

MW syntéza $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ částic

Bc. Radka Dráňová

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Radka DRÁŽŇOVÁ

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: MW syntéza $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ částic

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši nejnovější literatury
2. Připravte systémy částice/polymer pomocí MW asistované precipitace roztoků solí železa použitím zásaditých látek
3. Připravené materiály charakterizujte RTG difrakční a dielektrickou spektroskopii a ostatními metodami dostupnými na FT a el. mikroskopie na spolupracujících pracovištích
4. Zpracujte a diskutujte výsledky

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Schmid, G. *Nanoparticles*. Weinheim Wiley-VCH, 2004. ISBN 3-527-30507-6
2. Giri, J; Sriharsha, T; Asthana, S; Rao, TKG; Nigam, AK; Bahadur, D. 2005. Synthesis of capped nanosized $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) by microwave refluxing for bio-medical applications. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* 293 (1): 55-61, Sp. Iss. SI. ISSN: 0304-8853
3. Tsuji, M; Hashimoto, M; Nishizawa, Y; Kubokawa, M; Tsuji, T. 2005. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL* 11 (2): 440-452. ISSN: 0947-6539
4. Giri, J; Sriharsha, T; Bahadur, D. 2004. Optimization of parameters for the synthesis of nano-sized $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($0 \leq x \leq 0.8$) by microwave refluxing. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY* 14 (5): 875-880. ISSN: 0959-9428
5. Jones, F; Colfen, H; Antonietti, M. 2000. Iron oxyhydroxide colloids stabilized with polysaccharides. *COLLOID AND POLYMER SCIENCE* 278 (6): 491-501. ISSN: 0303-402X

Vedoucí diplomové práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

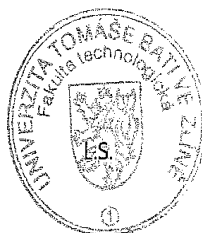
11. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
pověřený ředitel ústavu

ABSTRAKT

Předložená práce pokrývá v rešeršní části současný stav výzkumu, přípravy a vlastností polymerních materiálů s magnetickým plnivem. V experimentu je pozornost soustředěna na problematiku přípravy materiálů na základě PVA, močoviny a glukózy s plnivem sráženým z roztoků železnatých a železitých solí pomocí MW energie v jednom kroku syntézy a je prvním pokusem o přípravu těchto materiálů na našem pracovišti. Připravené materiály byly vyhodnoceny pomocí RTG difrakce, UV-VIS spektrometrie, optické a elektronové mikroskopie, sledovány byly i mechanické, dielektrické a magnetické vlastnosti. Závěr nastiňuje směry budoucího vývoje výzkumu a přípravy těchto materiálů.

Klíčová slova: MW syntéza, magnetické (nano)částice, PVA

ABSTRACT

This work gives a survey of contemporary research, preparation methods and properties of polymer material with magnetic filler in theoretical part. Experimental work is aimed to preparations of materials based on PVA with urea and glucose and are filled with particles precipitated from solutions of ferrous and ferric salts by method of MW energy in one pot synthesis. This work is primary attempt to preparation of these materials on our workplace. Properties of prepared materials were evaluated by XRD diffraction, UV-VIS spectrometry, optical and scanning electron microscopy. Mechanical, dielectric and magnetic properties were also observed. Conclusion contains directions of future research and preparation of these materials.

Keywords: MW synthesis, magnetic (nano)particles, PVA

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. et. Ing. Ivu Kuřítkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní diplomové práce a za rady při konzultacích.

Děkuji prof. Rybníkáři a Ing. Martině Hřibové, Ph.D., doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. a Ing. Robertu Moučkovi, Ing. Vladimíru Sedlářikovi, Ph.D., Ing. Milanu Žaludkovi, Ph.D. a Ing. Michalu Machovskému za pomoc při charakterizaci materiálů.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně 23. května 2008

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 MAGNETICKY AKTIVNÍ KOMPOZITY	10
1.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	10
1.2 POLYVINYLALKOHOL JAKO POLYMERNÍ MATRICE	11
1.3 MAGNETICKÉ ČÁSTICE JAKO PLNIVO	12
1.3.1 Vlastnosti magnetických částic	13
1.3.2 Požadavky na anorganické nanočástice jako jádra polymerních mikročástic sférického tvaru	17
1.3.3 Chování částic v magnetickém poli	18
1.3.4 Oxidy železa a ferrity	21
1.4 PŘÍPRAVA SUPERPARAMAGNETICKÝCH OXIDŮ ŽELEZA A ŽELEZITÝCH NANOČÁSTIC.....	22
1.5 MODIFIKACE POVRCHU MAGNETICKÝCH NANOČÁSTIC	23
1.6 PŘÍPRAVA MAGNETICKÝCH POLYMERNÍCH ČÁSTIC SFÉRICKÉHO TVARU	24
1.7 APLIKACE MAGNETICKÝCH ČÁSTIC	24
2 MW SYNTÉZA	26
2.1.1 Elektromagnetické spektrum.....	26
2.1.2 Komplexní dielektrická permitivita	27
2.1.2.1 Fyzikální původ polarizace	28
2.1.2.2 Orientační efekt statického elektrického pole.....	30
2.1.2.3 Vodivostvní ztráty	32
2.1.2.4 Magnetické ztráty	33
II CÍLE PRÁCE	35
III PRAKTICKÁ ČÁST	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1 MW APARATURA	38
3.2 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	39
3.3 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ	40
3.4 CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ	44
3.4.1 Mikroskopie	44
3.4.1.1 Optická mikroskopie.....	44
3.4.1.2 Skenování elektronová mikroskopie.....	45
3.4.2 UV-VIS spektrometrie	45
3.4.3 RTG difrakce.....	45
3.4.4 Mechanické zkoušky	45
3.4.5 Měření vodivosti	46
3.4.6 Měření dielektrických vlastností	46
3.4.7 Měření magnetických vlastností	46

4	VÝSLEDKY A DISKUSE	47
4.1	MIKROSKOPIE.....	48
4.1.1	Optická mikroskopie	48
4.1.2	Skenování elektronová mikroskopie.....	53
4.2	RTG DIFRAKCE	59
4.3	UV-VIS SPEKTROMETRIE	61
4.4	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	64
4.5	VODIVOST	67
4.6	DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	79
4.7	MAGNETICKÉ VLASTNOSTI.....	87
	ZÁVĚR.....	95
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	96
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	99
	SEZNAM OBRÁZKŮ	101
	SEZNAM TABULEK.....	104
	SEZNAM PŘÍLOH.....	105

ÚVOD

V posledních dvou desetiletích se dostává značné pozornosti materiálům obsahujícím magnetické nano a mikročástice, a to nejen pro jejich pozoruhodné elektrické nebo optické vlastnosti, ale především díky jejich chování v magnetickém poli, které těmto materiálům otevírají široké možnosti pro aplikace od informačních technologií až po chemii, biochemii, biologii i medicínu. Navíc vykazují snadnou manipulaci, možnou automatizaci a miniaturizaci, neroztokovou formu vzorků nebo ztrátu nosiče během promývání. Rychlé, a co se nákladů týká, efektivní separace magnetických nosičů z reakční směsi bez filtrace nebo centrifugace činí magnetické materiály vhodné nejen pro použití při běžných laboratorních pracích, ale také ve výrobní praxi [1].

Typické kompozitní magnetické materiály jsou typu jádro-slupka. Magnetické jádro je pokryto inertní nízko- nebo vysokomolekulární látkou, obvykle polymerní, která brání nežádoucím nespecifickým interakcím a současně zajišťuje stabilizaci jádra, které obaluje. Získání takových částic obvykle zahrnuje přípravu výchozích částic požadované velikosti a zároveň magnetických vlastností, pokrytí jejich povrchu nízko nebo vysokomolekulární látkou nebo enkapsulaci v polymeru a anorganickém materiálu [2].

Materiály s magnetickým jádrem v polymerní matici, s řízenou velikostí částic, distribucí jejich velikostí, tvarem, morfologií a požadovaných vlastností lze připravit různými způsoby. Alternativním způsobem přípravy těchto materiálů je jejich syntéza pomocí mikrovlnné energie. Mikrovlnný ohřev poutá pozornost jako slibná metoda pro syntézy kovových struktur v roztoku, tzv. v jednom kroku. Touto metodou lze připravit nejen částice sférické, ale také částice je tvaru jednoduchých krystalických polygonálních destiček, listů, tyčinek, drátů, tub nebo dendritů. Prostřednictvím různých experimentálních parametrů (jako koncentrace kovové soli, surfaktantního polymeru, délky jeho řetězce, typem rozpouštědla nebo reakční teplotou) lze řídit tvar i velikost struktur. V podstatě lze tvrdit že, struktury menších velikostí a užších distribucí velikostí, s vysokým stupněm krystalinity a čistoty je možné získat MW ohřevem snadněji než tradičními metodami. V porovnání s jinými metodami jsou výhodou přípravy materiálů touto cestou kratší doby a nižší teploty při přípravě, spojené se snížením energetických nároků [3].

Tato práce je na našem pracovišti prvotní studií v oblasti přípravy materiálů, složených z polymerní matrice a Fe solí pomocí mikrovlnného ohřevu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MAGNETICKY AKTIVNÍ KOMPOZITY

1.1 Kompozitní materiály

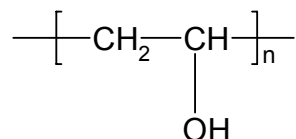
Kompozity vznikají kombinací jednodušších materiálů. Skládají se z více komponent, přičemž základní nosnou komponentou je pojivo (polymerní matrice), které je spojitou částí kompozitu. Jeho dalším úkolem je chránit plnivo před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat je v požadovaném směru vůči namáhání a přenášet vnější napětí. V této matici je zakomponována nespojitá část kompozitu - plnivo. Kombinace plniva a matrice dává materiálu synergické vlastnosti, resp. vlastnosti lepší než by odpovídalo prostému součtu vlastností jeho jednotlivých složek [4].

Při přípravě magnetických materiálů se jako využívá plnivo magnetický materiál, např. ferity (magnetit, hematit, resp. železnaté a železité soli a jejich kombinace). Zároveň je vítána jeho velikost v nanorozměrech, úzká distribuce velikosti částic a možnost volby tvaru, což jsou parametry, kontrolovatelné způsobem přípravy materiálu [1], [2].

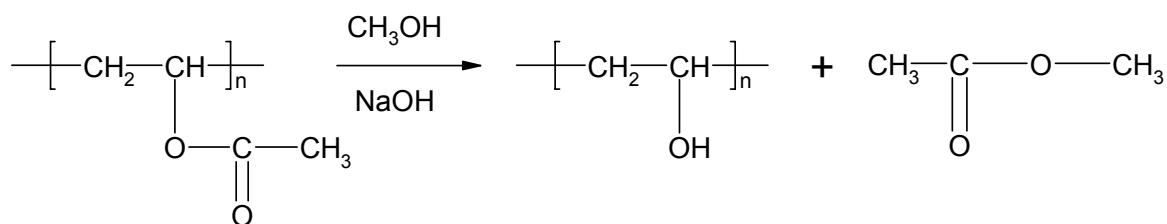
Dříve se často jako matrice pro magnetické částice používal např. polystyren (PS) nebo polymethylmetakrylát (PMMA). Nevýhodou jejich použití je jejich hydrofobita, která brání bobtnání v polárních rozpouštědlech jako je voda nebo alkoholy. To vedlo k myšlence použít polymerní matici povahy hydrofilní, například polyvinyalkohol (PVA) nebo poly(2-hydroxyethyl metakrylát) (PHEMA) [2].

Kromě polymerní matrice a magnetického částicového plniva je finální materiál výsledkem interakce i dalších, obvykle nízkomolekulárních látek, s těmito komponentami. Uplatňují se srážedla, surfaktanty, chelatační činidla, činidla modifikující mezifázové rozhraní, voda, nečistoty aj. [4].

1.2 Polyvinylalkohol jako polymerní matrice



Polyvinylalkohol je ve vodě rozpustný syntetický polymer. Jeho monomerem je vinylalkohol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, který je kvůli své nestabilitě hypotetickou sloučeninou, a polyvinylalkohol nelze získat jeho přímou polymerací. Proto se připravuje zmydelněním nebo reesterifikací polyvinylacetátu. Tato reakce mu dává i acetylenové skupiny a jako polyvinylalkohol lze pak označit produkt s takovým množstvím volných OH skupin dostatečným pro rozpustnost ve vodě [5].



Jedná se o bílou krystalickou hmotu práškové konzistence. Jeho fyzikální vlastnosti jsou výrazně ovlivněny zejména polymeračním stupněm a stupněm hydrolyzy. Polymerační stupeň významně ovlivňuje jeho rozpustnost. Produkty o vyšším polymeračním stupni jsou rozpustné hůře. Zcela hydrolyzovaný PVA dává roztoky vyšší viskozity než méně hydrolyzovaný PVA stejného polymeračního stupně. Roztoky vysocehydrolyzovaných PVA zvyšují svou viskozitu stáním. PVA obsahující 70 až 80 % hydroxylových skupin je nerozpustný ve vodě (a zároveň rozpustný v aromatických uhlovodících a cyklických esterech), PVA s obsahem 35 % acetátových skupin již lze rozpustit ve vodě (a zároveň nikoliv v organických rozpouštědlech). Přitom 12 % zbytkových acetátových skupin je optimální množství pro rozpustnost v teplé i studené vodě (resp. se stupněm hydrolyzy 87 - 89 %). Dalšími využitelnými rozpouštědly jsou např. glykol, glycerol, formamid. Jeho rozpustnost je i funkcí teploty, resp. rozpustnost PVA roste se zvyšující se teplotou [5], [6].

Teplotní použitelnost PVA je v rozmezí od -50 po 130 °C, zahřátím nad 150 °C začíná degradovat za odštěpování vody a při 220 °C se rozkládá. To znamená, že bez předchozí

úpravy začíná degradovat již při zpracovatelských podmínkách. Dále dochází k jeho síťování [5], [6].

Významné jsou i optické vlastnosti PVA, resp. index lomu jeho roztoků. Ten roste lineárně s koncentrací, až do koncentrace kritické, která závisí na molekulové hmotnosti a viskozitě roztoku [7].

PVA se využívá jako ochranný koloid pro stabilizaci polymerních disperzí, a to zejména pro rozpustnost ve vodě a schopnost tvorby vysoceviskozních roztoků [5]. Této jeho vlastnosti bylo využito při přípravě níže uvedených materiálů.

1.3 Magnetické částice jako plnivo

Použití magnetických částic pro přípravu magnetických materiálů v praxi záleží na jejich vlastnostech jako je nejen schopnost magnetizace, ale také tvar, morfologie, velikost a polydisperzita částic, které významně vlastnosti finálního produktu ovlivňují [2]. Částice mohou být sférické, ale i ve tvaru jednoduchých krystalických polygonálních destiček, listů, tyčinek, drátů, tub nebo dendritů. Pro praktické aplikace je nejdůležitější nutný tvar sférický resp. korálový tvar částic. Nabízí totiž významné praktické výhody jako je snadná manipulace a kontinuální proces separace. Částice nepravidelných tvarů jsou mnohem více citlivé na mechanické opotřebení a rozpad na drobný materiál než částice sférické [1].

Důležitým faktorem je i polydisperzita. V porovnání tradičních částic s širokou distribucí velikostí částic poskytují monodisperzní mikroútvary sférického tvaru (nebo alespoň systémy částic s úzkou distribucí velikostí) větší výhody, neboť vykazují jednotné a rovnoměrné fyzikální a chemické vlastnosti, neagregují (tak snadno jako systémy o vyšší polydisperzité) v kapalinách [8].

V souvislosti s velikostí částic mají velké částice nevýhodu především v malém měrném povrchu. Ten je užitečný pro vaznost funkčních skupin. Nicméně příliš malé částice (s velkým měrným povrchem) mohou přestat být magneticky citlivé. Při požadavku magnetické citlivosti magnetických sférických mikro/nanoútvary je nutné hledat kompromis mezi velikostí měrného povrchu a magnetickou citlivostí [2], [8].

1.3.1 Vlastnosti magnetických částic

Magnetické částice sférického tvaru (magnetic microspheres) se z větší části skládají ze superparamagnetického jádra uloženého v polymerní slupce, která chrání svůj obsah. Výhoda existence této polymerní slupky, obklopující magnetické jádro, spočívá také v možnosti funkcionalizace povrchu [2], [8].

Pro popis magnetických vlastností se používá vztah mezi magnetizací M (magnetickou polarizací) a magnetickým polem H (jeho intenzitou) uvnitř látek, jehož směrnicí je magnetická permeabilita, resp. magnetická susceptibilita [2], [9].

Magnetické pole je ovlivňováno interakcí s látkou. Velikost tohoto působení je závislá na struktuře atomů. Pohyb elektronů kolem atomového jádra představuje proudovou smyčku, kterou lze chápat jako magnetický dipól s magnetickým momentem a struktura elektronového obalu dává výsledný magnetický moment. Magnetizace je důsledek uspořádání magnetických domén materiálu. Může být dočasná, která trvá po dobu působení vnějšího magnetického pole, nebo trvalá, jež trvá i po zániku budícího pole. I po zániku pole může část domén zůstat orientovaná ve směru působícího pole a magnetizovaná látka pak vykazuje zbytkový neboli remanentní magnetismus. Taková látka vlastní permanentní magnetický dipólový moment [9].

Magnetizace představuje objemovou hustotu magnetického dipólového momentu. Podle chování látek v magnetickém poli je lze rozdělit do několika skupin [10].

Paramagnetismus je typ magnetismu, který se objevuje pouze v přítomnosti vnějšího magnetického pole. Paramagnetické materiály jsou přitahovány magnetickým polem a vykazují relativní magnetickou permeabilitu větší než jedna (mají kladnou magnetickou susceptibilitu). Nedokážou udržet magnetismus bez přítomnosti vnějšího pole, neboť dipóly jsou náhodně orientované v důsledku tepelných kmitů mřížky a proto je výsledný magnetický moment nulový. Při aplikaci magnetického pole na látku dochází k natočení dipólů ve směru vnějšího pole za vzniku výsledného magnetického momentu s orientací ve směru působení vnějšího pole. Tím se magnetické pole zesílí a součtem momentů nastává magnetické nasycení látky - saturace. Tomu ale brání zejména tepelný pohyb, který způsobuje, že nedochází k intenzivnímu zesílení pole [10-12].

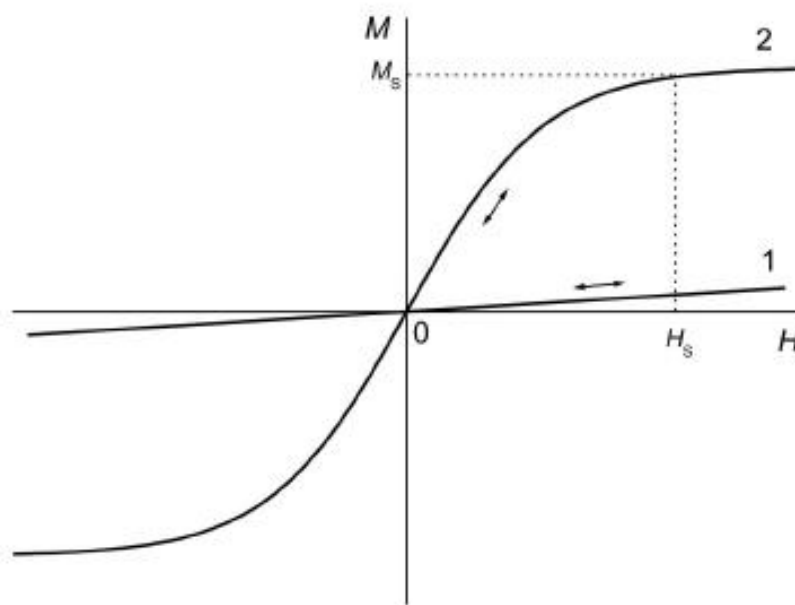
Diamagnetismus je typ magnetismu, který se objevuje pouze při aplikaci vnějšího magnetického pole. Vložením diamagnetické látky do vnějšího magnetického pole dochází

v látce k zeslabení tohoto pole, neboť vznikají magnetické dipóly, jejichž magnetické pole působí proti vnějšímu magnetickému poli. Diamagnetické látky vykazují relativní permeabilitu menší než 1 [10-12].

Látky dia/paramagnetické, vykazují lineární závislosti intenzity magnetického pole H a magnetické polarizace M popsané vztahem (1) a znázorněným na Obr.1.

$$M(r) = \chi_m H(r) \quad (1)$$

kde χ_m je magnetická susceptibilita, která nabývá pro diamagnetické materiály malých záporných hodnot (obvykle 10^{-6}) a malých kladných hodnot pro paramagnetické látky hodnot (obvykle 0 - 0,01) [10-12].



Obr. 1 Magnetizační křivka paramagnetického (1) a superparamagnetického materiálu (2) [2]

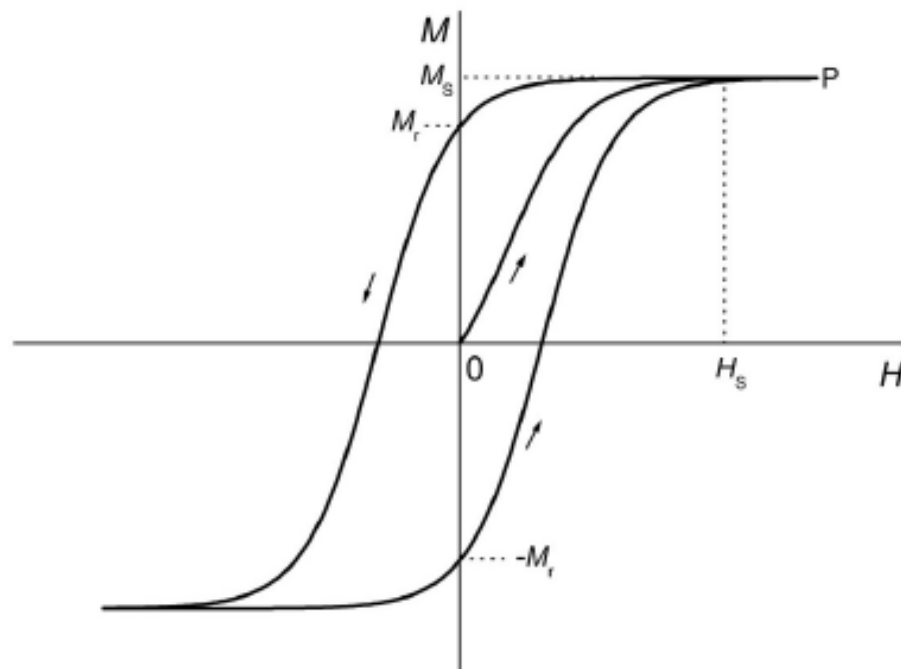
Teplotní závislost magnetické susceptibility dia/paramagnetických látek je popsána Curieho závislostí (2)

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2)$$

kde T je absolutní teplota v °K a C je Curieho konstanta, charakteristická pro danou látku [2], [9].

Látky dia/paramagnetické nejsou vhodné pro přípravu magnetických materiálů [2].

Látky se silným magnetickým chováním, které vykazují spontánní uspořádání magnetického momentu atomů do magnetických domén, jsou nazývány feromagnetické, resp. ferimagnetické a vykazují vyšší magnetizaci a susceptibilitu (obvykle $10^{-2} - 10^6$). Celkovou závislost magnetizace M na intenzitě magnetického pole H a průběh hysterezní smyčky je znázorněn na Obr. 2. Ve feromagnetických látkách vznikají magnetické domény se stejnou orientací magnetických dipólů. V nepřítomnosti vnějšího magnetického pole vykazuje směr magnetických momentů jednotlivých domén statistické uspořádání a výsledný magnetický moment je nulový. Ve slabém magnetickém poli pak nastává rozšiřování magnetických domén s dipólovým momentem s orientací ve směru vnějšího magnetického pole. To vede k značnému zesílení vnějšího magnetického pole. S vyšší intenzitou vnějšího magnetického pole se magnetické dipólové momenty domén skokem natáčí do krystalografického směru, který je nejbližší směru vnějšího magnetického pole. Při aplikaci velmi silných vnějších magnetických polí se magnetické momenty domén postupně natáčí do směru vnějšího magnetického pole. Tyto látky jsou kovové podstaty [10-12].



Obr. 2 Hysterezní křivka feromagnetického materiálu [2]

Na Obr.2 lze pozorovat, že magnetizace M vzorku, který nebyl magnetizován v počátečním stavu, roste s rostoucí intenzitou magnetického pole H (odpovídá bodům ve směru 0 - P na křivce). Magnetizace klesá s následným poklesem intenzity magnetického pole (odpovídá bodům ve směru P - 0 na křivce). Opakované cyklické změny intenzity magnetického pole vyvolávají cyklické změny magnetizace (ve směru šipek). Magnetizační křivky jsou totožné, pokud nenastane magnetická saturace M_S [2], [9].

Nekovové feromagnetické látky jsou označovány jako ferity. **Ferimagnetismus** je typ magnetismu, při němž materiál vykazuje magnetický moment atomů na různých podmřížkách v protikladu, ale opačné momenty jsou nerovné a spontánní magnetizace zůstává. Toto je podmíněno složením mřížky z různých materiálů nebo iontů [10-12].

Magnetické uspořádání vždy existuje pod danou kritickou teplotou, zvanou Curieho teplota T_C pro feromagnety např. (T_C pro Fe je 770 °C), resp. Neeleho teplota T_N pro ferimagnety. Pod touto kritickou teplotou roste magnetizace s rostoucí intenzitou magnetického pole, aplikovaného do feromagnetické látky, až do stavu magnetické saturace M_S . Hodnota magnetické saturace M_S je důležitou charakteristikou každého magnetického materiálu a je teplotně závislá. Pod Curieho teplotou T_C (resp. Neelovou teplotou T_N) hodnota magnetické saturace M_S klesá s rostoucí teplotou. Nad touto teplotou není patrné žádné magnetické uspořádání. V některých případech existuje pod touto teplotou teplota, při které dvě podmřížky mají stejné momenty, výsledkem tohoto uspořádání je pak je čistý nulový magnetický moment, tzv. kompenzační bod [2], [9].

Hodnota magnetizace, která odpovídá nulovému magnetickému poli, se nazývá zbytková neboli remanentní magnetizace M_R . Nulové hodnoty remanentní magnetizace M_R lze dosáhnout buď aplikací magnetického pole s opačnou orientací (koercivní pole H_C) nebo aplikací při teplotě rostoucí nad T_C (resp. T_N). Materiály ztrácí své magnetické vlastnosti a stávají se paramagnetickými nad T_C (resp. T_N), ztrácejí svou magnetickou historii, která rovněž ovlivňuje celkové magnetické vlastnosti [2], [9].

Superparamagnetické chování může být popsáno jako kombinace chování paramagnetického a feromagnetického. Superparamagnetické materiály většinou vykazují lineární závislost magnetizace M na intenzitě magnetického pole H pod T_C (resp. T_N) teplotou stejně jako paramagnetické látky, ale magnetizace je po dosažení hodnoty magnetické saturace M_S téměř konstantní (viz. Obr.č.1). V porovnání s feromagnetickými látkami nevykazují látky superparamagnetické žádnou hysterezi a mají nulovou

remanentní magnetizaci M_R . Jejich magnetická susceptibilita leží mezi feromagnetickými a paramagnetickými látkami. Superparamagnetismus vykazují velmi malé krystaly (velikosti 1 - 30 nm) materiálů, které jsou fero/ferimagnetické v objemu [2], [9].

Celkové superparamagnetické chování závisí nejen na druhu materiálu, velikosti jeho krystalů a teplotě, ale také na vlivu sousedních částic a charakteru jejich povrchu. Díky velikosti částic v nanorozměrech je každá z těchto částic ovlivněna magnetickým chováním sousedních částic a jimi generovaného magnetického pole. Charakter a uspořádání povrchu hraje rozhodující roli v chování částic materiálu (narozdíl od objemových vlastností materiálu) [2].

1.3.2 Požadavky na anorganické nanočástice jako jádra polymerních mikročástic sférického tvaru

Na anorganické částice, tvořící jádro magnetického materiálu, je kladeno několik požadavků [8]:

- vhodná reakce na aplikované vnější magnetické pole – přitom čím lepší reakce na toto pole, tím menší nutná intenzita aplikovaného pole a lepší dynamika procesu
- velmi nízká remanentní magnetizace – přitom čím nižší remanentní magnetizace, tím lepší dispergovatelnost částic po odstranění vnějšího magnetického pole. Nulová remanentní magnetizace nevyvolává žádné magnetické interakce mezi částicemi (např. agregace) po odstranění vnějšího magnetického pole.
- malá velikost částic – čím menší částice, tím větší povrch vhodný pro interakce
- dobrá chemická stabilita při redoxních podmínkách a podmínkách, kdy dochází ke změnám pH
- snadná příprava a rozumná cena

Superparamagnetické nebo paramagnetické látky s nízkou Curieho teplotou T_C (do 100 °C) tyto požadavky splňují. Nízká hodnota této teploty je nezbytným předpokladem pro řízení magnetismu. Rozměr superparamagnetických částic je řádově v rozsahu nanometrů. Superparamagnetické částice rovněž vykazují dostatečnou reakci na aplikované magnetické pole a zároveň vykazují nulovou remanentní magnetizaci [2], [8].

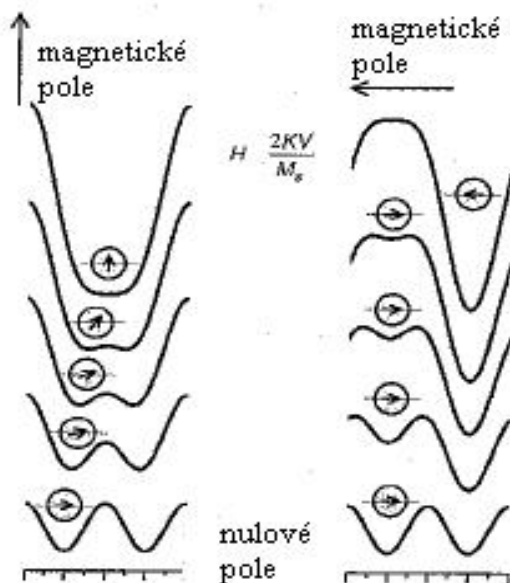
1.3.3 Chování částic v magnetickém poli

Magnetismus je výsledkem pohybu nábojů. Elementární částice (např. elektrony) mají vlastní magnetický moment (spin), který určuje jejich kvantový stav. Magnetické vlastnosti materiálů vycházejí z pohybu elektronů a spinů. Jiné příspěvky (jako nukleární magnetické efekt) jsou obvykle menší než ty elektronové [13].

Při magnetizaci magnetického materiálu působením vzrůstajícího vnějšího magnetického pole a jeho následným poklesem, nenásleduje magnetizace původní magnetizační křivku, získanou zvyšováním magnetického pole (hystereze). V silném poli vykazuje magnetizace nejvyšší hodnotu - magnetické nasycení M_s . Magnetické materiály ve feromagnetickém stavu mají nenulovou zbytkovou magnetizaci při nulovém magnetickém poli, ta se nazývá remanentní magnetizace M_r . Koercivita H_C charakterizuje sílu reverzního pole nutnou k redukci magnetizace na nulovou hodnotu [2].

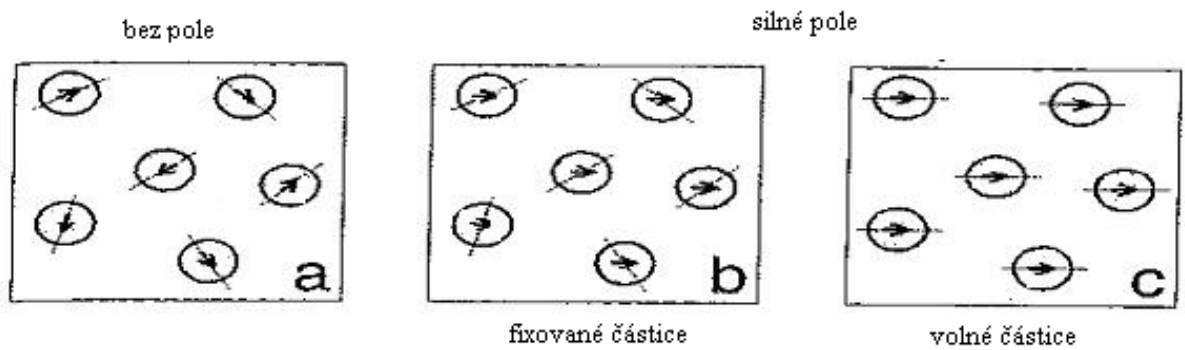
Materiály lze rozdělit do domén paralelních magnetických momentů. Uvnitř domény se magnetické momenty orientují v jednom směru tak, že uspořádání spinů sousedních domén je obvykle antiparalení a opačně uspořádané magnetické domény jsou od sebe odděleny stěnou domény, tj. Blochovou stěnou (Bloch wall). S klesající velikostí částic pod kritickou hodnotou se vznik těchto doménových stěn stává energeticky nevýhodný a magnetické materiály mohou udržet pouze jednu doménu. Kritická velikost částic je závislá na druhu materiálu a je obvykle v řádu desítek nm (pro Fe cca 14 nm po cca 170 nm pro γ -Fe₂O₃). Na základě literatury lze říci, že magnetické nanočástice jsou jednodoménové [9].

Bezrozměrná veličina χ_m magnetická susceptibilita definována vztahem (1) a (2) je používána pro výpočet efektivity aplikovaného magnetického pole pro magnetizaci materiálu. Susceptibilita materiálu závisí na směru, v němž je měřena. Tato situace je nazývána magnetická anizotropie. Její fyzikální původ je dán symetrií krystalické mřížky nebo tvarem jednotlivých částí magnetického materiálu. V souvislosti s existencí této anizotropie preferuje úplná magnetizace systému speciální směr, nazvaný snadná osa (easy axis), tedy osa spontánní magnetizace [13].



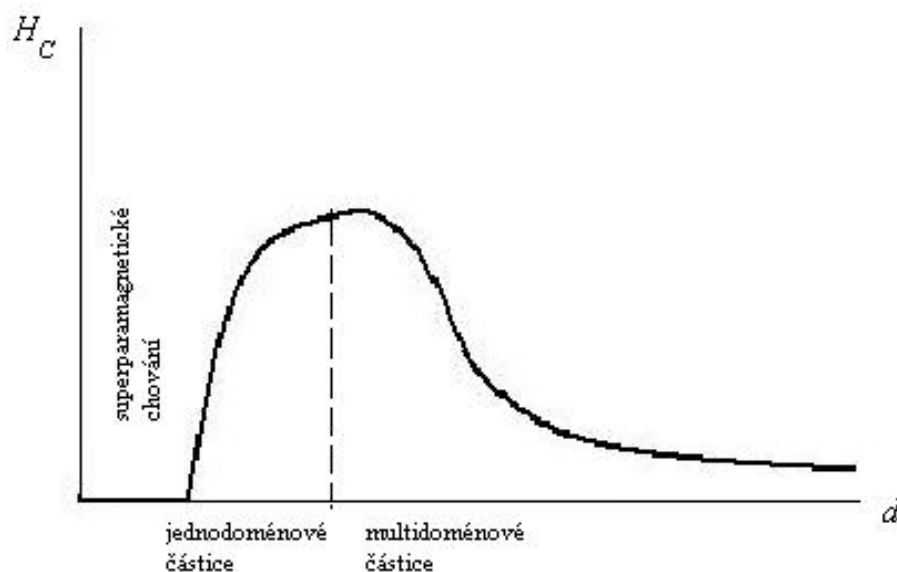
Obr. 3 Závislost směru magnetického momentu
na celkové energii uspořádání [13]

Při intenzitě magnetického pole $H = 2KV/M_S$ je moment uspořádán kolmo na osu spontánní magnetizace (podél aplikovaného pole) dle Obr.3a, magnetizace vykazuje saturaci a magnetická hystereze není pozorována. Magnetický moment částice může přeskočit z antiparalelního na paralelní uspořádání na Obr.3b, které vede k čtvercové hysterezi smyčky s koercivitou $H_C = 2KV/M_S$. Vliv magnetického pole, aplikovaného při jiných úhlech na snadnou osu částic, lze vyhodnotit stejným způsobem. Tyto dvě situace představují extrémní případy možných hysterezních křivek, a to úplně uzavřená (žádná hystereze) nebo úplně otevřená (čtvercová hystereze). Ve skutečnosti je uspořádání momentů souboru mnoha částic náhodné a hysterezní smyčka je výsledkem průměru všech možných orientací (Obr.4a). V extrémně silném magnetickém poli jsou momenty všech částic uspořádány podél pole, což způsobuje magnetickou saturaci. Jsou-li částice fixovány, resp. dispergovány v pevné nemagnetické matici, jsou snadné osy uspořádány náhodně a magnetizace je uskutečňována prostřednictvím rotace momentů částic (Obr.4b). Nanočástice dispergované v kapalině mohou značně snížit potenciální energii uspořádáním svých snadných os podél vnějšího pole (Obr.4c). Toto uspořádání nastává Brownovým pohybem, při němž je úroveň srážek částic s molekulami rozpouštědla mnohem menší než úroveň rotace magnetického momentu v částici [2], [13].



Obr. 4 Uspořádání částic bez a při působení magnetického pole [13]

Koercivita H_C superparamagnetických částic je nulová, neboť tepelné fluktuační brání existenci stabilní magnetizace, a je silně závislá na velikosti částic (charakterizované na Obr.5 rozměrem d). Jestliže je částice příliš velká a může udržet multidoménovou strukturu, pak se v průběhu demagnetizace objevuje pohyb stěn domén, což je relativně jednoduché, a proto je koercivita nízká. Na druhé straně, změna směru magnetizace v jednodoménových částicích může být vyvolána jen prostřednictvím koherentní rotace spinů, což má za výsledek značné zvýšení koercivity jednodoménových částic (než u multidoménových). Při dalším poklesu velikosti částic, koercivita klesá z důvodu progresivního nárůstu teplotní fluktuační, což vede k superparamagnetismu s nulovou koercivitou [9], [13] [14].



Obr. 5 Závislost koercivity na velikosti částice

Se vzrůstem tepelné energie se nanočástice uspořádávají s aplikovaným polem a magnetizace roste. Při T_b (kritickou hodnotou superparamagnetických částic) je magnetizace maximální. Další vzrůst teploty nad T_b má za následek pokles magnetizace, protože tepelná energie zapříčiňuje fluktuace magnetických momentů nanočástic. Pod T_b je volný pohyb magnetických momentů blokován prostřednicvím anizotropie, resp. částice jsou ve feromagnetickém stavu, nad T_b (resp. T_C) vykazují superparamagnetické chování [13].

Pokles magnetické saturace s rostoucí velikostí částic při stejné teplotě je připsán vzrůstu poměru povrchu nanočástic k jejich objemu. Vzrůst tepelné energie způsobuje fluktuace ve směru magnetizace nanočástic, pokles koercivity a vede k superparamagnetickému chování nad teplotou T_b . S rostoucí velikostí částic roste teplota T_b , magnetizace i koercivita [9], [13].

Samouspořádání koloidních magnetických nanočástic, indukované vnějším magnetickým polem, přitahuje velkou pozornost. Nicméně jako u každého nového objektu zájmu výzkumu byl zaznamenán nedostatek systematických výzkumů a některé odporující si publikované výsledky [2], [13].

1.3.4 Oxidy železa a ferrity

Termín „oxidy železa“ zahrnuje početnou skupinu látek obecně popsanou vzorcem Fe_xO_y , respektive oxidy-hydroxidy $Fe_xO_yH_z$ v závislosti na způsobu přípravy (přičemž ve většině případu je index z roven nule). Chemický vzorec feritů je obecně vyjádřen jako $MO.Fe_2O_3$, přičemž mezi M atomy patří přechodné kovy jako Mn, Co, Zn nebo Ni. Mezi skupinu feritů je řazen rovněž magnetit Fe_3O_4 a maghemit $\gamma-Fe_2O_3$. Ty zaujímají výjimečné postavení v této skupině především pro svou schopnost vysokého magnetické saturace (které činí $80 - 100 \text{ A}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-1}$) a je o dva řády vyšší než u ostatních feritů. Superparamagnetické chování je pozorováno pro jejich krystaly s průměrem pod 30 nm. Takové krystaly jsou souhrnně nazývány supermagnetické nanočástice oxidů železa, tzv. SPION (z anglického výrazu SuPermagnetic Iron Oxide Nanoparticles). Magnetická saturace je u těchto nanočástic oxidů železa obvykle o 20 – 50 % nižší než v objemu. Tyto superparamagnetické látky jsou snadno připravitelné za rozumnou cenu. Magnetické koloidy (ferofluidy) založené na oxidech železa obvykle obsahují směs magnetitu a maghemitu [2], [15], [16].

1.4 Příprava superparamagnetických oxidů železa a železitých nanočástic

Existuje mnoho metod vhodných pro řízení velikosti, distribuce a magnetických vlastností prostřednictvím řízením reakčních a procesních parametrů. Avšak některé metody, umožňující získání monodispersních nanočástic s vynikajícími magnetickými vlastnostmi, neumožňují chemickou modifikaci nebo funkcionalizaci materiálového povrchu [17]. Nejdříve využívané mechanické postupy byly postupně nahrazeny postupy chemickými jako je koprecipitace [2].

