



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00736**

(22) Data de depozit: **16/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2021 BOPI nr. 7/2021

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **CRACIUNESCU IZABELL,
STR.BUCUREȘTI NR.53-63, BL.A, SC.2,
AP.20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **ISPAS GEORGE MARIAN,
STR.GHEORGHE FILIPESCU, NR.1, BL.B6,
AP.10, BOTOȘANI, BT, RO;**
• **TURCU RODICA PAULA,
STR.TITU MAIORESCU, NR.7, AP.4,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **CLUSTERI MAGNETICI HIDROFOBI PE BAZĂ
DE NANOPARTICULE DE MAGNETITĂ ȘI POLISTIREN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit magnetic polimeric de tip clusteri magnetici acoperiți cu polistiren reticulat cu aplicabilitate ca fluide magnetoreologice. Procedeu, conform invenției constă în două etape și anume:

(I) etapa de emulsionare, care cuprinde prepararea prin metoda miniemulsiei ulei în apă a emulsiei (A) conținând nanoparticule magnetice surfactate și emulsiei (B) care conține monomerul stiren, urmată de amestecarea celor două emulsii într-o baie de ulei la temperatura de 70°C, timp de 30 min, sub flux de argon și

(II) etapa de polimerizare prin radicalii liberi ai monomerului stiren pe suprafața clusterilor magnetici pre-formați în etapa (I), rezultând clusteri magnetici (4) hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat conținând particule de magnetită (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată de 150...200 nm și înveliș hidrofof de polistiren (2) reticulat cu divinil benzen (3), cu o bună stabilitate mecanică, chimică și coloidală și proprietăți magnetice ridicate.

Revendicări: 8

Figuri: 7

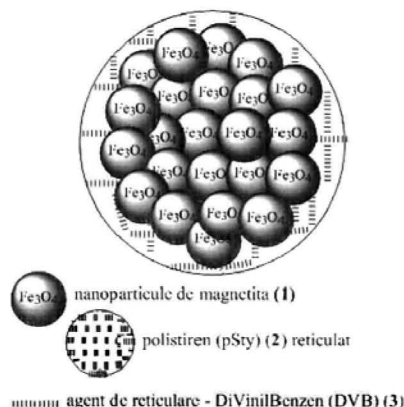
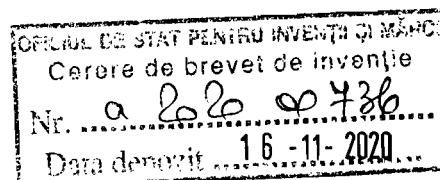


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





90

Descrierea invenției

a) titlu: CLUSTERI MAGNETICI HIDROFOBI PE BAZĂ DE NANOPARTICULE DE MAGNETITĂ ȘI POLISTIREN RETICULAT

b) precizarea domeniului tehnic in care poate fi folosita invenția;

Prezenta invenție se referă la prepararea unui nou material compozit, ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat, conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) acoperite cu un strat polimeric hidrofof de polistiren (pSty) reticulat cu divinil benzen (DVB), utilizând o metodă de preparare combinată care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi.

Acest tip de material compozit își găsește o largă aplicabilitate datorită proprietăților magnetice performante, a stabilității mecanice, chimice și coloidale mult îmbunătățite, în aplicații cum sunt fluidele magnetoreologice, separarea magnetică a unor specii biomoleculare de interes, depoluarea apelor uzate de compuși organici uleioși.

c) indicarea stadiului anterior al tehnicii și indicarea documentelor care stau la baza acestuia;

Diverse variante de compozite magnetice polimerice, în care nanoparticulele de magnetită sau ferite au fost asociate cu macromolecule polimerice au fost preparate și brevetate, cum ar fi: compozite magnetice pe bază de latex metacrilic și ferită [1], compozite magnetice pe bază de carboximetilceluloză și ferită [2] sau compozite magnetice pe bază de polivinilalcool și ferită [3]. Toate aceste materiale au fost preparate folosind ca și sursă de material magnetic, nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) sau ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$) preparate prin diverse metode de sinteză coprecipitare, decompoziție termică, metoda solvotermică și utilizate ulterior la încapsularea sau acoperirea suprafeței acestora cu straturi polimerice. Deși valorile magnetizărilor de saturație pentru nanoparticulele precursorare utilizate sunt ridicate, în urma procesului de acoperire a suprafeței acestora cu straturi polimerice, valorile acestora scad dramatic, deoarece procedeul de polimerizare nu poate fi controlat riguros, în scopul obținerii unui strat relativ subțire de polimer astfel că valoarea

magnetizării per gram de compozit este relativ mică. Pentru depășirea acestei limitări privind valorile scăzute ale magnetizării de saturație au fost dezvoltate noi materiale magnetice care utilizează clusteri magnetici.

Clusterii magnetici sunt aglomerări controlate de sute de nanoparticule magnetice, cu dimensiune ajustabilă și controlabilă din parametrii de sinteză. Există o serie de brevete care raportează tipuri de clusteri magnetici, pe bază de nanoparticule de magnetită funcționalizate cu diverse grupări specifice, cum ar fi grupări carboxilice [4], polizaharide [5], sau clusteri acoperiți cu straturi anorganice multiple de tipul $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4/\text{SiO}_2$ [6], polimeri amfilici de tip carbohidrați [7] și chiar polistiren [8].

