

**Univerzita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

Ústav organické chemie a technologie

**Funkcionalizované sférické částice polymeru  
s magnetickým jádrem**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

AUTOR PRÁCE: Kristýna Ježková

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

2019

**University of Pardubice**

**Faculty of Chemical Technology**

Institute of Organic Chemistry and Technolog

**Functionalized spherical particles of magnetic core  
polymer**

BACHELOR THESIS

AUTHOR: Kristýna Ježková

SUPERVISOR: prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

2019

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna Ježková**  
Osobní číslo: **C16091**  
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**  
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**  
Název tématu: **Funkcionalizované sférické částice polystyrenu s magnetickým jádrem**  
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši týkající přípravy a charakterizace sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren.
2. Zhodnoťte možnosti zavedení vhodných funkčních skupin do polymerní sítě sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren s ohledem pro aplikační využití.
3. Experimentálně proveďte možnosti přípravy a charakterizace sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren s vybranými funkčními skupinami.
4. Výsledky vyhodnoťte a zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.**

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 16. 4. 2019

Kristýna Ježková

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Miloši Sedlákovi, DrSc. za odborné vedení a cenné rady při psaní bakalářské práce. Děkuji také Ing. Janu Bartáčkovi za všestrannou pomoc a vedení při laboratorních začátcích a při vypracování experimentální části této bakalářské práce. Děkuji svým blízkým za podporu a povzbuzení při studiu.

## **ANOTACE**

V této bakalářské práci byla provedena literární rešerše týkající se přípravy, charakterizace a využití oxidu železnato-železitého ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), přípravy kompozitu polystyrenu s magnetickým jádrem a jejich charakterizace a funkcionalizace tohoto polymeru. Metodou koprecipitace byly připraveny nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z heptahydrátu síranu železnatého a hexahydrátu chloridu železitého. Následnou metodou suspenzní polymerace, zapouzdřením magnetických nanočástic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  do zesíťované hydrofobní polymerní matrice, byly připraveny částice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren. V posledním stupni syntézy byly částice funkcionalizovány navázáním allyl skupiny. Produkt byl charakterizován pomocí FT-IR a elementární analýzy, skenovací elektronové mikroskopie a DSC analýzy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Nanočástice,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetit, polymerace, funkcionalizovaný polystyren

## **TITLE**

Functionalized spherical particles of magnetic core polymer.

## **ANNOTATION**

In this bachelor thesis literary research on preparation, characterization and utilization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and preparation, characterization and functionalization of magnetic core polymer composite was performed.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were prepared by coprecipitation method. In the next step  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyrene nanoparticles were prepared by suspension polymerization, meaning encapsulating the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles into the crosslinked hydrophobic polymer matrix. In the last step of the synthesis particles were functionalized by linking a functional group. Products of the synthesis were characterized by FT-IR and microanalysis, SEM and DSC analysis.

## **KEYWORDS**

Nanoparticles,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetite, polymerization, functionalized polystyrene

# OBSAH

<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>10</b>
<b>Seznam schémat .....</b>	<b>11</b>
<b>Seznam zkratk .....</b>	<b>12</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>13</b>
<b>1 Nanomateriály .....</b>	<b>14</b>
1.1 Aplikace nanotechnologií .....	14
<b>2 Magnetické nanočástice.....</b>	<b>16</b>
2.1 Oxidy železa .....	16
2.2 Magnetické vlastnosti .....	17
2.2.1 Magnetický moment .....	17
2.2.2 Magnetická susceptibilita .....	18
<b>3 Příprava a výroba Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> .....</b>	<b>19</b>
3.1 Syntéza koprecipitací .....	19
3.2 Sol-gel metoda .....	20
3.3 Hydrotermální syntéza .....	20
3.4 Mikroemulze .....	21
3.5 Termolýza .....	21
3.6 Další metody .....	22
<b>4 Příprava a výroba Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polymer .....</b>	<b>23</b>
<b>5 Zavedení funkčních skupin do kompozitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS .....</b>	<b>27</b>
<b>5. Cíl bakalářské práce .....</b>	<b>28</b>
<b>6 Experimentální část .....</b>	<b>29</b>
6.1 Spektroskopie v infračervené oblasti (IR) .....	29
6.2 Elementární analýza.....	29
6.3 SEM a EDX .....	29
6.4 Termální vlastnosti .....	29
6.5 Příprava sloučenin.....	30



6.5.1	Použité chemikálie .....	30
6.5.2	Syntéza sloučenin .....	30
<b>7</b>	<b>Výsledky a diskuse .....</b>	<b>33</b>
	<b>Závěr .....</b>	<b>40</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Zobrazení jednotl. magnetických momentů v různých typech materiálů [9]....	17
Obrázek 2: Proces přípravy kompozitu inverzní emulzní polymerací [27] .....	24
Obrázek 3: Příprava kompozitu miniemulzní polymerací [28].....	24
Obrázek 4: Aparatura pro přípravu oxidu železnato-železitého .....	34
Obrázek 5: SEM nanočástic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	34
Obrázek 6: Homogenizace reakční směsi dispergátorem .....	35
Obrázek 7: Polymerace reakční směsi .....	36
Obrázek 8: Částice Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl v rozpouštědle.....	36
Obrázek 9: FT-IR spektrum Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -O-allyl .....	37
Obrázek 10: SEM snímky částic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl.....	38
Obrázek 11: Detailní snímek SEM Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl.....	38
Obrázek 12: DSC analýza Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl (černě – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; červeně – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PS-CH <sub>2</sub> -Cl).....	39

## SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1: Reakce přípravy magnetitu metodou koprecipitace [12] .....	19
Schéma 2: Syntéza $\text{Fe}_3\text{O}_4$ metodou mikroemulze [22] .....	21
Schéma 3: Syntéza oxidu železnato-železitého metodou koprecipitace[23] .....	30
Schéma 4: Syntéza polymeru s magnetickým jádrem metodou suspenzní polymerace .....	31
Schéma 5: Funkcionalizace magnetického polymeru reakcí s allyalkoholem.....	32
Schéma 6: Celkové reakční schéma .....	33

## SEZNAM ZKRATEK

BPO	benzoylperoxid
CTAB	cetyltrimetylamoniumbromid
CVD	depozice z plynné fáze
DCM	dichlormethan
DDS	transportní systém léčiv
DLS	dynamický rozptyl světla
DMSO	dimethylsulfoxid
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
DVB	divinylbenzen
EBV	elektronová litografie
EDX	energieově-disperzní X-Ray fluorescence
FIS	průtoková vstřikovací syntéza
MRI	zobrazování magnetickou rezonancí
NMR	nukleární magnetická rezonance
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SPIONs	nanočástice superparamagnetického oxidu kovu
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
VBCH	4-vinylbenzylchlorid
W/O	emulze vody v oleji

## ÚVOD

Aplikace magnetického oxidu železnato-železitého neboli magnetitu ve velikosti nanometru vzbuzuje v dnešní době mnoho pozornosti díky své vysoké využitelnosti napříč odvětvími. Příkladem využití v praxi je jeho enkapsulace do zesíťované polymerní hydrofobní matrice, což zaujímá nezastupitelné místo v oborech jako je biochemie, biologie, biomedicína, ale je využitelný např. i při čištění odpadních vod, kde se efektivně využívá k odstranění farmaceutických látek, organických odpadních látek, iontů těžkých kovů, arsenu a barev.[23]

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 NANOMATERIÁLY

Nanomateriály jsou definovány jako látky, u kterých je alespoň jeden rozměr menší než 100 nanometrů. Nanometr je miliontina milimetru, což je pro srovnání deset tisíckrát méně, než je průměr lidského vlasu. Částice s takto malým rozměrem jsou často předmětem zájmu mnoha bádání, a to zejména díky možnosti aplikace v různých technologických odvětvích jako je elektronika, nebo třeba také medicína a mnoho dalších oborů.[1]

Prvním, kdo promluvil o možnosti manipulace s částicemi v extrémně malém měřítku, byl již v roce 1959 laureát Nobelovy ceny Richard P. Feynman. Termín nanotechnologie však jako první uveřejnil v roce 1974 japonský vědec Norio Taniguchi při popisu polovodičových procesů, které probíhaly v řádu nanometrů.[2]

Obor nanotechnologie se zabývá nejen charakterizací a poznáním jevů, které probíhají v nanosvětě, ale i aplikací vlastností nanomateriálů při vytváření nových technologických postupů. Jedná se o mezioborové technologie, které se vyvíjejí v řadě oblastí.[3]

### 1.1 Aplikace nanotechnologií

Nanotechnologie nabízí širokou škálu uplatnění nanomateriálů v praxi. Aplikace různých nanomateriálů a nanostruktur se odvíjí především z vlastností, které jsou pro daný materiál v nanometru typické. Příkladem je zlato, které je chemicky inertní a je tedy považováno za chemicky neaktivní a nevyužitelné v katalýze. Nicméně ve velikosti nanometru se ukázalo být dobrým katalyzátorem při nízkých teplotách. Nespornou výhodou nanočástic je jejich obrovská plocha a zároveň velmi malá velikost, která nabízí místo pro manipulaci a jejich další uzpůsobení pro zavedení více funkcí.[4]

Příkladem využití nanomateriálů v praxi je kovový prášek v nanovelikosti, který se využívá na výrobu plynotěsných materiálů a porézních nátěrů. Vlastnosti získané svařováním za studena v kombinaci s dobrou kujností z tohoto nanomateriálu dělají materiál vhodný pro spojení kov-kov, zvláště pak v elektronickém průmyslu.[1]

Své využití našly nanomateriály i v moderní medicíně. Byly vyvinuty fluorescenční nanočástice, které se využívají v detekční technologii. Také se využívají magnetické nanočástice pro urychlení separace při analýze krve, moči a jiných tělních tekutin. Byly

syntetizovány tzv. liposomy, jejichž využití je v zapouzdření protirakovinného léčiva při léčbě Kaposiho sarkomu.[3]

Výzkum se též soustředí na oxidy železa. Jejich potenciální využití je velmi široké, například jako pigment, cílený transport léčiv pomocí magnetických částic, vylepšení kontrastu zobrazování magnetickou rezonancí, náhrada tkání, využití u záznamových materiálů, využití v katalýze a další.[5]