Koprecipitace neboli společné srážení Fe^{3+} a Fe^{2+} solí v zásaditém prostředí je nejvíce rozšířenou metodou přípravy SPION částic. V porovnání s mechanickými způsoby dává částice s užší distribucí velikostí. Syntézu lze vyjádřit následující rovnicí [18]:



Vytvoření produktu a morfologie částic je ovlivněno odlišnými parametry koprecipitačního procesu. Je nutný rychlý nárůst pH v rozsahu 8,5 - 10. Pomalý přídavek zásady může vést ke vzniku hnědého nemagnetického precipitátu (pravděpodobně hydroxidů). Rychlý přídavek zásady do roztoku za intenzivního míchání dovoluje současnou precipitaci Fe^{3+} a Fe^{2+} hydroxidů dávající černý magnetitový precipitát. Při použití silných zásad mohou být získány nemagnetické produkty. Obvykle jsou jako báze preferovány slabší hydroxidy nebo zásadité roztoky látek (močovina, urotropin, amoniak), které tento efekt nevykazují. Precipitace a stárnutí (eventuálně zrání) precipitátu závisí i na teplotě, a pro získání částic menších než 10 nm je vhodná teplota 25 – 80 °C [2], [18-20]

Precipitované nanočástice mohou být stabilizovány (peptizovány) ve vodě nebo nepolárních kapalinách prostřednictvím přídavku vhodného povrchově aktivního činidla (surfaktantu). Jako povrchově aktivní látky, různé nízkomolekulární sloučeniny, mohou být použity např. vyšší mastné kyseliny nebo sacharidy. Ferrofluidy mohou být stabilizovány i přídavkem různých polymerů (polyvinylalkohol, polyethylenglykol, polymethylmethakrylát, polyakrylamid) nebo polysacharidů (glukóza, dextran) [2], [16-20].

Stabilizace je dosaženo buď koprecipitací $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ solí v polymerním roztoku nebo je polymerní roztok přidán po precipitaci (postsyntezi modifikace). Přítomnost rozpuštěného polymeru během vzniku magnetických částic ovlivňuje precipitaci, nukleaci

a stabilitu výsledných koloidních částic. Polymerní stabilizátory zlepšují nejen stabilitu koloidu, ale podporují i povrchové vlastnosti částic a přispívají k biokompatibilitě [2], [16-20].

Zároveň platí, že doba stárnutí a pH media ovlivňují průměr výsledných částic po precipitaci. Ostatní parametry, ovlivňující koprecipitaci Fe-solí, zahrnují teplotu a povahu precipitátu [2], [16-20].

1.5 Modifikace povrchu magnetických nanočástic

Modifikace povrchu magnetických nanočástic jsou nezbytné z několika důvodů [2], [21]:

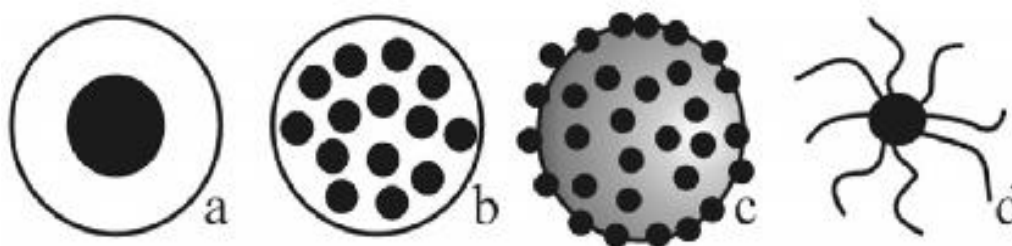
- stabilizují koloidní disperze
- zajišťují biokompatibilitu a chrání před nežádoucími interakcemi se sloučeninami media (nespecifickými interakcemi s bílkovinami, fosfáty, atd.)
- usnadňují spojení funkčních skupin nezbytné pro aplikace na těchto interakcích založených

Koloidy modifikované různými nízkomolekulárními chelatačními činidly mají podstatně vyšší stabilitu než ty stabilizované konvenčně. Tato činidla jsou spojena s povrchem Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů (nebo jinými M^{2+} ionty kovů ve feritu) a mají nenasycené vazby v krystalické mřížce prostřednictvím koordinačních vazeb. Vícefunkční nízkomolekulární chelatační činidla obsahují reaktivní skupiny vhodné pro funkcionalizaci. Polymery, obsahující skupiny, které interagují s povrchem iontů magnetických oxidů, jsou rovněž užívané pro modifikace. Stabilita potažení (coating) záleží na typu interakce. Pro potažení magnetických oxidů lze použít například polysacharidy a jiné přírodní polymery obsahující karboxylové skupiny [2], [21], [22].

V poslední době bylo provedeno pro roubování polymerů na magnetické nanočástice několik živých radikálových polymerizačních postupů jako NMP (nitroxide-mediated polymerization), ATRP (atom transfer radical polymerization) a RAFT (reversible addition fragmentation chain transfer). Tyto způsoby poskytují částice s magnetickým jádrem a polymerním obalem, které jsou stabilní v kapalinách a vykazují předdefinovanou molekulovou hmotnost, úzkou distribuci molekulových hmotností a přítomnost aktivních koncových skupiny polymeru [2].

1.6 Příprava magnetických polymerních částic sférického tvaru

Magnetické polymerní sférické mikročástice jsou kompozity z anorganických a organických materiálů jako plniva a matrice. Lze je připravit různými metodami. Každá metoda je určitým způsobem limitována (množstvím enkapsulovaného magnetického materiálu, velikostí, polydisperzitou atd.). Různé metody přípravy poskytují magnetické polymerní sférické částice odlišné svou morfologií (viz. Obr.6) [2], [21].



Obr. 6 Morfologie magnetického polymerního materiálu [2]

(a) částice s magnetickým jádrem polymerní slupkou, (b) více magnetických částic rovnoměrně rozptýlených v polymerní matrici, (c) magnetické nanočástice umístěné na povrchu polymerního jádra, (d) polymerní řetězce připojeny na magnetické jádro

Nanokompozitní mikrosféry mohou být připraveny z odděleně získaných polymerů a magnetických jader, tzn. metodami fázové separace, vypaření rozpouštědla, postupným (layer-by-layer) procesem. Případně jsou in situ precipitovány uvnitř/na polymerní mikročástice sférického tvaru, například prostřednictvím chemické dekompozice oxidů kovů. Kromě těchto metod jsou často používány i heterogenní polymerace v přítomnosti magnetických nanočástic. Ty vyžadují polymeraci ve spojitě fázi (často vodné) v přítomnosti anorganických částic prostřednictvím suspenzních, disperzních, emulzních, miniemulzních a mikromeulzních polymeračních metod [2], [21].

1.7 Aplikace magnetických částic

Magnetické částice jsou běžně používány jako paměťová media, transformátory solární energie, magnetická paměťová media i katalyzátory [16], [18].

Oxidy železa a ferity interagují s mnoha látkami (včetně proteinů, karboxylových kyselin, chelatačních činidel atd.), které brání většině biologických aplikací. Částice oxidů železa musí být proto potaženy nebo zabudovány v polymerních mikrosférách. Adsorpční

schopnost magnetických oxidů nicméně může být využitelná nejen pro potažení, ale také pro odstranění silně interagujících látek z vodného media [2].

Rovněž katalytické vlastnosti jsou souvisí se sorpční schopností magnetitu, maghemitu a feritů. Katalyzují rozklad peroxidu vodíku za vzniku vysoce reaktivních hydroxylových radikálů, které jsou využitelné pro odbarvení odpadní vody obsahující syntetická barviva nebo polycyklické aromatické uhlovodíky [1].

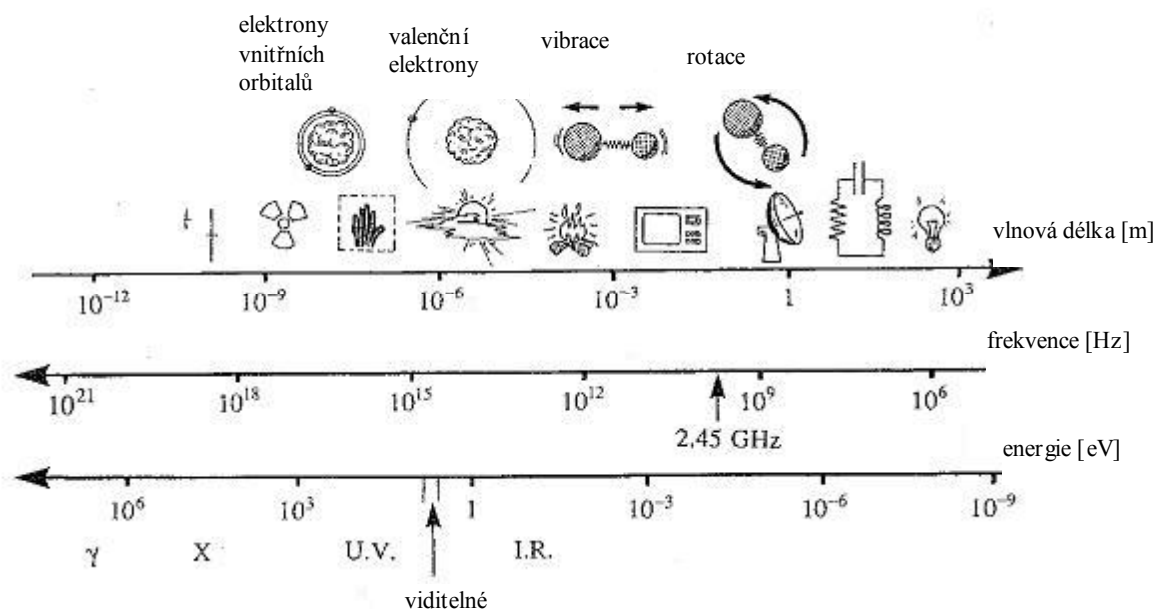
Magnetické částice umožňují manipulaci a in vitro separace vybraných cílových látek v přítomnosti jiných suspendovaných pevných látek. Takto izolované nebo přečištěné látky zahrnují jednoduché anorganické sloučeniny i biomolekuly (protilátky, peptidy, nukleové kyseliny, enzymy, buňky, bakterie a viry). Ty lze separovat přímo z kapaliny nebo komplexu biologických směsí, jako jsou živné (fermentační) půdy, buněčné (tkáňové) homogenizáty, krve, plazma, tkáň, potraviny, syrovátka, půdy, nebo voda z jiných zdrojů. Magnetické separace eliminují předběžnou úpravu, jako centrifugaci nebo filtraci. Separace jsou rychlé, mírné a škálovatelné, jednoduše automatizovatelné a mohou být použity v situacích, při nichž je použití jiných technik nemožné nebo neproveditelné. S výjimkou čištění odpadních vod jsou zatím proveditelné jen v laboratorních podmínkách [2], [21-23].

2 MW SYNTÉZA

Materiály s magnetickým jádrem v polymerní matrici, s řízenou velikostí částic, distribucí jejich velikostí, tvarem, morfologií a požadovaných vlastností lze připravit pomocí mikrovlnné energie [19]. Mikrovlnný ohřev poutá pozornost jako slibná metoda pro syntézy (nano)struktur v kapalně fázi, tzv. v jednom kroku. Na základě publikované literatury lze tvrdit, že (nano)struktury menších velikostí a užší distribucí velikostí, vysokým stupněm krystalinity a čistoty je možné získat MW ohřevem snadněji než tradičními metodami. V porovnání s jinými metodami jsou výhodou přípravy materiálů touto cestou také kratší doby a nižší teploty při přípravě, spojené se snížením energetických nároků. Tento in-situ způsob přeměny mechanické energie v teplo je velmi atraktivní pro aplikace v chemii a materiálových procesech [3].

2.1.1 Elektromagnetické spektrum

V elektromagnetickém spektru se mikrovlnné záření nachází v oblasti přechodu mezi infračerveným zářením a radiofrekvenčními vlnami, jak ukazuje Obr.7. Tato oblast odpovídá vlnovým délkám mezi 1 cm a 1m a frekvenci vlnění mezi 30 GHz a 300 MHz [11].



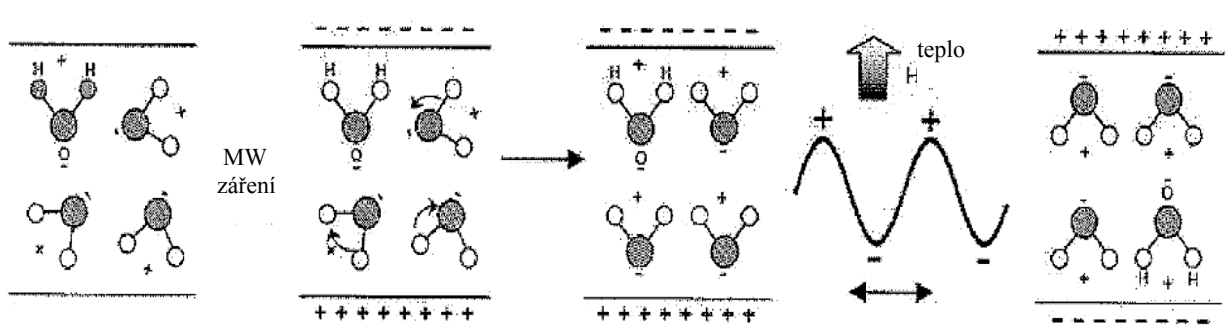
Obr. 7 Elektromagnetické spektrum

Je známo, že γ a X-fotony mají energie vhodné pro excitaci elektronů na vnitřních orbitalech. K iniciaci chemických reakcí lze použít i ultrafialové a viditelné záření. Infračervené záření podněcuje vazebné vibrace, zatímco hyperfrekvence vyvolávají molekulární rotace. V Tab. 1 jsou uvedeny energie související s chemickými vazbami a Brownovým pohybem porovnání mikrovlnnými fotony při frekvencích používaných v systémech s mikrovlnným ohřevem, tj. při frekvenci 2,45 GHz a vlnové délce 12,22 cm [26].

Tab. 1 Energie chemických vazeb a Brownova pohybu [26]

	Brownův pohyb	Vodíkové vazby	Kovalentní vazby	Iontové vazby
Energie [eV]	0,017 (200 K)	0,04 – 0,44	4,51 (C-H) 3,82 (C-C)	7,6
Energie [kJ/mol]	1,64	3,8 - 42	435 (C-H) 368 (C-C)	730

Podle těchto hodnot je energie kvanta MW záření mnohem menší než Brownův pohyb a nemůže iniciovat chemické reakce. Princip působení mikrovlnné energie je znázorněn na Obr.8 [26].



Obr. 8 Princip působení MW energie [3]

2.1.2 Komplexní dielektrická permitivita

Materiály mohou být ohřáty prostřednictvím aplikace vysokofrekvenční elektromagnetické energie. Fyzikální původ této teplotní konverze spočívá ve schopnosti elektrického pole indukovat polarizaci nábojů uvnitř ohřivaného materiálu. Tato polarizace však nemůže následovat extrémně rychlé změny elektrického pole a nastává zahřátí ozářeného media [3], [26].

Interakce mezi elektromagnetickým vlněním a látkou je kvantitativně určena dvěma komplexními fyzikálními veličinami – dielektrickou permitivitou $\tilde{\epsilon}$ a magnetickou

susceptibilitou $\tilde{\mu}$. Elektrické složky elektromagnetického vlnění mohou indukovat proud volných elektronů (elektrickou vodivost, která může být elektronového nebo iontového původu). Nicméně může také indukovat lokální reorganizace vázaných nábojů - dipólových momentů. Magnetická složka může indukovat uspořádání magnetických momentů. Lokální reorganizace vázaných a volných nábojů je fyzikálním původem polarizačního jevu [3], [26].

Zachování elektromagnetické energie uvnitř ozářeného media a teplotní konverze ve vztahu k frekvenci elektromagnetické stimulace představuje dvě hlavní hlediska polarizačního jevu, indukovaného prostřednictvím interakcí mezi elektromagnetickým vlněním a dielektrickým mediem. Tyto dvě hlavní hlediska interakce vlnění s látkou jsou vyjádřeny vzorcem pro komplexní elektrickou permitivitu (3)

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon_r' - j\varepsilon_0 \varepsilon_r'' \quad (3)$$

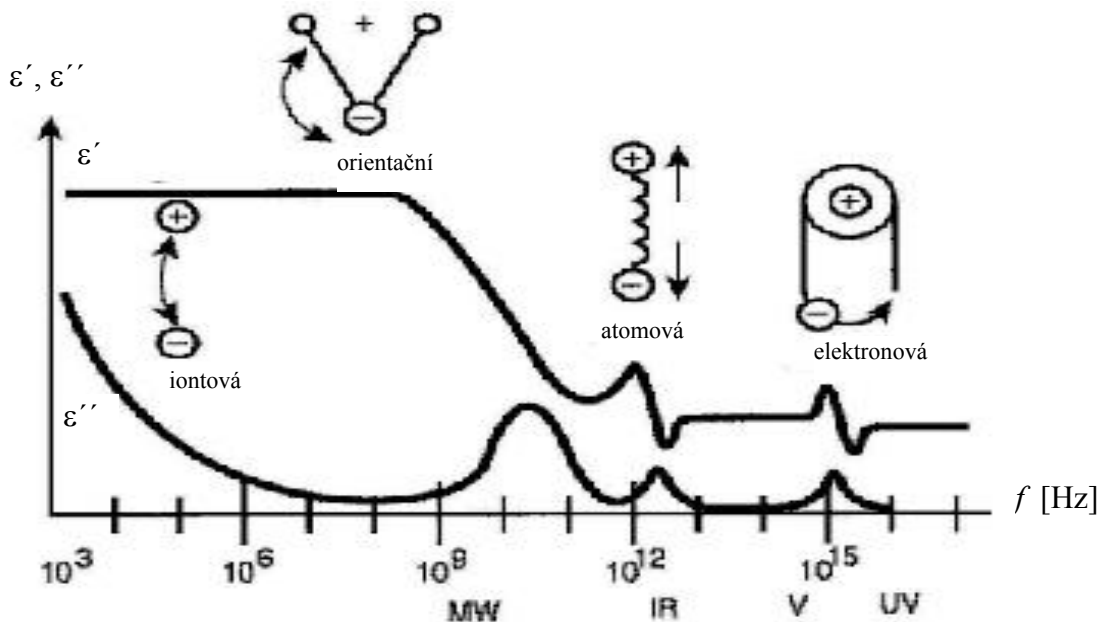
kde ε_0 je dielektrická permitivita vakua, ε' a ε'' reálná a imaginární složka komplexní dielektrické permitivity, ε_r' a ε_r'' reálná a imaginární složka relativní komplexní permitivity. Zachování elektromagnetické energie je vyjádřeno reálnou složkou, zatímco teplotní konverze je úměrná složce imaginární [3], [26].

2.1.2.1 Fyzikální původ polarizace

Polarizační jev lze vyjádřit polarizací, která udává příspěvek látky v porovnání s vakuem. Čím je vyšší dielektrická permitivita materiálu tím je vyšší polarizace. Polarizační proces má svůj fyzikální původ v odpovědi dipólů a nábojů na aplikované pole. V závislosti na frekvenci dává elektromagnetické pole jeden nebo více typů uspořádání nábojů při oscilaci. V rámci materiálu se může uplatnit i několik uspořádání nábojů, resp. tyto [26] :

- vnitřní elektrony pevně poutané na jádro
- valenční elektrony
- volné a vodivé elektrony
- volné ionty jako v elektrolytech a nestechiometrické iontové krystaly (např. iontové dipóly jako OH^- mají iontové i bipolární vlastnosti)
- vícepóly (většinou kvadrupóly nebo antiparalení uspořádání dvou dipólů)

V závislosti na frekvenci může elektromagnetického pole indukovat jeden nebo více typů uspořádání nábojů při oscilaci. Každá konfigurace vykazuje svoji kritickou frekvenci, nad kterou jsou již interakce s polem velmi malé – viz. Obr.9 [26].



Obr. 9 Druhy a polarizace v závislosti na frekvenci [26]

Platí, že čím nižší frekvence, tím více konfigurací je excitováno. Pro elektrony ve vnitřních atomových slupkách je kritická frekvence řádově ve frekvencích rentgenového záření. Proto elektromagnetické pole o vlnové délce vyšší než 10^{-10} m nemůže vyvolat vibrace, a vyvolá spíše ionizaci těchto atomů. Polarizační efekt nenastává pro materiály, které mají pro tuto frekvenci stejnou dielektrickou permitivitu jako vakuum. Pro ultrafialové záření je energie fotonů dostatečná k indukci přechodu valenčních elektronů. V optickém frekvenčním rozsahu může elektromagnetické pole indukovat deformaci vnitřních a valenčních elektronových slupek. Polarizační procesy vycházejí z dipólového momentu indukovaného prostřednictvím deformace elektronových slupek, což je nazváno **elektronová polarizace** [26], [27].

V infračerveném rozsahu indukuje elektromagnetické pole vibrace v molekulách a krystalech, a polarizační proces je výsledkem vzniku dipólových momentů indukovaných změnou polohy jádra, což je zváno **atomová polarizace** [27].

Ve všech těchto polarizačních procesech jsou náboje ovlivněny polem a jsou přitahovány ke svým centrálním polohám prostřednictvím sil, které jsou úměrné jejich výchylce. Lze

řící, že oba tyto typy polarizačních procesů popsaných výše spojuje polarizace prostřednictvím deformační polarizace [26].

Charakterické doby odpovědi materiálu pro molekulární orientaci jsou 10^{-12} s. V mikrovlnném rozsahu energie elektromagnetického pole dostačuje k rotacím polárních molekul nebo k redistribuci nábojů. Tomu odpovídající polarizační proces je označen jako **orientační polarizace** [26].

2.1.2.2 Orientační efekt statického elektrického pole

Při teplotně rovnovážné koncentraci molekulových dipólů a za předpokladu, že všechny molekuly jsou identické, zaujímají vždy nějakou orientaci. Kvůli tepelné energii každé molekuly dochází postupně k jejich srážkám s okolními molekulami. V nepřítomnosti elektrického pole srážky vedou k udržení dokonale izotropní statistické orientace molekul. To znamená, že pro každý dipól v daném směru existuje k němu korespondující dipól ve směru opačném [26], [27].

V přítomnosti elektrického pole dochází k pootočení dipólového momentu molekuly. Toto pootočení vede k orientaci dipólového momentu paralelně s elektrickým polem. Tomu odpovídá potenciální energie, která je (pro permanentní nebo indukovaný dipól) minimální, je-li úhel mezi dipólem a elektrickým polem blíží se nule. Dipólový moment proto zaujímá stejný směr jako elektrické pole. Nicméně u molekulových dipólů působí tepelná energie proti této tendenci a systém dosahuje nové statistické rovnováhy. Při této konfiguraci je více dipólů orientovaných ve směru pole, a systém se stává anizotropní [26], [27].

Předešlá tvrzení odpovídají statickému popisu nebo případům, pro které polarizace dokonale následuje oscilace elektrického pole. Ve skutečnosti je orientace tomto poli časově závislá s frekvencí 2,45 GHz (vektor elektrického pole mění svou orientaci přibližně každých 10^{-12} s). Proměnné elektrické pole vyvolává rotaci polárních molekul, ale ty se nemohou vždy orientovat s touto rychlostí. Pohyb částic není dostatečně rychlý pro vytvoření časově závislé polarizace, která by se rovnala ve stejném čase elektrickému poli. Toto zpoždění mezi elektromagnetickou stimulací a molekulární odpovědí na tento podnět je fyzikální podstatou dielektrické ztráty. Polarizace se stává komplexní veličinou s reálnou částí ve fázi s indukcí a imaginární částí která vykazuje s indukcí fázové posunutí. Imaginární část je původcem tepelné přeměny elektromagnetické energie uvnitř

ozářeného materiálu. Tento relaxační proces je pravděpodobně nejdůležitější interakcí mezi elektrickým polem a látkou [26], [27].

Je-li stacionární elektrické poli aplikováno na dielektrikum, pak je velmi rychle ustanovena deformační polarizace a lze říci, že okamžitě ve srovnání s časem měření. Avšak zbývající dipólová část polarizace (orientační polarizace) vyžaduje určitý čas pro dosažení rovnovážné hodnoty. Stává-li se polarizace komplexní, musí být rovněž permitivita komplexní, viz. (4), kde n je refrakční index a τ relaxační čas [26].

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = n^2 + \frac{\varepsilon_s - n^2}{1 + j\omega\tau} \quad (4)$$

Všechny polární látky mají charakteristický čas τ zvaný relaxační čas (charakteristický čas reorientace dipolových momentů ve směru elektrického pole). Reálné a imaginární složky dielektrické permitivity jsou dány rovnicemi (5) a (6) [26]

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = n^2 + \frac{\varepsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (6)$$

Reálná část dielektrické permitivity vyjadřuje orientační efekt elektrického pole se složkou polarizace, která následuje elektrické pole, zatímco další složka polarizace vyjadřuje chaotický pohyb vedoucí k teplotní disipaci elektromagnetické energie [26].

Obecná rovnice pro komplexní permitivitu je dána vztahem (7)

$$\frac{\tilde{\varepsilon}_r - 1}{\tilde{\varepsilon}_r + 2} = \frac{\rho N}{3\varepsilon_0 M} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT(1 + j\omega\tau)} \right) \quad (7)$$

kde N je Avogadrovo číslo, M je molární hmotnost, ρ je měrná hmotnost, α je polarizovatelnost a τ je relaxační čas. První výraz na levé straně rovnice odpovídá polarizaci deformační polarizace, zatímco další výraz odpovídá orientační polarizaci [26].

Relaxační časy pro dipólovou orientaci při pokojové teplotě jsou mezi 10^{-10} s pro malé dipóly v rozpouštědle o nízké viskozitě a větší než 10^{-4} s pro velké dipóly ve viskózním mediu jako jsou polymery, nebo u dipólové relaxace v krystalech. Relaxační čas běžných organických molekul je v několika pikosekundách. Pro frekvenci 2,45 GHz tyto molekuly mohou následovat oscilace elektrického pole, na rozdíl od látek, které tvoří silné asociáty (jako voda a alkoholy) a proto jsou při 2,45 GHz náchylné k dielektrické ztrátě [26], [27].

2.1.2.3 Vodivostvní ztráty

Pro vysoce vodivé kapaliny a pevné látky nevychází ztráta jen z relaxace, ale také z iontové vodivosti. Pro roztoky, obsahující velká množství iontových solí, je efekt ztráty pozorovatelnější než u bipolárních. Pro pevné látky je při pokojové teplotě tato ztráta malá, ale podstatně se mění s teplotou. Tento efekt je způsoben prudkým nárůstem ztráty s tepelnou aktivací elektronů, které přecházejí z valenčního pásu do pásu vodivostního. U pevných látek je zvýšení této ztráty rovněž dáno materiálovými defekty, které snižují šířku zakázaného pásu (gapu) mezi valenčním a vodivostním pásem [26], [27].

Při praktickém určování dielektrické konstanty a dielektrických ztrát se užívá vzrůstu kapacity kondenzátoru C (resp. zeslabení elektrického pole) po vložení dielektrika. Tento nárůst (resp. zeslabení) lze charakterizovat veličinou relativní permitivity ε_r . Z frekvenční závislosti kapacity C lze pak určit frekvenční závislost permitivity ε_r dle vztahu (8)

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad (8)$$

kde C je vlastní kapacita kondenzátoru ve F, ε_r je relativní permitivita dielektrika, ε_0 je permitivita vakua ($8,845 \cdot 10^{-12}$ F/m), S je plocha elektrod v m^2 , l tloušťka dielektrika v m.

Ze znalosti relativní permitivity ε_r a ztrátového faktoru $\tan \delta$ lze určit její dielektrické ztráty ε'' podle vztahu (9) a měrnou vodivost střídavou σ_{AC} v S/m podle vztahu (10), kde ω je úhlová rychlost

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon''} \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{\sigma_{AC}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (10)$$

Většina aplikací pracuje se střídavým napětím či proudem. Atomy v izolantech kmitají v důsledku vnějšího elektrického pole. Tyto oscilace lze vyjádřit dielektrickou konstantou, která je většinou frekvenčně závislá na použitém elektrickém poli, což lze vyjádřit reálnou částí (dielektrickou konstantou) a imaginární částí (ztráty). Poměr imaginární a reálné části je ztrátový faktor $\tan \delta$. Pokud je pole časově závislé je dielektrická polarizace také časově závislá se zpožděním, vyjádřeným jako ztrátový faktor (tangenta ztrátového úhlu δ) $\tan \delta$ [12].

Výstupem měření, při němž lze působením elektrického pole polarizovat dielektrika a vzniklý dipólový moment (indukovaný elektrickým polem) je přímo úměrný intenzitě působícího pole, je frekvenční závislost reálné a imaginární složky permitivity a ztrátového faktoru [28].

2.1.2.4 Magnetické ztráty

Chemické reagenty jsou primárně dielektrické kapaliny a pevné látky. Pro kovové oxidy jako jsou ferity nastává v MW oblasti magnetická ztráta [26]. Pro dielektrické materiály je magnetická permeabilita $\tilde{\mu}$ definována rovnicí (11)

$$\tilde{\mu} = \mu' - j\mu'' \quad (11)$$

Reálná část μ' je magnetická permeabilita, zatímco imaginární část μ'' vyjadřuje magnetické ztráty. Tyto ztráty jsou zcela jiné než ztráty hysterezní nebo ztráty vířivými proudy, neboť jsou způsobeny pohybem doménové stěny a elektron-spin resonancí. Tyto materiály by měly být pro optimální absorpci MW energie umístěny do místa maxima magnetického pole. Pro přechodné kovy (jako Fe) je magnetická ztráta vysoká. Materiály s vysokou magnetickou ztrátou mohou být použity jako přísady do materiálů s malou dielektrickou ztrátou pro indukci ztráty [26], [27].

Vložením magnetického materiálu do vnějšího magnetického pole dané intenzity se zvětší (v důsledku magnetické polarizace) magnetická indukce. Zvýšení magnetické indukce důsledkem magnetické polarizace se projeví zvětšením indukčnosti cívky po vložení magnetického materiálu, čehož se využívá k praktickému určování relativní permeability. Ta však není materiálovou konstantou pro svou teplotní a frekvenční závislost [29].

Magnetické vlastnosti lze měřit statickými a dynamickými metodami.

Statické metody měří závislost magnetizace na intenzitě magnetického pole. Směrnicí této závislosti je magnetická permeabilita. Lze měřit [10]:

- magnetizační křivky (křivky prvotní magnetizace), které vyjadřují závislost hodnoty magnetické indukce na měnící se hodnotě intenzity magnetického pole materiálu, který ještě nebyl magnetován (nebyl záměrně vystaven působení magnetického pole)
- hysterezní smyčky jako závislosti magnetické indukce na měnící se intenzitě magnetického pole při opakované a protisměrné magnetizaci daného materiálu

Ve skutečnosti jde o vystavení materiálu magnetickému poli takovým způsobem, při kterém dochází ke zvyšování intenzity pole od nuly po maximum, a následnému snížení intenzity pole až do záporných hodnot, dosažení záporného maxima, a zpětně k vrácení intenzity zpět na (počáteční) nulu. Tímto procesem lze sledovat schopnost materiálu magnetizace.

Dynamickými metodami se měří závislost komplexní permeability na frekvenci pomocí RLC můstku. Tato měření poskytují frekvenční závislost reálné permeability, její ztrátové složky a ztrátového faktoru. Metoda je založena na vlastní indukci, při níž dochází ke vzniku indukovaného elektrického pole ve vodiči při změnách magnetického pole, které vytváří proud, procházející vlastním vodičem [12]. Metoda využívá frekvence vyšší než 1 MHz. Při těchto a vyšších frekvencích se přestává uplatňovat permeabilita a jsou patrné enormně rostoucí ztráty [30], [31].

II. CÍLE PRÁCE

Na základě zadání byly stanoveny následující cíle:

- adaptace MW aparatury a techniky syntézy s pomocí MW ohřevu
- příprava systému částice/roztok polymeru pomocí MW asistované precipitace roztoků solí železa použitím zásaditých látek
 - byly zvoleny síran železnatý, chlorid železitý a jejich směs
 - jako srážedlo byla zvolena močovina
 - jako stabilizátor povrchu byla zvolena glukóza
- provést charakterizaci získaných materiálů

III. PRAKTICKÁ ČÁST

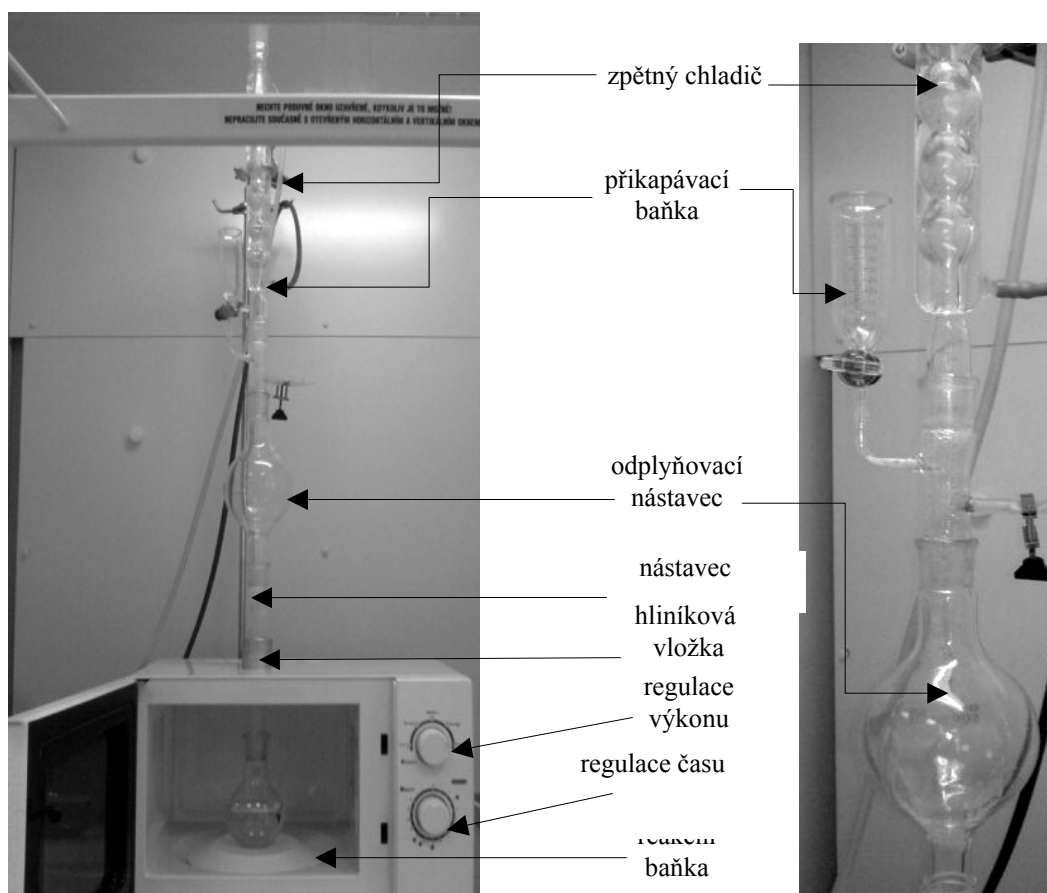
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 MW aparatura

Hlavní součástí MW aparatury, použité při přípravě materiálů, je komerční MW pec značky CWR-TECH s maximálním výkonem 700W, pracující při frekvenci 2,45 GHz.

Celá aparatura (znázorněná na Obr.10) je součástí digestoře. Reakční baňka je umístěna uvnitř pece. Prostřednictvím otvoru v horní stěně trouby je přes skleněný nástavec, odplyňovací a přikapávací baňku spojena s chladičem. Chladič zajišťuje kondenzaci par z reakční baňky a přikapávací baňka rychlý přídavek močoviny.

Aparatura byla doplněna i automatickým měřičem spotřebované energie v kWh.



Obr. 10 MW aparatura

3.2 Použité materiály a chemikálie

Polymerní matrice: PVA 6-98

- Výrobce: Fluka Biochemika
- Ec.No.: 2091833
- Hydr. 98,0 – 98,8 %
- Mr: 47 000
- Pm: 1000

Plniva: FeCl₃.6H₂O (dále jen Fe³⁺ sůl)

- Výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim
- CAS: 10025-77-1, EINECS: 231-729-4
- Číslo šarže: 240507VE
- Hmotnost: 500g
- Mr: 270,30
- Obsah min.: 99,0 %
- Sírany max.: 0,005 %
- Těžké kovy max.: 0,005 %
- Fe²⁺ max: 0,002 %

FeSO₄.7H₂O (dále jen Fe²⁺ sůl)

- Výrobce: Ing. Petr Švec, PENTA Chrudim
- CAS: 7782-63-0, EINECS: 231-735-5
- Číslo šarže: 161006
- Hmotnost: 1 000 g
- Mr: 278,02
- Obsah min.: 99,0 %
- pH (5 % vodný roztok) 25 °C: 3 – 4
- látky nerozp. ve vodě max.: 0,01 %

- chloridy max.: 0,2 %
- Fe^{3+} max.: 0,2 %

Srážedlo: Močovina (Urea)

- Výrobce: Fluka Biochemika
- Výrobní číslo: 51458
- Hmotnost: 250 g
- Mr: 60,06
- Ultra $\geq 99,5$ %
- pH: 8 – 10

Stabilizační činidlo: Glukóza

- Obchodní název: Glukopur
- Výrobce: Natura a.s. Havlíčkův Brod
- Hmotnost: 1 000 g

3.3 Příprava materiálů

Z chemikálií a materiálů uvedených v kap.6.2. byly připraveny následující série produktů ve formě folie. Tyto série se liší použitou Fe-solí, přičemž v rámci každé série byly připraveny vzorky s koncentrační řadou použité soli. Základní koncentrace Fe-soli v roztoku je vždy setinmolární (0,01 M), další koncentrace jsou jejím 2, 3, 4 a 5-ti násobkem. Takto byly přepraveny koncentrační řady pro série vzorků s Fe^{3+} , Fe^{2+} solemi a jejich kombinace v poměru $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$.

Série Fe^{3+}

1. příprava vodného roztoku PVA

- 10 g PVA + 80 ml destilované H_2O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění

2. do roztoku PVA a destilované H_2O byla přidána následující množství Fe^{3+} soli

0,2706 g Fe^{3+} soli (0,01 M) ozn. d001

0,5406 g Fe³⁺ soli (0,02 M) ozn. d007

0,8109 g Fe³⁺ soli (0,03 M) ozn. d008

1,0812 g Fe³⁺ soli (0,04 M) ozn. d009

1,3515 g Fe³⁺ soli (0,05 M) ozn. d010

- roztok PVA v destilované vodě s příslušným množstvím Fe³⁺ soli byl vložen do MW aparatury

3. příprava 1M vodného roztoku močoviny

- 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H₂O bylo smícháno při laboratorní teplotě

- přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA a výše uvedených navážek Fe³⁺ soli byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury

4. MW ohřev při 700 W po dobu 15 min

5. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

Série Fe²⁺/Fe³⁺

1. příprava vodného roztoku PVA

- 10 g PVA + 80 ml destilované H₂O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění

2. do roztoku PVA a destilované H₂O byla přidána následující množství Fe²⁺ a Fe³⁺ solí

0,0926 g Fe²⁺ soli (0,00333 M) a 0,1800 g Fe³⁺ soli (0,00666 M) ozn. d002

0,1852 g Fe²⁺ soli (0,00666 M) a 0,3600 g Fe³⁺ soli (0,01334 M) ozn. d003

0,2778 g Fe²⁺ soli (0,00999 M) a 0,5400 g Fe³⁺ soli (0,01998 M) ozn. d004

0,3704 g Fe²⁺ soli (0,01332 M) a 0,7200 g Fe³⁺ soli (0,02664 M) ozn. d005

0,4630 g Fe²⁺ soli (0,01665 M) a 0,9000 g Fe³⁺ soli (0,03330 M) ozn. d006

- roztok PVA v destilované vodě s příslušným množstvím Fe²⁺ a Fe³⁺ solí byl vložen do MW aparatury

3. příprava 1M vodného roztoku močoviny

- 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H₂O bylo smícháno při laboratorní teplotě
 - přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA a výše uvedených navážek Fe²⁺ a Fe³⁺ soli byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury
4. MW ohřev při 700 W po dobu 15 min
 5. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

Série Fe²⁺

1. příprava vodného roztoku PVA

- 10 g PVA + 80 ml destilované H₂O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění

2. do roztoku PVA a destilované H₂O byla přidána následující množství Fe²⁺ soli

0,2780 g Fe²⁺ soli (0,01 M) ozn. d011

0,5560 g Fe²⁺ soli (0,02 M) ozn. d012

0,8340 g Fe²⁺ soli (0,03 M) ozn. d013

1,1120 g Fe²⁺ soli (0,04 M) ozn. d014

1,3900 g Fe²⁺ soli (0,05 M) ozn. d015

- roztok PVA v destilované vodě s příslušným množstvím Fe²⁺ soli byl vložen do MW aparatury

3. příprava 1M vodného roztoku močoviny

- 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H₂O bylo smícháno při laboratorní teplotě
- přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA a výše uvedených navážek Fe²⁺ soli byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury

4. MW ohřev při 700W po dobu 15 min

5. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

Byla připravena i série s přidavkem glukózy jako stabilizačního činidla pro Fe²⁺ částice s koncentrační řadou glukózy při konstantním množství Fe²⁺ soli v každém vzorku této série. Byl použit vzorek s trojnásobnou než původní koncentrací Fe²⁺ ze série Fe²⁺, tzn.

s obsahem Fe^{2+} soli 0,8340 g (0,3 M). Navážky glukózy byly realizovány v poměrech k obsahu Fe^{2+} soli glukóza/ Fe^{2+} = $1/2$, $1/1$, $2/1$ a $5/1$.

