиц, содержащихся в матрице структурированного полимера. Показана принципиальная возможность контроля размера и состава наночастиц, а также их намагниченности в зависимости от условий получения и температуры структурирования полимеров.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС РАН к.х.н Клименкову З.С. за съемку ИК-спектров и д.х.н. Абрамчука С.С. за выполнение ПЭМ.

Список литературы:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.

2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 539–574.

3. Gudoshnikov S., Lyubimov B., Matveets L., Ranchinski M., Usov N., Gubin S., Yurkov G., Snigirev O., Volkov I. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258-259. P. 54–56.

4. Hayashi K., Sakamoto W., Yogo T. Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticle/organic hybrid // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. No 5. P. 450–457.

5. Kawamura M., Sato K. Magnetic nanoparticlesupported crown ethers // Chem. Commun. 2007. V. 32. P. 3404–3405.

6. Muller J.-L., Klankermayer J., Leitner W. Poly(ethylene glycol) stabilized Co nanoparticles as highly active and selective catalysts for the Pauson-Khand reaction // Chem. Commun. 2007. V. 38. P. 1939–1941.

7. Дворикова Р.А., Антипов Б.Г., Клеменкова З.С., Шандицев В.А., Прокофьев А.И., Петровский П.В., Русанов А.Л., Коршак Ю.В. Синтез и исследование электромагнитных свойств новых ферроценсодержащих полимеров полифениленового типа // Высокомолек. соед. Серия А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1925–1931.

8. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В., Шандицев В.А., Русанов А.Л., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. Новые магнитные наноматериалы на основе высокоразветвленных ферроценсодержащих полифениленов, синтезированных в жидком и сверхкритическом диоксиде углерода // Доклады Академии наук. 2008. Т. 422. № 3. С. 334–338.

9. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В., Бузин М.И., Шандицев В.А., Корлюков А.А., Бущмаринов И.С., Абрамчук С.С., Русанов А.Л., Хохлов А.Р. Ферроценсодержащие полифенилены как прекурсоры магнитных наноматериалов // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9-10. С. 94–100.

10. Дворикова Р.А., Коршак Ю.В., Никитин Л.Н., Шандицев В.А., Бузин М.И., Клеменкова З.С., Коварский А.Л., Каспаров В.В. Некоторые физико-химические и магнитные характеристики нанокомпозитов на основе ферроценсодержащих полимеров // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 2. С. 79–85.

11. Dvorikova R.A., Korshak Yu.V., Nikitin L.N, Buzin M.I., Shanditsev V.A., Klemenkova Z.C., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Lappas A., Kostopoulou A. New

References:

1. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. Moscow: Khimiya Publ., 2000. 672 p. (in Russ.)

2. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.* 2005; 74 (6): 489-520.

3. Gudoshnikov S., Liubimov B., Matveets L., Ranchinski M., Usov N., Gubin S., Yurkov G, Snigirev O., Volkov I. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003; 258-259: 54-56.

4. Hayashi K., Sakamoto W., Yogo T. Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticle/organic hybrid. *J. Magn. Magn. Mater.* 2009; 321(5): 450-457.

5. Kawamura M., Sato K. Magnetic nanoparticlesupported crown ethers. *Chem. Commun.* 2007; 32: 3404-3405.

6. Muller J.-L., Klankermayer J., Leitner W. Poly(ethylene glycol) stabilized Co nanoparticles as highly active and selective catalysts for the Pauson-Khand reaction. *Chem. Commun.* 2007; 38: 1939-1941.

7. Dvorikova R.A., Antipov B.G., Klemenkova Z.S., Shanditsev V.A., Prokof'ev A.I., Petrovskii P.V., Rusanov A.L., Korshak Yu.V. Synthesis and investigation of electromagnetic properties of new ferrocenecontaining polyphenylenes. *Vysokomol. soedin. Ser. A.* 2005; 47(11), 1925–1931 (in Russ.) [Polym. Sci., Ser. A. 2005; 47(11): 1135-1140].

8. Dvorikova R.A., Nikitin L.N., Korshak Yu.V., Shanditsev V.A., Rusanov A.L., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. New magnetic nanomaterials based on hyperbranched ferrocene-containing polyphenylenes synthesized in sub- and supercritical carbon dioxide. *Dokl. Akad. nauk.* 2008; 422(3): 334-338 (in Russ.) [Dokl. Chem. 2008; 422 (Part 1): 231-235].

9. Dvorikova R.A., Nikitin L.N., Buzin M.I., Shanditsev V.A., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S., Abramchuk S.S., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Korshak Y.V. Ferrocene-containing polyphenylenes as precursors of magnetic nanomaterials. *Rossiyskiye nanotekhnologii*. 2010; 5(9-10): 94-100. [Nanotechnologies in Russia. 2010; 5(9-10): 647-655].

10. Dvorikova R.A, Korshak Yu.V., Nikitin L.N, Shanditsev V.A., Buzin M.I., Klemenkova Z.C., Kovarskii A.L., Kasparov V.V. Some physico-chemical and magnetic characteristics of nanocomposites based on ferrocene-containing polymers. *Novoye v polimerakh i polimernykh kompozitakh* (New in Polymers and Polymer Composites). 2012; (2): 79-85. (in Russ.).

11. Dvorikova R.A., Korshak Yu.V., Nikitin L.N, Buzin M.I., Shanditsev V.A., Klemenkova Z.C., Rusanov A.L., Khokhlov A.R., Lappas A., Kostopoulou A. New magnetic nanoparticles in polymers. Engineering of magnetic nanoparticles in polymers. Engineering of Polymers and Chemical Complexity. New Approaches, Limitations, and Control // Ed. by W.W. Focke, H.-J. Radusch, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apple Academic Press, Inc. 2014, Vol. 2. Chapter 7. Toronto New Jersey. P. 145-160.

12. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Гринберг К.И. Методы элементоорганической химии. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.

13. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1980. 271 с.

Polymers and Chemical Complexity. New Approaches, Limitations, and Control. Ed. by W.W. Focke, H.-J. Radusch, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apple Academic Press, Inc. 2014, Vol. 2. Chapter 7. Toronto New Jersey. P. 145-160.

12. Perevalova E.G., Reshetova MD, Grinberg K.I. Methods of organoelemental chemistry. Ferrocene. Moscow: Nauka Publ., 1983. 544 p. (in Russ.)

13. Advances in the field of synthesis of organoelement polymers / Ed. V.V. Korshak. Moscow: Nauka Publ., 1980. 271 p. (in Russ.)

Об авторах:

Дворикова Раиса Алексеевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). Е-mail: rad@ineos.ac.ru

Васнёв Валерий Александрович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Бузин Михаил Игоревич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail buzin@ineos.ac.ru

About the authors:

Raisa A. Dvorikova, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: rad@ineos.ac.ru

Valeriy A. Vasnev, D.Sc. (Chemistry), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Chief Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Alexander A. Korlukov, D.Sc. (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of X-Ray Diffraction Studies, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Science (INEOS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Mikhail I. Buzin, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Polymer Physics, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS) (28, Vavilov St., Moscow, 119991, Russia). E-mail buzin@ineos.ac.ru

Для цитирования: Дворикова Р.А., Васнёв В.А., Корлюков А.А., Бузин М.И. Магнитные и термические свойства наноматериалов на основе высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 49–57. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57

For citation: Dvorikova R.A., Vasnev V.A., Korlyukov A.A., Buzin M.I. Magnetic and thermal properties of nanomaterials based on highly branched ferrocene-containing polymers. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 49-57. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-49-57