## 2 MAGNETICKÉ NANOČÁSTICE

V dnešní době byla již nanotechnologie vyvinuta do té míry, že je možné vyrobit, charakterizovat a speciálně přizpůsobit funkční vlastnosti nanočástic. Jako mezifáze mezi molekulární a pevnou fází, anorganické nanočástice kombinují chemickou dostupnost v roztoku s fyzikálními vlastnostmi pevné fáze. Tím pádem jsou ideálními látkami pro konstrukci nanostrukturálních materiálů s upravitelnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.[6]

Magnetické nanočástice přitahují mnoho pozornosti nejen díky jejich využitelnosti v oblasti magnetického záznamu a magnetických snímačů, ale také na poli medicíny. Zejména nanočástice oxidu železa, jako  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , jsou známy jako materiály vhodné k transportu léčiv na cílové místo (DDS). Dále jsou aplikovatelné v MRI zobrazení anebo léčbě nádorových onemocnění. To, a zároveň jejich velikost, magnetické vlastnosti a povrchové vlastnosti jsou důvodem jejich využitelnosti a důležitosti napříč odvětvími. Tyto vlastnosti jsou ovlivnitelné metodou syntézy.[7]

### 2.1 Oxidy železa

Výzkumy týkající se biomedicínské aplikace nanočástic oxidů železa se superparamagnetickými vlastnostmi (tzv. SPIONs) v posledních několika dekádách velice vzrostly. Superparamagnetické nanočástice oxidů železa s vhodným povrchem mají širokou uplatnitelnost, nicméně všechny tyto biomedicínské aplikace vyžadují biokompatibilitu, netoxický charakter, vhodnou povrchovou úpravu a možnost cílené dodávky částic ve specifické oblasti.[8]

Povaha povrchových povlaků a jejich uspořádání na nanočásticích určuje nejen celkovou velikost koloidu, ale také hraje významnou roli v biokinetice a biodistribuci nanočástic v těle. Typy specifického potahování a derivatizace závisí na konečné aplikaci nanočástic a při výběru by tedy měla být aplikace zohledněna. Magnetické nanočástice se mohou vázat na léčiva, proteiny, protilátky, enzymy nebo nukleoidy a mohou být směřovány na orgány, tkáně nebo nádory za současného použití vnějšího magnetického pole aj.[6]

V přírodě se oxidy železa vyskytují v mnoha formách, z nichž nejznámější jsou magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghenit ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) a hematit ( $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ). Krystalovou strukturu těchto tří oxidů železa lze popsat jako roviny aniontů kyslíku v těsně vázaném uspořádání s kationty železa v oktaedrických nebo tetraedrických intersticiálních polohách. Jejich tvrdost se na Mohsovy



stupnici tvrdosti pohybuje od hodnoty 5 u maghemitu po hodnotu 6,5 u hematitu. Magnetit a maghemit jsou feromagnetické látky, zatímco hematit je velmi slabě feromagnetický nebo antiferomagnetický.[9]

## 2.2 Magnetické vlastnosti

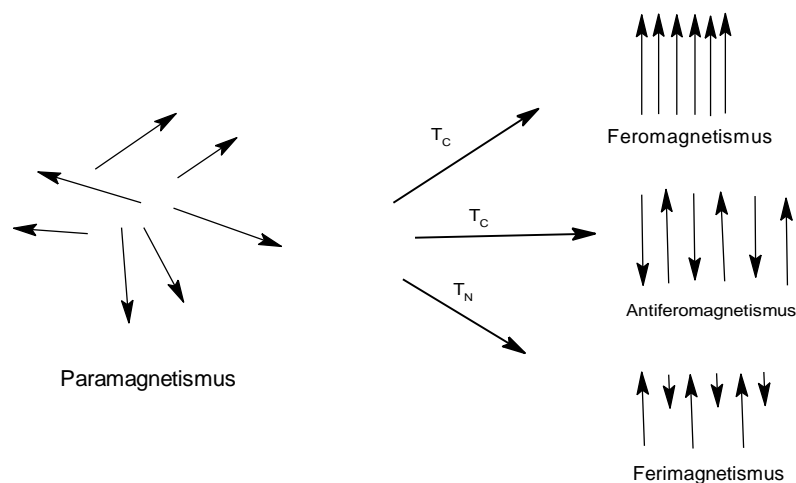
Důležité parametry, které jsou využívány k popisu a charakterizaci magnetických vlastností pevných látek, jsou magnetická susceptibilita, permeabilita a magnetický moment.

### 2.2.1 Magnetický moment

Magnetické vlastnosti materiálů se odvíjí od jejich magnetického stavu, který má atomový původ a je určen především elektrony atomů. Každý atom je charakterizován magnetickým momentem. Magnetický moment, což je vektorová veličina, je složen z celkem tří složek – z orbitálního pohybu elektronů kolem jádra atomu, ze spinu elektronů a z vnějšího magnetického pole.[10]

Vektorový součet magnetických momentů všech přítomných atomů dělených objemem materiálu označujeme jako magnetizaci. Magnetizace vyjadřuje magnetický charakter materiálu.[10]

Železo má silný magnetický moment díky čtyřem nespárovaným elektronům ve 3d orbitalu. V případě, že jsou krystaly formovány z atomů železa, mohou vzniknout různé magnetické stavy. Uspořádání je patrné z obrázku 1.[9]



Obrázek 1: Zobrazení jednotlivých magnetických momentů v různých typech materiálů [9]

### 2.2.2 Magnetická susceptibilita

Dle hodnoty magnetické susceptibility materiály dělíme do tří skupin, a to na látky paramagnetické, diamagnetické a uspořádané magnetické materiály. Diamagnetické a paramagnetické látky značíme jako materiály magneticky neuspořádané. Magnetická susceptibilita je vyjádřena poměrem magnetizace a intenzity vnějšího magnetického pole, jež indukuje magnetizaci v materiálu.[10]

V případě vložení diamagnetické látky do magnetického pole bude tato látka z magnetického pole vypuzována z důvodu indukce magnetického momentu, který je orientován proti směru vnějšího magnetického pole. U paramagnetických látek je magnetický moment dán přítomností nepárových elektronů. V případě umístění paramagnetické látky do magnetického pole dojde k částečnému uspořádání magnetických momentů a míra uspořádanosti závisí na intenzitě vnějšího magnetického pole.[10]

V případě látek feromagnetických, jež patří mezi materiály magneticky uspořádané, jde o látky vykazující spontánní magnetizaci. V případě aplikace vnějšího magnetického pole tato spontánní magnetizace změní svůj směr a dosáhne ustáleného stavu. Po odnětí látky z magnetického pole si látka magnetizaci zachová.[11]

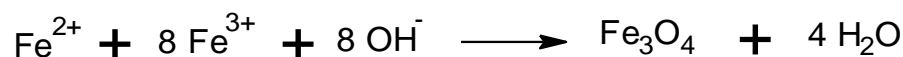
### 3 PŘÍPRAVA A VÝROBA Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Po dlouhou dobu představovala syntéza nanočástic oxidů kovu v požadovaném tvaru a velikosti vědeckou i technologickou výzvu. Fyzikální metody, jako chemická depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) a elektronová litografie (EBV – electron-beam lithography) jsou metody propracované, avšak postrádající možnost řízení velikosti v nanometrickém rozsahu vzniklých částic. Cesta k magnetickým nanočásticím vlhkou chemickou cestou je jednodušší, více kontrolovatelnější a efektivnější vzhledem k možnosti ovlivnění velikosti, složení a někdy dokonce i tvaru nanočástic. [6]

#### 3.1 Syntéza koprecipitací

Nejjednodušším, nejrychlejším a nejpohodlnějším způsobem přípravy nanočástic magnetitu je chemické srážení ve vodných roztocích. Při využití metody koprecipitace probíhá reakce v kapalně fázi a výsledkem je produkt v pevné formě. Mechanismus srážení zahrnuje nukleaci, růst a aglomeraci.[13]

Vznik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> přidáním báze do směsi železité a železnaté soli byl přednesen již v roce 1852. Moderní metody přípravy nanočástic magnetitu jsou založeny na objevu Reimerse, Khalafally a Massarta, kteří vyrobili nanočástice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o velikosti 10-20 nm použitím železnatých a železitých solí v alkalických a kyselých vodných roztocích. Typický proces výroby probíhá jako přidání silné alkalické zásady (KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH) do vodné směsi železnaté (FeCl<sub>2</sub>) a železité (FeCl<sub>3</sub>) soli, což probíhá podle reakce zapsané ve schématu 1.[12]



*Schéma 1: Reakce přípravy magnetitu metodou koprecipitace [12]*

Vzhledem k termodynamice reakce, kompletní vysrážení Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> probíhá v alkalickém pH ve stechiometrickém poměru 2:1 (Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>2+</sup>). Reakce se provádí v inertní atmosféře. Vzniklé nanočástice mohou být odděleny od roztoku pomocí magnetické dekantace nebo centrifugací. [14][12]

Velikost a tvar nanočástic může být upraven změnou pH, iontové síly, teploty, povahou solí (chloridy, sulfáty, nitráty) nebo poměrem železnaté a železité soli. Dalším způsobem řízení velikosti nanočástic oxidů kovu je přidavek chelatačních sloučenin (kyselina olejová,

citronová nebo glukonová). Pomocí těchto surfaktantů dochází k povrchové stabilizaci vznikajících částic, což zabraňuje jejich růstu. Jinou možností je adice přírodních nebo syntetických polymerních sloučenin. Například pro svůj hydrofilní a netoxický charakter a vysokou bioaktivitu může být jako povrchově aktivní činidlo nanočástic užitý dextran. [8][15]

### 3.2 Sol-gel metoda

Sol-gel proces je vhodná metoda přípravy vlhkou cestou nanostrukturovaných oxidů kovu. Tato metoda je založena na hydroxylaci a kondenzaci molekulárních prekurzorů v roztoku, tedy vzniku „solu“ nanometrických částic. Další kondenzace a anorganická polymerace vede ke vzniku trojrozměrné sítě oxidu kovu, která se označuje jako mokrý gel. Jelikož se tyto reakce provádějí při teplotě místnosti, další tepelné zpracování je nutné k získání finálního krystalického stavu. Hlavními parametry, které ovlivňují kinetiku, růstové reakce, hydrolyzu, kondenzaci, a tudíž i strukturu a vlastnosti gelu jsou rozpouštědlo, teplota, povaha a koncentrace prekurzorů solí, pH a míchání. [8]