Série 3x Fe^{2+} /glukóza

1. příprava vodného roztoku PVA

- 10 g PVA + 80 ml destilované H_2O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění

2. do roztoku PVA a destilované H_2O bylo přidáno 0,835 g Fe^{2+} soli, tedy prostřední (0,03 molární) koncentrace Fe^{2+} soli z koncentrační řady Fe^{2+}

3. do roztoku PVA, destilované H_2O a Fe^{2+} soli byla přidána následující množství glukózy

0,2700 g glukózy (0,015 M) pro poměr glukóza/ Fe^{2+} = $1/2$ ozn. **d016**

0,5400 g glukózy (0,03 M) pro poměr glukóza/ Fe^{2+} = $1/1$ ozn. **d017**

1,0800 g glukózy (0,06 M) pro poměr glukóza/ Fe^{2+} = $2/1$ ozn. **d018**

2,7000 g glukózy (0,15 M) pro poměr glukóza/ Fe^{2+} = $5/1$ ozn. **d019**

- roztok PVA v destilované vodě s příslušným množstvím Fe^{2+} soli a glukózy byl vložen do MW aparatury

3. příprava 1M vodného roztoku močoviny

- 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H_2O bylo smícháno při laboratorní teplotě

- přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA a výše uvedených navážek Fe^{2+} soli a glukózy byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury

4. MW ohřev při 700W po dobu 15 min

5. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

Čisté materiály

Pro možnost pozorování vlivu Fe -solí v připravených materiálech, bylo nutno připravit i následující materiály bez jejich obsahu.

- příprava vodného roztoku PVA ozn. **df001**

1. 10 g PVA + 80 ml destilované H_2O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění

2. MW ohřev při 700 W po dobu 15 min
3. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

- příprava vodného roztoku PVA a močoviny ozn. **df002**

1. 10 g PVA + 80 ml destilované H₂O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění
2. 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H₂O bylo smícháno při laboratorní teplotě
 - přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury
3. MW ohřev při 700 W po dobu 15 min
4. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

- příprava vodného roztoku PVA, močoviny a glukózy ozn. **df003**

1. 10 g PVA + 80 ml destilované H₂O bylo mícháno při teplotě 80 °C do rozpuštění
2. do roztoku PVA a destilované H₂O bylo přidáno maximální množství glukózy, použité v koncentrační řadě série vzorků 3xFe²⁺+glukóza, resp. 2,7000 g glukózy
3. 6,06 g močoviny + 20 ml destilované H₂O bylo smícháno při laboratorní teplotě
 - přidavek tohoto roztoku do roztoku vodného roztoku PVA a glukózy byl realizován pomocí dělicí nálevky jako součásti MW aparatury.
4. MW ohřev při 700 W po dobu 15 min
5. sušení na Petriho misce při laboratorní teplotě 25 °C po dobu 48 hodin

3.4 Charakterizace materiálů

Připravené materiály, uvedené v kap. 3.3., byly charakterizovány následujícími zkouškami.

3.4.1 Mikroskopie

3.4.1.1 Optická mikroskopie

- zařízení: trinokulární mikroskop OLYMPUS CX 31 s fotoaparátem
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla vyříznuta reprezentativní část o rozměru 5 x 5 mm a příslušné tloušťky daného vzorku

3.4.1.2 Skenování elektronová mikroskopie

- zařízení: TESCAN VEGA II LMU
- zkušební tělesa: z vybraných vzorků byla vyříznuta reprezentativní část o rozměru cca 5 x 5 mm a příslušné tloušťky daného vzorku
- materiály byly snímány pomocí detektoru LVSTD a detektoru BSE

3.4.2 UV-VIS spektrometrie

- zařízení: Ava Spec 2048-2
- rozsah měřených vlnových délek : 300 – 650 nm
- pomůcky: PS Kyvety, Order No. 27 11 010, 10 x 10 x 45 mm, 4 ml, 340 nm
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla reprezentativní část o hmotnosti cca 0,03 g rozpuštěna ve 25 ml destilované vody za stálého míchání při 80 °C, dále byly připraveny vodné roztoky Fe^{2+} , Fe^{3+} a jejich kombinace, odpovídající svou koncentrací obsahu soli v připraveného materiálu o nejvyšším plnění příslušnou solí

3.4.3 RTG difrakce

- zařízení: difraktometr HZG 4 (výrobce Freiberg Präzisionsmechanik)
- rozsah měřených 2θ : 29 – 40 stupňů
- zkušební tělesa: z vybraných vzorků byla vyříznuta reprezentativní část o rozměru 20 x 10 mm a příslušné tloušťky daného vzorku

3.4.4 Mechanické zkoušky

- zařízení: univerzální zkušební stroj ZWICK 1456
- podle tahové normy pro plasty ČSN EN 527-1
- rychlost tahu: 50 mm/min
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla vyřezána zkušební tělesa tvaru pásku s pracovní délkou 80 mm, šířkou 15 mm a tloušťkou daného vzorku.

Zkušební tělesa byla kondicionována v exsikátoru pro dosažení konstantní vlhkosti po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě

3.4.5 Měření vodivosti

- zařízení: HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER
- měřený frekvenční rozsah: 100 Hz – 10 kHz
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla vyřezána zkušební tělesa čtvercového tvaru s rozměry 20 x 20 mm a tloušťkou daného vzorku

3.4.6 Měření dielektrických vlastností

- zařízení: impedanční materiálový analyzátor AGILENT E4991A
- měřený frekvenční rozsah: 1 MHz – 1 GHz
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla vyřezána zkušební tělesa čtvercového tvaru s rozměry 20 x 20 mm a tloušťkou daného vzorku

3.4.7 Měření magnetických vlastností

- zařízení: impedanční materiálový analyzátor AGILENT E4991A
- měřený frekvenční rozsah: 1 MHz – 1 GHz
- zkušební tělesa: z připravených vzorků byla vyseknuta zkušební tělesa tvaru toroidu s vnějším průměrem 8 mm, vnitřním průměrem 3 mm a tloušťkou daného vzorku. Pro malou tloušťku vzorků musela být tato zkušební tělesa vrstvena pro získání tloušťky toroidu 2 – 3 mm.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Při prvním vizuálním hodnocení folií lze pozorovat barevnou odlišnost jednotlivých materiálů s obsahem Fe soli v porovnání s materiály neplněnými (bez Fe soli), v porovnání sérií navzájem, ale i v rámci sérií. To platí i pro homogenitu dispergace částic v materiálu. Disperze, které obsahovaly Fe^{3+} sůl, byly před působením MW energie a před přidavkem močoviny oranžově zbarvené. Disperze, které obsahovaly Fe^{2+} sůl, byly před působením MW energie a před přidavkem močoviny světle zelené. Po srážení prostřednictvím močoviny za současného působení MW energie došlo k barevné změně. Fotodokumentace připravených vzorků je součástí příloh 1 až 5. Při tomto primárním porovnání jsou patrné i rozdíly v mechanických vlastnostech, resp. křehkosti nebo houževnatosti, a tuhosti folií.

Folie čistého PVA (df001) je bezbarvá, folie PVA s obsahem močoviny (df002) a přidavkem glukózy (df003) vykazují bílé zbarvení. Folie z čistého PVA je velmi křehká a při manipulaci, resp. přípravě zkušebních těles se vzorků, se snadno láme a praská, což je důsledkem její krystalické struktury. Vzorek obsahující močovinu (df002) je bílé barvy, jeví se jako více houževnatý a ohebný. Přitom přidavek glukózy (df003) zvyšuje poddajnost, a to bez barevné změny.

Materiály **série Fe^{3+}** jeví tmavočervené až hnědé zbarvení. To potvrzuje přítomnost Fe^{3+} iontů. Barevnost folie se v rámci této série výrazně nemění a jeví i podobnou homogenitu. V dalším čase (cca tři měsíce) nebyla pozorována žádná kvantitativní ani kvalitativní změna.

Materiály **série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$** vykazují černé zbarvení. To naznačuje možnou přítomnost magnetitových nebo maghemitových částic, vzniklých společnou precipitací výše uvedených solí prostřednictvím močoviny za působení MW energie. Toto černé zbarvení je nejvíce patrné u vzorků s nižším obsahem Fe^{2+} a Fe^{3+} solí (d002 a d003). Přitom pouhým okem jsou u nich patrné shluky částic. Vzorky s vyšším obsahem Fe^{2+} a Fe^{3+} solí (d004 a d005) se jeví jako červenohnědé, homogennější a bez shluků. Barevná změna může být důsledkem nejen reakce komponent, ale také rychlosti přidavku močoviny. Podle [2], [18-20] je důsledkem pomalého přidávání zásady vznik hnědého nemagnetického materiálu a černý magnetický materiál je získán rychlým přidavkem zásady za intenzivního míchání během působení MW energie (při přípravě materiálů požadavek intenzivního míchání nebyl splněn, resp. disperze byla míchána intenzivním varem rozpouštědla). Naprosto odlišný je materiál s největším obsahem Fe solí (d006), ve kterém

jsou patrné sraženiny. Částice působí jako uzlové body sítě. PVA má vysokou molekulovou váhu a jeho řetězce jsou dostatečně dlouhé, aby obalily nejen jednu částici plniva, ale také se navázaly na částici další. Tímto způsobem je tvořena síť a shluky. V dalším čase (horizont cca třech měsíců) nebyla pozorována žádná kvantitativní ani kvalitativní změna.

Materiály **série Fe²⁺** po sražení močovinou a působení MW energie se chovaly jako světle zelená viskozní kapalina. To poukazovalo právě na přítomnost Fe²⁺ iontů. Po dobu sušení materiály změnilly zabarvení na tmavočervené až hnědé. To potvrzuje přítomnost Fe³⁺ iontů, vzniklých oxidací Fe²⁺ na vzduchu. Tyto materiály pravděpodobně obsahují Fe-soli s Fe o mocenství +II i +III. Lze v nich pozorovat shluky částic. V dalším čase (po dobu tří měsíců) nebyla pozorována žádná kvantitativní ani kvalitativní změna. Při separaci folií od Petriho misky, vykazovali materiály této série velkou adhezi ke sklu.

Materiály **série Fe²⁺+glukóza** po sražení močovinou a působení MW energie se chovaly, stejně jako materiály předchozí série, jako zelená viskozní kapalina (přítomnost Fe²⁺ iontů). Po dobu sušení materiály změnilly zabarvení na tmavočervené až hnědé. To potvrzuje přítomnost Fe³⁺ iontů, vzniklých oxidací Fe²⁺ na vzduchu. Tyto materiály pravděpodobně obsahují Fe-soli s Fe o mocenství +II i +III. I při přítomnosti glukózy jako surfaktantu lze pozorovat shluky částic. V dalším čase (tři měsíce) nebyla pozorována žádná kvantitativní ani kvalitativní změna. Folie z těchto materiálů se jeví jako nejhouževnatější.

Na omak jsou folie hladké (s výjimkou výše zmíněného nejvíce Fe²⁺ a Fe³⁺ solemi plněného materiálu d006 série Fe²⁺Fe³⁺). Kromě folie z čistého PVA (df001) zanechávají při manipulaci na rukou otěr, resp. přetrvávající dojem z kontaktu se vzorkem. Folie jsou bez pachů, chuťové vlastnosti připravených materiálů nebyly testovány.

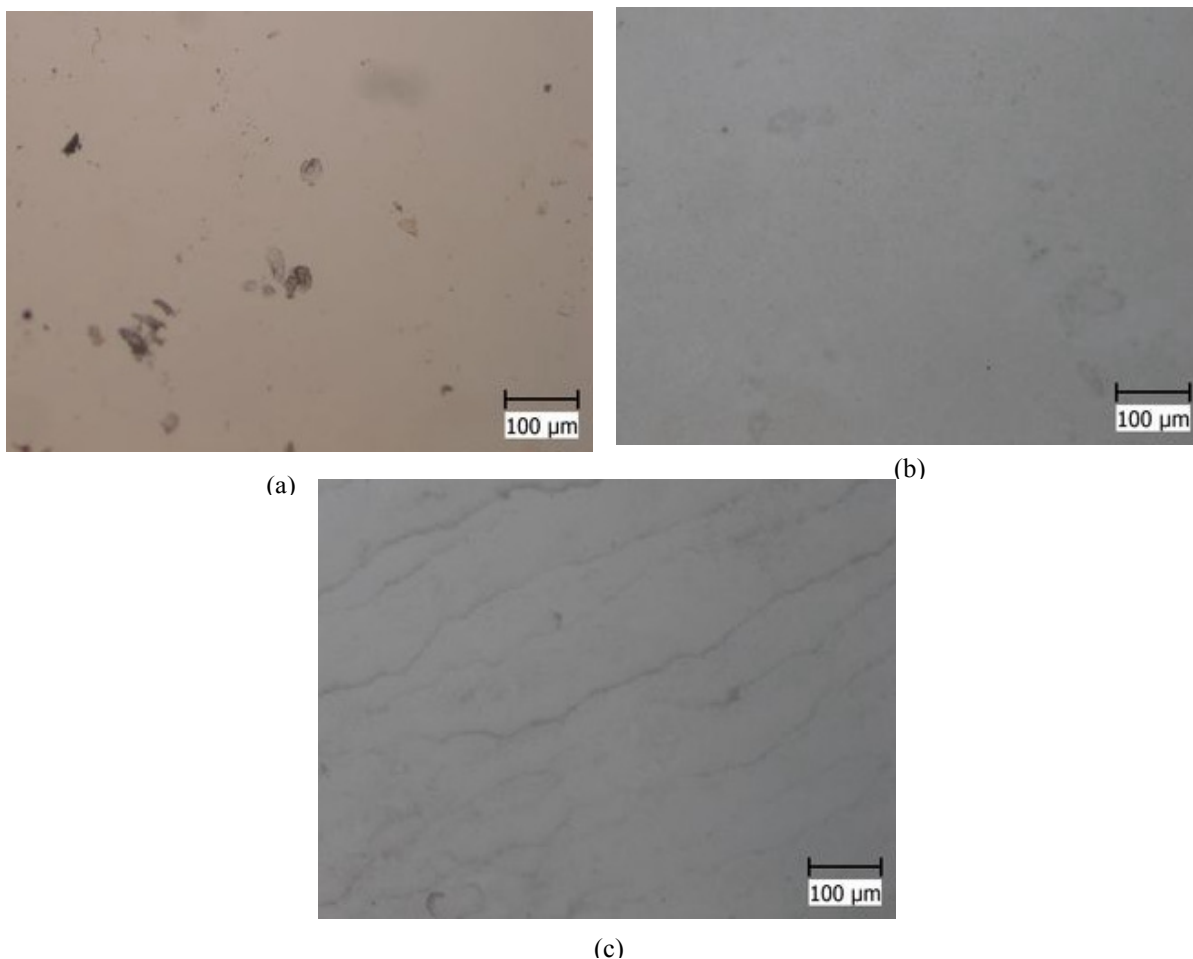
4.1 Mikroskopie

4.1.1 Optická mikroskopie

Při zkoumání připravených materiálů na mikro-úrovni nejsou pozorovatelné žádné strukturální útvary jednotlivých Fe částic, rozpoznatelné jen jejich agregáty.

Folie z čistého PVA obsahuje nečistoty, pravděpodobně nerozpuštěné zbytky výchozího materiálu nebo nečistoty, napadané do materiálu během sušení, může jedit i o nečistoty

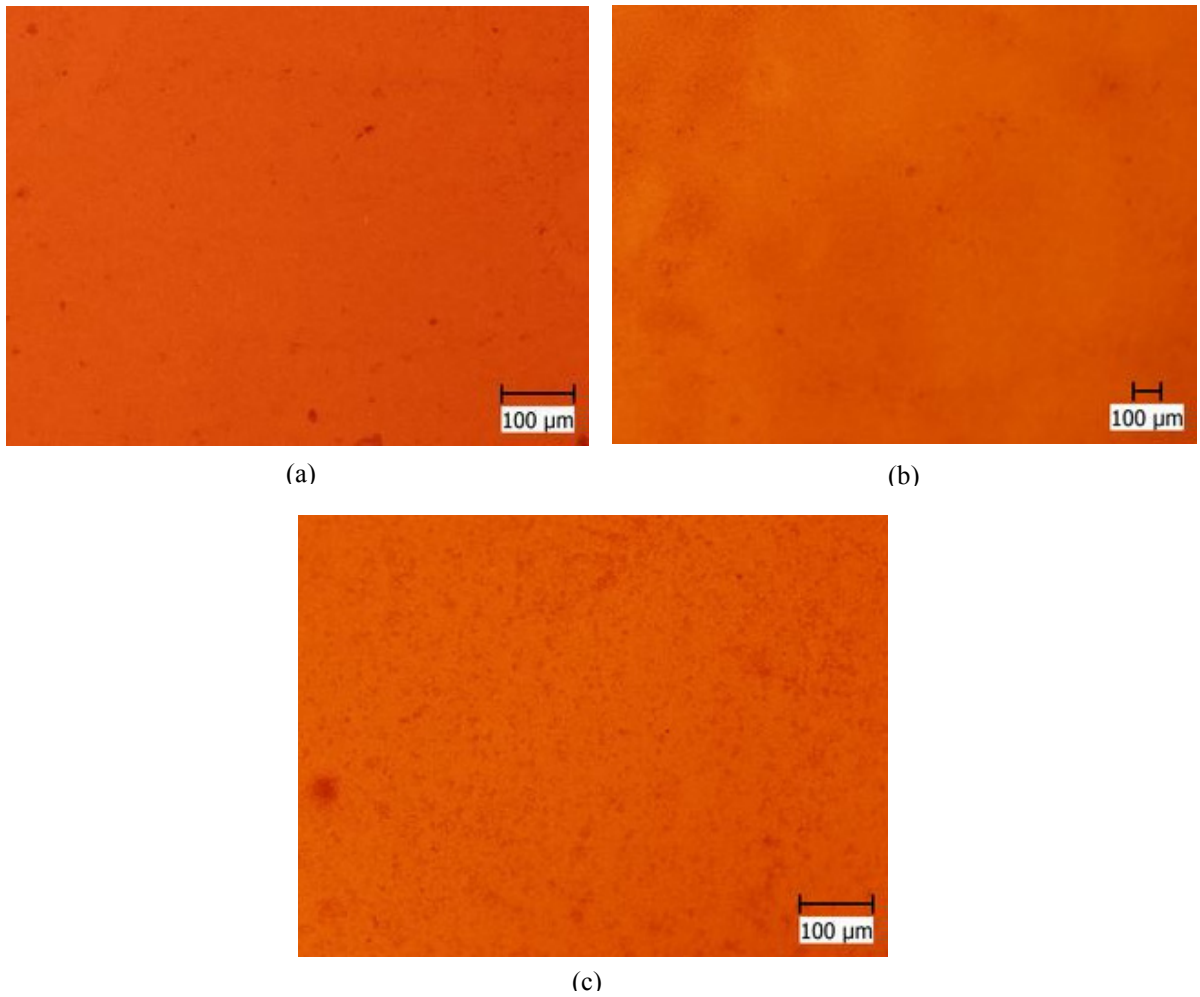
na podložním sklíčku. Tyto nečistoty jsou patrné jako černé fleky v bílé PVA matrici (Obr.10a). Folie materiálu z PVA a močoviny jeví nečistot méně (Obr.11b). Na folii materiálu z PVA, močoviny a glukózy jsou patrné téměř rovnoběžné rýhy, které vznikly pravděpodobně separací materiálů z Petriho misky po sušení (Obr.11c).



Obr. 11 Fotografie vzorků bez Fe-soli

PVA při zvětšení 100 (a), PVA+močovina při zvětšení 100 (b),
PVA+močovina+glukóza při zvětšení 100 (c)

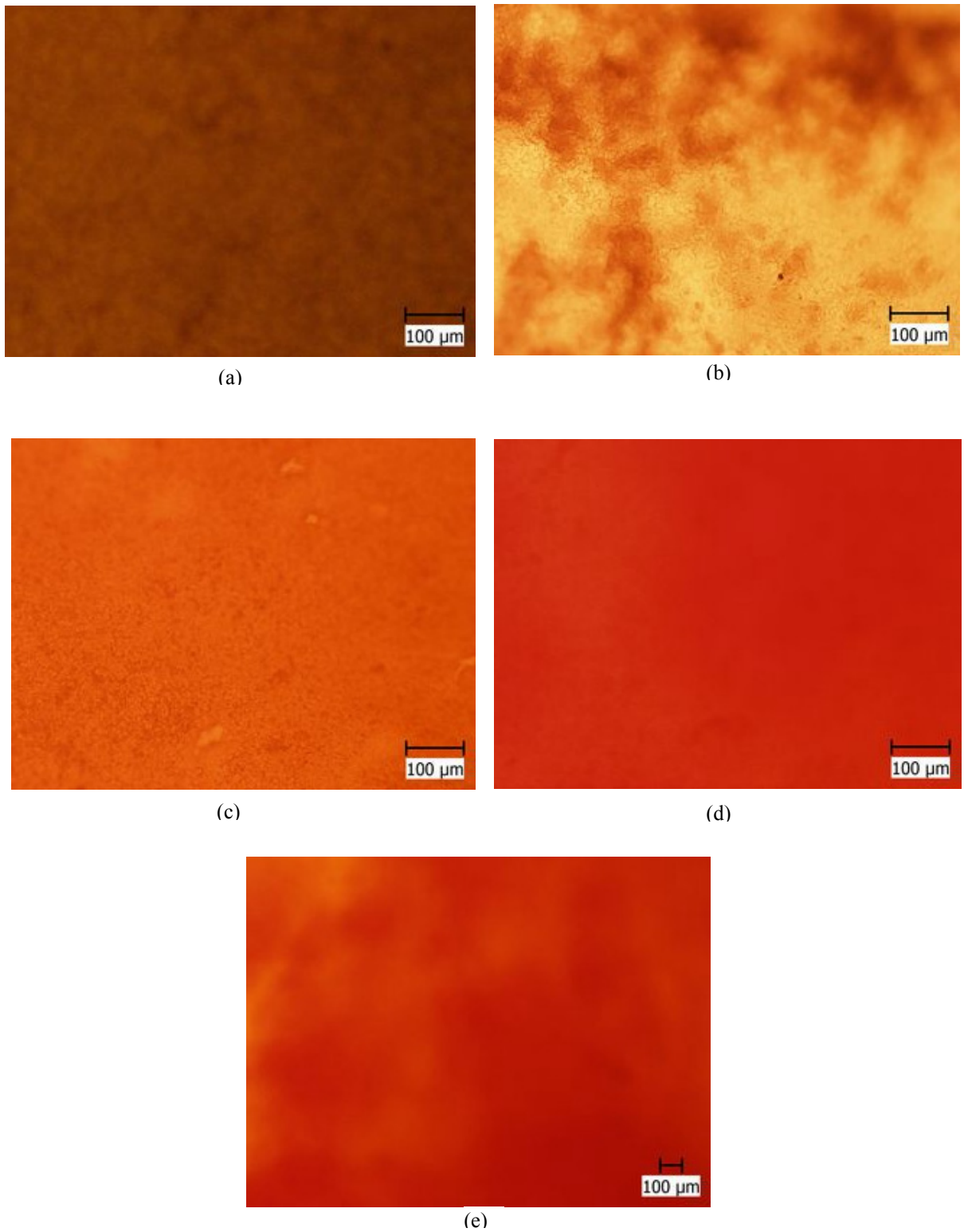
Jako nejhomogennější se jeví v rámci série Fe^{3+} materiál s nejnižším obsahem Fe^{3+} soli (d001 na Obr.12a). Skvrny jsou buď agregáty částic nebo nečistoty, vzniklé způsobem popsaným u čistých materiálů. Podobně lze vyhodnotit i pozorování materiálu více plněného Fe^{3+} solí (d008 na Obr.12b). Materiál, který byl v rámci této série nejbohatší na obsah Fe^{3+} soli (d010 na Obr.12c), vykazuje vyšší míru těchto shluků.



Obr. 12 Fotografie vzorků série Fe^{3+}

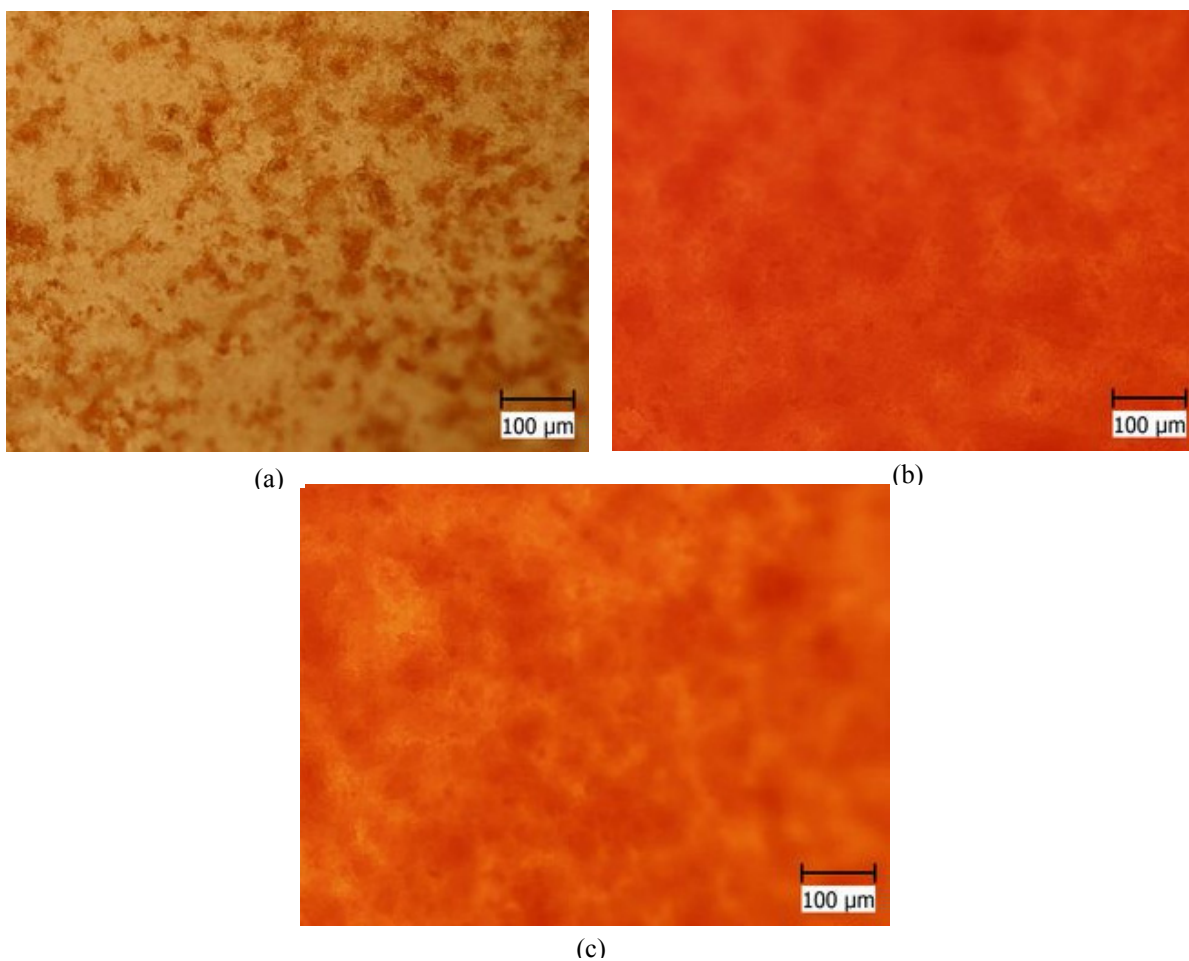
d001 při zvětšení 100 (a), d008 při zvětšení 40 (b), d010 při zvětšení 100 (c)

V rámci série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ jsou patrné rozdíly v připravených materiálech, zejména jejich barvy a struktury. Jako nejhomogennější se v rámci této série jeví materiál s druhým nejvyšším obsahem kombinace Fe^{2+} a Fe^{3+} solí (d005 na Obr.13). Na snímcích ostatních materiálů jsou patrné seskupující se částice ve světlé PVA matrici. Skvrny jsou buď agregáty částic nebo nečistoty, vzniklé způsobem popsaným u čistých materiálů.



Obr. 13 Fotografie vzorků série Fe²⁺Fe³⁺
d002 při zvětšení 100 (a), d003 při zvětšení 100 (b), d004 při zvětšení 100 (c),
d005 při zvětšení 100 (a), d006 při zvětšení 40 (b)

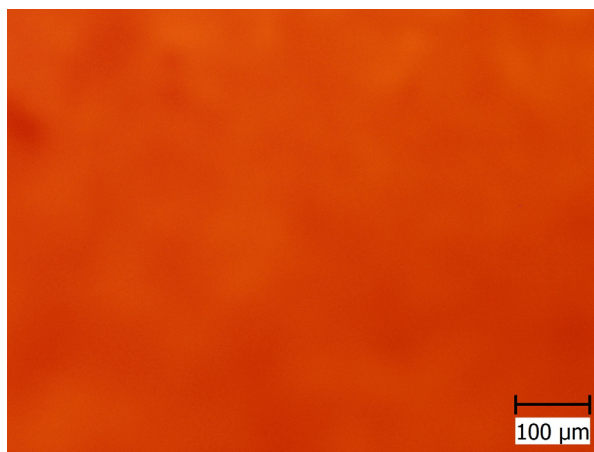
V rámci série Fe^{2+} jsou rovněž patrné barevné a strukturní rozdíly v připravených materiálech. U všech uvedených vzorků jsou jasně patrné shluky částic v PVA matrici.



Obr. 14 Fotografie vzorků série Fe^{2+}

d011 při zvětšení 100 (a), d013 při zvětšení 100 (b), d015 při zvětšení 100 (c)

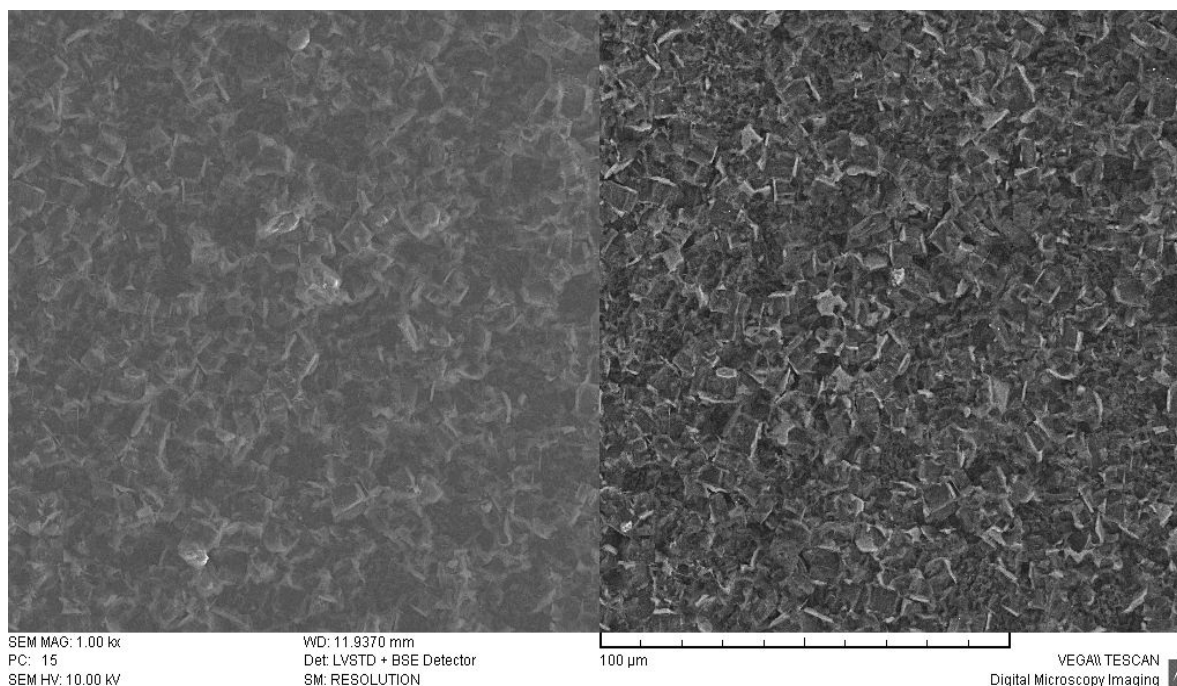
Ze série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza byl pořízen jen snímek materiálu s nejnižším obsahem glukózy. Jde o materiál se stejným obsahem Fe-soli jako u materiálu d013 (Obr.14b), ovšem s přidavkem polovičního molárního množství glukózy, než je v tomto materiálu obsaženo molárního množství Fe-soli. Materiál (s přidavkem glukózy) se jeví jako homogennější, nejsou na něm tolik patrné agregované částice (v porovnání s materiálem se stejným obsahem Fe-soli bez glukózy). Glukóza patrně působí surfaktant. Lze zaznamenat i jiný barevný odstín materiálu.



Obr. 15 Fotografie vzorku d016 série $3xFe^{2+}$ +glukóza

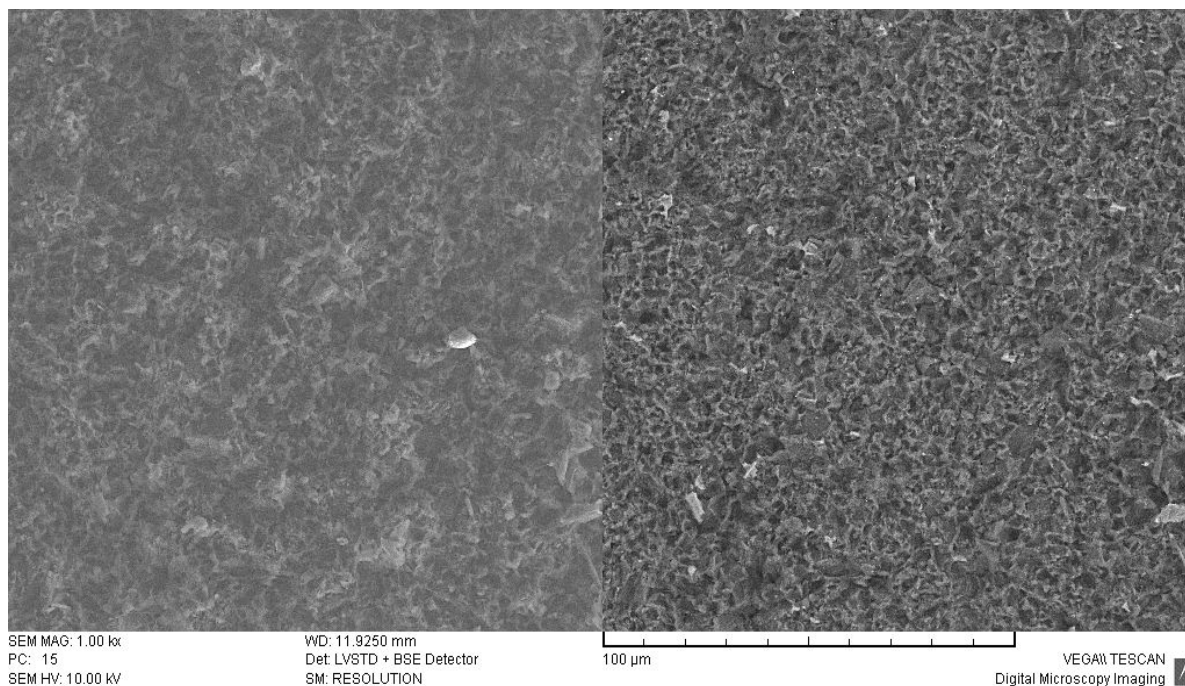
4.1.2 Skenování elektronová mikroskopie

Na SEM snímcích materiálu d010 série Fe^{3+} (Obr.16 a Obr.17) je možné vidět útvary velikosti cca 10 μm , mezi nimiž se nacházejí i útvary velikostně menší. Na základě pozorovaných hran a tvarů se lze domnívat, že materiál obsahuje podíl krystalické fáze. Při porovnání horní a spodní strany vzorku je patrné, že útvary na spodní straně jsou menší velikosti. Na spodní straně jsou patrné bílé útvary (velikosti cca několik μm), které mohou značit přítomnost Fe-částic (jsou kontrastní v BSE obraze).



Obr. 16 SEM vrchní strany materiálu d010 série Fe^{3+}

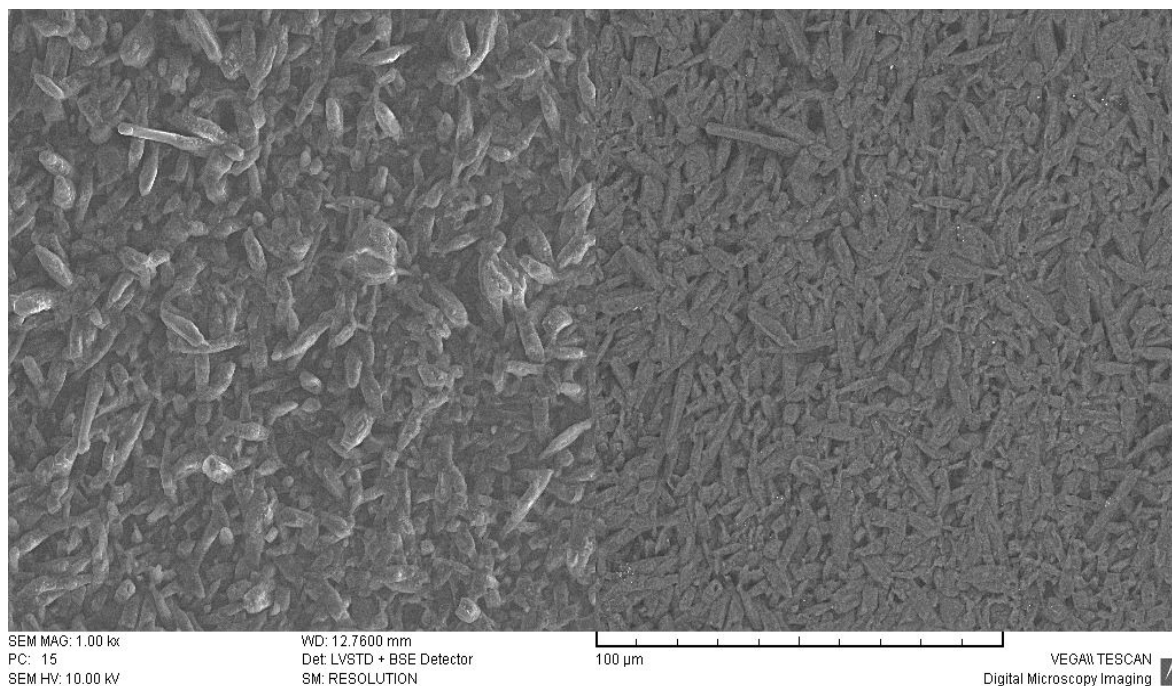
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000



Obr. 17 SEM spodní strany materiálu d010 série Fe^{3+}

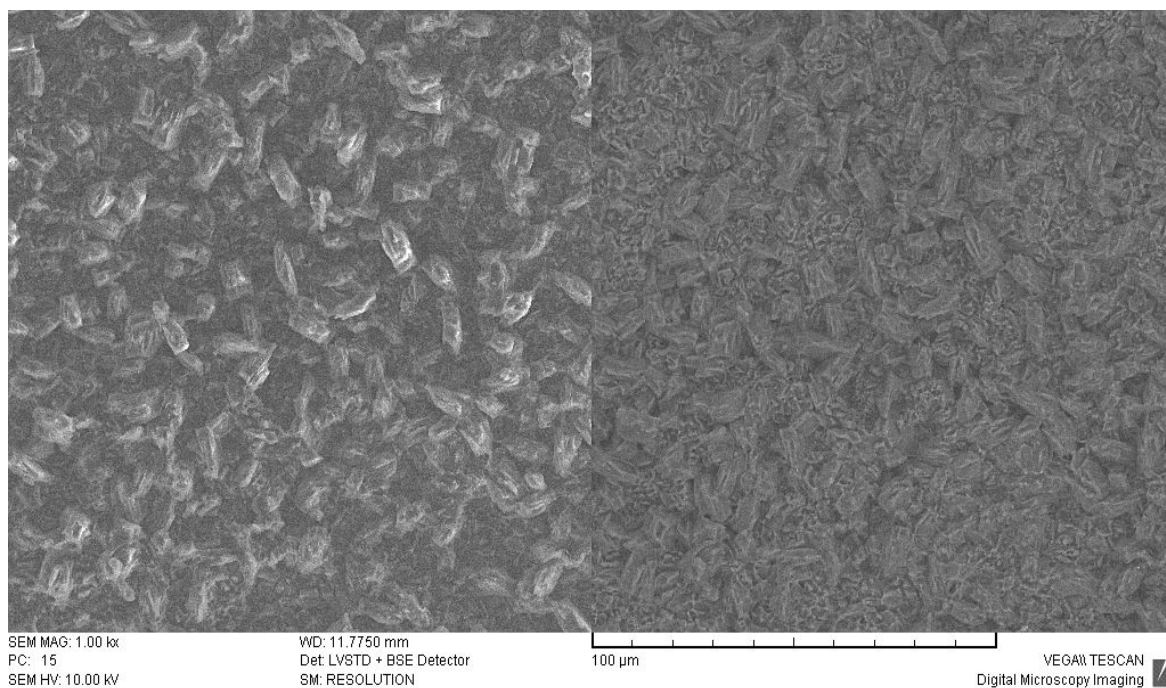
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000

Na SEM zobrazení materiálu d005 série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ (Obr.18 a Obr.19) lze vidět útvary větší velikosti než u předešlé série. Mezi nimi jsou patrné i útvary velikostně menší. Na základě pozorovaných útvarů rýžovitého tvaru se lze domnívat, že materiál obsahuje podíl krystalické fáze. Při porovnání vrchní a spodní strany vzorku je patrné, že útvary na spodní straně jsou větší velikosti. Na žádném snímku tohoto materiálu nejsou pozorovány (jako u předešlé série) bílé útvary, které by mohly značit přítomnost Fe-částic.