Jako rozpouštědlo se většinou používá voda, ale prekurzory mohou být hydrolyzovány i pomocí kyseliny nebo zásady. Bazická katalýza vede k formaci koloidního gelu, zatímco kyselou katalýzou vznikne polymerní forma gelu. [9]

### 3.3 Hydrotermální syntéza

Příprava nanočástic hydrotermální metodou se vyznačuje reakcí v uzavřeném systému, kde chemický proces probíhá ve vodném prostředí při teplotě většinou nad 100 °C. Nejvyšší výhodou užití tohoto způsobu syntézy je možnost přípravy nanomateriálu vysoké kvality. [16]

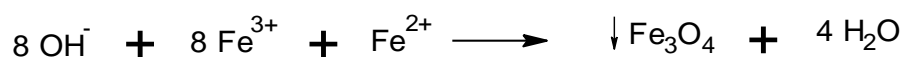
Reakce díky požadavku na vysokou teplotu probíhají v nerezovém autoklávu s teflonovou vložkou. Bylo dokázáno, že velikost nanočástic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lze zvětšit prodloužením reakční doby. Dále bylo zjištěno, že vyšší obsah vody vede k vysrážení větších částic, zatímco částic o menší velikosti dosáhneme zvýšením reakční teploty. Velikost částic je v hydrotermálním procesu řízena hlavně rychlostními procesy nukleace a růstu zrn. Ty závisí především na teplotě, zatímco ostatní podmínky jsou konstantní. Proces nukleace preferuje formování malých zrn, růst zrn pak vede k vysrážení větších molekul. Nukleace může být za vyšších

teplot rychlejší než růst zrn, proto za těchto podmínek vznikají menší částice, zatímco prodloužení reakční doby vede spíše k narůstání zrn.[17][18]

### 3.4 Mikroemulze

Mikroemulze je definována jako termodynamicky stabilní disperze nemísitelné olejové a vodné fáze, stabilizované pomocí filmu surfaktanů a ko-surfaktantů na rozhraní fází. Mikroemulze, zejména voda v oleji (W/O), se skládá z nanokapek vody dispergovaných v olejové fázi a je stabilizována ve sférických reverzních micelách. Vlivem Brownova pohybu dochází ke srážení, spájení a opětovnému rozpojení nanokapek za vzniku vysráženého produktu v micelách.

Jako surfaktant je možno použít jak jednořetězové povrchově aktivní činidla, jako je například dodecyl benzensulfonát sodný nebo polyoxyethylen, tak relativně nový surfaktant Gemini. Syntéza magnetitu je naznačena ve schématu 2. [21][22]



*Schéma 2: Syntéza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metodou mikroemulze [22]*

### 3.5 Termolýza

Jedním z dalších způsobů přípravy nanočástic magnetitu je metoda v nevodném prostředí. Příkladem je metoda termální dekompozice. Jde o jednu z běžně užívaných metod, ačkoliv v minulosti bylo precizní kontroly velikosti nanočástic dosaženo pouze za využití drahého a toxického Fe(CO)<sub>5</sub>. Modernějším zdrojem na přípravu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> termolýzou je např. acetylacetonát železitý, který je mnohem levnější a méně toxický a polyethylenglykol jako netoxický prekurzor šetrný k životnímu prostředí a zároveň rozpouštědlo. Velikost nanočástic lze při syntéze tímto způsobem ovlivnit koncentrací Fe(acac)<sub>3</sub>. Další možností je využití Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> za přítomnosti kyseliny olejové, přičemž rozdílnou teplotou lze dosáhnout rozdílného magnetického charakteru nanočástic. Při přípravě za teploty 300°C vykazují částice chování superparamagnetické, zatímco při teplotě až 900°C se projevují ferromagneticky.[19][20]

### 3.6 Další metody

Kromě výše uvedených nejpoužívanějších technik přípravy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  jsou využívány i jiné, mezi které patří například Flow Injection Syntheses (FIS). Tato metoda spočívá v kontinuálním nebo segmentovaném mísení činidel v režimu laminárního proudění v kapilárním reaktoru. Mezi výhody využívání této techniky patří vysoká reprodukovatelnost a precizní vnější kontrola procesu.

Aerosolové technologie jsou atraktivní metodou, neboť jde o kontinuální chemické metody umožňující velké výtěžky. Ve sprejové pyrolýze se roztok železitých solí s redukčním činidlem v organickém rozpouštědle nastříká na sérii reaktorů, kde rozpouštěná látka/aerosol kondenzuje a rozpouštědlo se odpaří. Výsledný vysušený zbytek sestává z částic, jejichž velikost závisí na počáteční velikosti kapiček.[8]

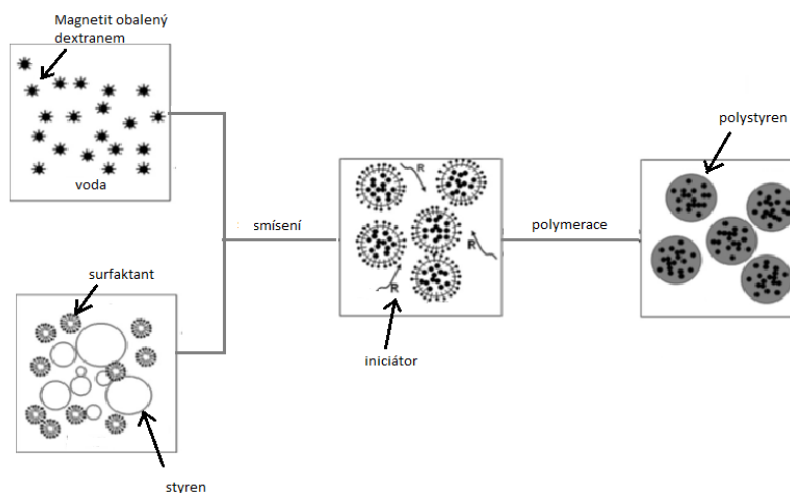
## 4 PŘÍPRAVA A VÝROBA $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @POLYMER

Bylo upozorováno, že mnoho aplikací obnaženého magnetitu, mezi které patří využití v optice, elektronice, ale i využití při biologických separacích nebo hypertermii, jsou neefektivní, a to zejména kvůli jejich nízké chemické stabilitě, mechanické pevnosti, vysoké hydrofilitě a tendenci tvořit agregáty a jiné funkcionalizované látky. Z toho důvodu je žádoucí syntetizovat nové kompozity, které zmíněným limitacím mohou předejít.[23]

Příkladem je potažení částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  polystyrenem, který lze v případě potřeby funkcionalizovat, tj. syntéza nanočástic s magnetickým jádrem obaleným polystyrenem. Časté značení tohoto kompozitu je  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PS, častější je však  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS a v literatuře jsou tyto látky označovány jako core-shell nanočástice.[23]

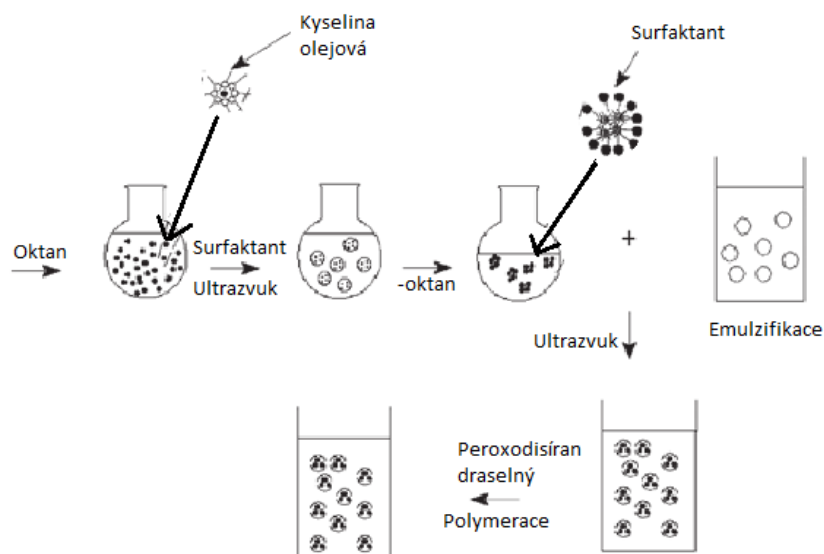
Nejběžněji užívanou metodou k syntéze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS kompozitu je emulzní polymerační metoda. V tomto typu polymerace jsou kapalné monomery dispergovány ve vodném prostředí a stabilizovány adicí vhodných surfaktantů. Reakce je zahájena přidáním iniciátoru, který se rozpustí v organické fázi a rozkládá se při určité teplotě. Na konci polymeračního procesu jsou částice polymeru získány ve formě jemného homogenního prášku. Výhodou této metody je možnost kontroly velikosti částic během procesu řízením parametrů reakce, jakými jsou geometrie reaktoru, rychlost míchání, nebo poměr organické fáze k fázi vodné. Výsledná molekulová hmotnost může být ovlivněna poměrem monomeru a radikálního iniciátoru.[25] V praxi se s výhodou využívá k zahájení polymerace peroxidisíran amonný, v nukleaci hraje hlavní roli styren a divinylbenzen.[26]

Inverzní emulzní polymerace zahrnuje emulzní polymeraci v přítomnosti ferrofluidu na bázi vody jako vnitřní fáze, což je stabilní koloidní disperze magnetických nanočástic na kapalném nosiči. Monomery v olejové fázi se smísí s vodnou fází, která obsahuje magnetické nanočástice a systém se stabilizuje surfaktanty. Směs se dále polymeruje při zvýšené teplotě. V praxi se ferrofluid mísí s organickým rozpouštědlem a styrenem s využitím Span-85 a CTAB jako emulgátory pro provádění polymerace za vzniku magnetických polymerních nanočástic.[27]