Obr. 18 SEM vrchní strany materiálu d005 série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$

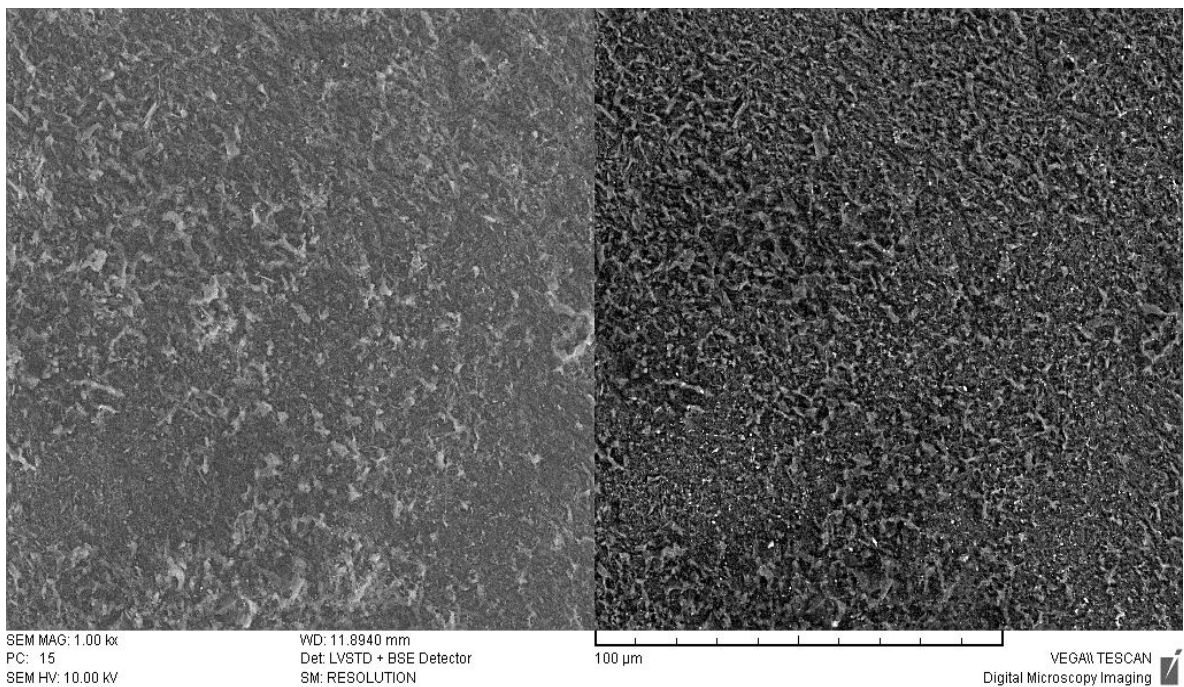
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000



Obr. 19 SEM spodní strany materiálu d005 série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$

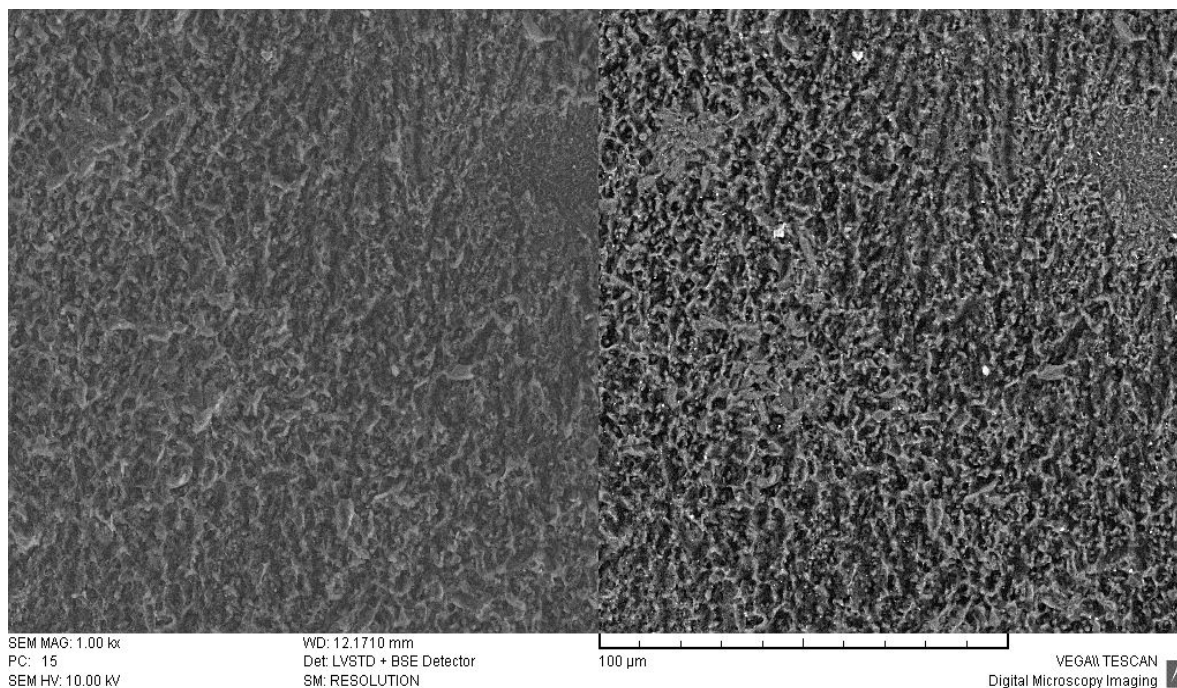
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000

Na SEM snímcích materiálu d015 série Fe^{2+} (Obr.20 a Obr.21) lze vidět útvary velikosti cca pod $10\ \mu\text{m}$, které se jeví jako menší v porovnání se snímky materiálů obou předchozích sérií. Na základě pozorovaných tvarů se lze domnívat, že materiál obsahuje podíl krystalické fáze. Na spodní straně jsou patrné agregáty částic. Povrch těchto materiálů se jeví jako hladší při srovnání s povrchy předchozích materiálů. Na spodní straně jsou patrné bílé útvary (velikosti cca několik μm), které mohou značit přítomnost Fe-částic.



Obr. 20 SEM vrchní strany materiálu d015 série Fe^{2+}

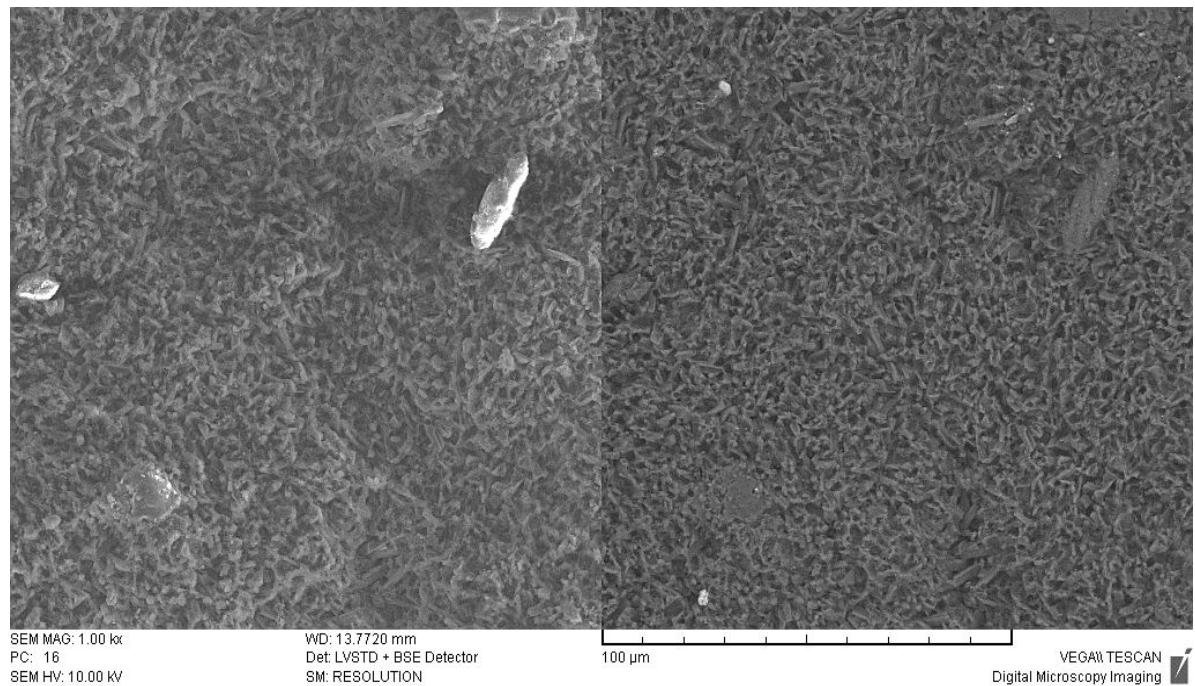
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000



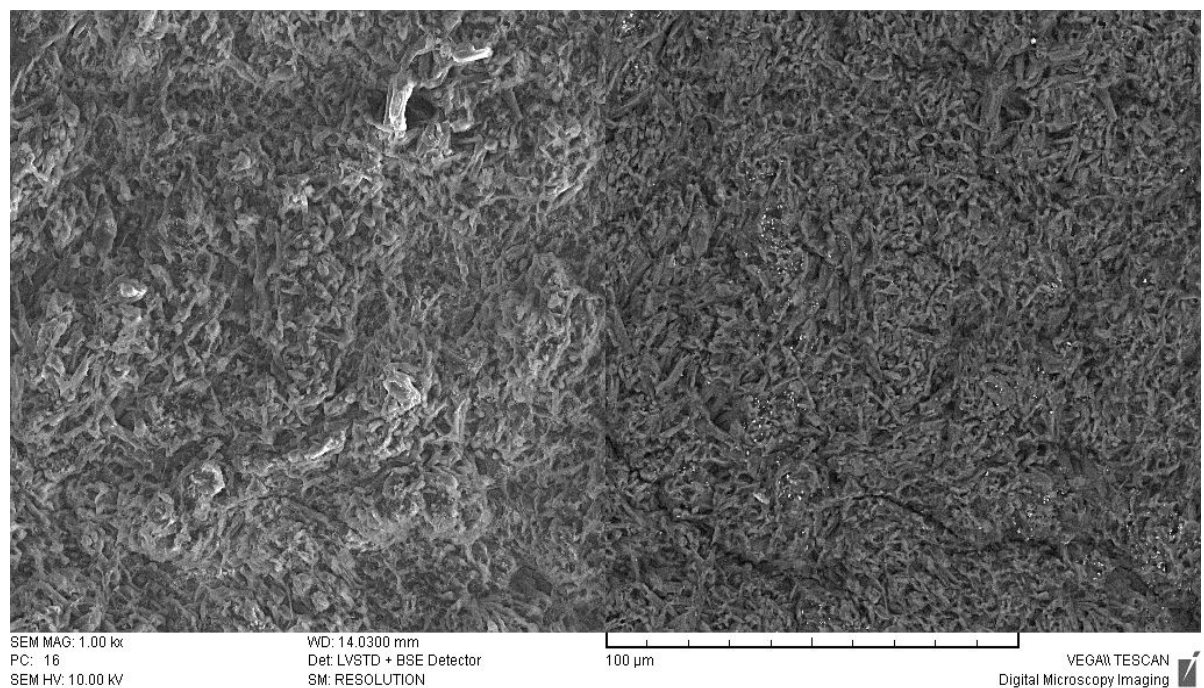
Obr. 21 SEM spodní strany materiálu d015 série Fe^{2+}

zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000

Na zobrazení materiálu d019 série 3xFe^{2+} +glukóza (Obr.22 a Obr.23) lze vidět útvary velikosti cca 10 μ m. Na základě pozorovaných tvarů se lze domnívat, že materiál obsahuje podíl krystalické fáze. Povrch vrchní strany materiálu se jeví jako hladší než spodní. Na vrchní straně jsou pozorovatelné bílé útvary (velikosti cca desítek μ m), které mohou značit přítomnost glukózy. Na spodní straně jsou patrné bílé útvary (bílé body při snímání pomocí BSE detektoru), které mohou značit přítomnost Fe-částic.



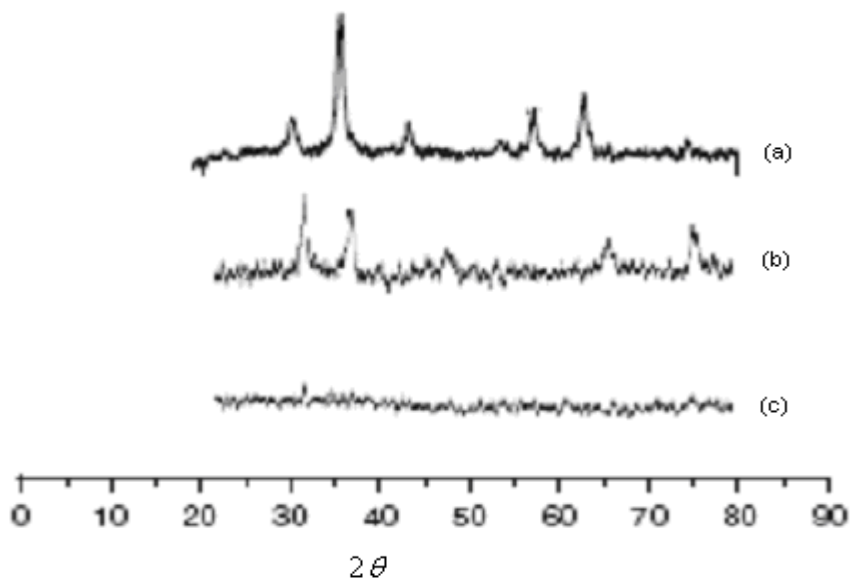
Obr. 22 SEM vrchní strany materiálu d019 série $3xFe^{2+}$ +glukóza
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000



Obr. 23 SEM vrchní strany materiálu d019 série $3xFe^{2+}$ +glukóza
zobrazení LVSTD detektorem (vlevo) a BSE detektorem (vpravo) při zvětšení 1000

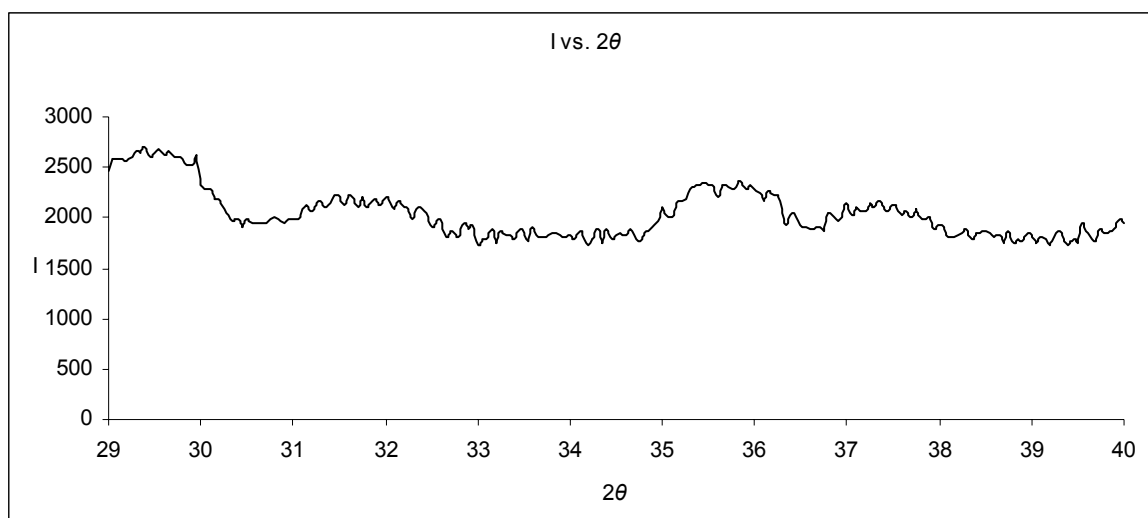
4.2 RTG difrakce

Obr.24 znázorňuje charakteristické výstupy RTG difrakce magnetitových a maghemitových materiálů. Podle [15] a [16] vykazuje magnetit a maghemit v RTG spektru nejintenzivnější pík v oblasti 2θ mezi 30 a 40 (kde θ je úhel mezi rovinou krystalu a dopadajícím zářením).

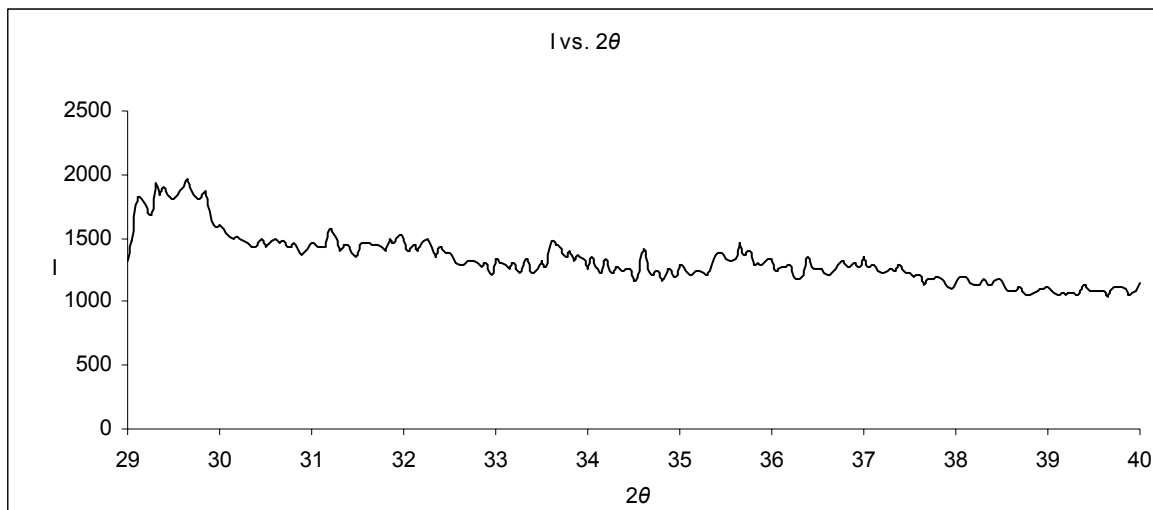
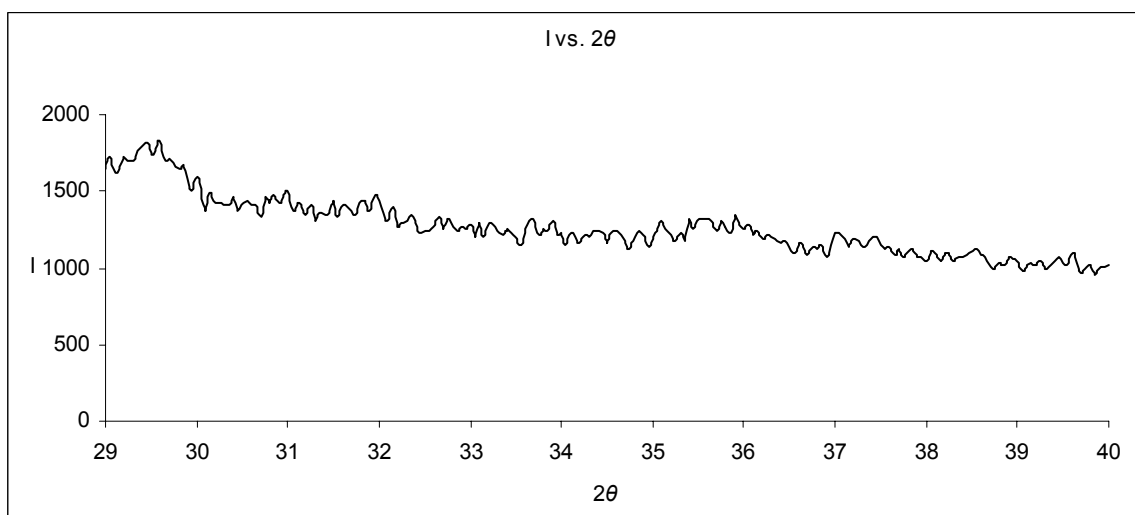


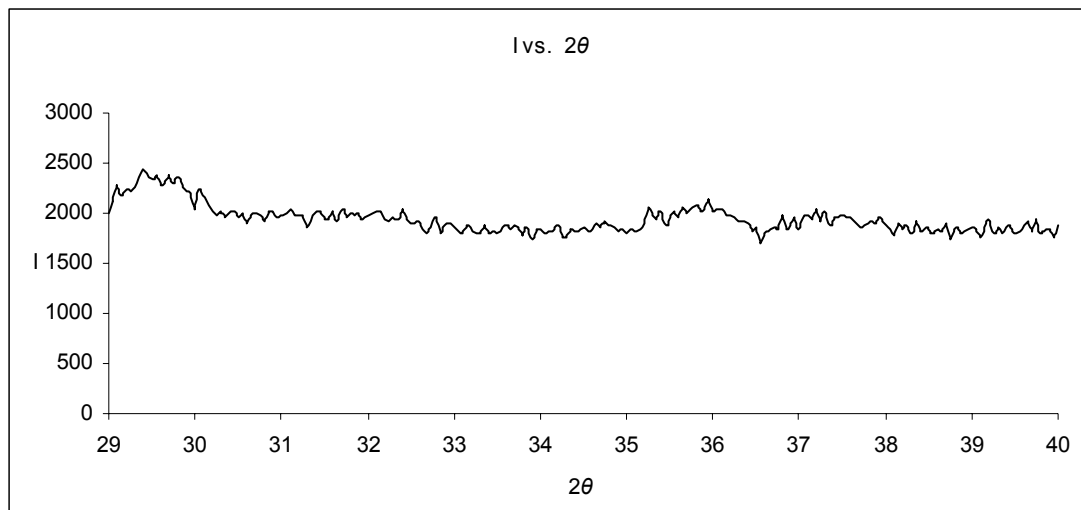
Obr. 24 RTG difrakce pro nanočástice Fe_3O_4 (a), Fe_2O_3 (b) a amorfní Fe_2O_3 (c)

RTG spektra všech zkoumaných materiálů (d010 ze série Fe^{3+} na Obr.25, d005 ze série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ na Obr.26, d015 ze série Fe^{2+} na Obr.27 a d019 ze série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza na Obr.28) nejeví v měřeném rozsahu 2θ přítomnost těchto charakteristických píků.



Obr. 25 RTG difrakce pro d010 ze série Fe^{3+}

Obr. 26 RTG difrakce pro d005 ze série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ Obr. 27 RTG difrakce pro d015 ze série Fe^{2+}

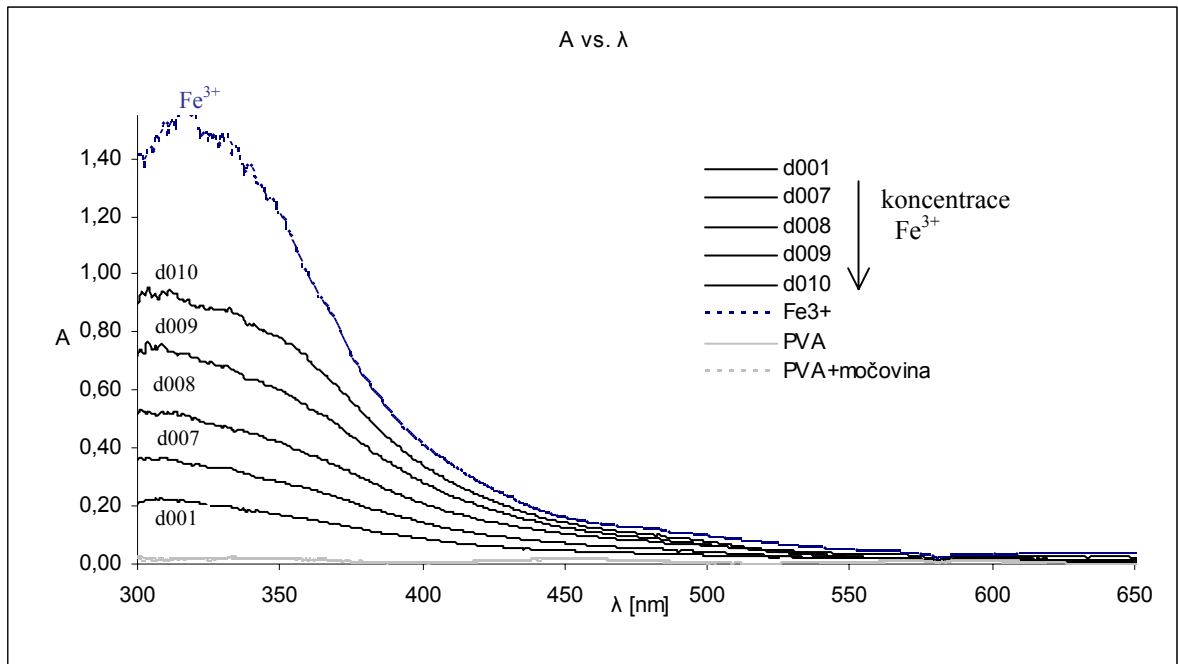


Obr. 28 RTG difrakce pro d019 ze série 3xFe²⁺+glukóza

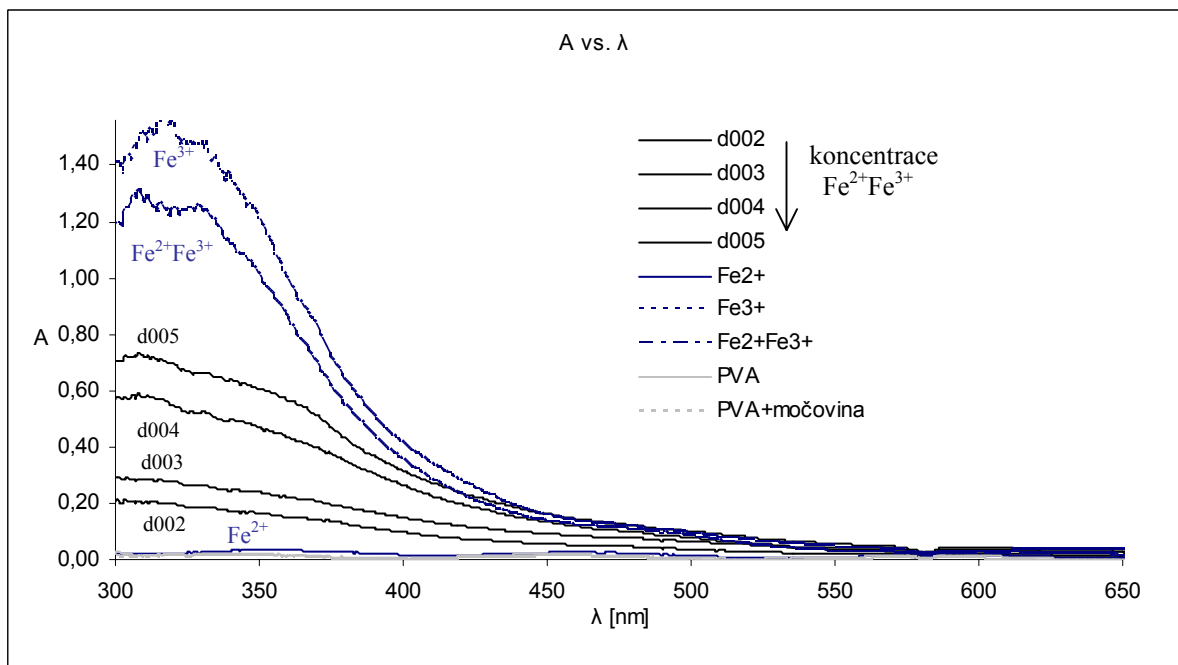
4.3 UV-VIS spektrometrie

Z absorpčních spekter na Obr.29 až Obr.32 je patrné, že všechny materiály vykazují maximum absorpce daného záření při vlnové délce přibližně 300 nm (v měřeném rozsahu vlnových délek v intervalu 300 – 650 nm). Přitom absorpční maximum je tím vyšší, čím roste obsah Fe soli (pro série Fe³⁺, Fe²⁺Fe³⁺ a Fe²⁺), resp. obsah glukózy (pro sérii 3xFe²⁺+glukóza). Spektra pro materiály bez obsahu Fe solí (PVA a jeho varianty s močovinou a glukózou) v porovnání s těmito železem plněnými materiály nevykazují ve zkoumaném vlnovém rozsahu žádné absorpční pásy. Naproti tomu vodný roztok Fe³⁺ soli a vodný roztok kombinace Fe²⁺ a Fe³⁺ solí (v množství Fe soli odpovídající zastoupení příslušných solí v připraveném materiálu), vykazují maximum absorpce ve vyšších hodnotách, při stejné vlnové délce (přibližně 300 nm), než materiály s tímto obsahem Fe soli v PVA s močovinou. Vodný roztok příslušného množství Fe²⁺ soli, odpovídající svým množstvím Fe soli jejímu zastoupení v připraveném materiálu s nejvyšším obsahem Fe soli (série Fe²⁺), pak svým absorpčním spektrem odpovídá materiálům bez obsahu Fe soli, a to v celém měřeném vlnovém rozsahu. Je možné se domnívat, že absorpce je dána přítomností Fe³⁺ soli v materiálu. Absorpce materiálů série Fe³⁺ se jeví jako nejvyšší, následována materiály série Fe²⁺Fe³⁺. Jelikož materiály série Fe²⁺ dávají absorpci vyšší než samotný vodný roztok Fe²⁺ solí, se lze domnívat, že v materiálech této série došlo o oxidaci Fe²⁺ solí na soli Fe³⁺. U materiálů série 3xFe²⁺+glukóza lze pozorovat absorpci nižší než u série Fe²⁺, což je patrně dáno menší mírou oxidace Fe²⁺ solí na soli Fe³⁺.

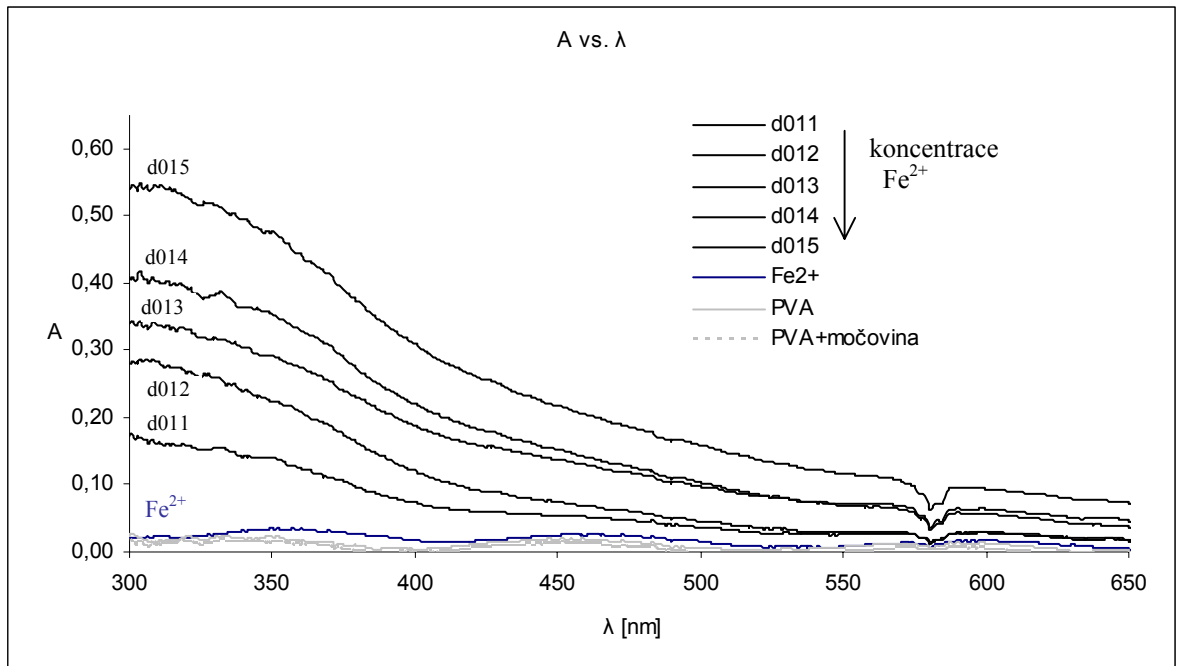
Jelikož materiály této série obsahují stejné množství Fe^{2+} soli, jsou jejich absorpční spektra shodná (výjimku tvoří materiál d019 s nejvyšším obsahem glukózy).



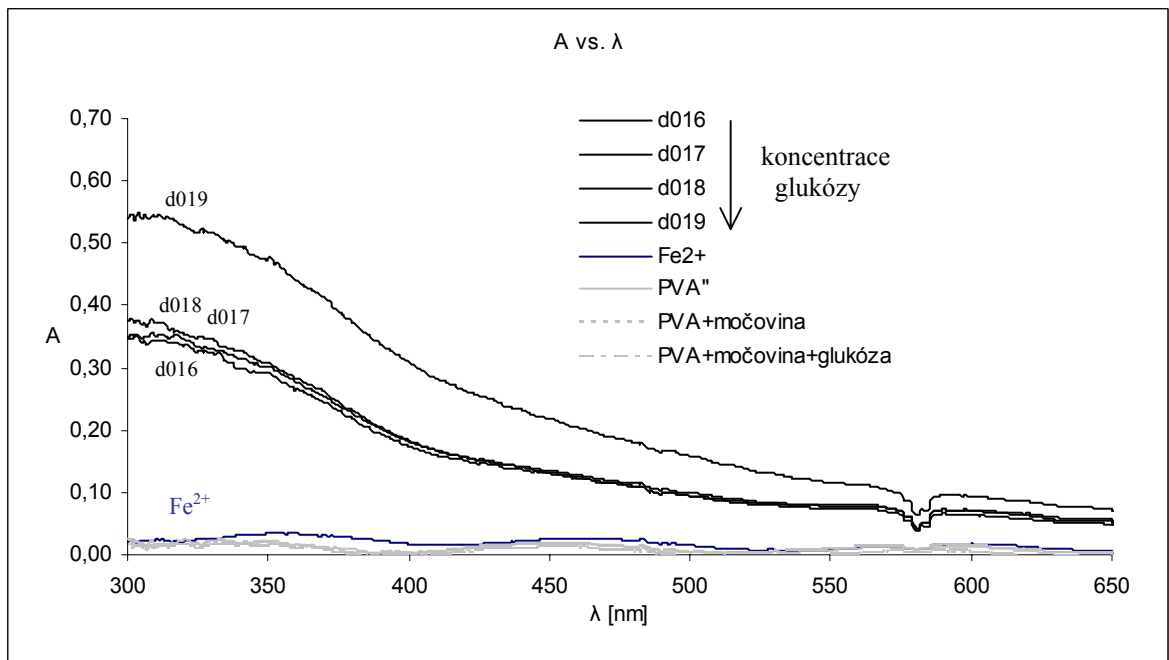
Obr. 29 UV-VIS spektrum pro sérii Fe^{3+}



Obr. 30 UV-VIS spektrum pro sérii $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$



Obr. 31 UV-VIS spektrum pro sérii Fe²⁺



Obr. 32 UV-VIS spektrum pro sérii 3xFe²⁺+ glukóza

4.4 Mechanické vlastnosti

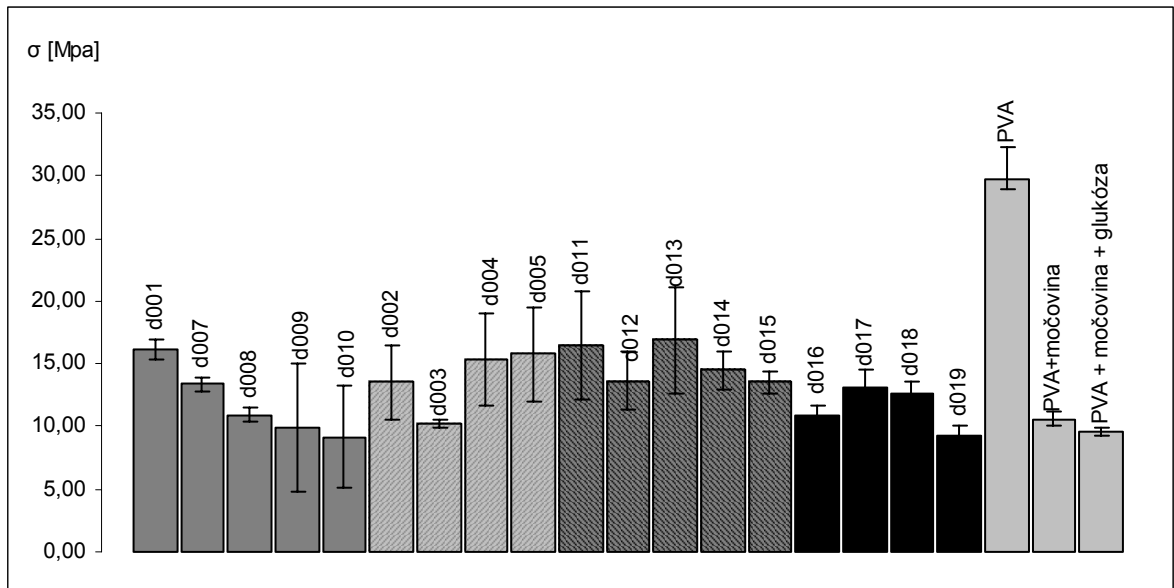
Mechanické vlastnosti připravených materiálů byly graficky vyhodnoceny jako závislosti tahového napětí na deformaci. Tyto křivky jsou při malých deformacích lineární, s platností Hookova zákona, resp. Youngův modul pružnosti jako směrnice napětí a deformace je lineární. Oblast linearity je vykazována pouze v malém rozsahu napětí, resp. deformace do 0,5 %. Po tuto dobu se materiál chová elasticky.

Youngův modul pružnosti E (Obr.34) by měl teoreticky vykazovat rostoucí hodnoty s rostoucím obsahem plniva v materiálu, resp. pevnost kompozitu by měla stoupat se zvyšujícím se zastoupením plniva. Vzhledem k velmi malým plněním je možné se domnívat, že modul není funkcí obsahu plniva, ale spíše homogenity připraveného materiálu. Nejvyšší hodnotu modulu vykazuje materiál z čistého PVA. Materiál bez plnění Fe-solemi, ale s přidavkem močoviny, vykazuje nižší modul. Jelikož jsou všechny materiály připraveny na bázi PVA a močoviny, vykazují všechny modul nižší než čisté PVA (df001) a zároveň hodnoty modulu stejné nebo vyšší než PVA a močovinou (df002). V rámci sérií nelze stanovit trend tohoto modulu s rostoucím obsahem Fe soli nebo glukózy, zároveň nelze určit sérii s nejvyšší nebo nejnižší mezí pevností.

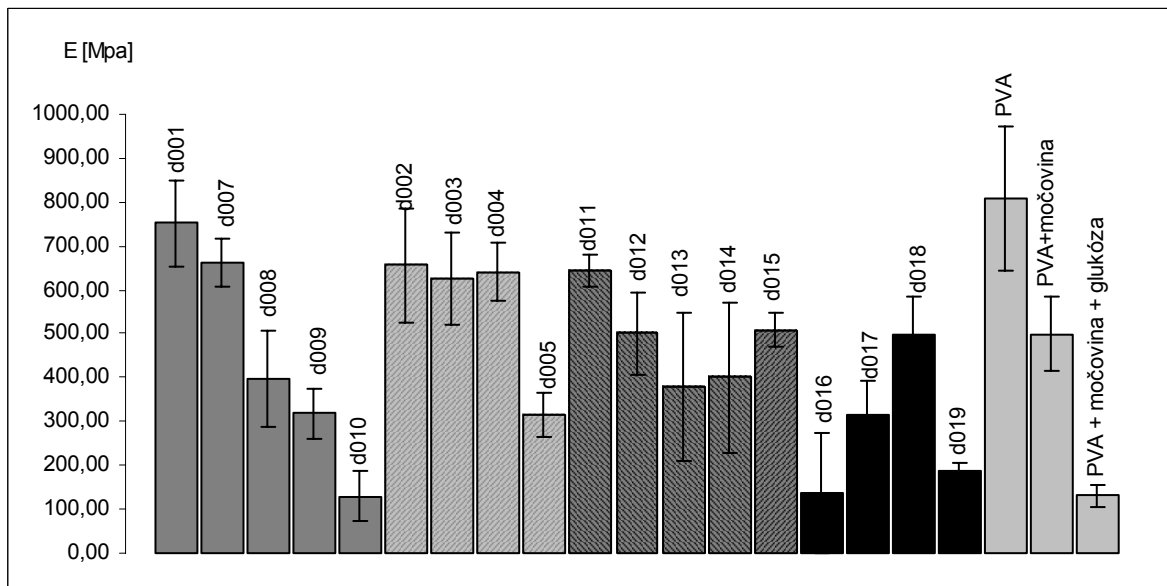
Za oblastí linearity přestává být vztah mezi napětím a deformací lineární, hranice je tzv. mezí úměrnosti. Za touto hranicí je materiál stále elastický. Při překročení další hranice, tj. horní meze kluzu, se materiál stává se plastickým, nevratně deformovatelným, což je spojeno s tvorbou krčku, orientací, dloužením, krystalizací vzorku. To je doprovázeno poklesem napětí při rostoucí deformaci a jeho následným vzestupem. U některých vzorků tvorba krčku nepokračuje a vzorky se trhají již při překročení horní meze kluzu, což je spojeno s koncentrací napětí na mezifázových rozhraních materiálu, která je příčinou lomu. Přitom maximální dosažené napětí představuje **mez pevnosti σ** materiálu (Obr.33). Ta je nejvyšší u čistého PVA materiálu a obsah močoviny ji výrazně snižuje, vliv glukózy již není tak významný.