Obrázek 2: Proces přípravy kompozitu inverzní emulzní polymerací [27]

Přímá miniemulzní polymerace je chápána jako stabilní vodná disperze olejových kapek o velikosti mezi 50-500 nm připravených dispergací směsi obsahující olej, vodu, povrchově aktivní látku a molekulu vysoce rozpustnou ve vodě, tzv. hydrofob, který odstraňuje Ostwaldovo zrání. Enkapsulační materiál je dispergován v monomerní fázi před samotnou miniemulsifikací. K dosažení úspěšného zapouzdření je nutné, aby magnetitové agregáty byly na svém povrchu hydrofobní, a tím pádem dispergovatelné v hydrofobním monomeru, jakým je např. styren. V praxi se magnetické částice obalené kyselinou olejovou dispergují v oktanu a jsou smíseny s povrchově aktivní částicí ve vodním roztoku. Tato směs je miniemulsifikována a následně opatrně zahřívána do odpaření oktanu za vzniku ferrofluidu obsahujícímu agregáty magnetitu. K získání ferrofluidu obsahujícímu částice magnetitu obaleného polystyrenem je využita druhá miniemulzace. Následuje polymerizační proces.[28]



Obrázek 3: Příprava kompozitu miniemulzní polymerací [28]



Další možností přípravy kompozitu je vložení magnetické  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočástice do zesíťované hydrofobní polymerní matrice. Takto syntetizovaný kompozit nabízí nejen požadovanou stabilitu, ale taktéž zvyšuje adsorbční schopnosti nanočástic. Zesíťování polymeru navíc redukuje možnost úniku/difúze nanočástic během obnovení a znovupoužití kompozitního materiálu.

Reakce probíhá jako suspenzní polymerizace styrenu a DVB, který v této reakci funguje jako síťovací činidlo, v přítomnosti  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočástic potažených kyselinou olejovou. Očekává se, že přítomnost oktanu, inertního organického rozpouštědla v kapičkách monomeru během polymerace a termodynamická afinita mezi molekulou rozpouštědla a molekulou kopolymeru zvýhodní vznik porézní struktury, což je důležitý faktor při využití daného kompozitu jako adsorbentu např. pro čištění odpadních vod.[23]

Potahování polystyrenem však není jediným způsobem funkcionalizace obnaženého magnetitu. V roce 2013 se na Univerzitě Pardubice ve své bakalářské práci Rašková zabývala syntézou magnetických nanočástic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  povrchově funkcionalizovanými aminoskupinami, jejichž využití je zejména v oboru biomedicíny a dále také v biologických či biochemických oborech.[24]

## **Metody charakterizace nanočástic**

V praxi se využívá řada metod k charakterizaci syntetizovaných kompozitních nanočástic. Příkladem může být použití elektronového mikroskopu, což je mikroskop využívající pro vytvoření obrazu vzorku svazek elektronů.[29] Elektronový mikroskop je schopný mnohem většího zvětšení a má lepší srovnávací schopnosti ve srovnání s mikroskopem optickým, což umožňuje zobrazení mnohem menších objektů v jemnějších detailech. Jedním z typů elektronového mikroskopu a zároveň často užívanou metodou charakterizace nanočástic je SEM, tedy skenovací elektronová mikroskopie. SEM slouží k zobrazování obrazu detekcí sekundárních nebo zpětně rozptýlených elektronů, které jsou emitovány z povrchu atomu. V praxi je nejlépe využitelný k zobrazování vodivých a polovodivých materiálů. Nevodivé materiály jsou většinou před samotným zkoumáním pokryty ultratenkou vrstvičkou elektricky vodivého materiálu. Tento krok je nutný z důvodu prevence elektrického nabití vzorku, což by nastalo vlivem akumulace statické elektřiny vzniklé vyzařováním elektronů, které je žádoucí při zobrazování. Dalším typem elektronového mikroskopu je TEM, ve kterém je elektronový svazek propouštěn skrz tenkou

vrstvu vzorku upevněnou na mřížce. Vzorek je pro elektrony semitransparentní. Elektronový svazek, který je částečně propuštěn přes tenký vzorek, nese informace o struktuře tohoto vzorku. Prostorová variace této informace, tedy obraz, je pak zvětšena magnetickými čočkami až do vyobrazení na koncovém zařízení. Vzorky zkoumány elektronovým mikroskopem jsou vždy zkoumány ve vakuu, neboť vzduch rozptyluje tok elektronů.[29]

V NMR technice je využíváno absorpce radiofrekvenčního elektromagnetického záření jádry atomů vzorku umístěného ve stacionárním magnetickém poli. Radiofrekvenční záření absorbují pouze ty atomy, jejichž magnetický moment je nenulový, která mají nenulový celkový jaderný spin.[30]

DLS metoda, neboli metoda dynamického rozptylu světla, je velmi výhodná analýza aplikovatelná pro přímá měření průměrných velikostí částic především v roztoku nebo suspenzi. Taktéž je tato metoda nazvána jako fotonová korelační spektroskopie nebo kvazielastický rozptyl světla. Principem této techniky je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje okolo její průměrné hodnoty. Dané fluktuace mají spojitost s interferenčním zesilováním a zeslabováním světla rozptýleného na nestacionárních částicích disperzní fáze podléhající Brownovu pohybu, a to tak, že čím rychleji se velikosti rozptýleného světla mění, tím rychleji se mění intenzita rozptýleného světla. Výhodami této metody měření je rychlý a jednoduchý průběh, neboť trvá od několika sekund do pár minut. Další výhodou je skutečnost, že tato metoda je absolutní, tzn., že kalibrace není nutná, pouze velmi malé množství vzorku je vyžadováno k analýze, měřící zařízení je komerčně dostupné a měření je využitelné při analýze s částicemi od několika nanometrů až do 1 až 2  $\mu\text{m}$ . [31]

## 5 ZAVEDENÍ FUNKČNÍCH SKUPIN DO KOMPOZITU $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$

Nanočástice přitahují velkou pozornost zejména díky jejich neobvyklým elektrickým, magnetickým a optickým vlastnostem. Rozměry těchto částic z nich činí dokonalé kandidáty pro nanotechnologie povrchů a funkčních nanostruktur. Takové modifikace nanočástic usnadňují jejich využití v biomedicínských aplikacích jako například kontrastní činidla pro zobrazování magnetickou rezonancí nebo například pro cílené podávání léčiva v nádorové terapii. Využívá se možnosti funkcionalizace obalového materiálu magnetitu, navázáním karboxylové, aminové nebo jiné skupiny.[32]

Je známo, že kompozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$  je v biomedicině vhodný pro buněčné zobrazování a DNA hybridizace. Mezi výhody tohoto kompozitu patří stabilní a uniformní velikost v suspenzi a velikosti částic je asi 10–20 nm. Navázáním funkční skupiny však lze jeho vlastnosti dále vylepšit.[32]

Jeden z přístupů syntézy funkcionalizovaného kompozitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ , který uvádí literatura, je syntéza nanočástic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  za přítomnosti  $\omega$ -fucionalizovaného polystyrenu, s navázanou karboxylovou, sulfátovou a thiolovou skupinou, jako stabilizátoru povrchově aktivní látky ovlivňující morfologii nanokompozitu v závislosti na poměru železnatých iontů na polymeru a na reakční teplotě. Bylo zjištěno, že při tomto postupu lze změnou poměru přiváděného prekurzoru  $\text{Fe}^{2+}$  a změnou reakční teploty měnit velikost částic syntetizovaného magnetitu v rozmezí 2 – 20 nm. Je uvedeno, že výsledný kompozit je potenciálně využitelný z důvodu snadné dostupnosti a stálosti v prostředí v přítomnosti organosolu.[33]

Další možnou metodou syntézy funkcionalizovaného kompozitu je navázání funkční skupiny, např. aminové, sulfonové, nebo allylové, na kompozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS$ .

## 5. CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo provedení literární rešerše týkající se přípravy a charakterizace částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren a dále zhodnocení možnosti zavedení vhodných funkčních skupin do polymerní sítě sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren s ohledem pro aplikační využití. Dalším cílem bylo experimentální ověření možnosti přípravy sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren s vybranými funkčními skupinami a jejich následná charakterizace.

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 6.1 Spektroskopie v infračervené oblasti (IR)

Spektra v infračervené oblasti byla měřena na přístroji FT-IR Nicolet iS50, technikou zeslabené úplné reflektance (ATR) na jednodrazovém diamantovém krystalu, ve střední infračervené oblasti, v rozsahu vlnočtů  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  se spektrálním rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ . Oblast absorpce diamantového krystalu ( $1900\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ ) byla, v případě absence charakteristických pásů v této oblasti, ze spekter odstraněna.

### 6.2 Elementární analýza

Elementární analýzy byly provedeny na přístroji Flash 2000 CHNS Analyzer (ThermoFisher Scientific).

### 6.3 SEM a EDX

Vzorky byly analyzovány skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Vega 3 SBU a EDX sondou Bruker XFlash Detector 410-M. Akcelerační napětí elektronového paprsku bylo  $15\text{ kV}$  v režimu nízkého vakua ( $\sim 11\text{ Pa}$ ). Zobrazená EDX spektra, provedená za použití bodové analýzy a hmotnostní koncentrace (v %), jsou průměrem tří měření.

### 6.4 Termální vlastnosti

Termální chování cílových sloučenin bylo zkoumáno pomocí diferenční skenovací kalorimetrie DSC s využitím přístroje Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 vybaveného keramickým senzorem FRS 6 a chladícím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Termální vlastnosti byly měřeny v otevřených hliníkových kelímcích pod inertní atmosférou  $\text{N}_2$ . DSC křivka byla zaznamenána v rozmezí  $25\text{--}640\text{ }^\circ\text{C}$  při skenovací rychlosti  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 6.5 Příprava sloučenin

### 6.5.1 Použité chemikálie

Chemikálie byly pořízeny od společnosti Sigma-Aldrich, Acros Organics, TCI, Alfa Aesar nebo Penta a používány bez dalšího čištění.