Mez pevnosti by měla teoreticky vykazovat klesající hodnoty s rostoucím obsahem plniva v materiálu. Vzhledem k velmi malým plněním je možné se domnívat, že mez pevnosti v tomto případě není funkcí obsahu plniva, ale spíše homogenity připraveného materiálu. Shluky částic mohou představovat místa s vysokou koncentrací napětí (než homogenně dispergované částice), a může na nich docházet k lomu při nižších napětích. V rámci sérií

nelze stanovit trend meze pevnosti s rostoucím obsahem Fe soli nebo glukózy, zároveň nelze určit sérii s nejvyšší nebo nejnižší mezi pevností.



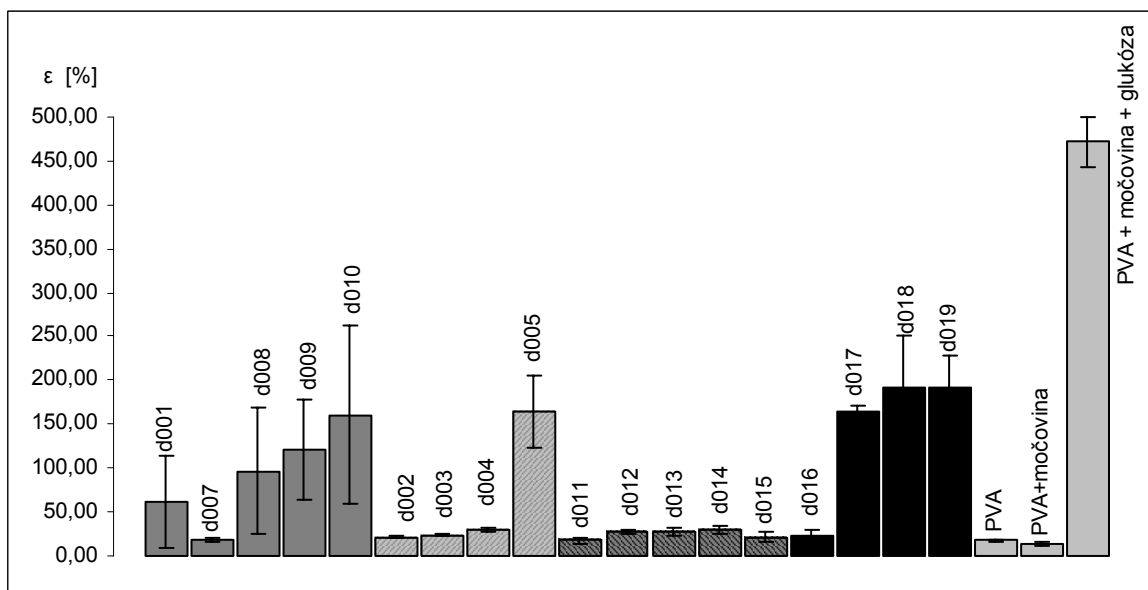
Obr. 33 Meze pevnosti pro všechny série



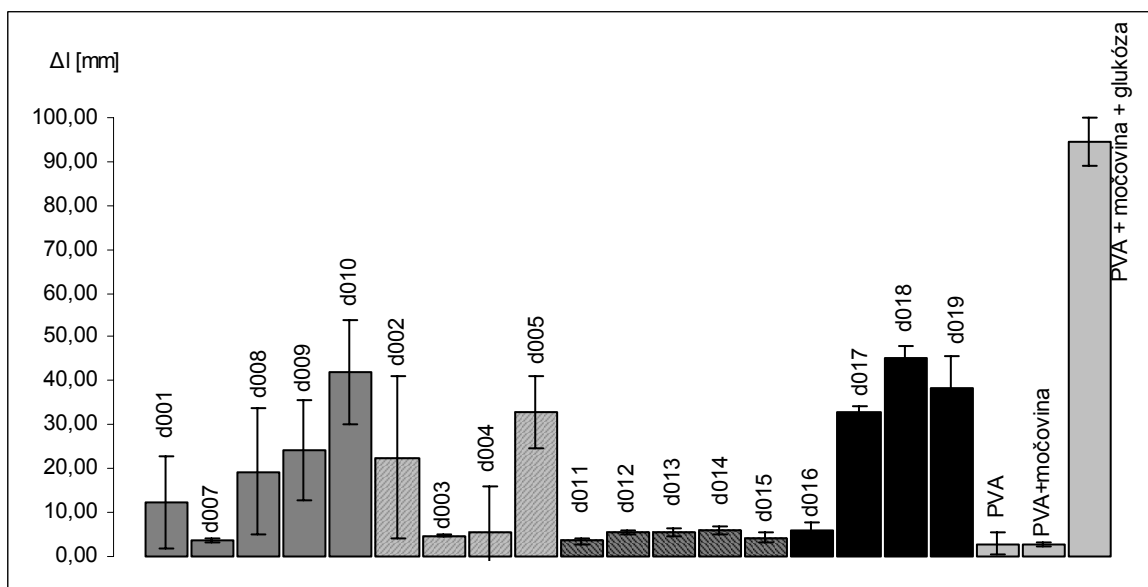
Obr. 34 Youngův modul pružnosti v tahu pro všechny série

Deformace ε (viz. Obr.35), resp. **prodloužení** Δl (viz. Obr.36) při maximálním napětí (na mezi pevnosti) je nejvyšší pro materiál neplněný Fe-solemi s přidavkem močoviny a glukózy do PVA (df003). Všechny plněné materiály vykazují deformace menší než tento

materiál a zároveň vyšší než materiály bez obsahu Fe soli a glukózy (df001 a df002). Materiály série $3xFe^{2+}$ +glukóza dosáhly vyšší deformace než materiály bez přídavku glukózy, vyšších deformací (srovnatelných s hodnotami série $3xFe^{2+}$ +glukóza) dosahuje i materiál s nejvyšším obsahem Fe^{3+} soli (d010) série Fe^{3+} . Jedním z možných vysvětlení může být vyšší homogenita těchto materiálů, absence shluků částic u série Fe^{3+} , a změkčovací účinek glukózy u série $3xFe^{2+}$ +glukóza.



Obr. 35 Deformace na mezi pevnosti pro všechny série

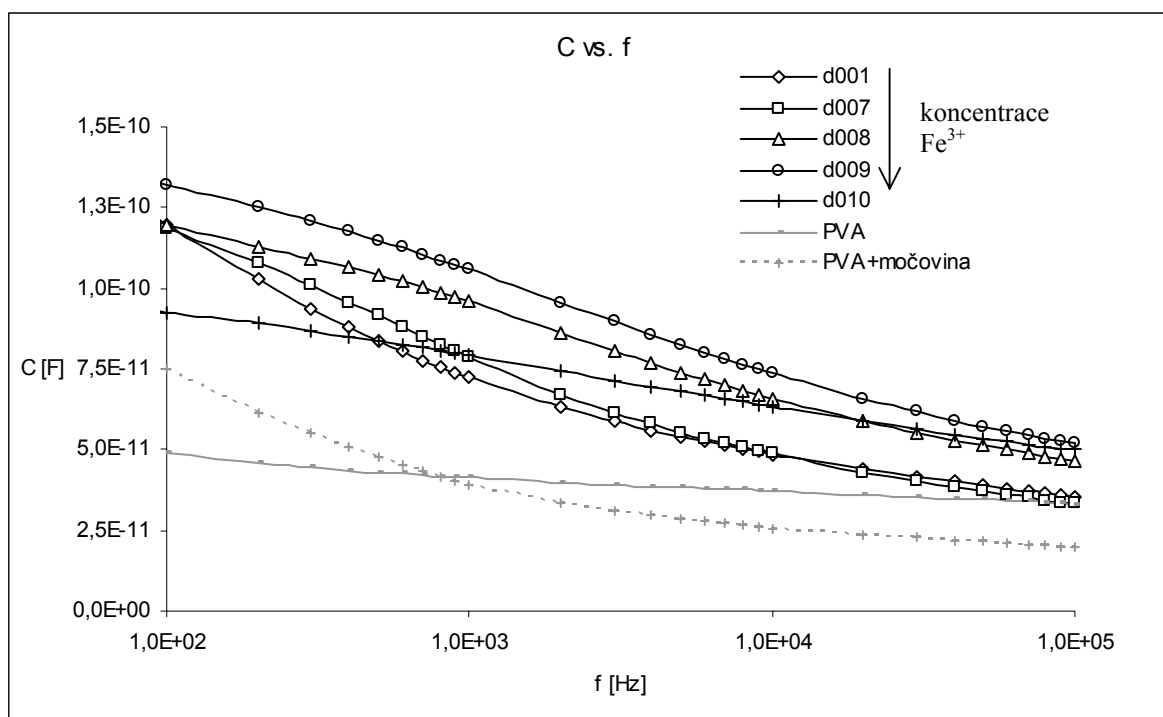


Obr. 36 Prodloužení na mezi pevnosti

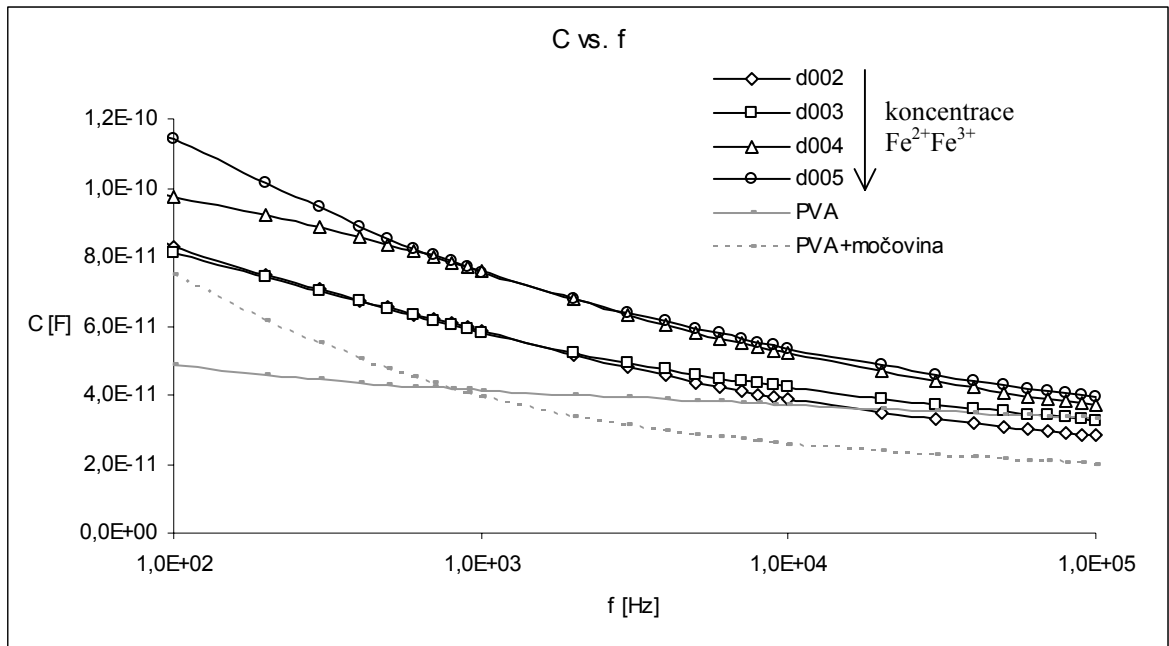
4.5 Vodivost

Frekvenční závislost kapacity

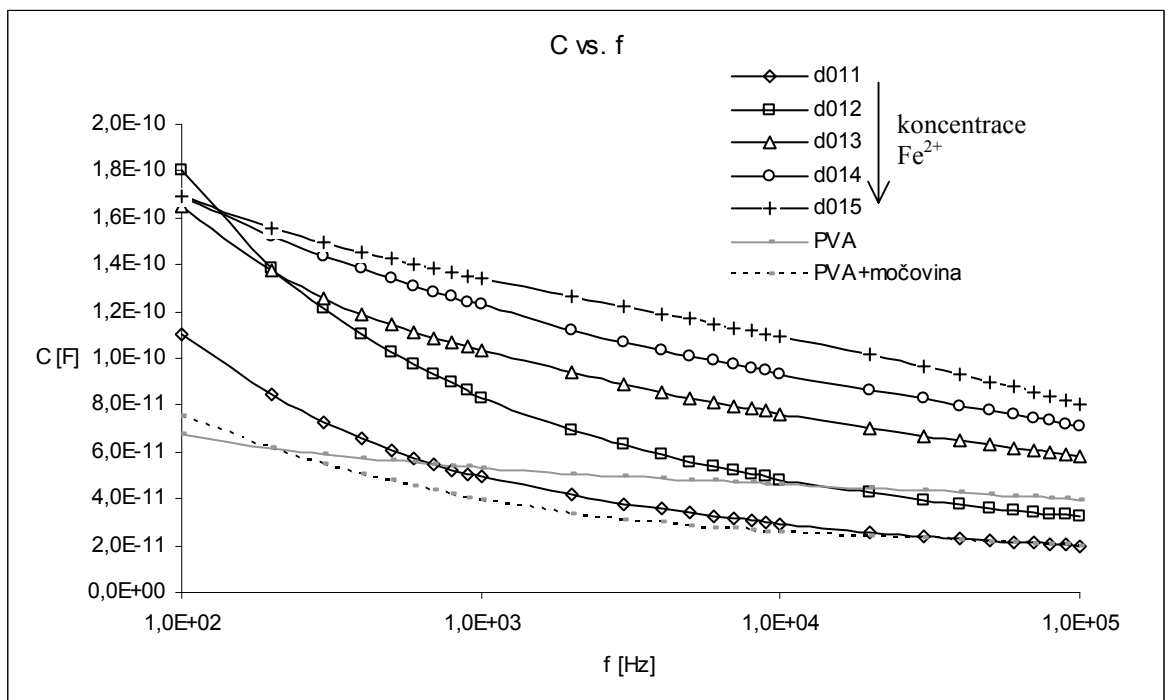
Kapacita C klesá v měřeném rozsahu frekvencí (Obr.37 až Obr.40). U všech Fe solemi plněných materiálů je hodnota kapacity při dané frekvenci vyšší než u materiálu z PVA i jeho kombinací s močovinou a glukózou. Není patrný žádný významný vliv přítomnosti močoviny v PVA a přítomnost glukózy nepatrně posouvá kapacitu do vyšších hodnot (zejména v nižších frekvencích). Impedance Fe solemi plněných materiálů leží mezi hodnotami impedance čistého PVA a PVA s přídavkem močoviny, resp. glukózy. Pro všechny série (s koncentračními sériemi Fe soli) platí, že tato kapacita roste s rostoucím obsahem Fe solí v materiálu. Vliv koncentrace glukózy je patrný až u vzorku s jejím nejvyšším obsahem (d019). Nejvyšších hodnot kapacity nabývá materiál s nejvyšším obsahem glukózy ze série $3xFe^{2+}$ +glukóza a materiál s nejvyšším obsahem Fe^{2+} soli ze série Fe^{2+} . Kapacita roste v řadě $Fe^{2+}Fe^{3+}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} a $3xFe^{2+}$ +glukóza.



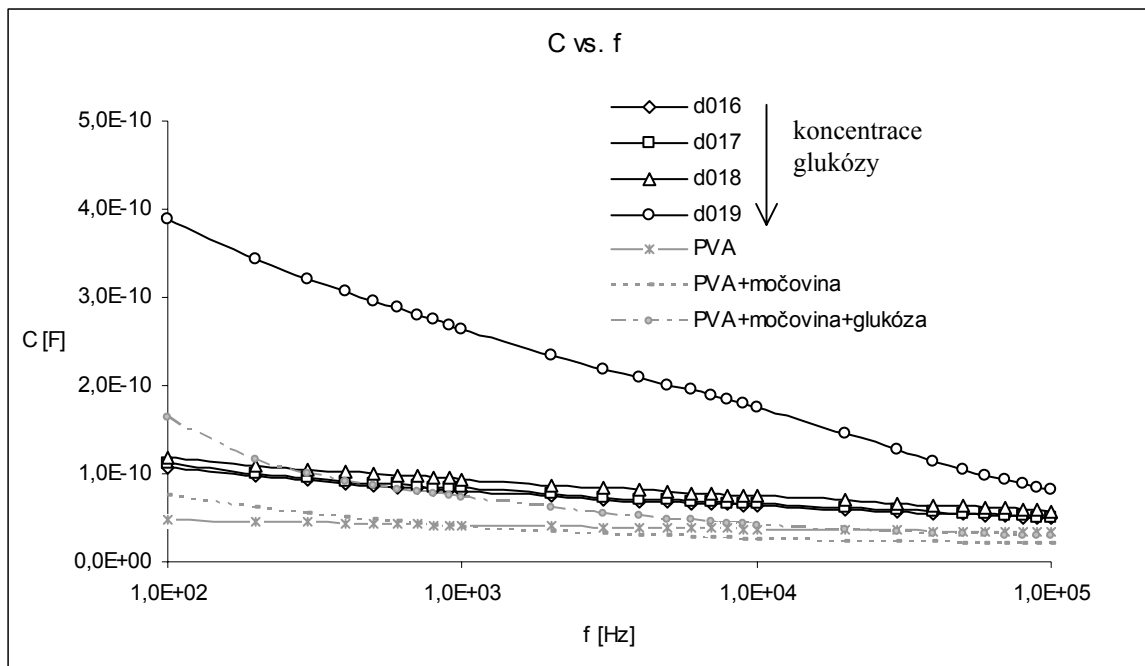
Obr. 37 Frekvenční závislost kapacity pro sérii Fe^{3+}



Obr. 38 Frekvenční závislost kapacity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$

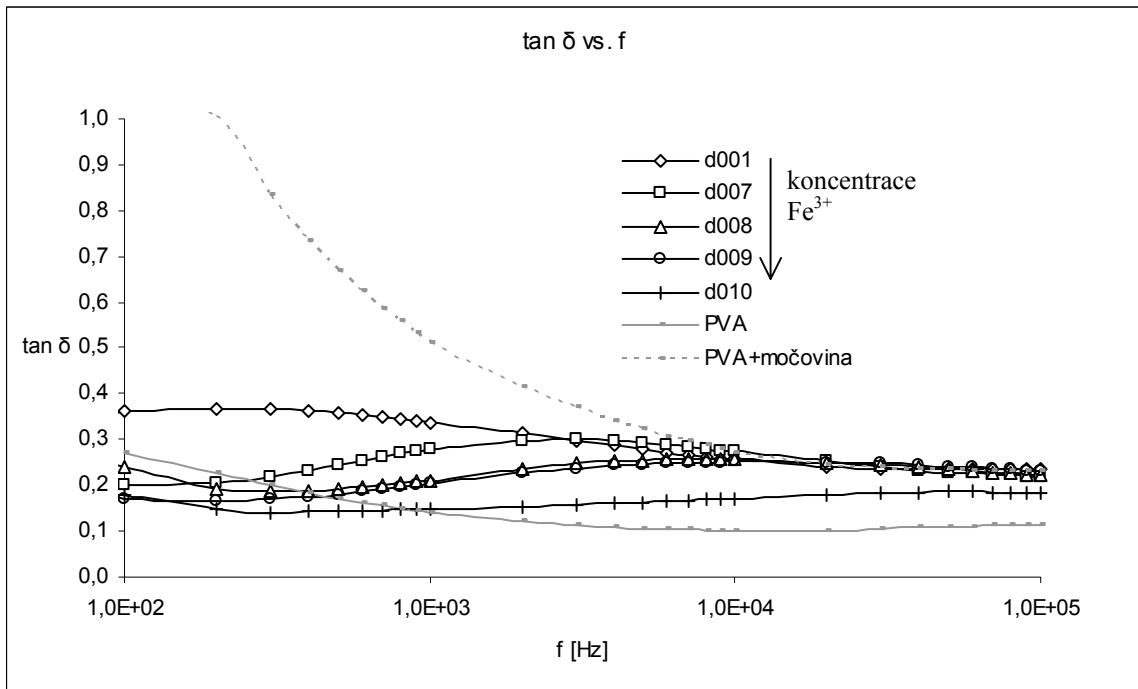


Obr. 39 Frekvenční závislost kapacity pro sérii Fe^{2+}

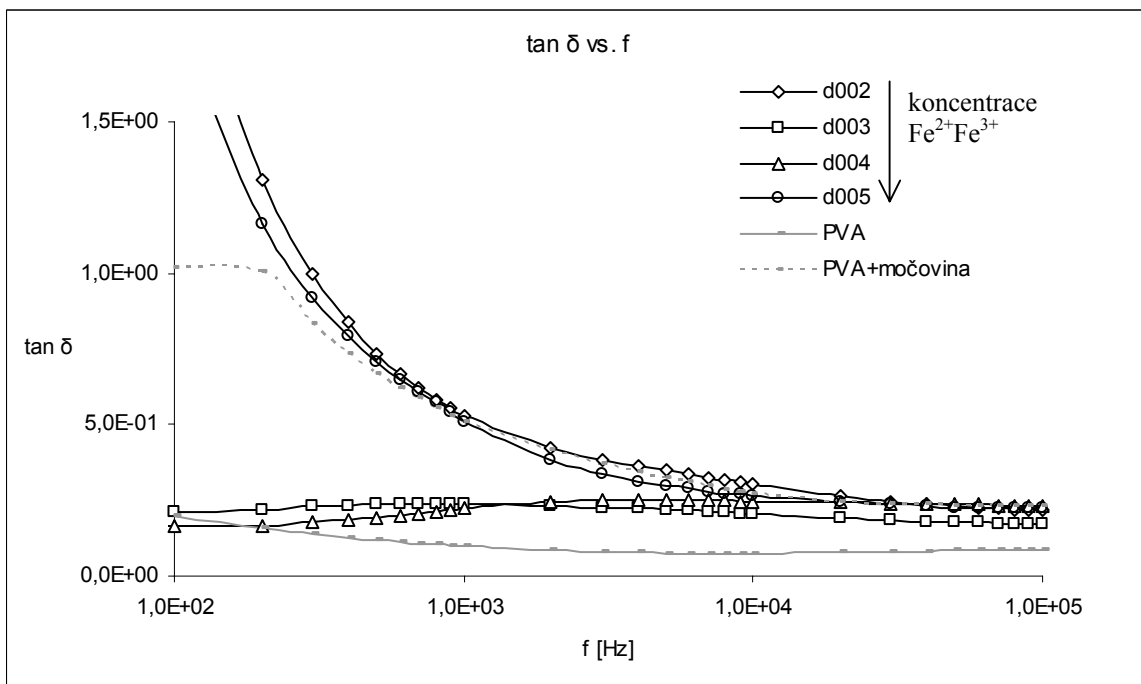
Obr. 40 Frekvenční závislost kapacity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislost ztrátového faktoru

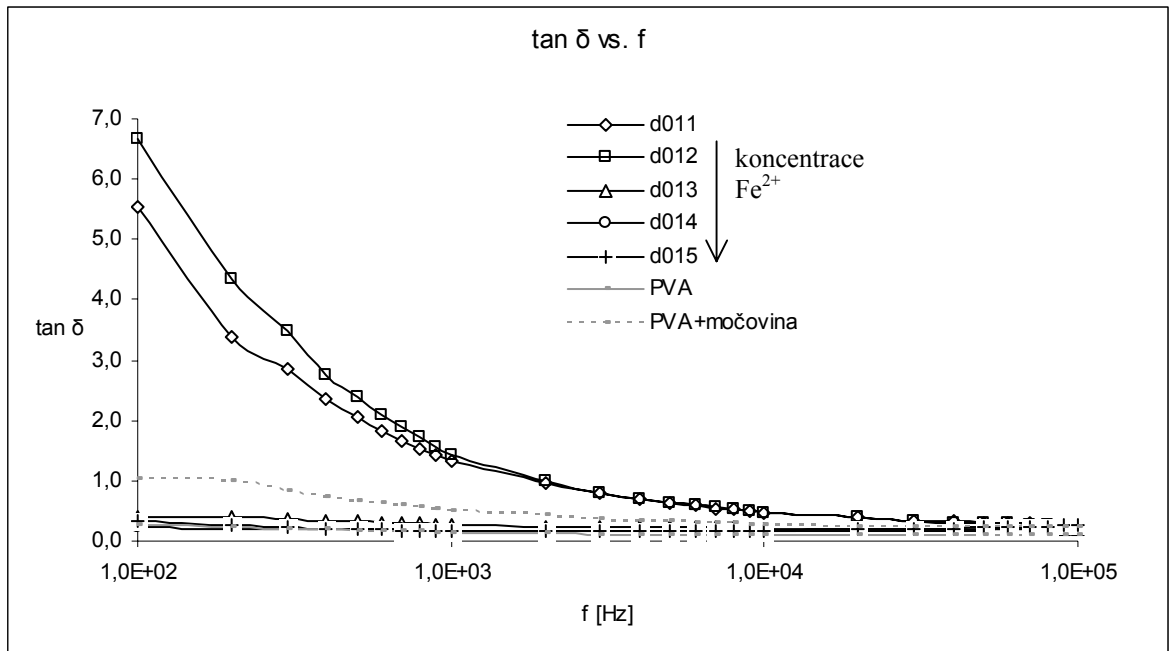
Závislosti ztrátového faktoru $\tan\delta$ na frekvenci (Obr.41 až Obr.44) je buď konstantní nebo klesá. Pro všechny Fe solemi plněné materiály je $\tan\delta$ při dané frekvenci vyšší než $\tan\delta$ u materiálu z PVA. Kombinací PVA s močovinou dochází k významnému nárůstu $\tan\delta$ zejména v nižších frekvencích a dalšímu zvýšení v kombinaci s glukózou. Pro série Fe^{3+} a $3xFe^{2+}$ +glukóza (s výjimkou materiálu nejvíce plněného glukózou) platí, že tato veličina je hodnotově limitována v celém frekvenčním rozsahu právě těmito dvěma materiály. Materiály série Fe^{2+} , resp. materiály o nižším obsahu Fe^{2+} , vykazují zejména v nižších frekvencích vyšších hodnot $\tan\delta$, vyšší plnění této série dává hodnoty srovnatelné s ostatními. U série hodnotu $\tan\delta$ $Fe^{2+}Fe^{3+}$ tuto hodnotu převyšuje materiál s nejvyšším a nejnižším množstvím solí. Série vykazují odlišné frekvenční chování $\tan\delta$, resp. u série $3xFe^{2+}$ +glukóza dochází k nárůstu $\tan\delta$ s frekvencí, u série Fe^{3+} je tomu naopak a u zbylých sérií tento vliv nelze stanovit.



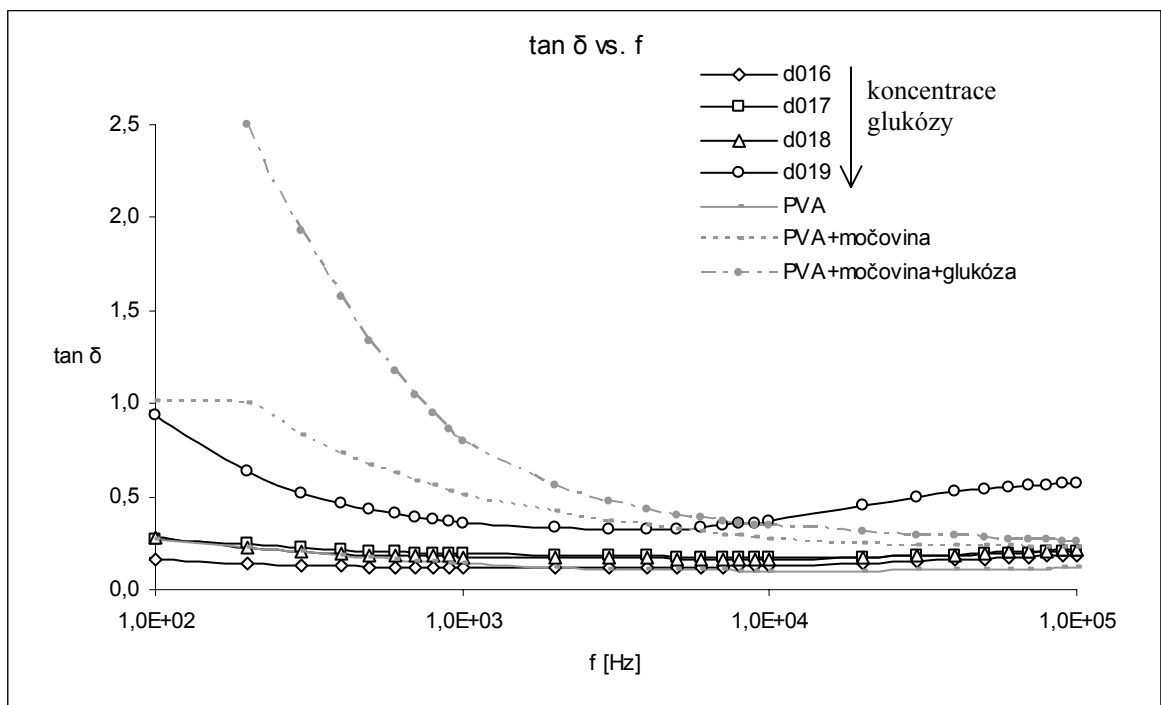
Obr. 41 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii Fe^{3+}



Obr. 42 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$



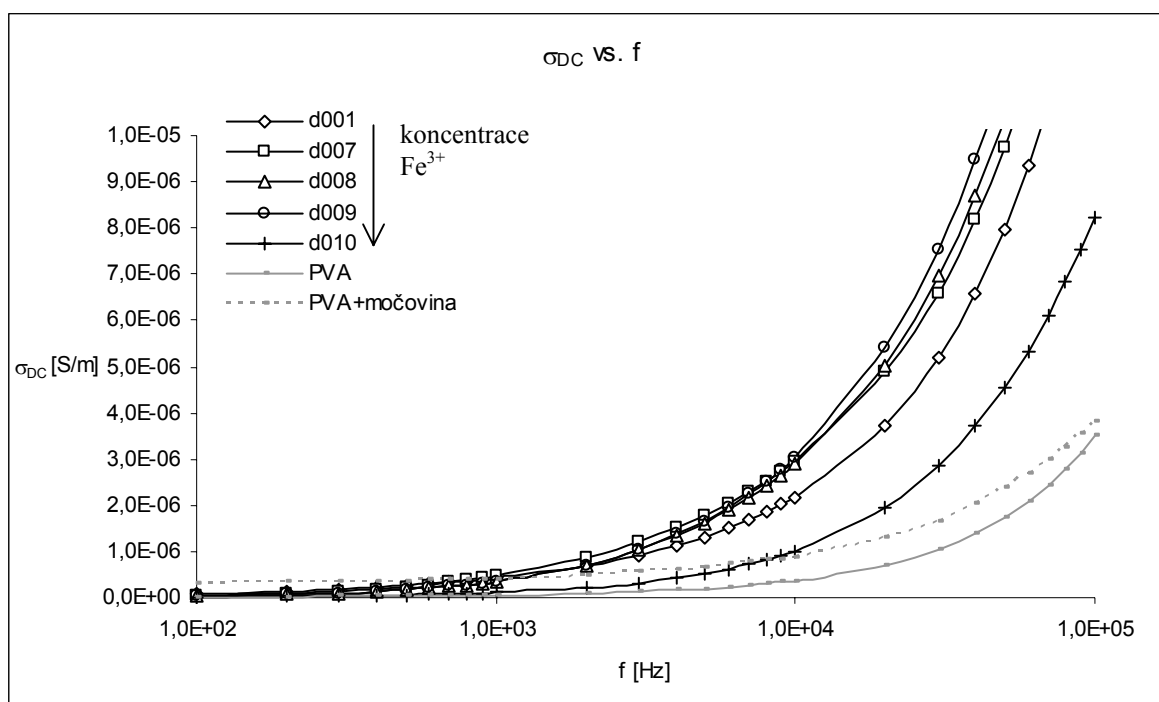
Obr. 43 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}



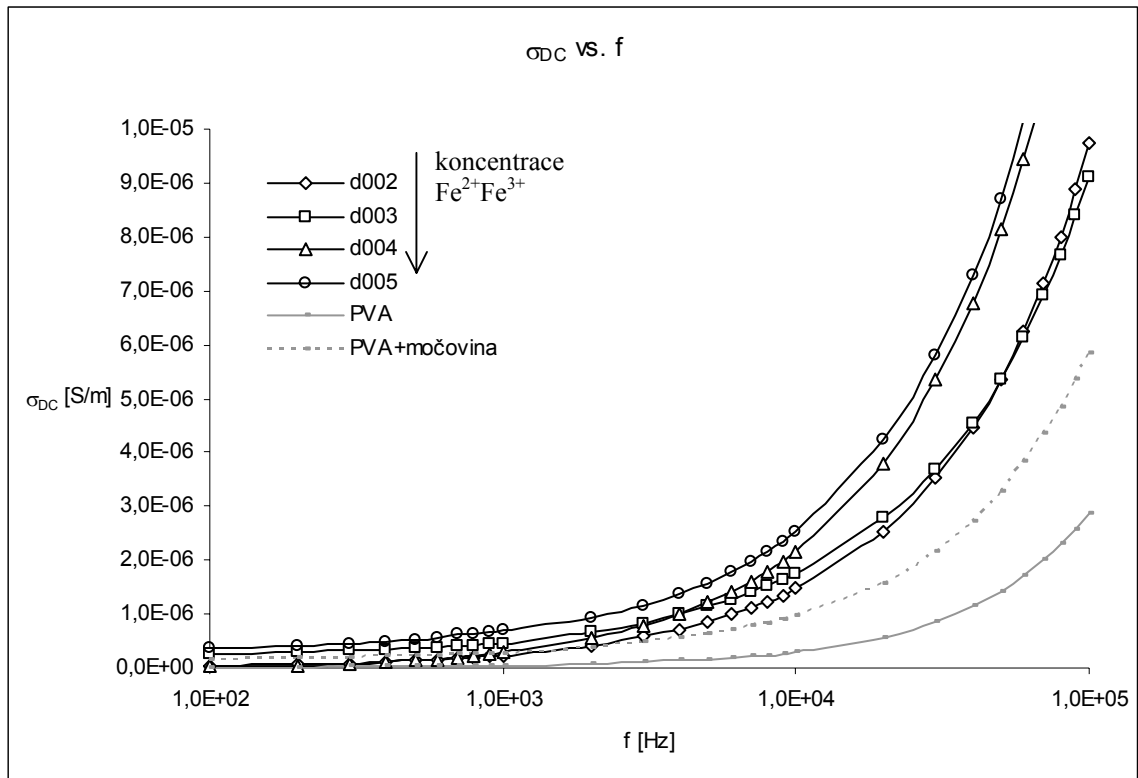
Obr. 44 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti

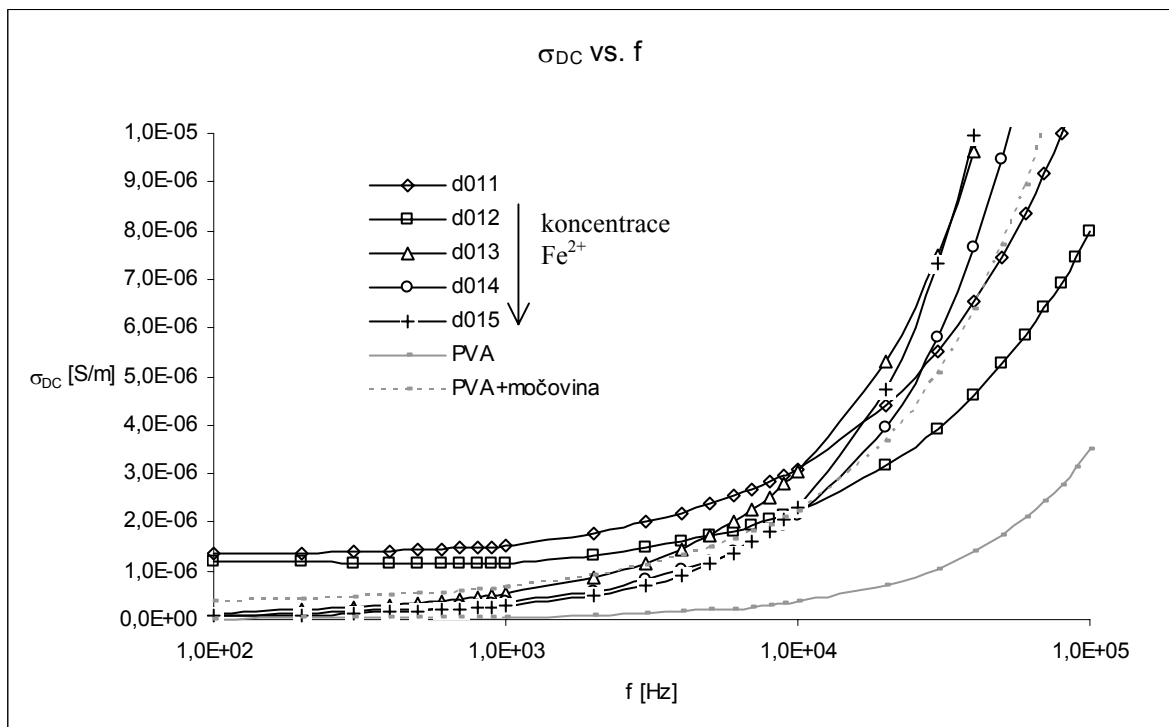
Měrná stejnosměrná vodivost σ_{DC} je vodivost G přepočtená na rozměr analyzovaného vzorku, resp. plochu elektrod. σ_{DC} a v celém měřeném frekvenčním rozsahu roste (Obr.45 až Obr.48). U všech Fe solmi plněných materiálů je vodivost σ_{DC} při dané frekvenci vyšší než u materiálu z PVA, který vykazuje hodnoty σ_{DC} nejnižší. Kombinací PVA s močovinou dochází k nárůstu σ_{DC} a mírnému zvýšení v kombinaci s glukózou. Materiály série Fe^{3+} a $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ mají stejnosměrnou měrnou vodivost vyšší než PVA s močovinou, u série Fe^{2+} měrná vodivost odpovídá přibližně hodnotám PVA s močovinou a u série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza vykazuje měrné vodivosti vyšší než PVA s močovinou pouze materiál nejbohatší na glukózu (d019). V nižších frekvencích dosahují nejvyšších hodnot měrné vodivosti σ_{DC} vzorky s nízkým plněním Fe^{2+} solí (d011 a d012). Ve vyšších frekvencích dominuje materiál s nejvyšším obsahem glukózy série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza (d019).