### 6.5.2 Syntéza sloučenin

#### Příprava nanočástic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> koprecipitací

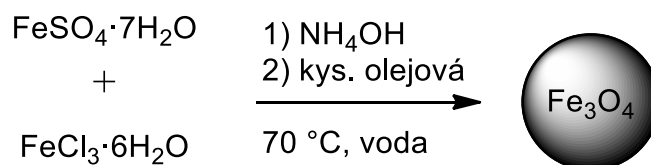


Schéma 3: Syntéza oxidu železnato-železitého metodou koprecipitace[23]

V tříhrdlé kulaté baňce opatřené přívodem argonu a mechanickým míchadlem byl v destilované vodě (160 ml) rozpuštěn heptahydrát síranu železnatého (2,72 g; 9,78 mmol) a hexahydrát chloridu železitého (5,48 g; 20,27 mmol). Systém byl pod inertním prostředím argonu ohřát na 70 °C. Za stálého míchání při vysokých otáčkách (800 min<sup>-1</sup>) byl poté z děličky po kapkách přidán 35% amoniak (35 ml). Reakční směs byla míchána po dobu 2 hodin. Po této době byla přidána kyselina olejová (0,2 ml). Směs byla dále míchána při teplotě 70 °C po dobu 24 h.

Surový magnetit byl magneticky dekantován a promyt vodou (2 × 100 ml). Částice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> byly vysušeny ve vakuové sušárně. Bylo získáno 2,5 g magnetitu, což odpovídá 53 % teoretického výtěžku.

## Syntéza částic $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-Cl}$

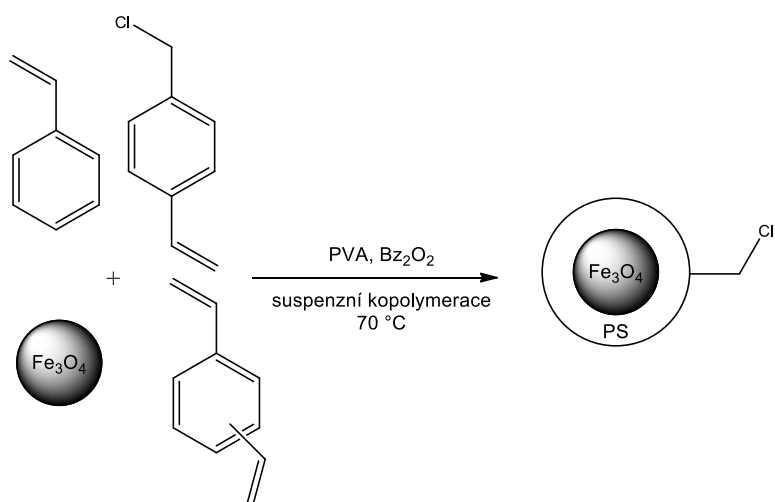


Schéma 4: Syntéza polymeru s magnetickým jádrem metodou suspenní polymerace

$\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-Cl}$  částice byly připraveny metodou suspenní polymerace. Oxid železnato-železitý (0,88 g; 3,8 mmol) byl dispergován v oktanu (100 ml) pomocí ultrazvuku (400 W, 30 min). Ze vzniklé směsi bylo poté rychle odebráno 20 ml a převedeno do čisté baňky. Oxid železnato-železitý byl separován z této suspenze pomocí magnetu a oktánová vrstva byla odstraněna z baňky. Dále byl k dekantovanému magnetitu navážen DVB (0,63 g; 4,84 mmol), styren (3,8 ml; 33,16 mmol) a VBCH (1,7 ml; 20,5 mmol) a směs byla probublána argonem po dobu 20 min, čímž byla připravena organická fáze. Separční vodná fáze byla připravena rozpuštěním PVA (0,66 g) a NaCl (7,59 g) v destilované vodě (200 ml) a vzniklý roztok byl také probublán argonem po dobu 20 min. Obě připravené fáze byly smíchány dohromady a vzniklá heterogenní směs byla opět po dobu několika minut probublána mírným proudem argonu. Směs byla následně homogenizována nejprve ultrazvukem (400 W, 10 min) a následně dispergátorem (IKA T 18 Digital Ultra Turrax, 10 000  $\text{min}^{-1}$ , 3 min). Směs byla dále ohřáta na 70 °C a následně byl přisypán benzoylperoxid (0,16g). Suspenní polymerace probíhala 7 dnů při teplotě 70 °C a při otáčkách míchadla 250  $\text{min}^{-1}$ . Výsledný produkt byl magneticky dekantován ethanolem ( $2 \times 100$  ml), THF ( $2 \times 100$  ml) a DCM ( $2 \times 100$  ml). Produkt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ) byl sušen na vzduchu a následně vysušen za vakua. Bylo získáno 3,75 g produktu.

Elementární analýza C: 58,44 % H: 5,28 % Cl: 11,84 %

FT-IR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3359; 3082; 3057; 3024; 2916; 2848; 1601; 1493; 1452; 698; 627; 553

## Funkcionalizace Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS-CH<sub>2</sub>-Cl částic

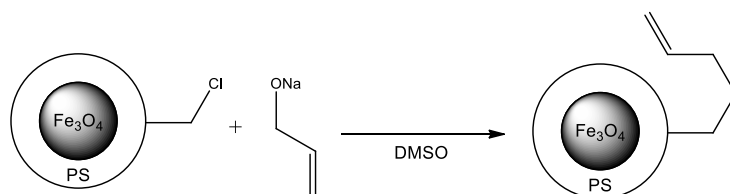


Schéma 5: Funkcionalizace magnetického polymeru reakcí s allylkoholem

Do 50 ml baňky s kulatým dnem byl odvážen hydrid sodný (112,6 mg; 4,7 mmol), ke kterému byl za chlazení na ledové lázni přikapán čerstvě predestilovaný allylalkohol (0,18 ml; 2,6 mmol). Směs silně šuměla z důvodu uvolňování vodíku z reakční směsi. Dále bylo přisypáno 207,4 mg částic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS-CH<sub>2</sub>-Cl, který byl důkladně rozetřen v třecí misce. Ke směsi bylo přidáno 15 ml DMSO a směs byla dispergována pomocí ultrazvuku (400 W, 10 min). Směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu 1 týdne. Částice byly následně magneticky dekantovány, promyty ethanolem (2 × 20 ml) a DCM (2 × 20 ml) a nechány volně vyschnout.

Elementární analýza C: 45,39 % H: 4,13 % Cl: 0 %

FT-IR (ATR) cm<sup>-1</sup>: 3406; 3082; 3059; 3024; 2922; 2852; 1647; 1583; 1450; 1412; 1336; 1068; 779; 698; 627; 555



## 7 VÝSLEDKY A DISKUSE

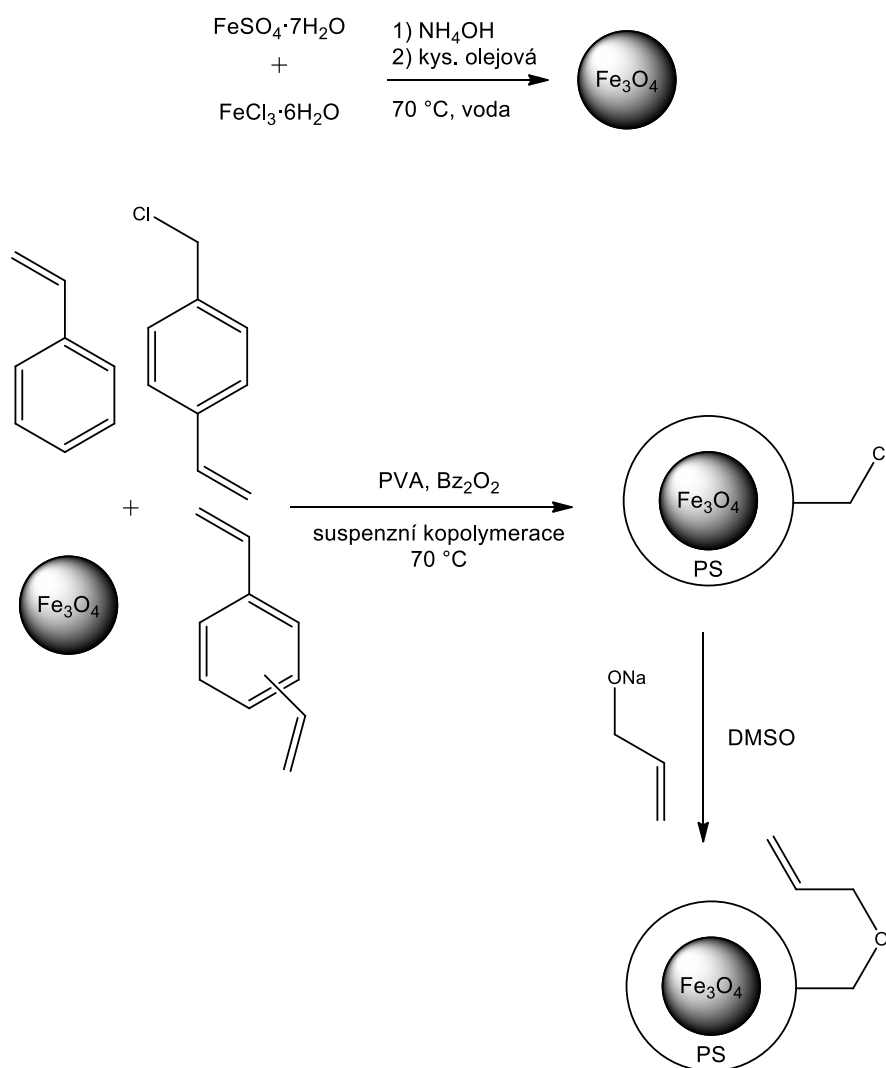


Schéma 6: Celkové reakční schéma

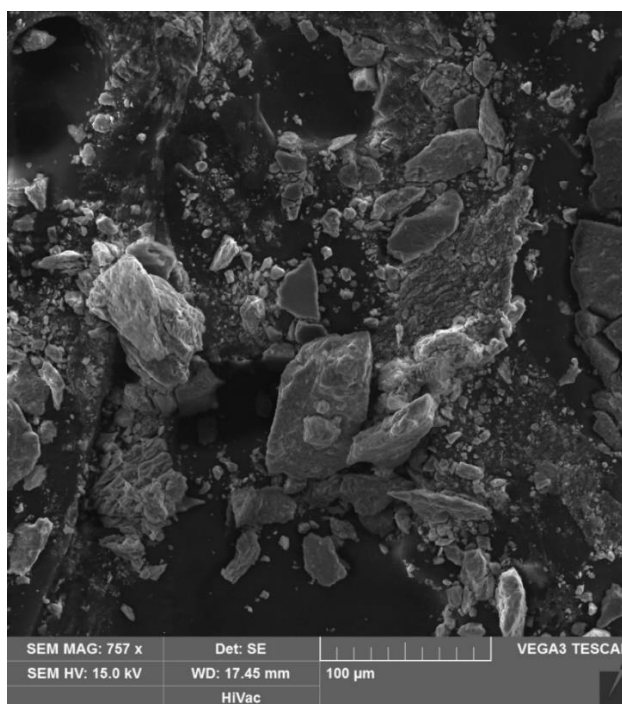
V souladu s cíli bakalářské práce byly připraveny nanočástice oxidu železnato-železitého metodou koprecipitace, kdy byla srážena směs 1 ekvivalentu heptahydrátu síranu železnatého a 2 ekvivalentů hexahydrátu chloridu železitého. Jako precipitační reagent byl použit vodný roztok amoniaku (35%). Po dvou hodinách zahřívání reakční směsi na  $70^\circ\text{C}$  byla ke směsi přidána kyselina olejová, která vytváří hydrofobní vrstvu na povrchu magnetitu (schéma 6).