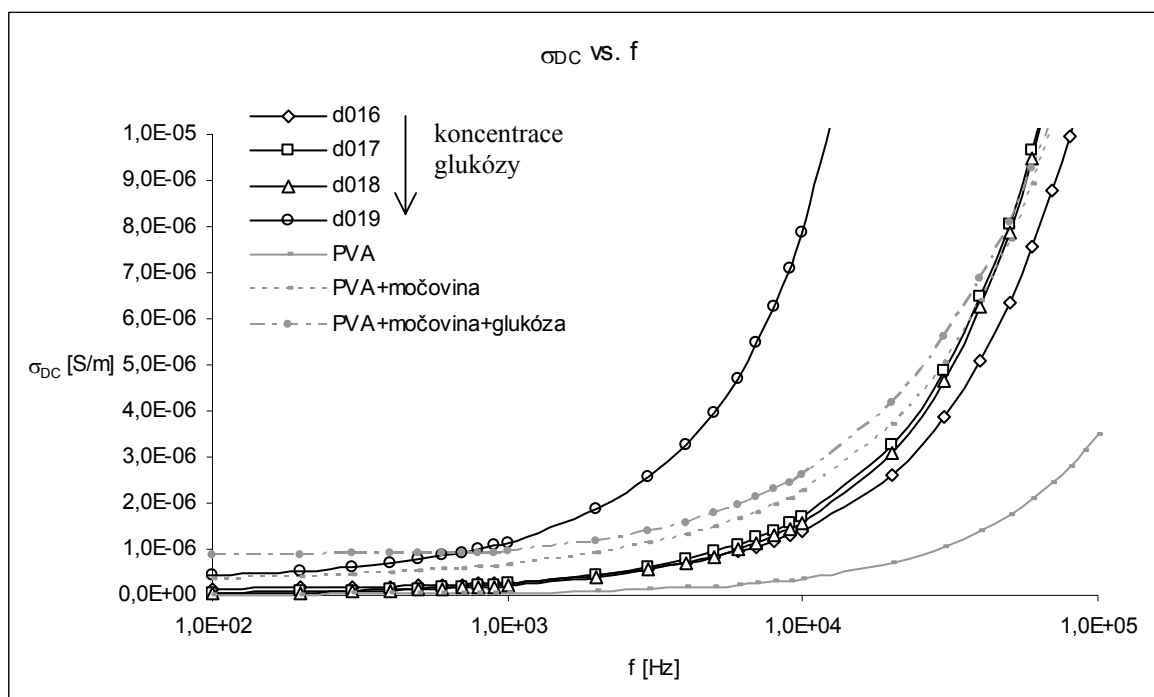
Obr. 45 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii Fe^{3+}



Obr. 46 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$



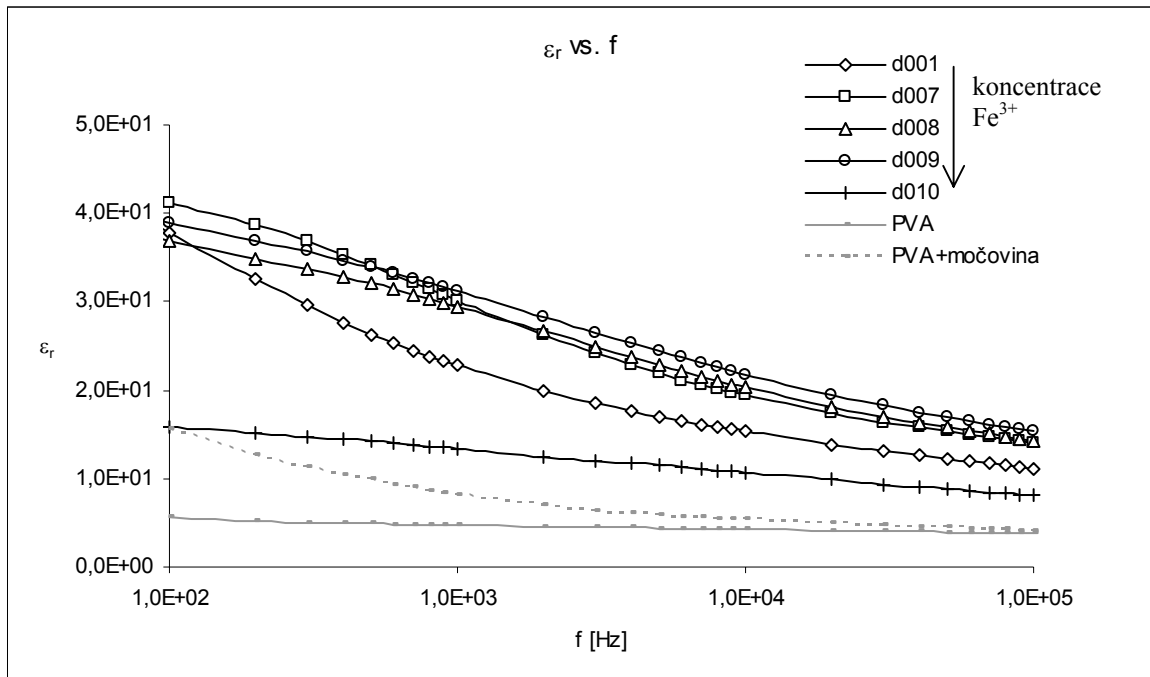
Obr. 47 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii Fe^{2+}



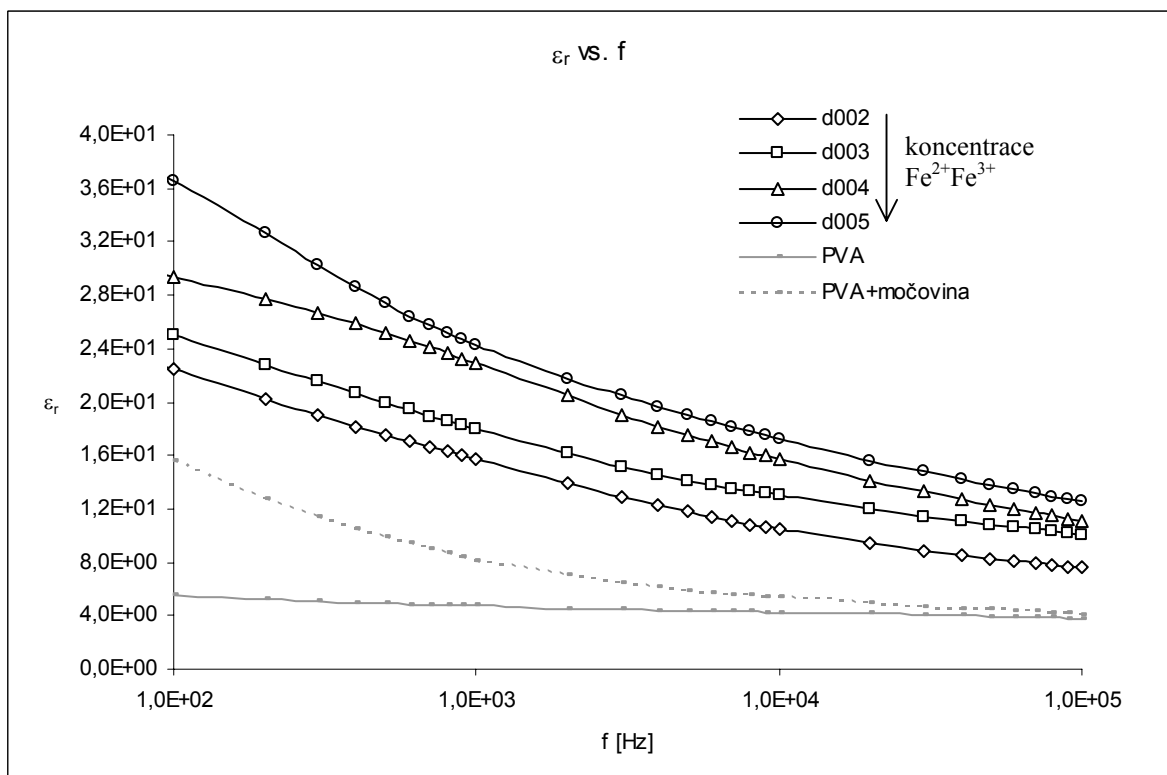
Obr. 48 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislost relativní permitivity

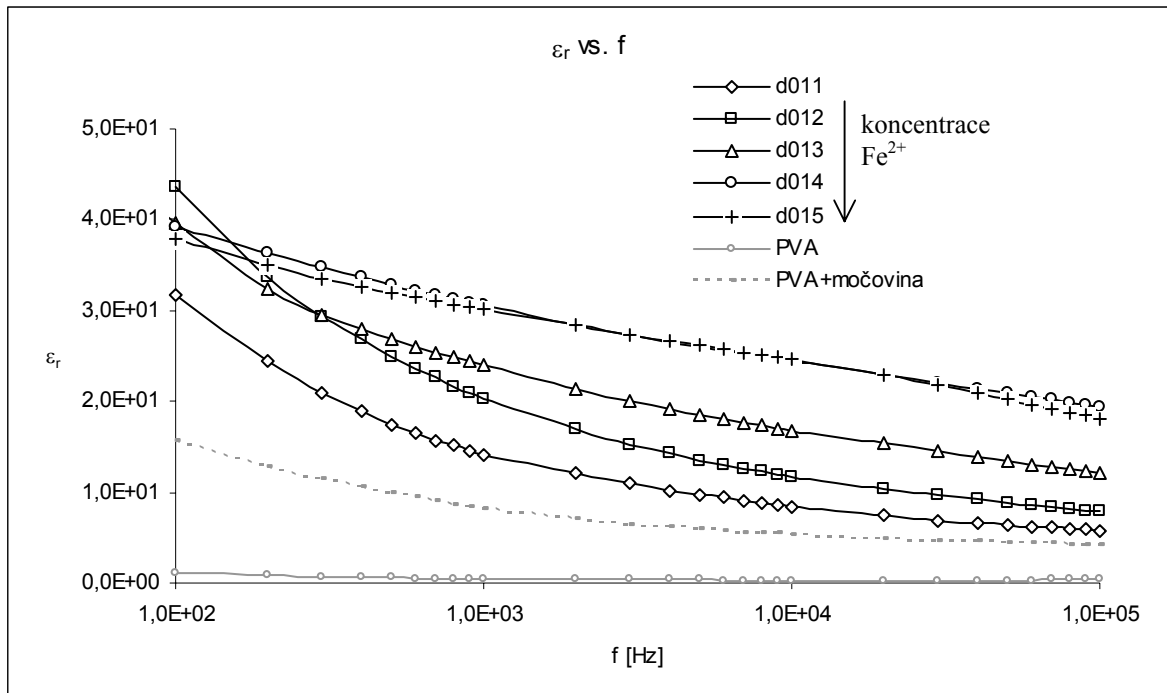
Relativní permitivita ϵ_r klesá se zvyšující se frekvencí v celém frekvenčním rozsahu (Obr.49 až Obr.52). Materiálu z PVA vykazuje hodnoty relativní permitivity nejnižší (přibližně hodnotu 5). Kombinací PVA s močovinou dochází k nárůstu ϵ_r , zejména v nižších frekvencích (na hodnotu cca 15), ve vyšších frekvencích se rozdíl permitivit těchto dvou materiálů snižuje. Dalšímu zvýšení permitivity dochází kombinací PVA a močoviny s glukózou (kdy s rostoucí frekvencí dochází k poklesu permitivity s frekvencí z hodnoty 40 na hodnotu přibližně 10). Všechny materiály s Fe-solemi vykazují v celém frekvenčním rozsahu hodnoty relativní permitivity vyšší než materiál PVA a jeho obdoba s močovinou. Materiály série Fe^{3+} , $Fe^{2+}Fe^{3+}$ a Fe^{2+} jeví vliv obsahu Fe-soli na hodnotu permitivity, resp. čím vyšší obsah příslušné soli, tím vyšší permitivita. Méně glukózou plněné materiály série $3xFe^{2+}$ +glukóza mají relativní permitivitu srovnatelnou s materiálem PVA v kombinaci s močovinou a glukózou. Vyšších hodnot než PVA s močovinou nabývá materiál nejbohatší na glukózu ze série $3xFe^{2+}$ +glukóza (d019), tato hodnota je nejvyšší i v porovnání s ostatními sériemi.



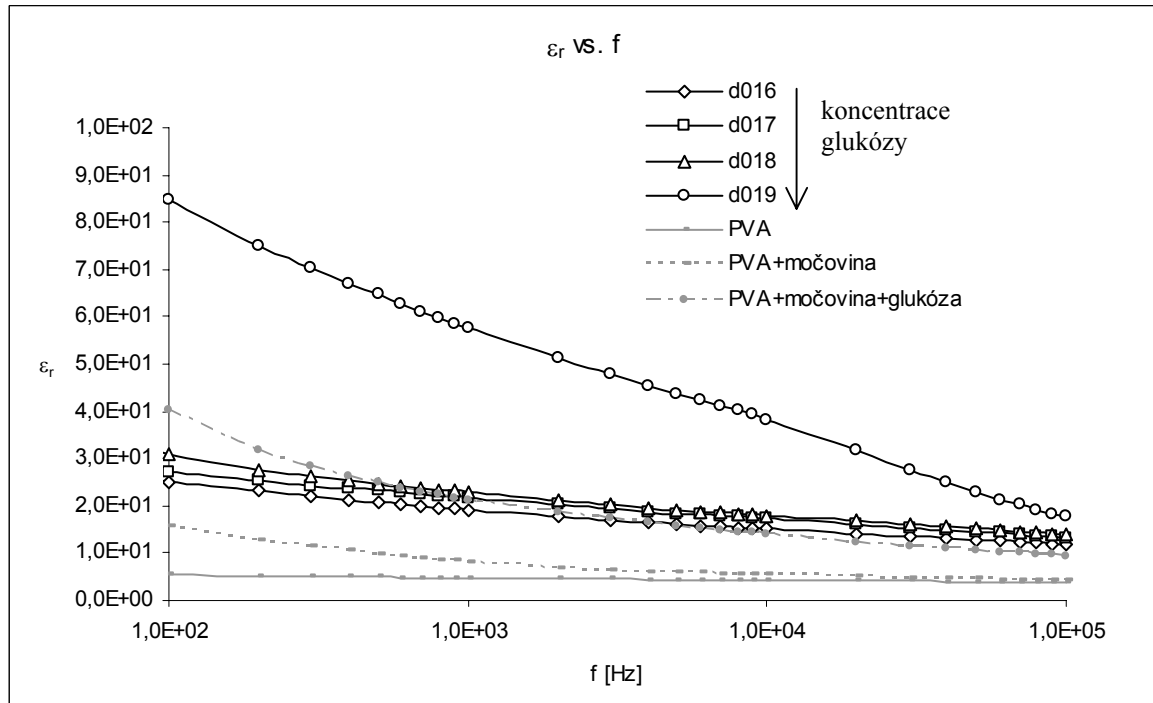
Obr. 49 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii Fe^{3+}



Obr. 50 Frekvenční závislost relativné permitivity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$



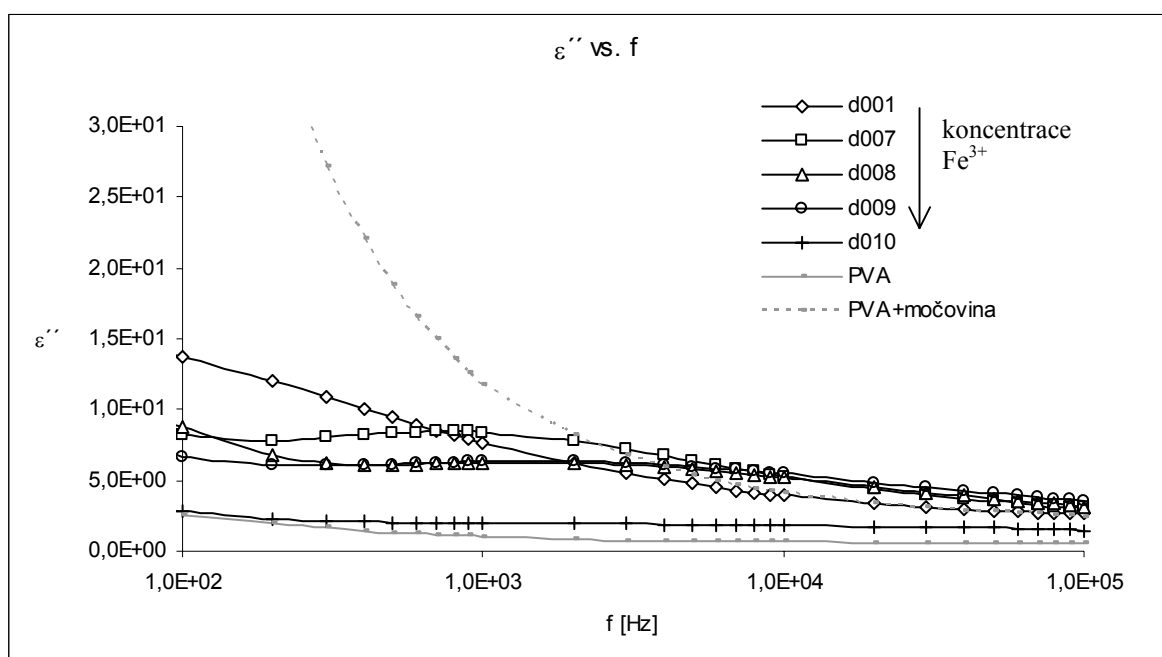
Obr. 51 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii Fe^{2+}



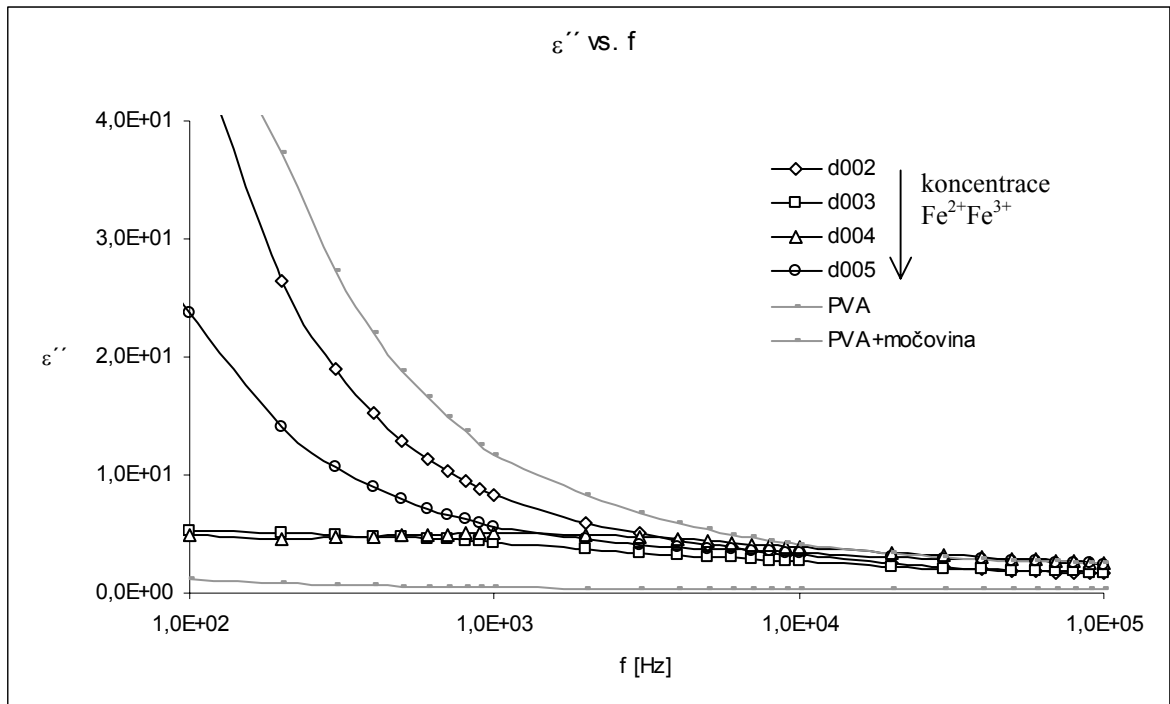
Obr. 52 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity

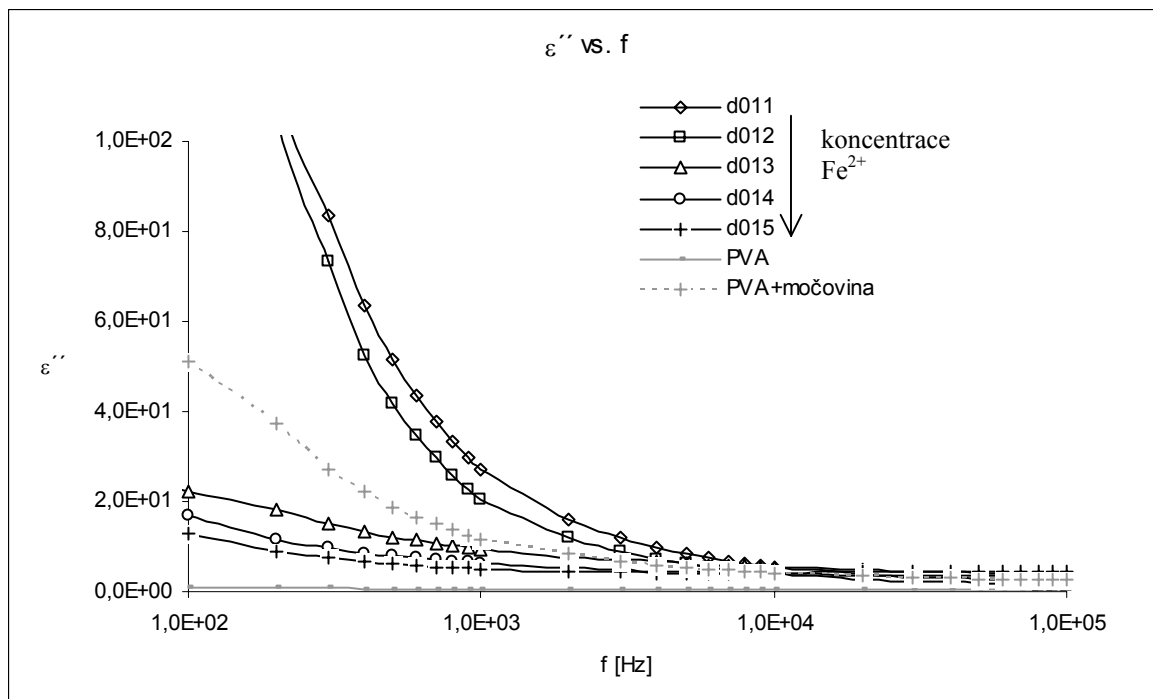
Hodnota ztrátové složky permitivity ε'' klesá v celém frekvenčním rozsahu se zvyšující se frekvencí (Obr.53 až Obr.56). Materiál z PVA vykazuje hodnoty ztrátové složky permitivity nejnižší (cca hodnotu 2,5 v nižších frekvencích a se zvyšující se frekvencí klesá k nule). Kombinací PVA s močovinou dochází k nárůstu ε'' (zejména v nižších frekvencích na hodnotu cca 50 s poklesem k hodnotě 5 ve vyšších frekvencích) a ve vyšších frekvencích se rozdíl ε'' těchto dvou materiálů snižuje. Další zvýšení ε'' nastává kombinací PVA a močoviny s glukózou (dochází k poklesu ε'' s frekvencí z hodnoty nad 100 na přibližně 5). Všechny materiály s Fe-solemi vykazují v celém frekvenčním rozsahu hodnoty ε'' vyšší než materiál PVA. S výjimkou nízkých plnění materiálů série Fe^{2+} (d011 a d012) a materiálu s nejvyšším obsahem glukózy série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza (d019) ve vyšších frekvencích dominují nad ε'' Fe-solemi plněných materiálů hodnoty ε'' materiálu PVA s močovinou. S obsahem Fe-soli klesá ztrátová složka permitivity a u materiálu s nejvyšším obsahem glukózy série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza (d019) ε'' vykazuje hodnotu vyšší než vzorky stejné série s menším obsahem glukózy..



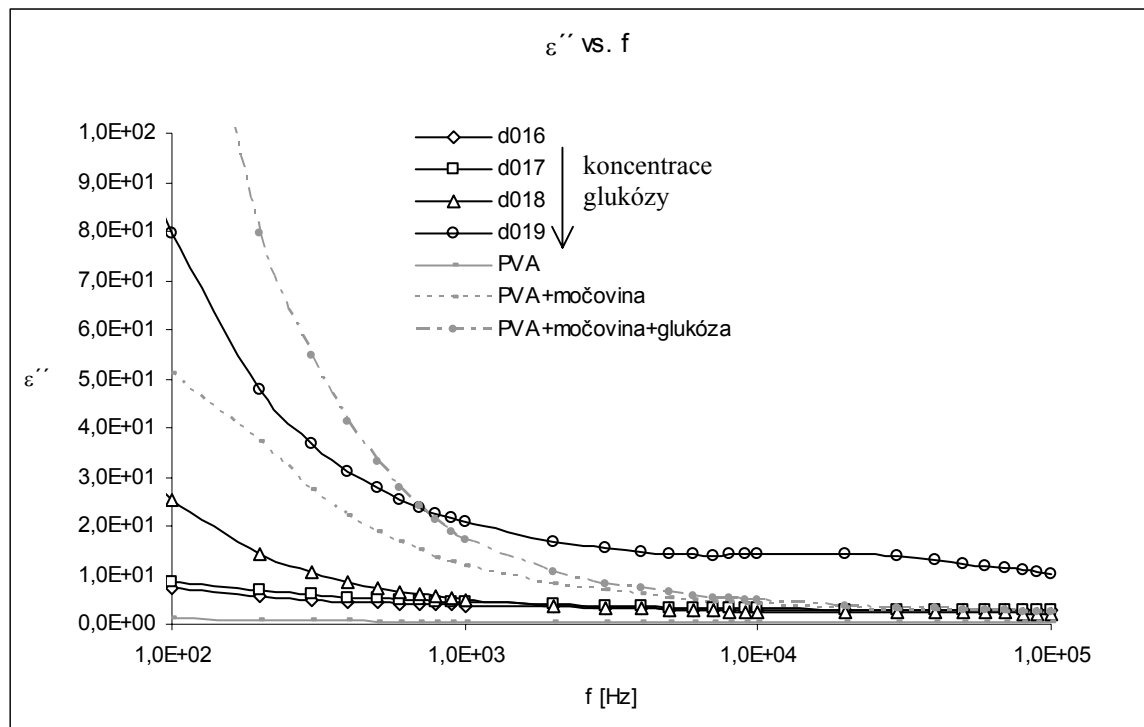
Obr. 53 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii Fe^{3+}



Obr. 54 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii Fe^{2+} / Fe^{3+}



Obr. 55 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii Fe^{2+}

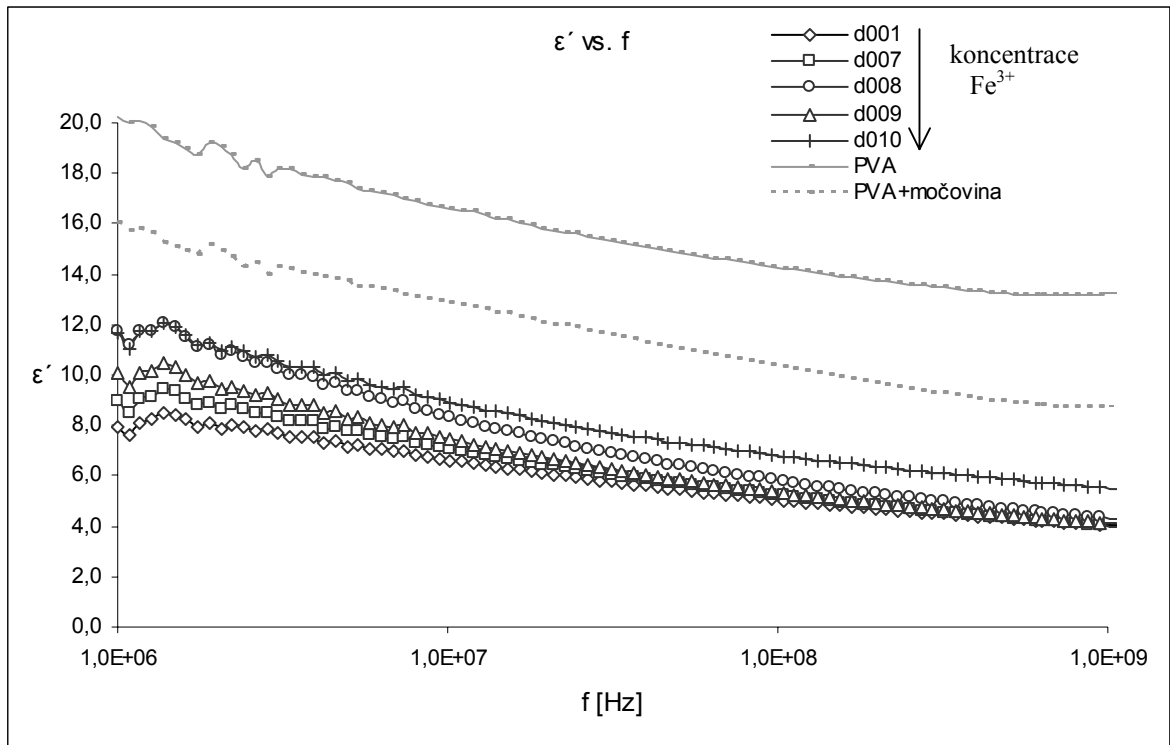


Obr. 56 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza

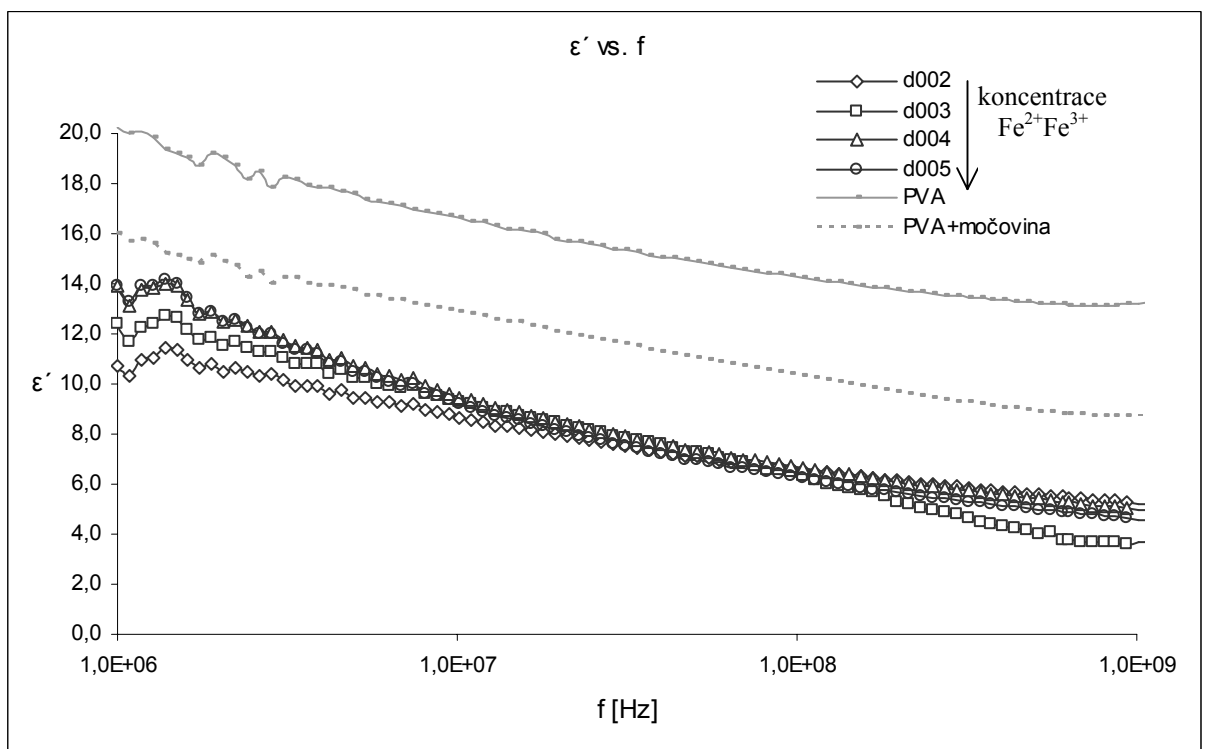
4.6 Dielektrické vlastnosti

Frekvenční závislosti reálné složky permitivity

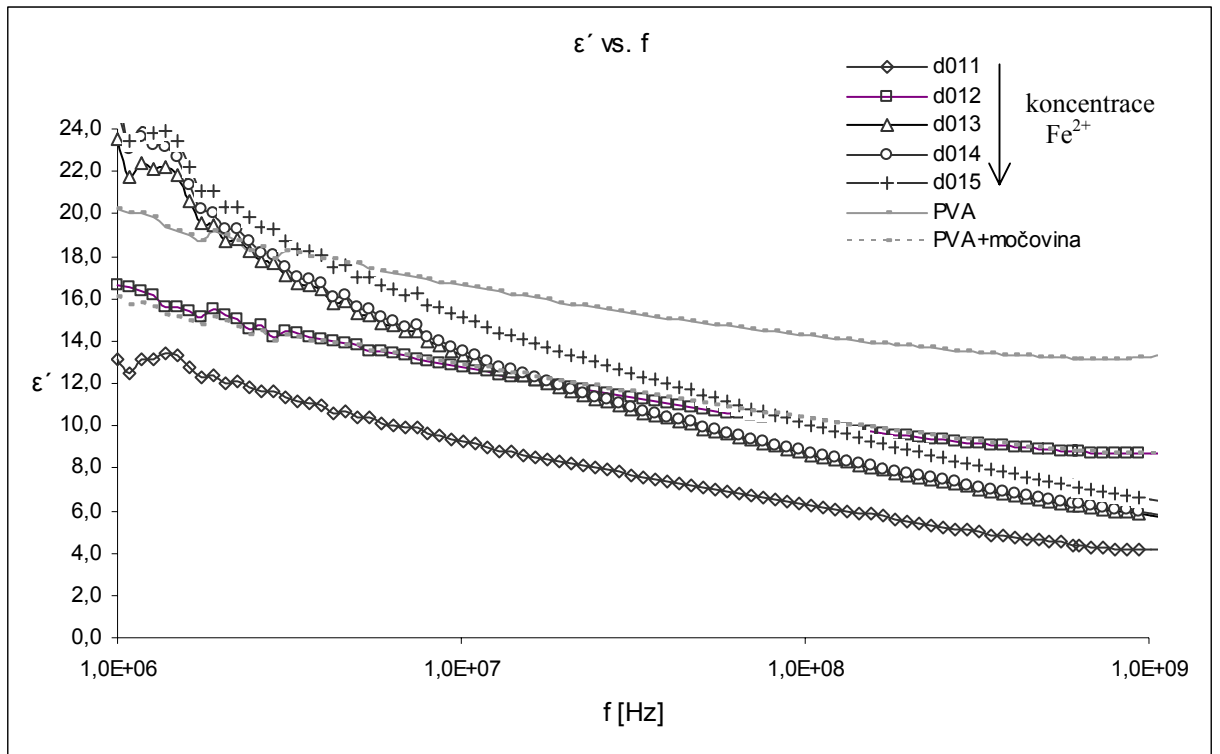
Závislost reálné složky permitivity ϵ' (míry polarizovatelnosti) klesá při růstu frekvence klesá v celém měřeném frekvenčním rozsahu (Obr.57 až Obr.60). V rámci každé série s koncentrační řadou Fe soli je pozorovatelný nárůst permitivity s obsahem Fe soli. Přitom nejvyšší hodnotu permitivity vykazuje v celém rozsahu frekvencí materiál z čistého PVA (cca hodnotu 22 v nižších frekvencích a hodnotu cca 15 ve vyšších frekvencích). Přídavek močoviny způsobuje pokles hodnot ϵ' přibližně o hodnotu 4 (a tento rozdíl je patrný v celém rozsahu měřených frekvencí). U série Fe^{3+} a $Fe^{2+}Fe^{3+}$ jsou hodnoty ϵ' i při nejvyšším plnění Fe solí nižší než hodnoty ϵ' u Fe solemi neplněných materiálů. Série Fe^{2+} a $3xFe^{2+}$ +glukóza nevykazují tak značný rozdíl od hodnot ϵ' materiálů bez Fe solí. Materiály série Fe^{2+} s vyšším obsahem Fe^{2+} solí (d013, d014 a d015) dosahují hodnot ϵ' srovnatelných s čistým PVA materiálem (pouze v nejnižších frekvencích). Vliv koncentrace glukózy na hodnoty ϵ' v rámci série $3xFe^{2+}$ +glukóza není patrný.



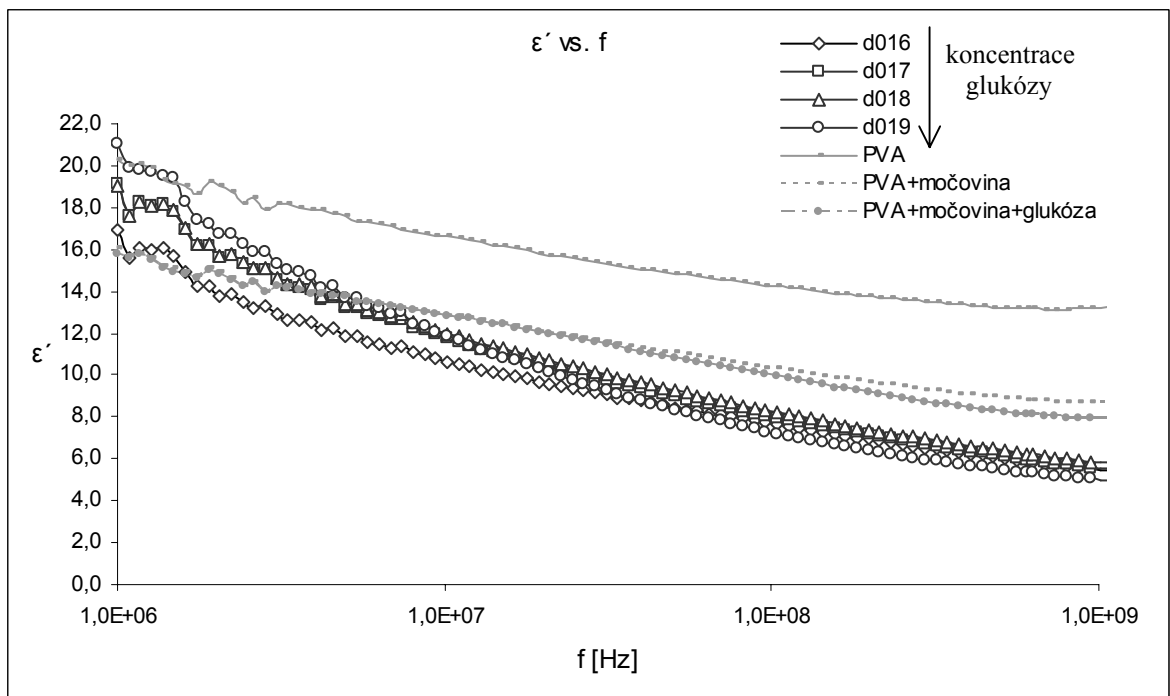
Obr. 57 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii Fe³⁺



Obr. 58 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii Fe²⁺Fe³⁺



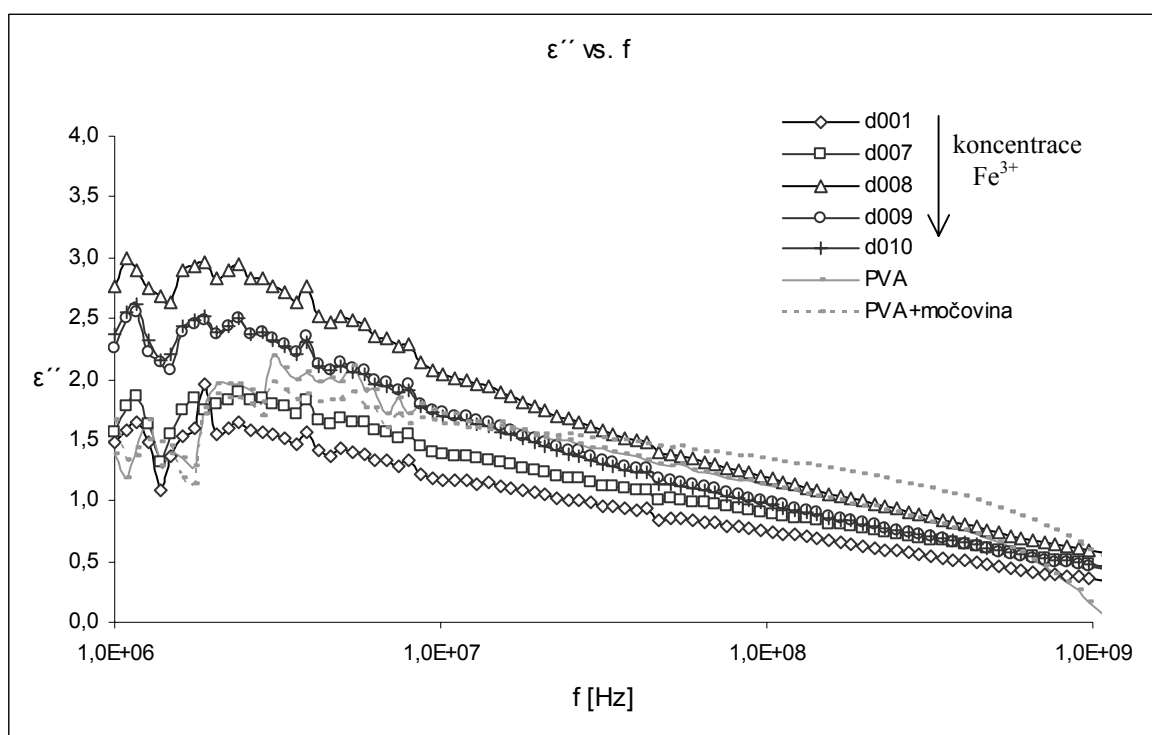
Obr. 59 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii Fe^{2+}



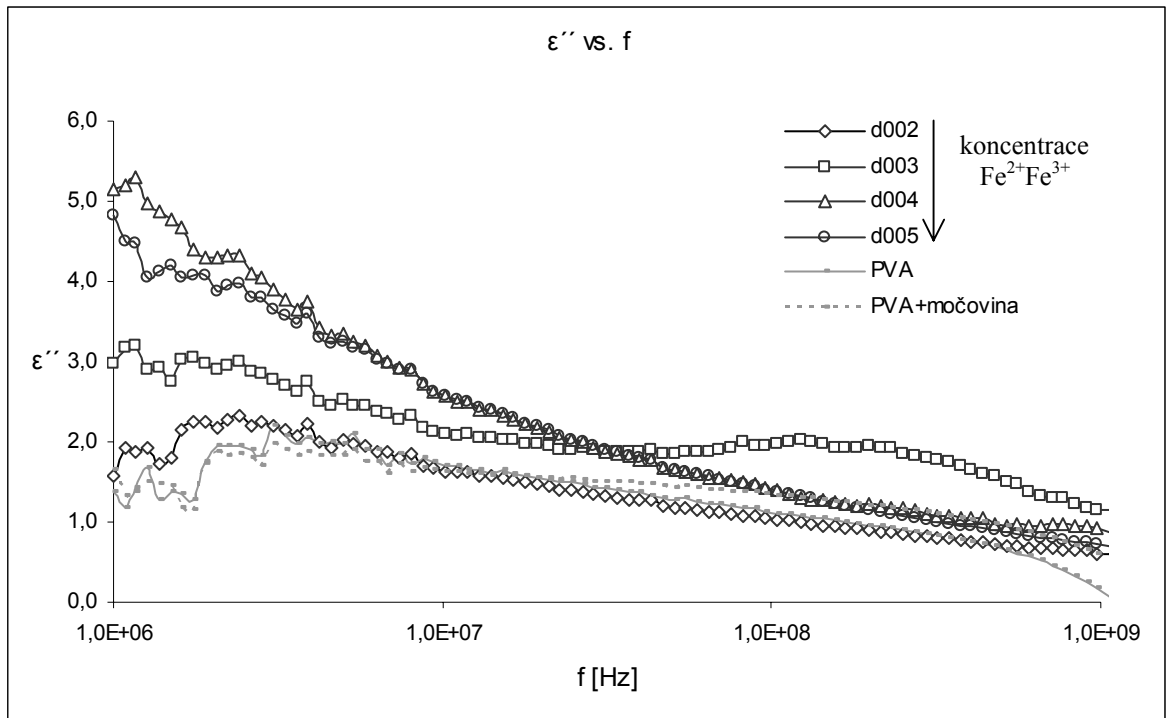
Obr. 60 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity

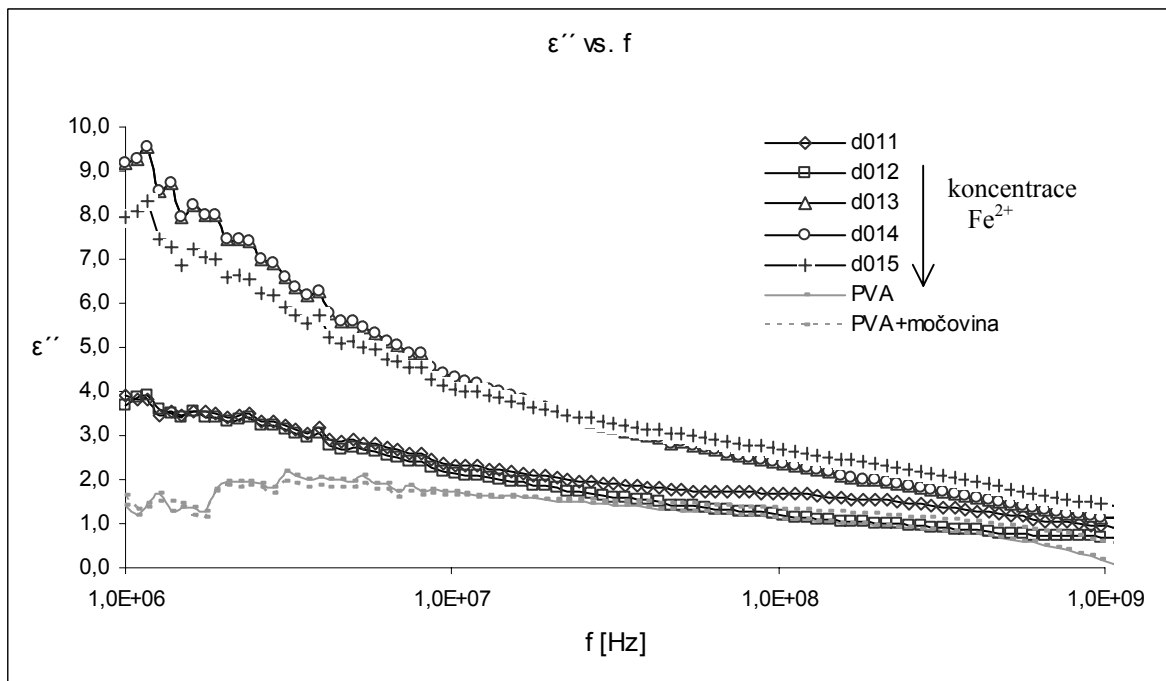
Závislost imaginární (ztrátové) složky permitivity ε'' klesá při růstu frekvence v celém frekvenčním rozsahu (Obr.61 až Obr.64). V rámci sérií s koncentrační řadou Fe solí hodnoty ε'' rostou s obsahem Fe soli v materiálech. Hodnota imaginární složky permitivity čistého PVA a PVA s přidavkem močoviny a glukózy se pohybuje okolo hodnoty 1,5 a s frekvencí klesá téměř k nule. Přidavek močoviny ani glukózy nezpůsobuje výraznou změnu hodnot. U série Fe^{3+} a série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ jsou hodnoty ε'' při nejnižším plnění Fe solemi srovnatelné s hodnotami permitivity u Fe-solemi neplněných materiálů. Materiály těchto sérií s vyšším obsahem Fe solí vykazují vyšší hodnoty imaginární permitivity než neplněné. Imaginární permitivita série Fe^{2+} nabývá vyšších hodnot již při nejnižším plnění a materiály této série s vyšším obsahem železa (d014 a d015) dosahují hodnoty cca 10 (s poklesem k hodnotě 1 ve vyšších frekvencích). Toto je možné říci o průběhu v celém frekvenčním rozsahu. V rámci série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza průběh ztrátové permitivity srovnatelný s průběhem závislosti příslušného materiálu bez glukózy (d013). Vyšší hodnoty ε'' je dosaženo při nejvyšším obsahu glukózy, tento materiál vykazuje nejvyšších hodnot ztrátové permitivity i při porovnání se sériemi s koncentrační řadou Fe solí.