[23] Reakce byla dokončena zahříváním 24 hodin při  $70^\circ\text{C}$ . Po dekantaci a promytí byl získán magnetit. Takto bylo připraveno 2,5 g magnetitu. Výsledný produkt byl charakterizován pomocí SEM, EDX a DSC analýzy.



Obrázek 4: Aparatura pro přípravu oxidu železnato-železitého

Na obrázku 5 je uveden snímek SEM oxidu železnato-železitého, ze kterého je patrný polydisperzní charakter produktu tvořený aglomeráty nanočástic, jejichž velikost se pohybuje v širokém rozmezí cca do 40  $\mu\text{m}$ . Tento charakter připravených částic odpovídá charakteru částic připravených podle literatury [23]. To, že se jedná o aglomeráty nanočástic bylo potvrzeno v původní práci na základě XRD měření [23].



Obrázek 5: SEM nanočástic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Dalším krokem syntézy byla příprava kompozitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PS}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Dle literatury byla využita metoda suspenzní polymerace [23]. V našem případě však k této polymeraci bylo použito směsi styrenu a 4-vinylbenzylchloridu (VBCH) místo čistého styrenu, čímž byl získán polymer s aktivními chlormethylovými skupinami. Oxid železnato-železitý, získaný v předešlém kroku syntézy, byl dispergován v oktanu pomocí ultrazvuku. Tato suspenze byla separována pomocí magnetu, oktánová vrstva byla odstraněna a k magnetu byl navážen divinylbenzen, 4-vinylbenzylchlorid a styren. K této suspenzi byla přefiltrována vodná separační vrstva připravená rozpuštěním polyvinylalkoholu a chloridu sodného v destilované vodě. Obě fáze byly probublány argonem, směs byla homogenizována ultrazvukem a následně mechanickým dispergátorem (IKA T 18 Digital Ultra Turrax,  $10\,000\text{ min}^{-1}$ ) [23].



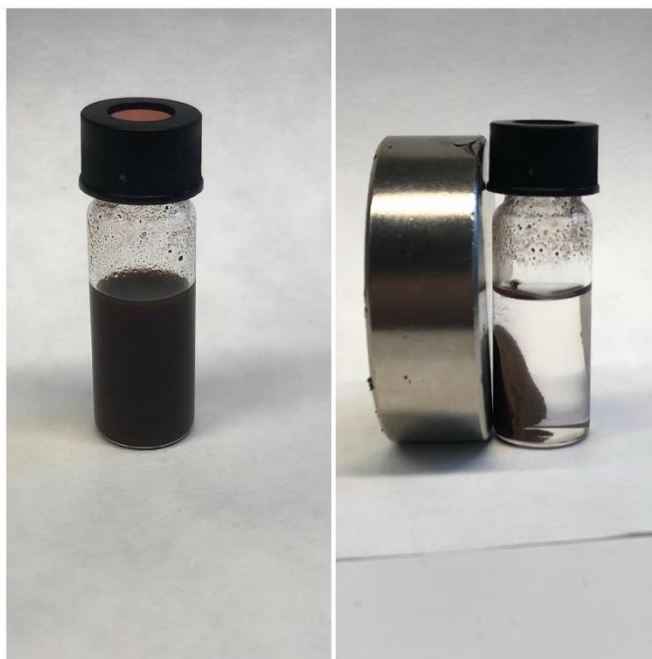
Obrázek 6: Homogenizace reakční směsi dispergátorem

K takto připravené směsi byl po ohřátí na  $70\text{ }^\circ\text{C}$  přisypán benzoylperoxid, který v reakční směsi funguje jako radikálový iniciátor pro indukci polymerace.



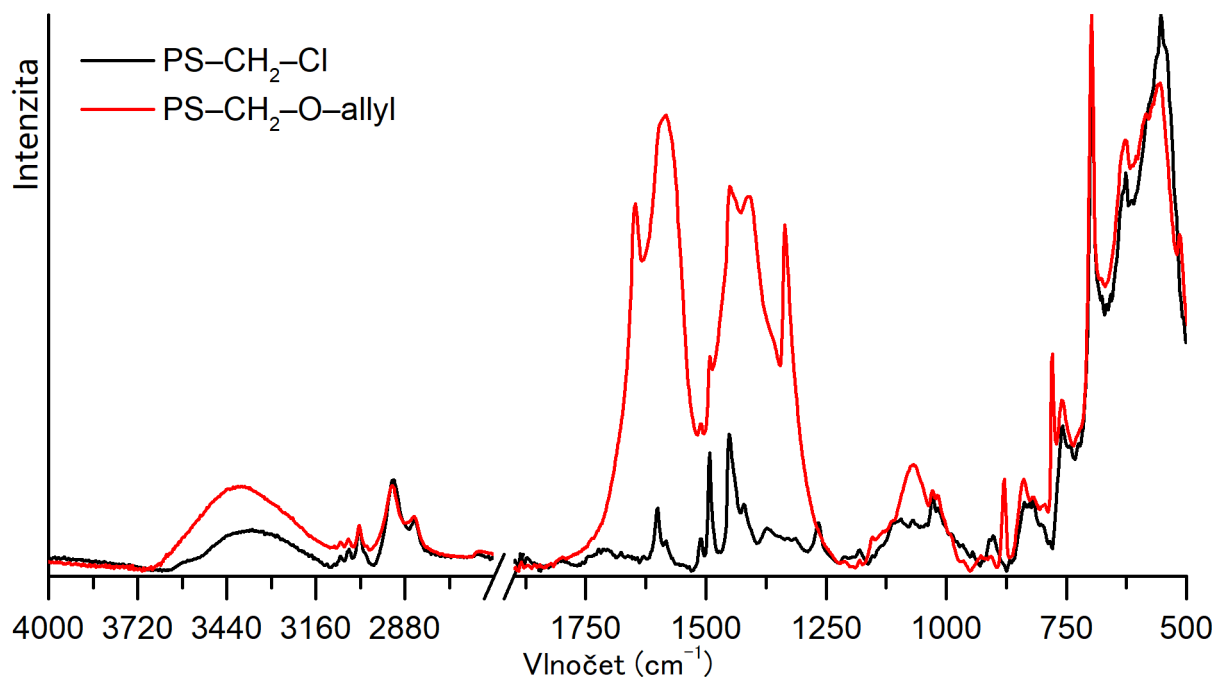
Obrázek 7: Polymerace reakční směsi

Polymerace probíhala po dobu 7 dnů při teplotě 70°C. Výsledný produkt byl dvakrát dekantován ethanolem, THF a DCM. Tímto způsobem bylo připraveno 3,75 g kompozitu, jehož disperze je snadno separovatelná pomocí permanentního magnetu (obr. 8.).



Obrázek 8: Částice  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-Cl}$  v rozpouštědle

Charakterizace připravených částic byla provedeny pomocí FT-IR, elementární analýzy, SEM a DSC analýzy.



Obrázek 9: FT-IR spektrum  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$  a  $Fe_3O_4@PS-CH_2-O-allyl$

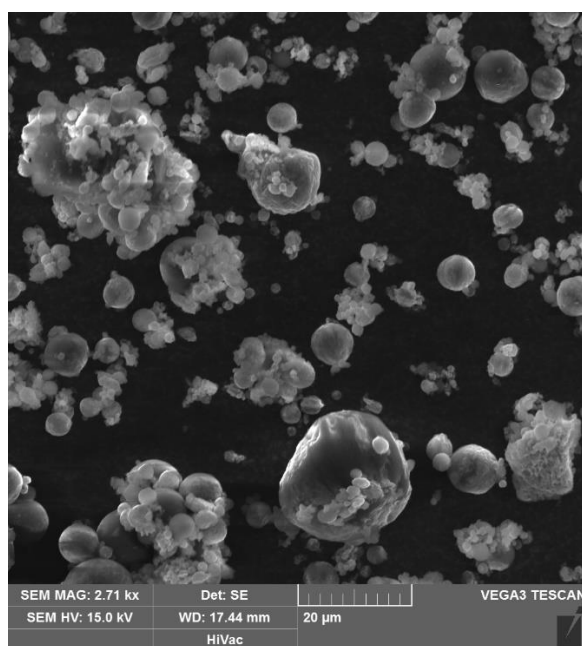
FT-IR spektrum vykazuje charakteristické vibrace  $3359\text{ cm}^{-1}$  náležící O-H vibraci z  $Fe_3O_4$ . Dále pásy  $3082$ ,  $3057$  a  $3024\text{ cm}^{-1}$ , které náleží valenčním vibracím aromatických C-H vazeb, pásy  $2916$  a  $2848\text{ cm}^{-1}$  které odpovídají alifatickým C-H valenčním vibracím. Dalším významným pásem je  $698\text{ cm}^{-1}$  který odpovídá mimorovinným deformačním kmitům fenylových jader a  $553\text{ cm}^{-1}$  náležící valenční Fe-O vibraci (obr. 9. černá křivka). Pozorované FT-IR spektrum je analogické ke spektru uvedenému v literatuře.[23] Elementární analýza prokázala přítomnost 11,84 % w/w Cl.

Morfologie připravených očástic byla dále studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM.



Obrázek 10: SEM snímky částic  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$

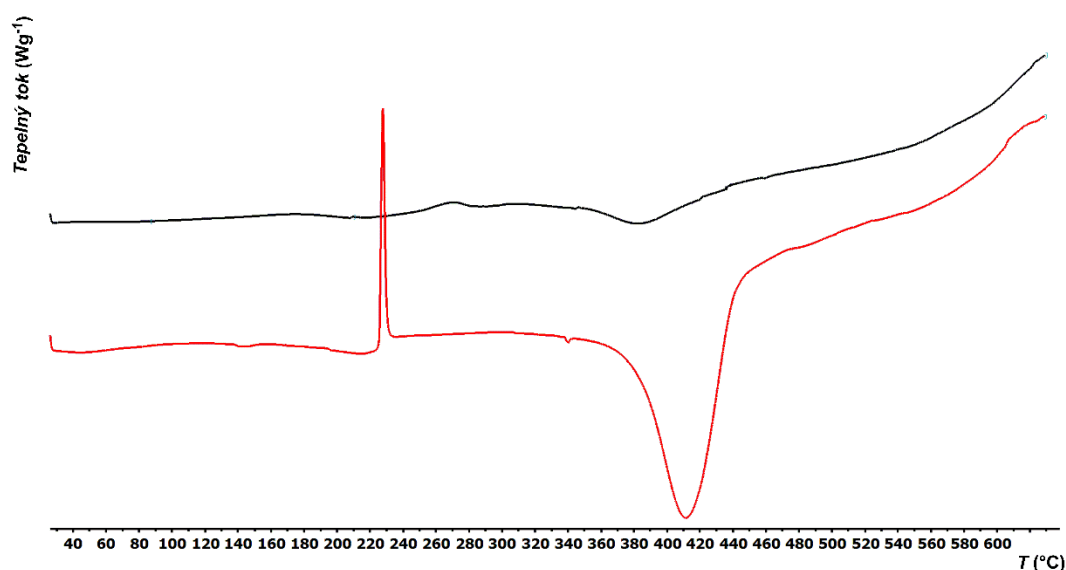
Z obrázku 9 je patrné, že připravené nanočástice  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$  mají sférický charakter. Jde o částice o velikosti pod 50  $\mu m$ .



Obrázek 11: Detailní snímek SEM  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$

V případě detailního snímku připravených nanočástic kompozitu na obrázku 11 lze pozorovat vyčnívající povrchovou strukturu, která napovídá, že oxid železnato-železitý enkapsulovaný v matrici je zakomponovaný na povrchu částic nebo v blízkosti povrchu podobně jak bylo uvedeno v původní práci [23].

DSC analýza:



Obrázek 12: DSC analýza  $Fe_3O_4$  a  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$  (černě –  $Fe_3O_4$ ; červeně –  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$ )

Z DSC křivek je patrný výrazný rozdíl mezi samotným magnetitem a kompozitními částicemi  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$ . V termogramu kompozitu je pozorovatelný krystalizační pík polymerní fáze při 226 °C a od 380 °C polymer měkne, při 412 °C taje a následně dochází k jeho exotermickému rozkladu.

V posledním kroku byly připravené chlormethylované částice  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$  podrobeny nukleofilní substituci benzylového chloru za O-allylovou skupinu. Jako nukleofil by použit allylalkoholát sodný připravená reakcí hydridu sodného s čerstvě předestilovaným allylalkoholem. K přípravě byly použity vakuově vysušené částice  $Fe_3O_4@PS-CH_2-Cl$ , které byly rozetřeny v třecí misce a následně byly dispergovány pomocí ultrazvuku v dimethylsulfoxidu. Dimethylsulfoxid byl zvolen jako polární aprotické rozpouštědlo podporující tvorbu nabitého tranzitního stavu, což vede k urychlení reakce. Reakce probíhala jeden týden za stálého míchání na magnetické míchačce. Výsledný produkt byl po dekantaci promyt ethanolem, dichlormethanem a vysušen ve vakuové sušárně.

Elementární analýza prokázala nepřítomnost chloru, v FT-IR bylo možné pozorovat pásy 1647 a 1583  $cm^{-1}$  odpovídající valenčním vibracím C=C vazeb, 1412  $cm^{-1}$  náležící deformačním CH<sub>2</sub> vibracím a 1068  $cm^{-1}$  odpovídajícím éterovým C–O vibracím (obr. 9. červená křivka).

## ZÁVĚR

Byla vypracována rešerše týkající se přípravy a charakterizace částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren. Byly vyhodnoceny možnosti zavedení vhodných funkčních skupin do polymerní sítě sférických částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polystyren a cílové kompozitní částice byly připraveny ve třech krocích. V prvním kroku syntézy byl připraven oxid železnato-železitý srážením heptahydrátu síranu železnatého a hexahydrátu chloridu železitého. Charakterizace produktu prvního kroku syntézy byla provedena pomocí SEM a DSC analýzy. V dalším kroku syntézy byla provedena polymerace spojená enkapsulací magnetitu do zesíťované hydrofobní matrice, při které byla využita metoda suspenzní kopolymerace popsána v původní literatuře [23]. Morfologie mnou připravených kompozitních částic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS- $\text{CH}_2$ -Cl byla ve shodě s popsányými částicemi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS. Kompozit byl následně charakterizován metodami elementární analýzy, FT-IR, SEM a DSC analýzy. Získaný  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PS- $\text{CH}_2$ -Cl byl dále funkcionalizován nukleofilní substitucí atomu chloru za allyloxy skupinu. Z výsledků elementární analýzy byla patrná kvantitativní substituce atomů chloru. Výsledný produkt byl dále charakterizován pomocí FT-IR. Allyl skupina může být pak dále využita k zakotvení rozdílných ligandů pomocí metathese a nebo dalších klik-reakcí.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ALAGARASI, A. Introduction to nanomaterials [online]. 2011 [cit. 16.4.2019]
- [2] HULLA, E. Janis; SAHA, Subhas Chandra; HAYES, Alastair J. Nanotechnology: History and Future. Sage Journals, 2015, 34 (12), 1318-1321.
- [3] PRNKA, Tasilo; ŠPERLINK, Karel. Nanotechnologie. Šestý rámcový program evropského výzkumu a technologického rozvoje, 2004.
- [4] CAO, Guozhong. Nanostructure And Nanomaterials: Synthesis, Properties And Application. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-415-9.
- [5] SUN, Jing; ZHOU, Shaobing; HOU, Peng; YANG, Yuan; WENG, Jie; LI, Xiaohong; LI, Mingyuan. Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Journal of Biomedical Materials Research, 2007, 80 (2), 333-341.
- [6] GUPTA, Ajay Kumar; GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 2005, 26 (18), 3995-4021.
- [7] IIDA, Hironori; TAKAYANAGI, Kosuke; NAKANISHI, Takuya; OSAKA, Tetsuya. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314 (1), 274-280.
- [8] LAURENT, Sophie; FORGE, Delphine; PORT, Marc; ROCH, Alain; ROBIC, Carloine; ELST, Luce Vander; MULLER, Robert N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 2008, 108, 2064-2110.
- [9] TEJA, Aryn S.; KOH, Pei-Yoong. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, 55 (1-2), 22-45.
- [10] TUČEK, Jiří. Úvod do magnetismu, magnetické vlastnosti materiálů a magnetické jevy v nanosvětě [online]. [cit. 2.5.2019]. dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/10/tucek-uvod.pdf>

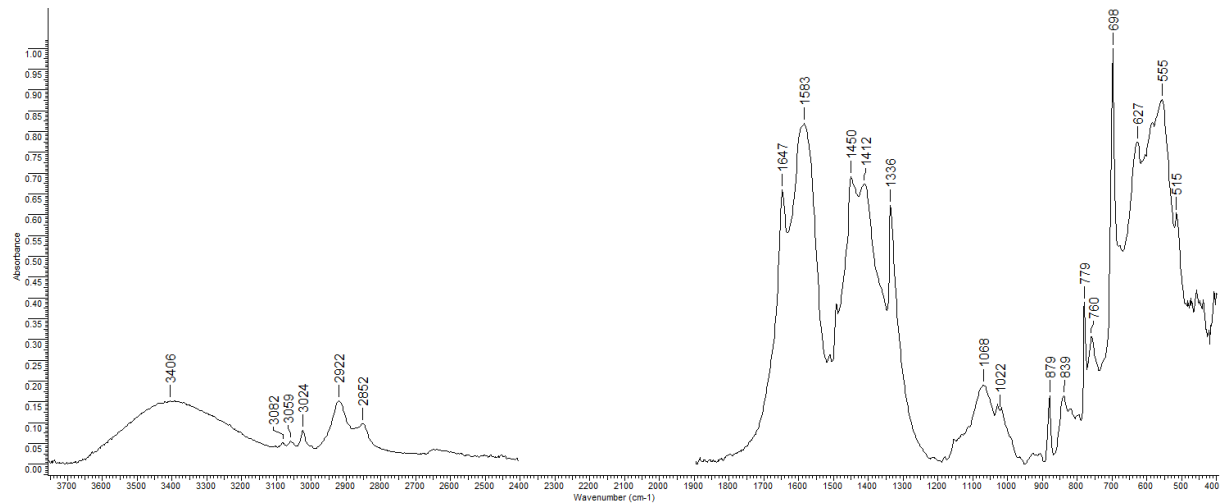
- [11] NAITO, Makio; YOKOYAMA, Toyokazu; HOSOKAWA; Kouhei; NOGI, Kiyoshi. Nanopartical Technology Handbook, 3rd Edition. Amsterdam: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-444-64110-6.
- [12] BAKER, I. Magnetic nanoparticles synthesis. In: Nanobiomaterials: Nanostructured Materials for Biomedical Applications. Duxton: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-08-100716-7.
- [13] SINGH, Suman; KAUR, Vishaldeep; KUMAR, Jyoti; KUMAR, Nishant. Core-shell nanostructures: an insight into their synthetis approaches. In: Metal Semiconductor Core-Shell Nanostructures for Energy and Environmental Applications. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-44922-9.
- [14] FORTIN, M. A. Nanoparticles for magnetic resonance imaging (MRI) applications in medicine. In: Functional Materials – For Energy, Sustainable Development and Biomadical Sciences. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2014. ISBN 978-3-11-030782-5.
- [15] JIANG, Wanquan; YANG, H. C.; YANG, S. Y.; HORNG, H. E.; HUNG, J. C.; CHEN, Y. C.; HONG, Chin-Yih. Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution nad biocompatible. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 283, 210-214.
- [16] SINGH, Suman; KAUR, Vishaldeep; KUMAR, Jyoti; KUMAR, Nishant. Core-shell nanostructures: an insight into their synthetic approaches. In: GUPTA, Raju Kumar; MISRA, Mrinmoy. Metal Semiconductor Core-Shell Nanostrucutres for Energy and Environmental Applications. Amsterdam: Elsevier 2017. ISBN 978-0-323-44922-9.
- [17] CHEN, D.; XU, R. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33 (7), 1015-1021.
- [18] ZHENG, Yaun-hui; CHENG, Yao; BAO, Feng; WANG, Yuan-sheng. Synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materals Research Bulletin*, 2006, 41 (3), 525-529.
- [19] AMARA, Daniel; FELNER, Israel; NOWIK, Israel; MARGEL, Shlomo. Synthesis and characterization of Fe and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by thermal decomposition of triiron