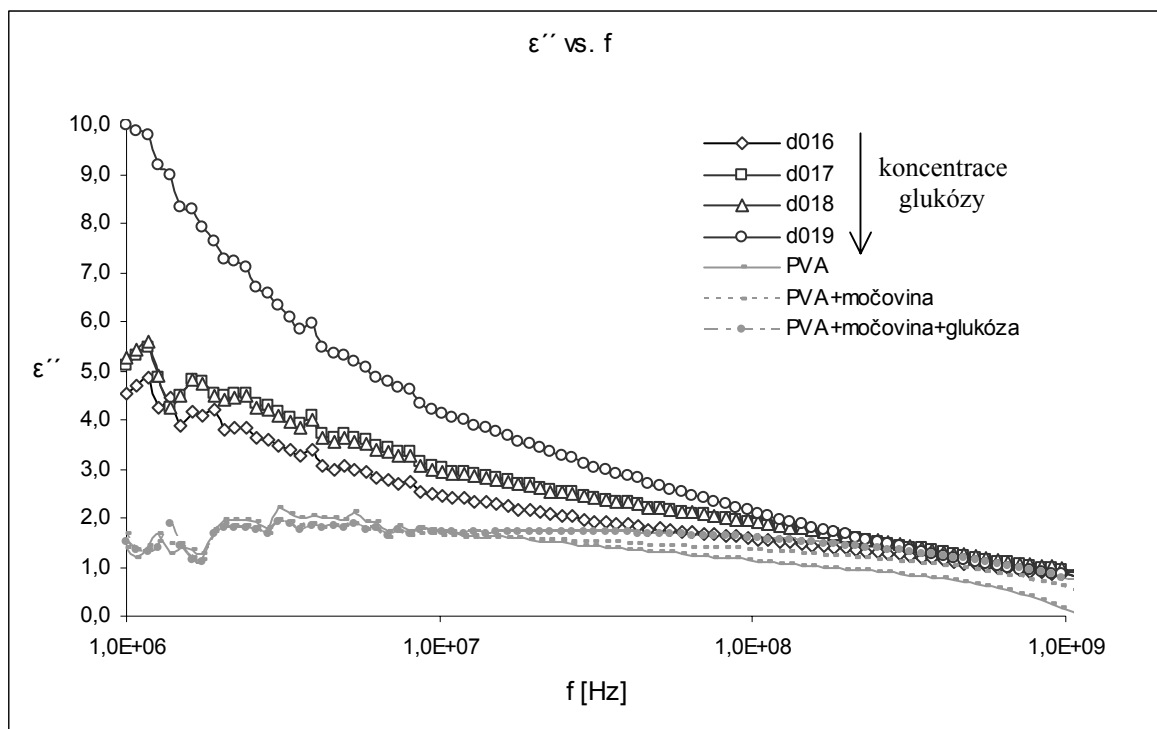
Obr. 61 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii Fe^{3+}



Obr. 62 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$



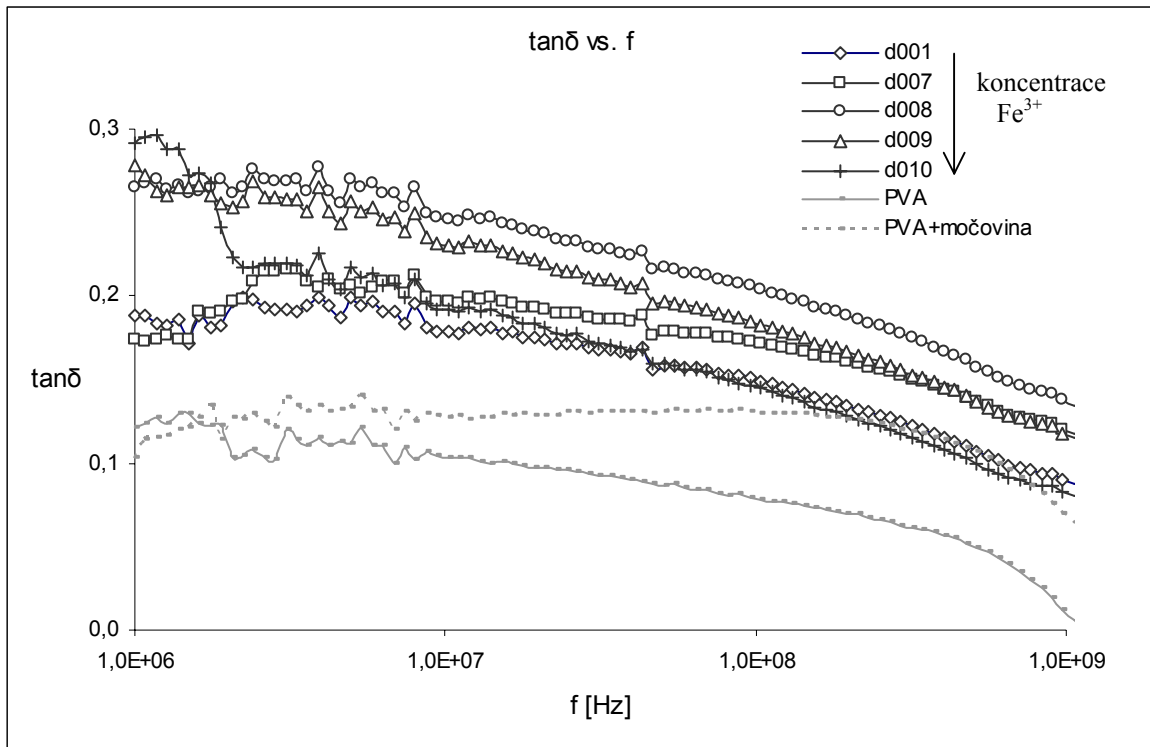
Obr. 63 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii Fe^{2+}



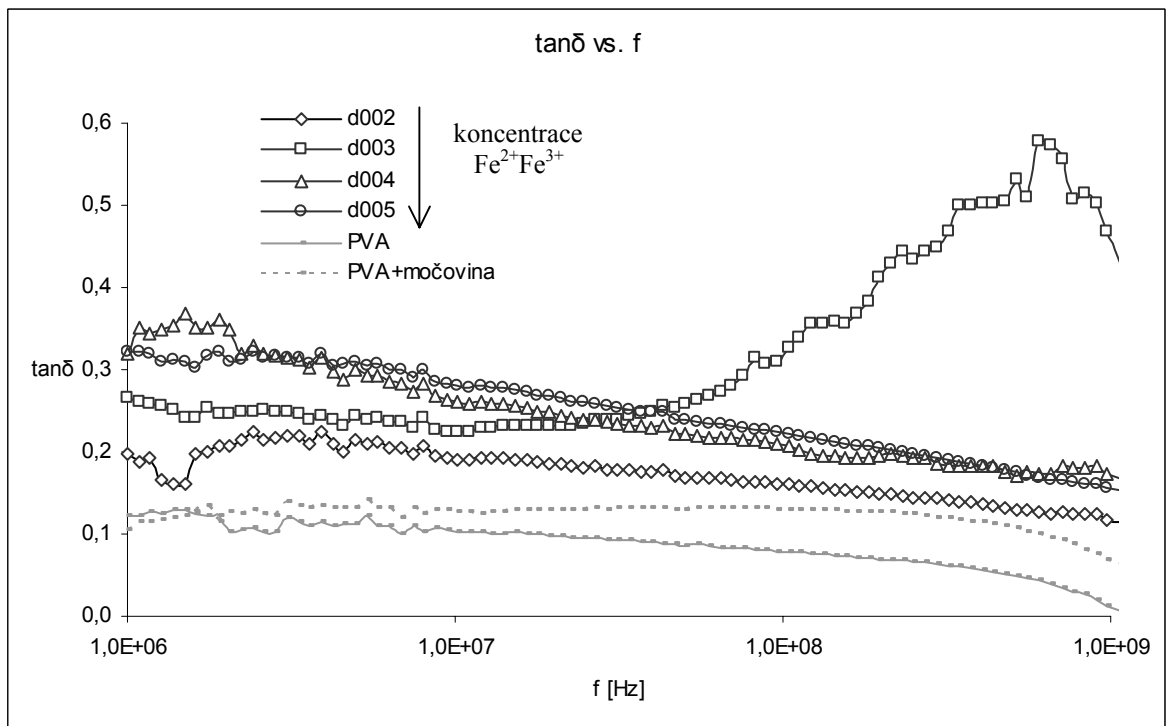
Obr. 64 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislosti ztrátového faktoru

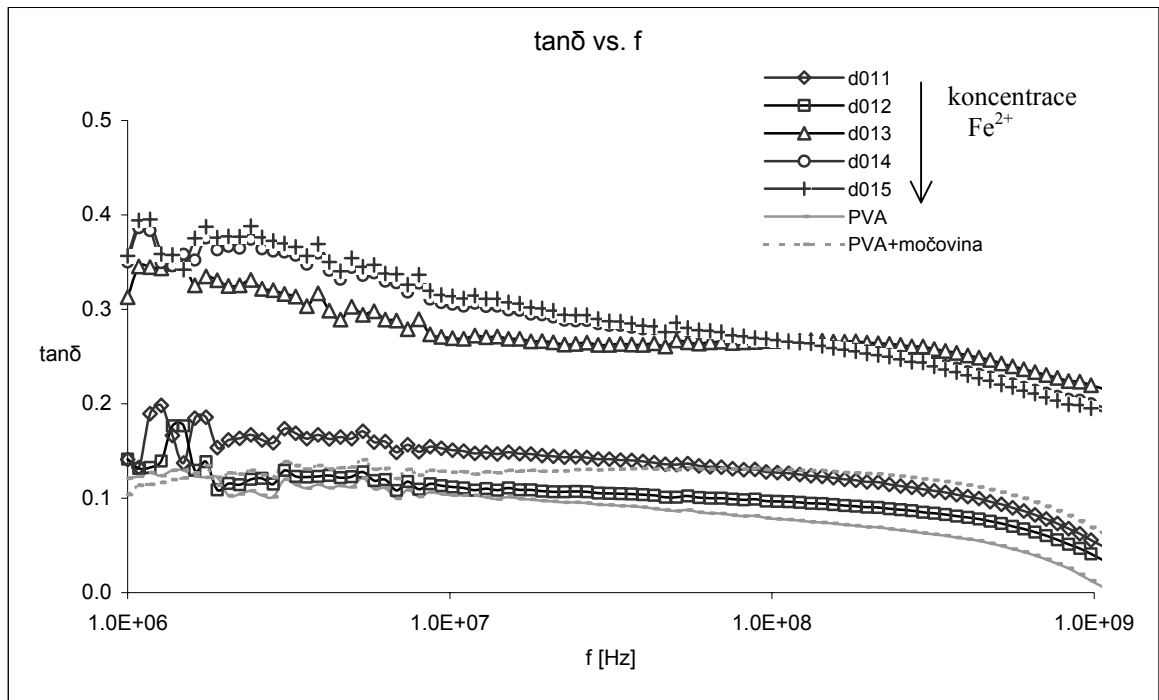
Závislost ztrátového faktoru $\tan\delta$ klesá při růstu frekvence v celém měřeném frekvenčním rozsahu (Obr.65 až Obr.68). Výjimkou je materiál d003 série $Fe^{2+}Fe^{3+}$, který ve vyšších frekvencích dosahuje dvojnásobné hodnoty než ve frekvencích nízkých (způsobeno patrně nežádoucím dotykem vzorku měřeného materiálu s kovovým držákem měřícího zařízení). V rámci sérií, které jsou koncentračními řadami Fe solí, je pozorovatelný nárůst $\tan\delta$ s obsahem Fe-solí. Hodnota $\tan\delta$ čistého PVA a PVA s přidavkem močoviny a glukózy se pohybuje okolo hodnoty 0,1 a s frekvencí klesá téměř k nule. Přidavek močoviny ani glukózy nezpůsobuje výraznou změnu hodnot $\tan\delta$. U všech sérií jsou hodnoty $\tan\delta$ vyšší než hodnoty $\tan\delta$ neplněných materiálů, pouze s výjimkou nejnižšího plnění materiálu série Fe^{2+} (jeho hodnota rovna hodnotě $\tan\delta$ neplněných materiálů). Vliv koncentrace glukózy v sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza je patrný až při jejím nejvyšším obsahu v materiálech této série. Nejvyšších hodnot $\tan\delta$ dosahují materiály vyššího plnění série Fe^{2+} (d014 a d015) a na glukózu nejbohatší materiál série $3xFe^{2+}$ +glukóza (d019) vykazují nejvyšší hodnoty $\tan\delta$.



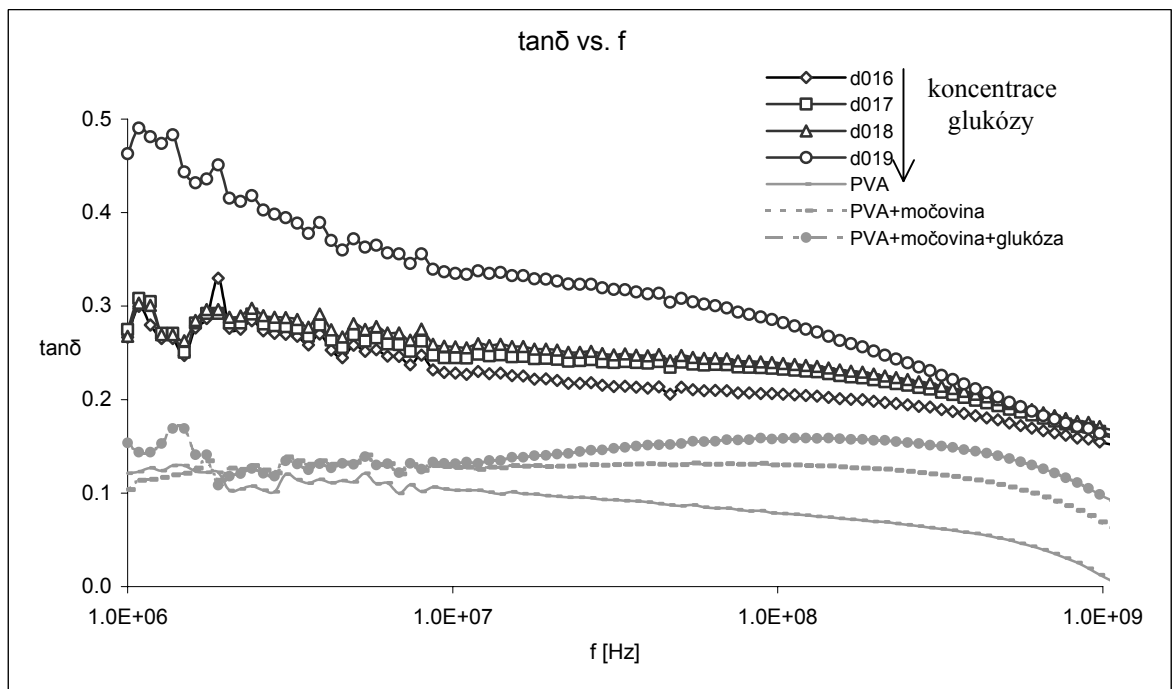
Obr. 65 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{3+}



Obr. 66 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$



Obr. 67 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}



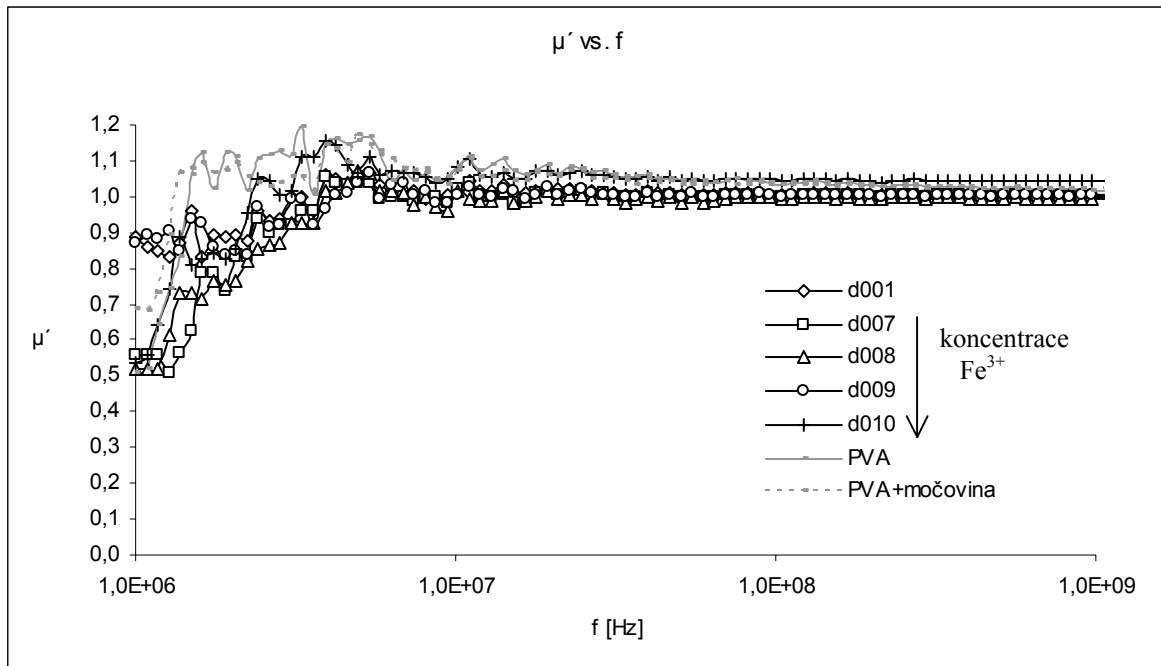
Obr. 68 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+} +glukóza

4.7 Magnetické vlastnosti

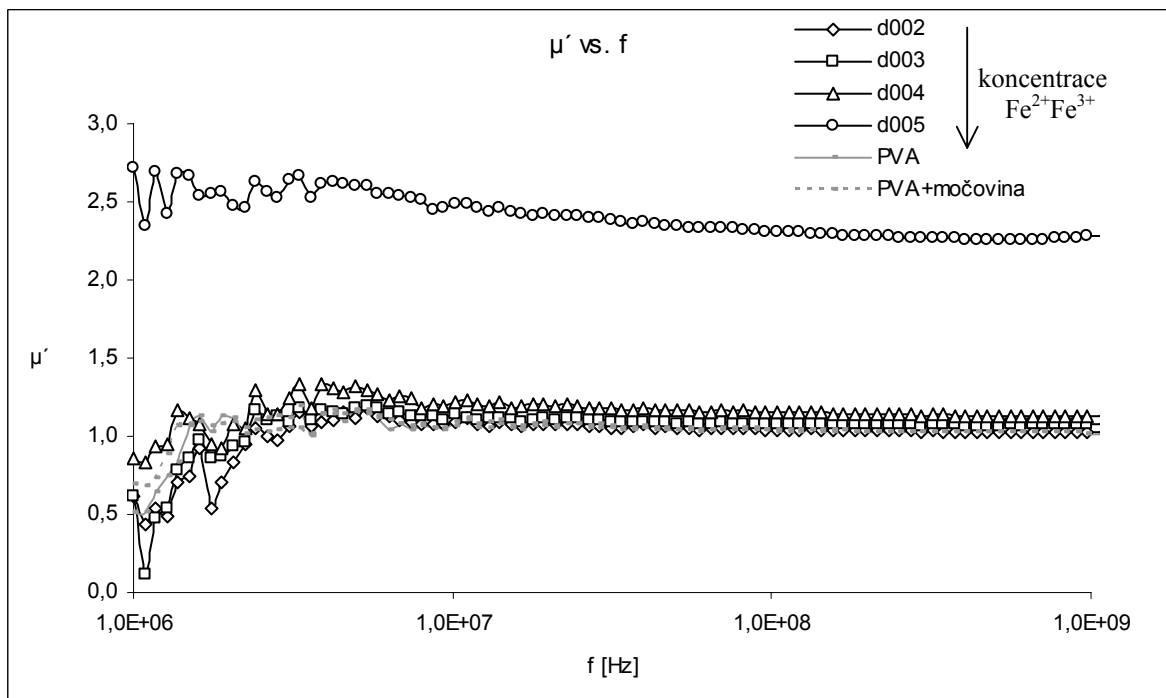
Frekvenční závislosti reálné složky permeability

Závislost reálné složky permeability μ' (míry magnetizovatelnosti) je v měřeném rozsahu frekvencí konstantní (Obr.69 až Obr.74). To odpovídá teorii, že při frekvencích vyšších než 1 MHz se přestává permeabilita uplatňovat [30], [31]. Její hodnota se pro většinu materiálů, bez obsahu Fe-solí i s jejich obsahem, pohybuje kolem hodnoty 1. V rámci každé série, která je koncentrační řadou Fe soli, je pozorovatelný minimální nárůst permeability s obsahem Fe-soli. Vyšších hodnot magnetické permeability nabývá ze série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ materiál s nejvyšším plnění kombinací Fe^{2+} a Fe^{3+} (d005) cca 2,5, a nejvíce plněný materiál ze série Fe^{2+} (d015) přibližně 1,5. V rámci koncentrační řady glukózy série $3x\text{Fe}^{2+}$ +glukóza se vliv glukózy uplatňuje až při jejím nejvyšším obsahu (d019). Tento materiál dosahuje nejvyšší hodnoty magnetické permeability (hodnoty 5 v nižších frekvencích a hodnoty 2,5 při frekvencích vyšších) a je magneticky nejvýraznější ve srovnání se všemi ostatními materiály.

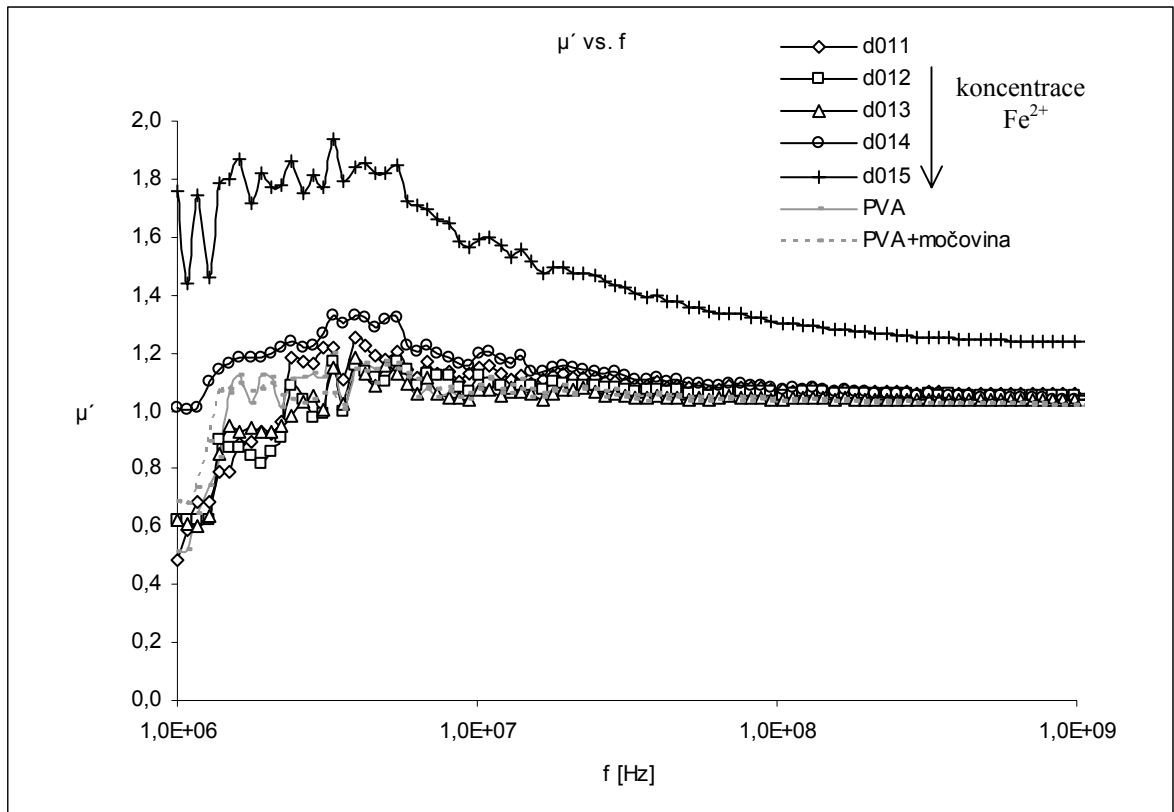
Nízké hodnoty magnetické permeability si lze dále vysvětlit následujícími způsoby. Nanočástice jsou v podstatě jednodoménové útvary, které neochotně tvoří dipóly nebo nestíhají tyto dipóly tvořit při vysokých frekvencích. Rovněž koncentrace Fe-solí v připravených materiálech může být natolik nízká, že se magnetické vlastnosti nemohou vzhledem k citlivosti zařízení projevit.



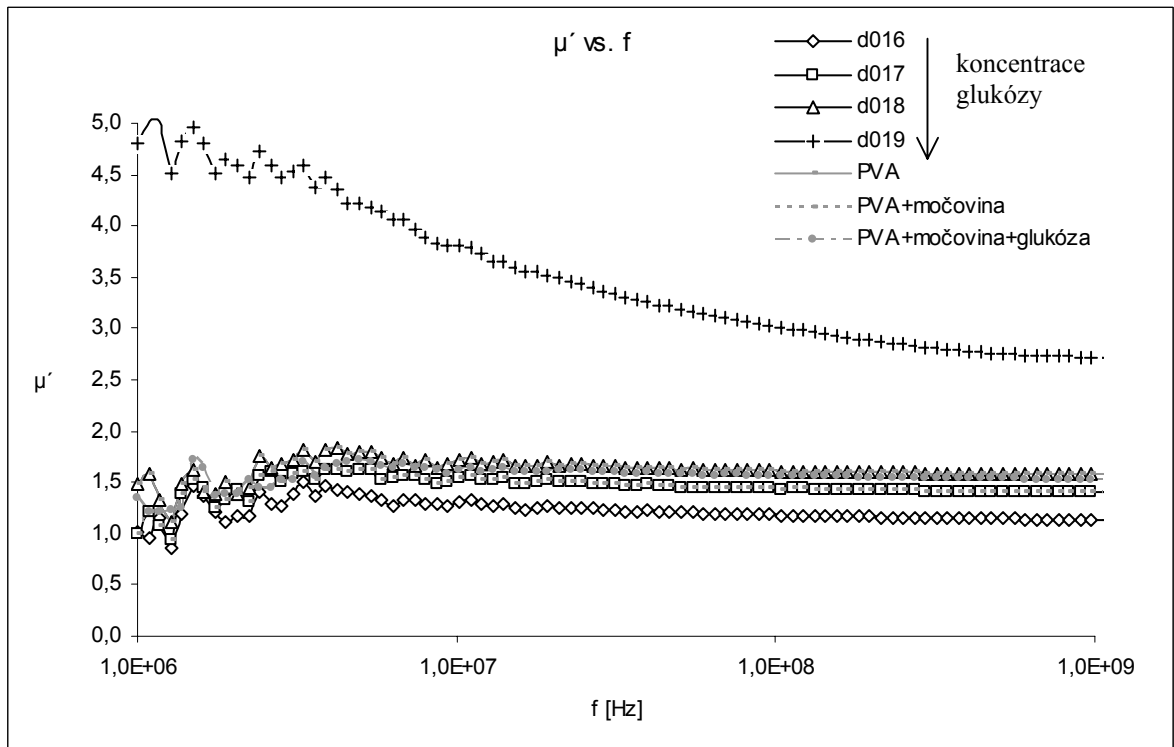
Obr. 69 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{3+}



Obr. 70 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$



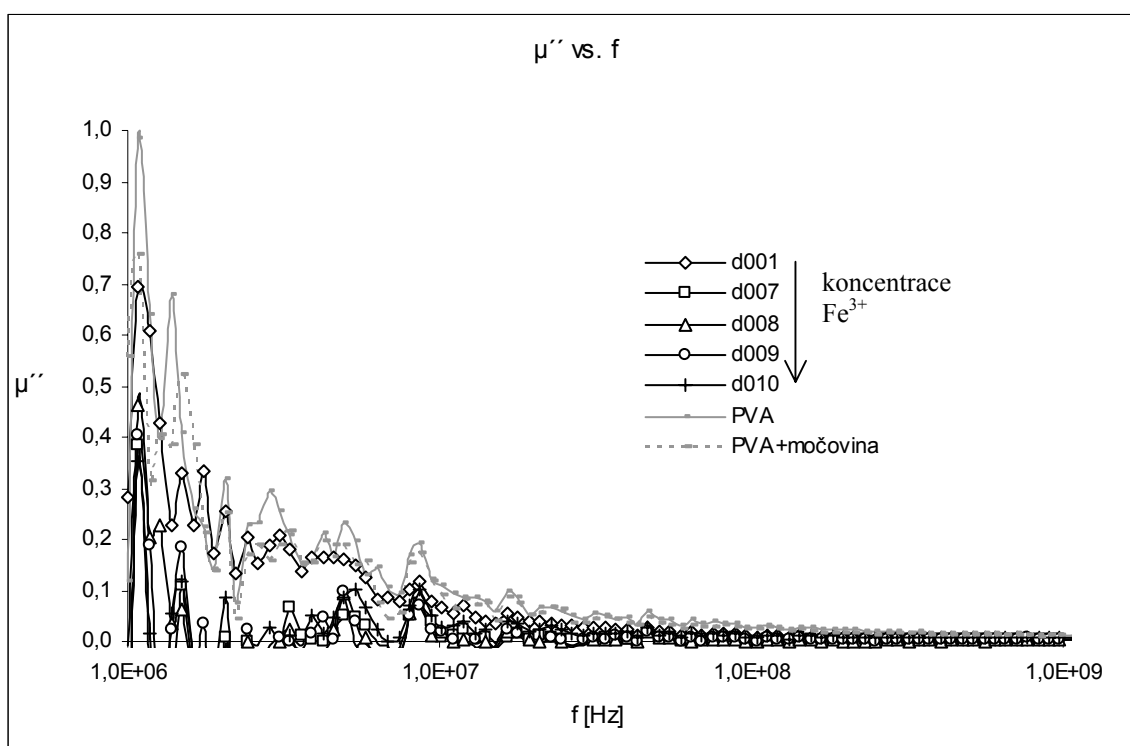
Obr. 71 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{2+}



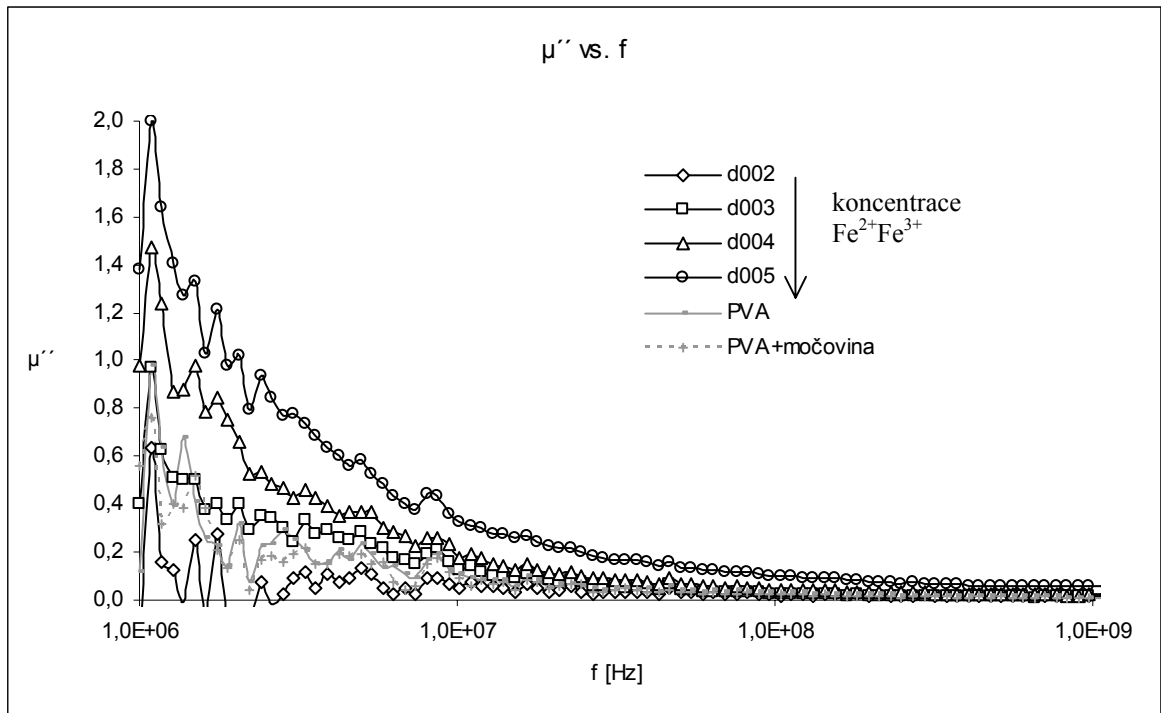
Obr. 72 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{2+} +glukóza

Frekvenční závislosti imaginární složky permeability

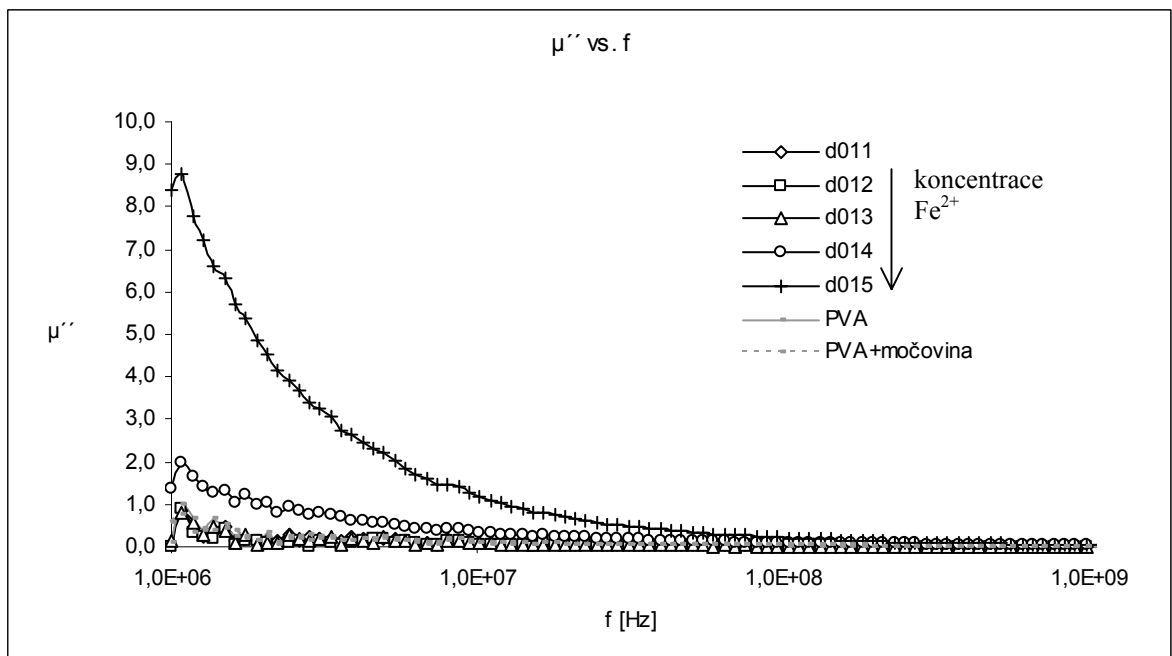
Imaginární složka permeability μ'' (magnetické ztráty) je frekvenčně závislá, v měřeném rozsahu frekvencí její hodnoty klesají (Obr.73 až Obr.76). Podle [30], [31] při frekvencích vyšších než 1 MHz tyto ztráty rostou. Hodnoty μ'' jsou napříč sériemi odlišné. V rámci každé série, která je koncentrační řadou Fe solí, je pozorovatelný nárůst magnetické ztráty s rostoucím obsahem Fe-solí. Materiály série Fe^{3+} vykazují ztrátu menší než 1 a jsou srovnatelné s materiály bez obsahu Fe-solí. V sérii $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ se hodnotám materiálů bez obsahu Fe solí blíží materiály o menším obsahu kombinace Fe solí. Při vyšším obsahu kombinace Fe solí je nárůst hodnot μ'' minimální. Výrazně vyšších hodnot magnetické ztráty nabývá ze série Fe^{2+} materiál s nejvyšším obsahem Fe-solí (d015), a to hodnoty cca 9 a materiál ze série 3xFe^{2+} +glukóza nejbohatší na glukózu (d019), vykazující hodnotu 20. Efekt nárůst μ'' je (v rámci série 3xFe^{2+} +glukóza) pozorovatelný až u nejvyššího obsahu glukózy. To platí pouze v nízkých frekvencích, ve vyšších frekvencích klesá (stejně jako u všech ostatních materiálů k nule). Záporné hodnoty μ'' nemají fyzikální smysl, proto je osa pro μ'' v kladných hodnotách.