- dodecacarbonyl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 339 (1-3), 106-110.
- [20] CHIN, Suk Fun; PANG, Suh Cem; TAN, Ching Hong. Synthesis of Magnetite Nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with Controllable Size and Shape. *J. Mater. Environ. Sci*, 2011, 2 (3), 299-302.
- [21] LU, Ting; WANG, Junhu; YIN, Jie; WANG, Aiqin; WANG, Xiaodong; ZHANG, Tao. Surfactant effects on the microstructures of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436, 675-683.
- [22] LIU, Z. L.; WANG, X.; YAO, K. L.; DU, G. H.; LU, Q. H.; DING, Z. H.; TAO, J.; NING, Q.; LUO, X. P.; TIAN, D.Y. Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion. *Journal of Materials Science*, 2204, 39 (7), 2633-2636.
- [23] AHMAD, Hasan; SHARAFAT, Mostafa Kaiyum; ALAM, Mohammad Ashraful; RAHMAN, Mohammah Mahbubor; TAUER, Klaus; MINAMI, Hideto; SULTANA, Mosammat Sharmin; DAS, Basudev Kumar; SHABNAM, Rukhsana. Magnetite Loaded Cross-linked Polystyren Composite Particles Prepared by Modified Suspension Polymerization and Their Potential Use as Adsorbent for Ardenic(III). *Macromolecular Research*, 2017, 25 (7), 667-679.
- [24] RAŠKOVÁ, Marcela. Magnetické nanočástice Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> povrchově funkcionalizované aminoskupinami. Pardubice, 2013. Bakalářská práce (Bc.) Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav organické chemie a technologie.
- [25] SCHMID, Manfred. Laser Sintering with Plastics: Technology, Processes, and Materials. Munich: Hanser Publishers, 2018. 218 s. ISBN 978-1-56990-683-5.
- [26] YU, Lihua; HAO, Gazi; GU, Junjun; ZHOU, Shuai; ZHANG, Ning; JIANG, Wei. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application of oil from waste water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 394, 14-24.
- [27] HONG, R. Y.; FENG, B.; LIU, G.; WANG, S.; LI, H.Z.; DING, J.M.; ZHENG, Y.; WEI, D.G. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polystyrene composite particles via

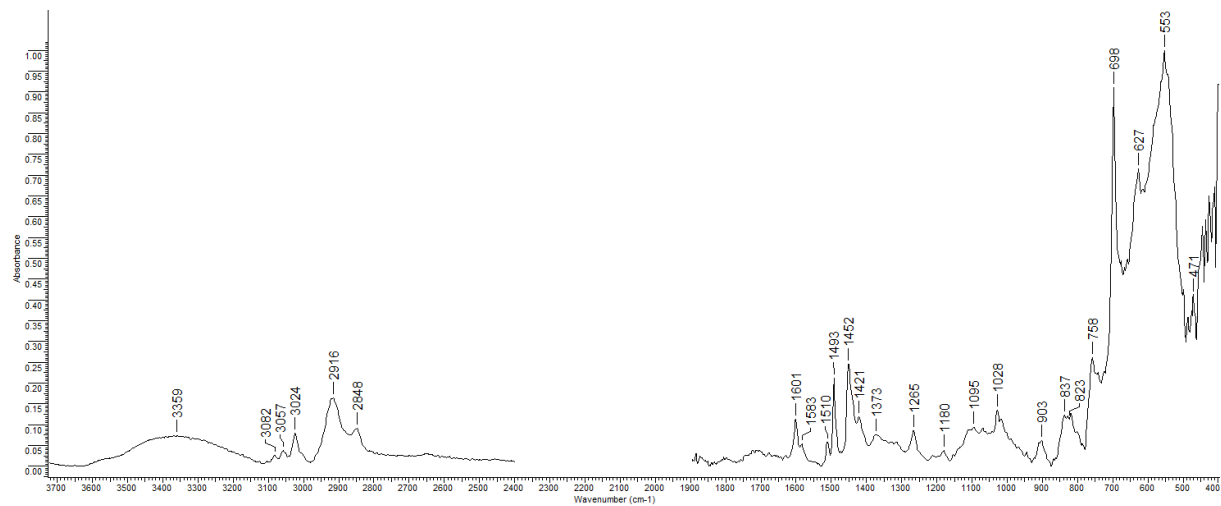
- inverse emulsion polymerization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476, 612-618.
- [28] RAMÍREZ, Liliana P.; LANDFESTER, Katharina. Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, 204, 22-31.
- [29] WITH, Gijbertus de. *Polymer Coatings: A Guide to Chemistry, Characterization, and Selected Applications*. ESTEVES, A. Catarina. C.; VEN, Leendert G.J. van der; BENTHEM, Rolf A.T.M.; LAVEN, Jozua; TUINIER, Remco. Weinheim: Wiley-CH, 2018. 600 s. ISBN: 978-3-527-34210-5.
- [30] MILDE, David. Nukleární magnetická rezonance [online]. [cit. 11.6.2019]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/08-im-nmr-1351625774.pdf>
- [31] ŠEVČÍKOVÁ, Petra; KAŠPÁRKOVÁ, Věra; KREJČÍ, Jiří; VLTAVSKÁ, Pavlína. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*, 2014, 108, 479-482.
- [32] MAHMOUDI, Morteza; SANT, Shilpa; WANG, Ben; LAURENT, Sophie; SEN, Tapas. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advances Drug Delivery Reviews*, 2011, 63 (1–2), 24-46.
- [33] JIANG, Liming; SUN, Weilin; KIM, Jungahn. Preparation and characterization of  $\omega$ -functionalized polystyrene-magnetite nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101, 291-296.

# PŘÍLOHY

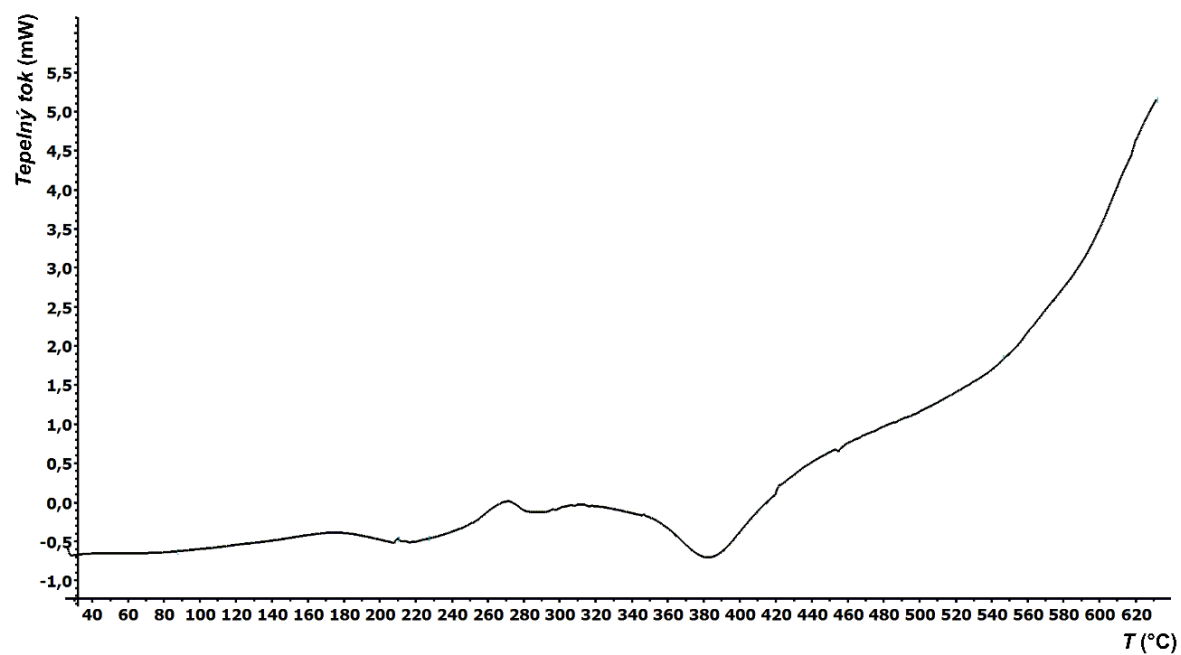
**Příloha 1:** FT-IR spektrum  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-Cl}$



**Příloha 2:** FT-IR spektrum  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PS\text{-CH}_2\text{-O-Allyl}$



### Příloha 3: DSC analýza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



### Příloha 4: DSC analýza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PS-CH<sub>2</sub>-Cl