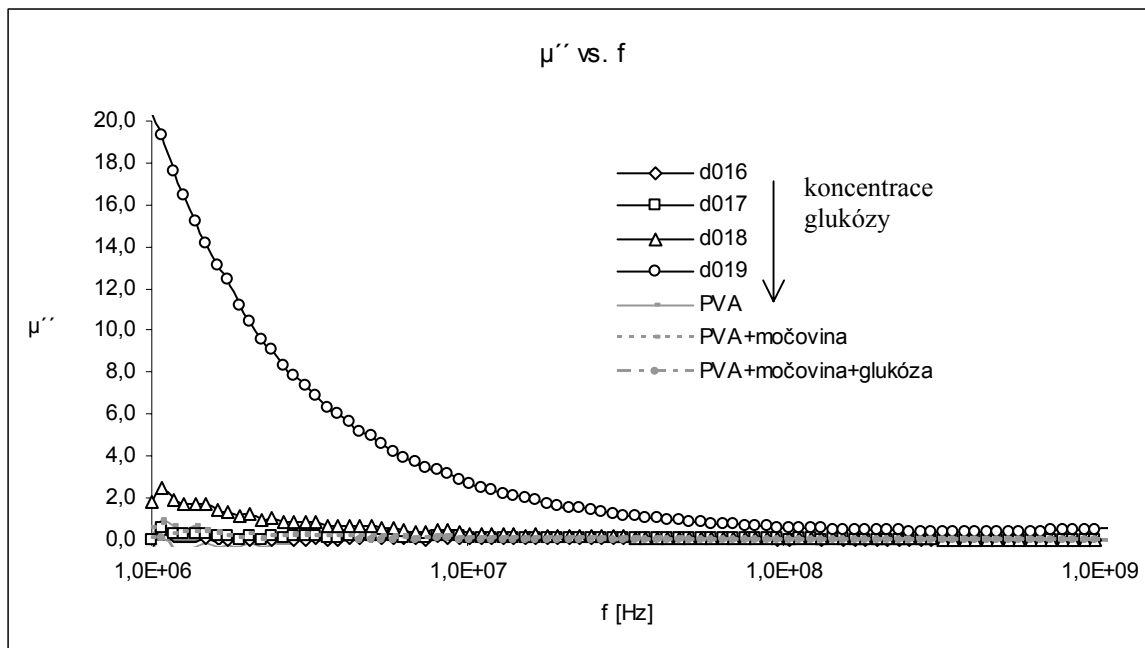
Obr. 73 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro Fe^{3+}



Obr. 74 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro Fe^{2+} Fe^{3+}



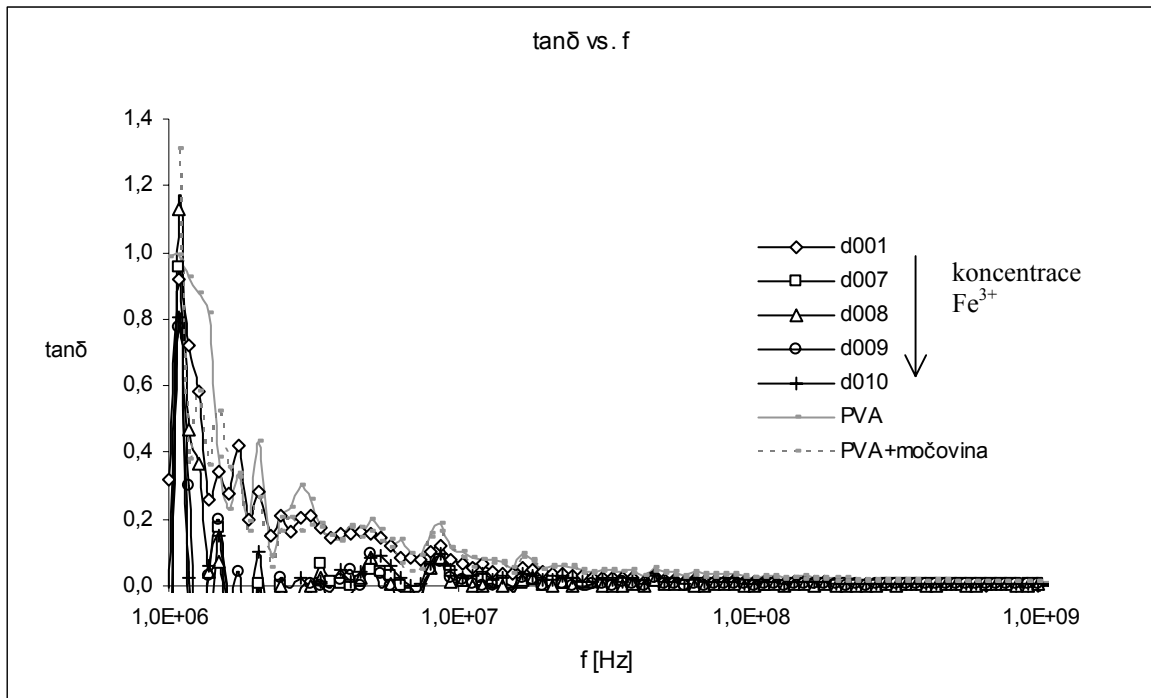
Obr. 75 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro Fe^{2+}



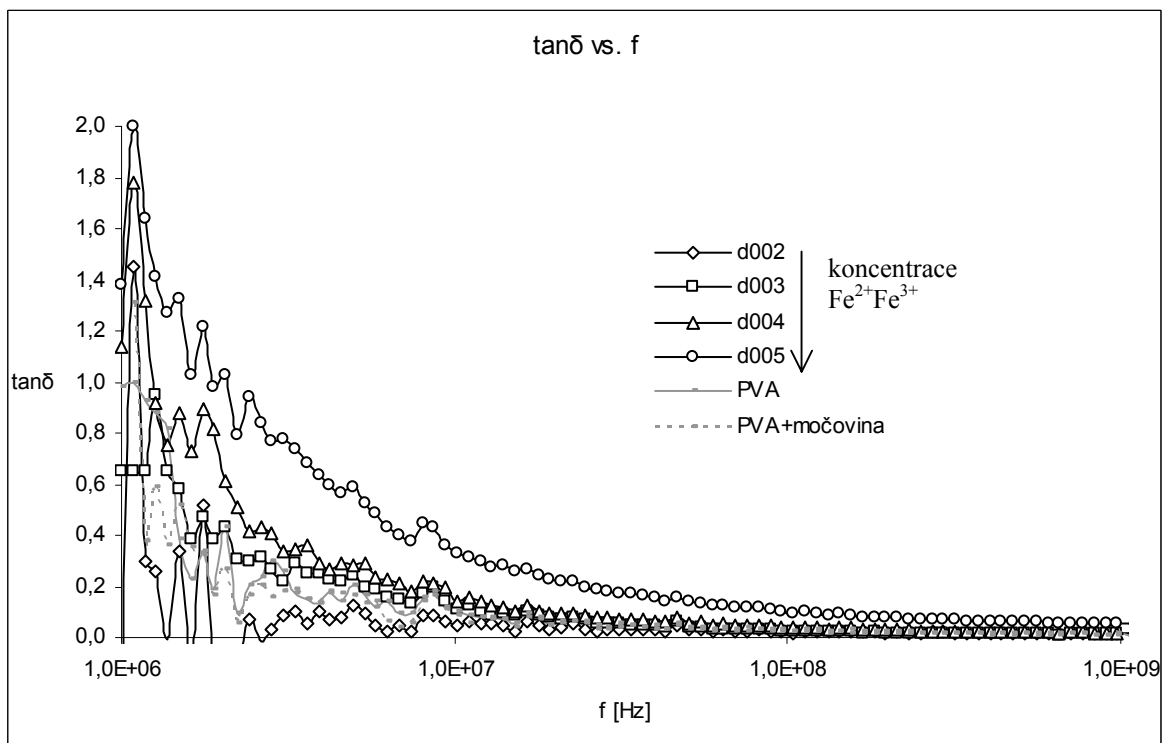
Obr. 76 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro $3xFe^{2+}$ +glukóza

Frekvenční závislosti ztrátového faktoru

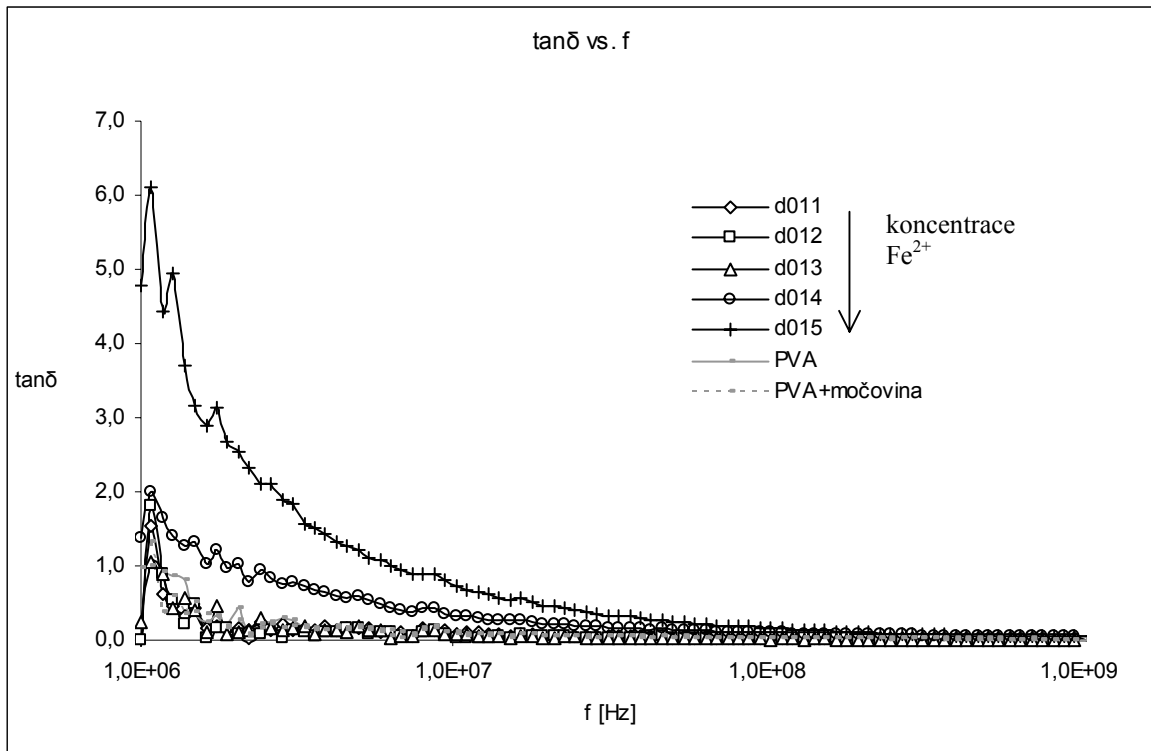
Ztrátový faktor permeability $\tan\delta$ je frekvenčně závislý, v měřeném rozsahu měřených frekvencí klesá (Obr.77 až Obr.80). Tato hodnota je rovněž napříč sériemi odlišná. V rámci každé série, která je koncentrační řadou Fe solí, je pak pozorovatelný nárůst ztráty s obsahem Fe-solí. Materiály neplněné Fe solemi, PVA a PVA s močovinou, vykazují $\tan\delta$ okolo 0,5 a přídavek glukózy působí mírný nárůst $\tan\delta$ (cca na hodnotu 1). To platí v nižších frekvencích, ve vyšších je patrný pokles k nule. Trend poklesu $\tan\delta$ k nulové hodnotě ve vyšších frekvencích je patrný u všech materiálů. Hodnoty $\tan\delta$ série Fe^{3+} leží pod hodnotami neplněných materiálů. Hodnoty $\tan\delta$ série $Fe^{2+}Fe^{3+}$ vykazují vyšších hodnot než materiály bez obsahu Fe solí až při vyšším obsahu Fe solí. Výrazně vyšších hodnot $\tan\delta$ nabývá ze série Fe^{2+} materiál s nejvyšším obsahem Fe-solí (d015), a to hodnoty cca 6 a materiál ze série $3xFe^{2+}$ +glukóza nejbohatší na glukózu (d019), vykazující hodnotu 4 v nízkých frekvencích, ve vyšších frekvencích klesá k nulové hodnotě. Efekt přídavku glukózy se v rámci koncentrační řady glukózy projevuje jen při jejím nejvyšším obsahu. Záporné hodnoty $\tan\delta$ nemají fyzikální smysl, proto je osa pro $\tan\delta$ v kladných hodnotách.



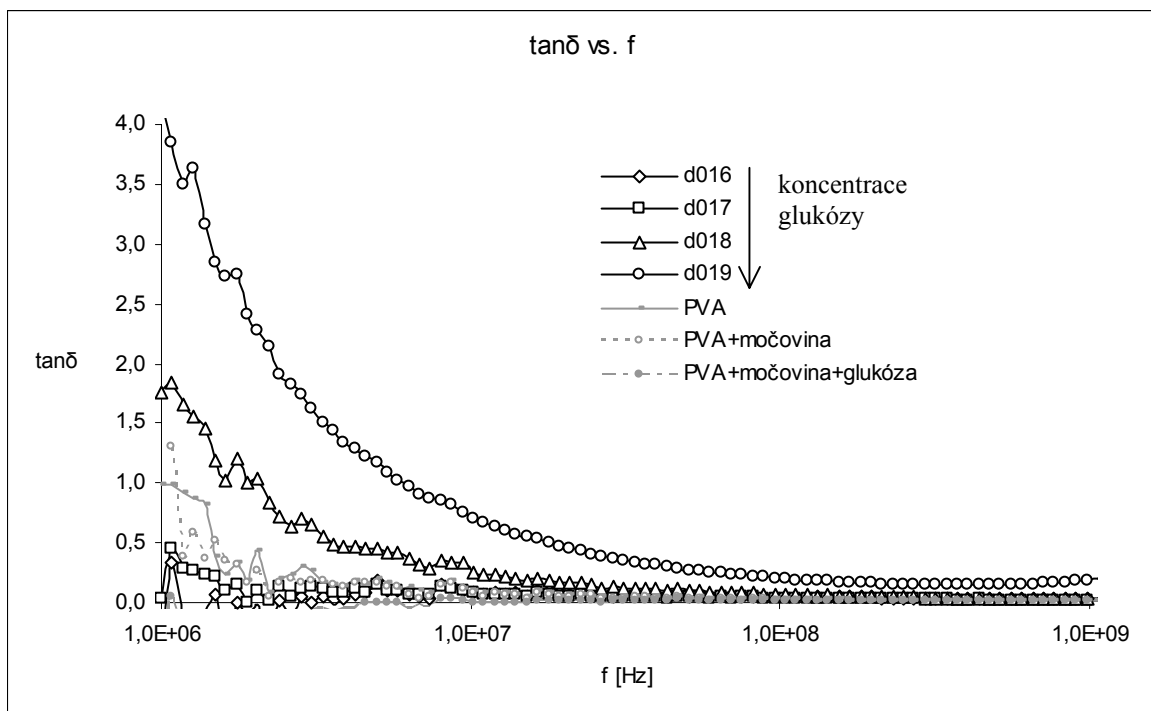
Obr. 77 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe³⁺



Obr. 78 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe²⁺Fe³⁺



Obr. 79 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}



Obr. 80 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii $3xFe^{3+}$ +glukóza

ZÁVĚR

Předložená práce je prvotní studií v oblasti syntézy magneticky aktivních plniv v rámci pracoviště autorky. Pro syntézu plniv zde byla poprvé aplikována metoda MW ohřevu. Práce byla motivována snahou zavést „one pot“ syntézu materiálů, která by umožnila překonat úskalí redisperzivního přístupu v oblasti přípravy kompozitních materiálů s nanoplňivy.

Pomocí zvolené techniky byly připraveny série materiálů, vycházejících z železnatých a železitých solí, a jejich směsi, pomocí precipitace zásaditým srážedlem přímo v roztoku polymeru. Na základě charakterizace připravených materiálů lze usoudit, že vznikají mikro nebo nano dispergované oxidy, případně oxidy-hydroxidy, železa v PVA matici. Vlastnosti kompozitů jsou výrazně ovlivněny přítomností molekulárních složek, tj. močoviny, použité jako srážedla, a glukózy, použité jako povrchového stabilizátoru. Tyto molekulární složky se uplatňují i jako změkčovadla.

Měření magnetických vlastností ukázalo přítomnost slibných vzorků v rámci této prvotní studie. Materiál, připravený kombinací železnaté soli, PVA močoviny a glukózy, jejíž molární množství bylo pět krát vyšší než molární množství železnaté soli, vykazoval i přes velmi nízkou koncentraci železnatého plniva hodnotu relativní permeability přibližně 4. Tento materiál vykazoval též vysokou hodnotu relativní permitivity, a mohl by tedy být vhodný pro účely absorpce elektromagnetického záření.

Následný výzkum by se měl zaměřit na lepší charakterizaci připravených materiálů, standardizaci a zlepšení postupů přípravy na základě získaných zkušeností. V oblasti materiálových kombinací se jeví nadějně použití nízkomolekulárních povrchových stabilizátorů částic a možnost odstranění nežádoucích zbytků srážedla z připravených disperzí pomocí dialýzy, přičemž by zůstal zachován stupeň disperze částic v roztoku polymeru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WANG W. W., ZHU Y, RUAN M., *Microwave assisted synthesis and magnetic properties of magnetite and hematite nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research (2007), 9, 419-426
- [2] HORÁK D., BABIČ M., MACKOVÁ H., BENEŠ M.J., *Preparation of magnetic nano- and micro-sized particles for Biological and environmental separations*, Journal of Separation Science, 30, 1751-1772
- [3] TSUJI M., HASHIMOTO M., NISHIZAVA Y., *Microwave synthesis of metallic nanostructures in solution*, Chemistry – A European Journal, (2005), 11, 440-452
- [4] BRANDRUP, J.; GRULKE, E.A.; IMMERGUT, E.H. *Polymer handbook. Vol. 1.* Hoboken: WILEY-INTERSCIENCE, (1999), ISBN 0-471-48171-8
- [5] MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK: *Polymery - výroba, vlastnosti, použití*, Sobotáles Praha, (1993), ISBN 80-85920920-72-7
- [6] *Návrh směsí biodegradabilních obalových materiálů na bázi PVA*, Diplomová práce ZMEŠKAL M., FT UTB Zlín (2006), HASSAN Ch. M., PEPPAS N.A., *Structure and applications of poly(vinylalcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods*. Advances in Polymer Science, (2000), 153, str. 37-65
- [7] *Anaerobní rozklad PVA a jeho směsí s vybranými polysacharidy*, Diplomová práce HONSOVÁ S., FT UTB Zlín (2006), Abd El-Kader K. A. M., ABDEL HAMIED S. F., MANSOUR A. B., Y EI-LAWINDY A.M., EI-TANTAWAY F., *Effect of the molecular weights on the optical and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films*, Polymer Testing (2002), 21, 847-850
- [8] TALAPIN D.V., SCHEVCHENKO E.V., WELLER H., *Syntheses and characterization of magnetic nanoparticles.*, SCHMID G., *Nanoparticles*, WILLEY VCH Weinheim, ISBN 978-3-527-30507-0
- [9] BANIN U., MILLO O., *Properties of magnetic nanoparticles*, SCHMID G., *Nanoparticles*, WILLEY VCH Weinheim, ISBN 978-3-527-30507-0
- [10] www.supermagnety.cz z 30.01.2007
- [11] SVOBODA E. a kol., *Přehled fyziky*, SPN Praha (1991), ISBN 80-04-22435-0
- [12] LEPIL O., ŠEDIVÝ P., *Fyzika – elektřina a magnetismus*, Prométheus Praha, (1992), ISBN 80-7196-088-9
- [13] AYCHMÜLLER A., *Organization of magnetic nanoparticles*, SCHMID G., *Nanoparticles*, WILLEY VCH Weinheim, ISBN 978-3-527-30507-0

- [14] VARGA L.K., *Soft magnetic nanocomposites for high frequency nad high-temperature applications*, Journal of Magnetism and Magnets materials (2007), 316, 442-447
- [15] LIAO X., ZHU J., ZHONG W., *Synthesis of amorphous Fe_2O_3 nanoparticles by microwave irradiation*, Material Lettres (2001), 201, 341-346
- [16] HONG. R.Y., PAN T.T., LI H.Z., *Microwave syntehsis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids*, Journal of Magnetism a and Magnets materials (2006), 303, 60-80
- [17] VAYSSIERES L., CHANEAC C., TRONC E., JOLIVET J.P., *Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation*, Journal of Colloid and Interface Science, 205, 205-212 (1998) – čl. 6
- [18] GIRI J., SRIHARSKA T., BAHADUR D., *Optimization of parametres for the synthesis of nano-sized $Co_{1-x}Fe_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) by microwave refluxing*, Journal of Material Chemistry (2004), 14, 875-880
- [19] KUNDU A., UPADHYAY C., VERNA H.C., *Magnetic properties of a partially inverted zinc ferrite synthetized by a new copreipitation technique using urea*, Physics Letters A (2003), 311, 410-415
- [20] MENDOZA-RESENDERS R., MORALES M.P., SERNA C.J., *Reduction mechanism of uniform iron oxide nanoparticles to metal used as recording media*, Material Science and Engineering (2003), 23, 1139-1142
- [21] GOMEZ-LOPERA S.A., PLAZA R.C., DELGADO A.V. *Synthesis and characterization of spherical magnetite/biodegradable polymer composite paricles*, Journal of Colloid and Interface Science (2001), 240, 40-47
- [22] JONES F., CÖLFEN H., ANTONIETI M., *Iron oxyhydroxyde colloids stabilized with polysacharides*, Colloid Polymer Science (2000), 278, 491-501
- [23] SHAN Z., ZHANG. X., HUANG Q., YE H., *Preparation and characterization of karbonyl-group functionalized superparamagnetic nanoparticlesand the potential for bio-applications*, J.Braz.Chem.Soc, (2007), 7, 1327-1335
- [24] MIRA J, RIVAS J, *Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by Microelmulsion Method*, The Journal of Physical Chemistry, (1997), 101, 8045-8047

- [25] VIDAL-VIDAL J., RIVAS J., LOPEZ-QUINTELA M.A., *Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method*, Colloids and Surfaces, (2006), 288, 44-51
- [26] LOUPY A, *Microwaves in organic synthesis*, WILEY VCH Weinheim, (2002), ISBN 3-52730514-9
- [27] LINDSTRÖM P. et al., *Microwave assisted organic synthesis – a review*, Tetrahedron, (2001), 57, 9225-9283
- [28] <http://k312/feld/cvut.cz/vyuka/UEM/laboratoř146/dielektrika.pdf>
- [29] www.elidis.cz [cit 2008-01-31]
- [30] Dostupný z www.thermafm.com/index.php?p=d&kat=9 [cit 2008-02-10].
- [31] JANATA J., *Mění se indukčnost na feritových toroidech s kmitočtem?* Radioamatérský občasník, (2003), 5. [cit 2008-02-01]. Dostupný z http://ok1cjb.nagano.cz/www/?literatura:kmito%E8et_a_induk%E%nost

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATRP	atom transfer radical polymerization
Co	kobalt
Fe	železo
GHz	gigahertz
H ₂ O	voda
MW	mikrovlnná energie
MHz	megahertz
Mn	mangan
MPa	megapascal
NaOH	hydroxid sodný
Ni	nikl
NH ₃	amoniak
NMP	nitroxide-mediated polymerization
IR	infračervené spektrum
OH-	hydroxylový aniont
PHEMA	poly(2-hydroxyethylmetakrylát)
P _m	polymerační stupeň
PMMA	polymethylmetakrylát
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer
RTG	rentgenové spektrum
SEM	skenování elektronová mikroskopie
SPION	superparamagnetické nanočástice oxidů železa

UV ultrafialové spektrum

VIS viditelné spektrum

Zn zinek

Byly použity symboly řecké abecedy a symboly jednotek SI soustavy.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Magnetizační křivka paramagnetického a superparamagnetického materiálu	14
Obr. 2 Hysterezní křivka feromagnetického materiálu [2]	15
Obr. 3 Závislost směru magnetického momentu	19
Obr. 4 Uspořádání částic bez a při působení magnetického pole [13]	20
Obr. 5 Závislost koercivity na velikosti částice	20
Obr. 6 Morfologie magnetického polymerního materiálu [2]	24
Obr. 7 Elektromagnetické spektrum	26
Obr. 8 Princip působení MW energie [3]	27
Obr. 9 Druhy a polarizace v závislosti na frekvenci [26]	29
Obr. 10 MW aparatura	38
Obr. 11 Fotografie vzorků bez Fe-soli	49
Obr. 12 Fotografie vzorků série Fe ³⁺	50
Obr. 13 Fotografie vzorků série Fe ²⁺ Fe ³⁺	51
Obr. 14 Fotografie vzorků série Fe ²⁺	52
Obr. 15 Fotografie vzorku d016 série 3xFe ²⁺ +glukóza	53
Obr. 16 SEM vrchní strany materiálu d010 série Fe ³⁺	53
Obr. 17 SEM spodní strany materiálu d010 série Fe ³⁺	54
Obr. 18 SEM vrchní strany materiálu d005 série Fe ²⁺ Fe ³⁺	55
Obr. 19 SEM spodní strany materiálu d005 série Fe ²⁺ Fe ³⁺	55
Obr. 20 SEM vrchní strany materiálu d015 série Fe ²⁺	56
Obr. 21 SEM spodní strany materiálu d015 série Fe ²⁺	57
Obr. 22 SEM vrchní strany materiálu d019 série 3xFe ²⁺ +glukóza	58
Obr. 23 SEM vrchní strany materiálu d019 série 3xFe ²⁺ +glukóza	58
Obr. 24 RTG difrakce pro nanočástice Fe ₃ O ₄ (a), Fe ₂ O ₃ (b) a amorfni Fe ₂ O ₃ (c)	59
Obr. 25 RTG difrakce pro d010 ze série Fe ³⁺	59
Obr. 26 RTG difrakce pro d005 ze série Fe ²⁺ Fe ³⁺	60
Obr. 27 RTG difrakce pro d015 ze série Fe ²⁺	60
Obr. 28 RTG difrakce pro d019 ze série 3xFe ²⁺ +glukóza	61
Obr. 29 UV-VIS spektrum pro sérii Fe ³⁺	62
Obr. 30 UV-VIS spektrum pro sérii Fe ²⁺ Fe ³⁺	62
Obr. 31 UV-VIS spektrum pro sérii Fe ²⁺	63

Obr. 32 UV-VIS spektrum pro sérii $3xFe^{2+}$ + glukóza.....	63
Obr. 33 Mez pevnosti pro všechny série	65
Obr. 34 Youngův modul pružnosti v tahu pro všechny série	65
Obr. 35 Deformace na mezi pevnosti pro všechny série	66
Obr. 36 Prodloužení na mezi pevnosti.....	66
Obr. 37 Frekvenční závislost kapacity pro sérii Fe^{3+}	67
Obr. 38 Frekvenční závislost kapacity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	68
Obr. 39 Frekvenční závislost kapacity pro sérii Fe^{2+}	68
Obr. 40 Frekvenční závislost kapacity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza.....	69
Obr. 41 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii Fe^{3+}	70
Obr. 42 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	70
Obr. 43 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}	71
Obr. 44 Frekvenční závislost ztrátového faktoru pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza.....	71
Obr. 45 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii Fe^{3+}	72
Obr. 46 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	73
Obr. 47 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii Fe^{2+}	73
Obr. 48 Frekvenční závislost stejnosměrné měrné vodivosti pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza	74
Obr. 49 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii Fe^{3+}	75
Obr. 50 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	75
Obr. 51 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii Fe^{2+}	76
Obr. 52 Frekvenční závislost relativní permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza	76
Obr. 53 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii Fe^{3+}	77
Obr. 54 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	78
Obr. 55 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii Fe^{2+}	78
Obr. 56 Frekvenční závislost ztrátové složky permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza.....	79
Obr. 57 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii Fe^{3+}	80
Obr. 58 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	80
Obr. 59 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii Fe^{2+}	81
Obr. 60 Frekvenční závislosti reálné složky permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza.....	81
Obr. 61 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii Fe^{3+}	82
Obr. 62 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	83
Obr. 63 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii Fe^{2+}	83

Obr. 64 Frekvenční závislosti imaginární složky permitivity pro sérii $3xFe^{2+}$ +glukóza	84
Obr. 65 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{3+}	85
Obr. 66 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	85
Obr. 67 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}	86
Obr. 68 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+} +glukóza.....	86
Obr. 69 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{3+}	88
Obr. 70 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	88
Obr. 71 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{2+}	89
Obr. 72 Frekvenční závislosti reálné složky permeability pro sérii Fe^{2+} +glukóza	89
Obr. 73 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro Fe^{3+}	90
Obr. 74 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro $Fe^{2+}Fe^{3+}$	91
Obr. 75 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro Fe^{2+}	91
Obr. 76 Frekvenční závislosti imaginární složky permeability pro $3xFe^{2+}$ +glukóza.....	92
Obr. 77 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{3+}	93
Obr. 78 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii $Fe^{2+}Fe^{3+}$	93
Obr. 79 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii Fe^{2+}	94
Obr. 80 Frekvenční závislosti ztrátového faktoru pro sérii $3xFe^{3+}$ +glukóza.....	94

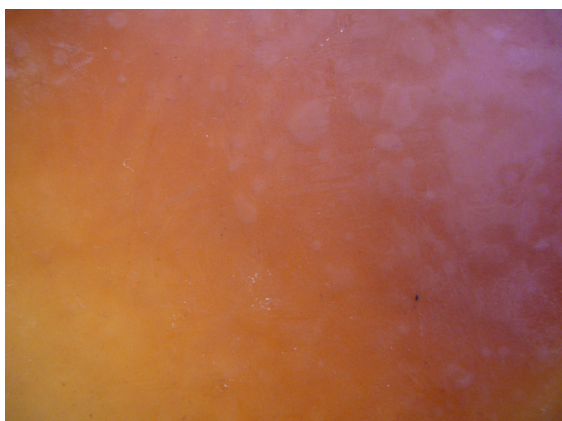
SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Energie chemických vazeb a Brownova pohybu [26]	27
--	----

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Fotografie vzorků série Fe^{3+} v měřítku 1:1	106
Příloha 2 Fotografie vzorků série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ v měřítku 1:1	107
Příloha 3 Fotografie vzorků série Fe^{2+} v měřítku 1:1	108
Příloha 4 Fotografie vzorků série 3xFe^{2+} +glukóza v měřítku 1:1	109
Příloha 5 Fotografie vzorků bez Fe solí v měřítku 1:1	110

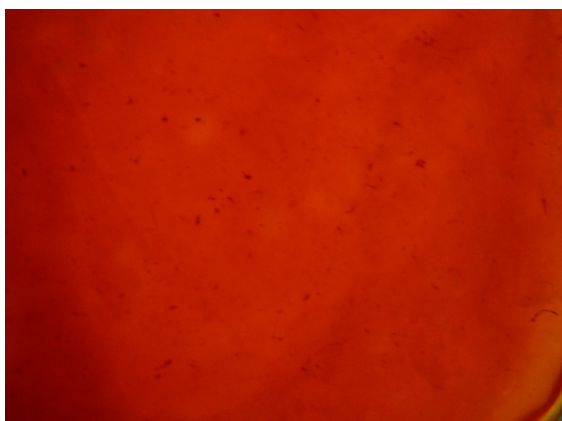
Příloha 1 Fotografie vzorků série Fe^{3+} v měřítku 1:1



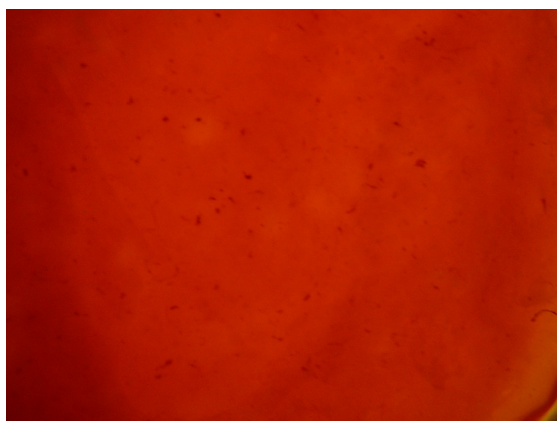
d001



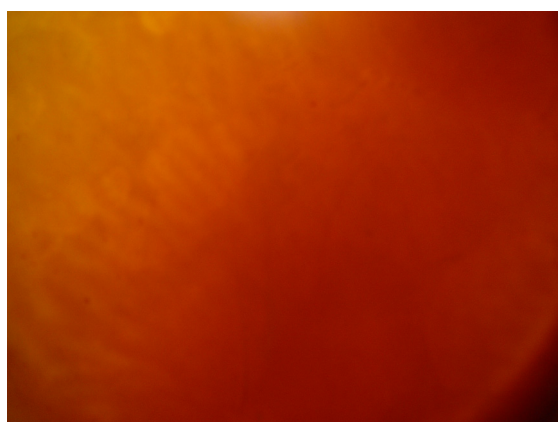
d007



d008



d009

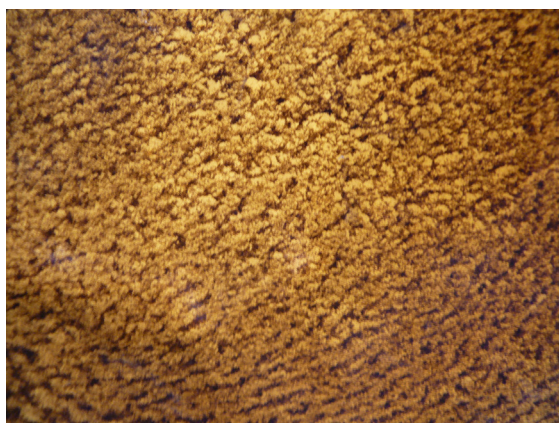


d010

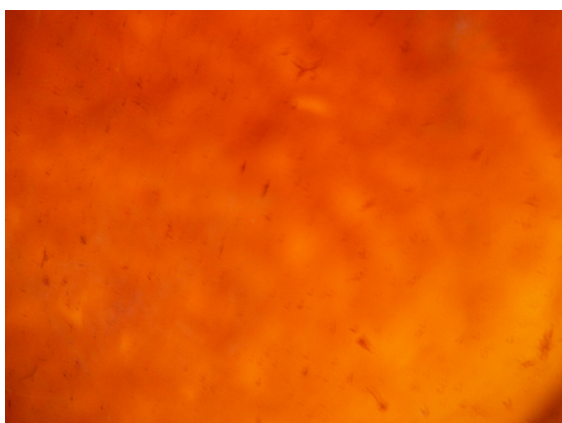
Příloha 2 Fotografie vzorků série $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ v měřítku 1:1



d002



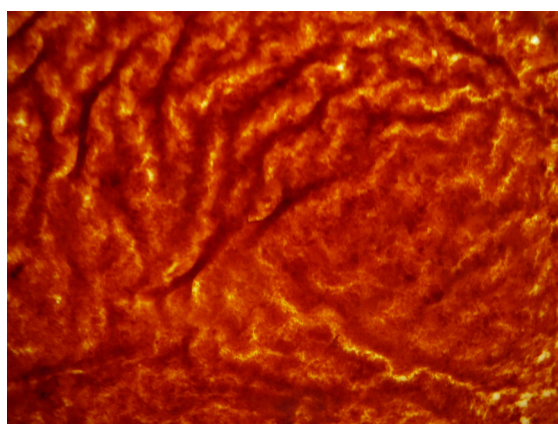
d003



d004

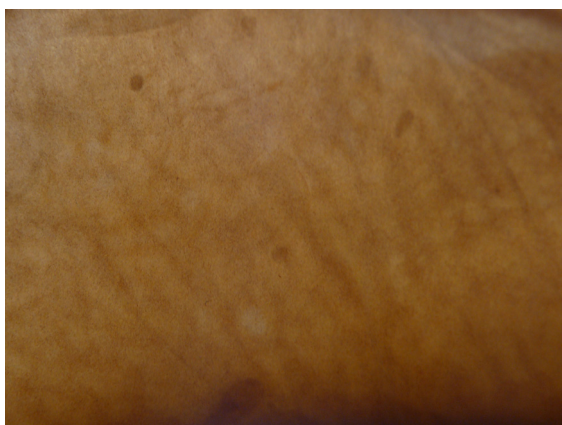


d005



d006

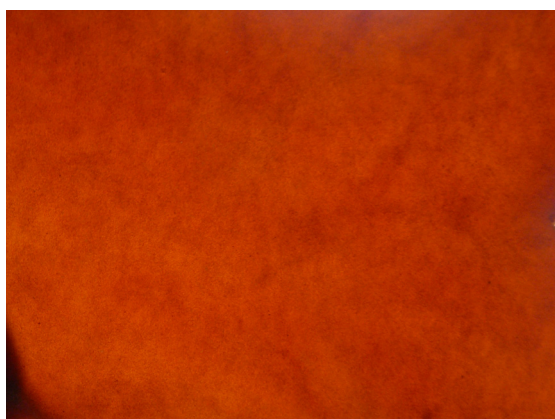
Příloha 3 Fotografie vzorků série Fe^{2+} v měřítku 1:1



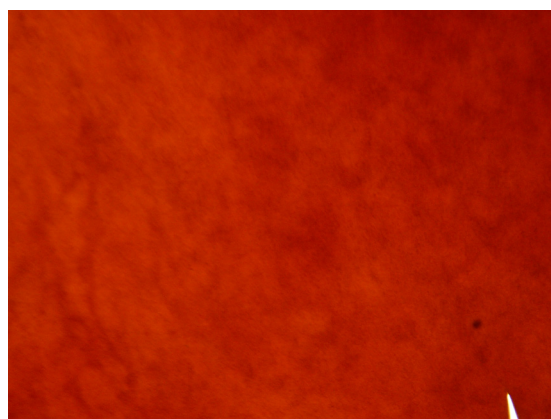
d011



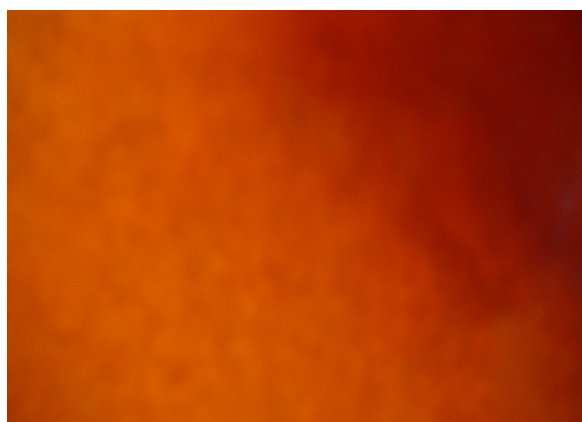
d012



d013

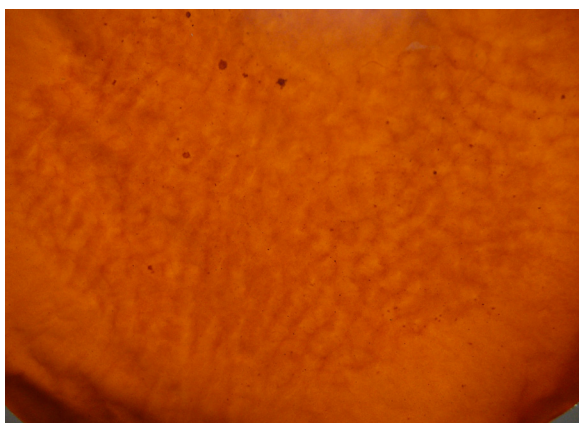


d014



d015

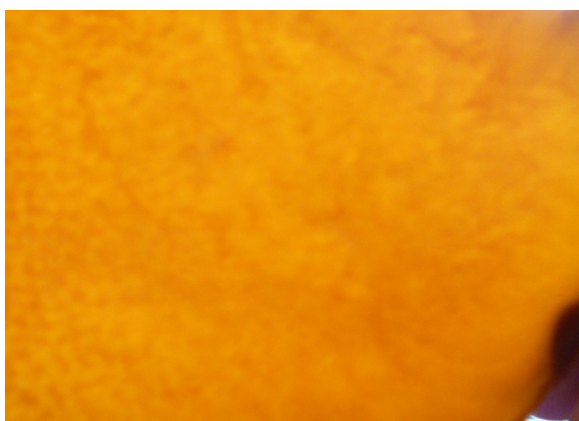
Příloha 4 Fotografie vzorků série $3xFe^{2+}$ +glukóza v měřítku 1:1



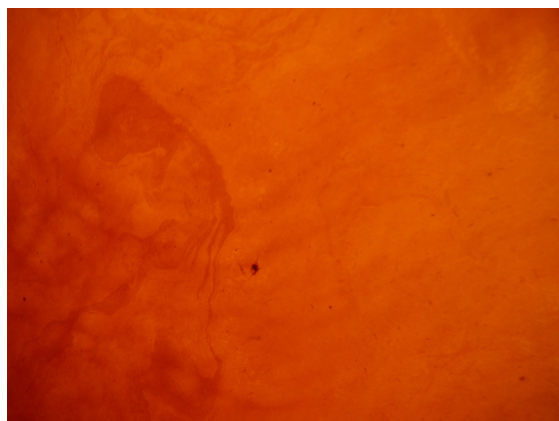
d016



d017

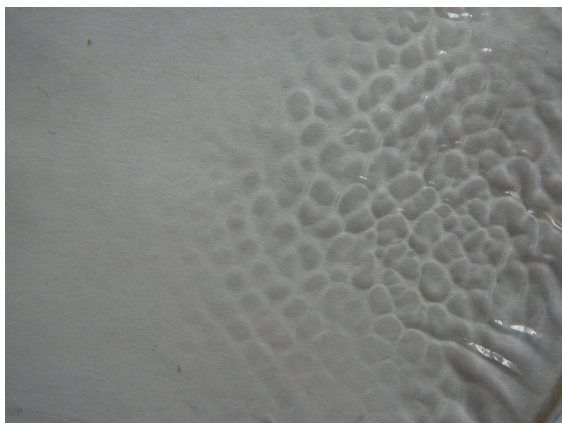


d018



d019

Příloha 5 Fotografie vzorků bez Fe solí v měřítku 1:1



PVA



PVA + močovina



PVA + močovina + glukóza