Clusteri magnetici compoziți utilizând magnetită în combinație cu microsfele de polistiren au fost raportați în brevetul [9]. În acest material compozit au fost preparate într-o primă etapă separat nanoparticule de magnetită și separat microparticule de polistiren, care au fost mixate ulterior și stabilizate pentru obținerea compozitului final.

Un alt brevet prezintă prepararea unor microsfele care conțin încapsulate nanoparticule de magnetită într-un înveliș multipolimeric hidrofil-hidrofob [10]. În sistemul prezentat microsfele magnetice compozite cu proprietăți superparamagnetice sunt alcătuite din particule magnetice de tip oxid feroferic încapsulate într-un strat multipolimeric format din monomeri organo vinilici hidrofobi de tip vinilbenzen și/sau alți monomeri vinilici conținând funcționalități pe suprafața, de tipul clorura de vinil, vinil formic, acrilamida.

Chiar dacă în baza națională și internațională de brevete nu sunt raportați clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu strat de polimer de tip polistiren reticulat, literatura de specialitate în jurnale științifice prezintă prepararea unor materiale compozite asemănătoare, cum ar fi microsfele polimerice de tip poli(stiren-divinil benzen) care conțin încapsulate nanoparticule magnetice de magnetită, metoda de preparare fiind însă diferită de cea propusă de noi iar conținutul de material magnetic din compozit este mult mai mic. În această metodă sunt sintetizate separat microsfele polimerice, urmate de încapsularea materialului magnetic. Utilizând aceasta tehnică conținutul de nanoparticule magnetice încapsulat în masa polimerică este relativ scăzut deci implicit proprietățile magnetice sunt modeste (14.2 emu/g) [11].

Într-un alt studiu privind clusterii magnetici pe bază de polistiren [12] este prezentată prepararea unui compozit polimeric hidrofof, obținut prin încapsularea nanoparticulelor de magnetită într-o masă polimerică de tip polistiren, fără însă a folosi agenți de reticulare. Sunt prezentate două metode de preparare, metoda convențională a miniemulsiei ulei în apă, în patru pași de reacție precum și metoda microfluidică, într-un pas de reacție. Ambele metode furnizează clusteri magnetici sferici de polistiren cu morfologie bine definită, având încapsulate un procent relativ scăzut de nanoparticule de magnetită, având valori ale magnetizării de saturație relativ scăzute (20 emu/g).

Metoda miniemulsiei este tehnica cea mai comună, ieftină și care oferă un control riguros privind proprietățile clusterilor magnetici finali prin simpla ajustare a parametrilor de preparare [13]. Metoda miniemulsiei este o metoda foarte stabilă din punct de vedere termodinamic care constă în dispersia a două faze nemiscibile, o fază apoasă și una uleioasă în prezență unui agent tensioactiv, denumit generic surfactant. Moleculele de surfactant formează un monostrat la interfața dintre stratul de ulei și cel de apă, orientându-se cu grupările hidrofile spre faza apoasă și cu grupările hidrofobe ale moleculelor de surfactant în faza uleioasă.

Tehnica miniemulsiei, fie că este vorba de emulsia directă ulei-apă sau de emulsia inversă apă-ulei este o tehnică foarte bine cunoscută și foarte des aplicată în obținerea de clusteri magnetici pe bază de magnetită (Fe_3O_4). Există metode care utilizează tehnica miniemulsiei modificate și care combină nanoparticule magnetice cu particule micronice nonmagnetice de polistiren [14] sau SiO_2 [15] utilizând doi pași de reacție. Tot o metoda de miniemulsie modificată, mai exact polimerizare în emulsie utilizând cosurfactanți solubili în medii organice a fost raportată pentru prepararea unor microsfele compozite hibride de tip core-shell pe bază de nanoparticule magnetice și esteri boronici [16].

În studiul realizat în lucrarea științifică [17], se prezintă dezvoltarea unei noi rute de preparare a unor clusteri magnetici hidrofobi pe bază de polistiren, utilizând metoda miniemulsiei modificate, în trei pași de reacție. Metoda presupune ca pas intermediar obținerea unui fluid magnetic stabil în mediu apos, care ulterior este încapsulat într-un strat de polistiren utilizând ca și agent de co-polimerizare, acidul acrilic. Clusterii

magnetici obținuți sunt omogeni și au un conținut relativ ridicat de nanoparticule magnetice, (40 wt %).

În urma studiului literaturii de specialitate și a bazei internaționale de brevete se poate concluziona că nu există referințe care să ateste prepararea unui material magnetic compozit ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) acoperite cu un strat polimeric hidrofob de polistiren (pSty) reticulat cu divinil benzen (DVB), cu un conținut atât de ridicat de material magnetic. Materialul compozit sintetizat prezintă o foarte bună stabilitate mecanică, chimică și coloidală datorită controlului riguros al grosimii stratului de polimer (pSy) și prezenței agentului de reticulare (DVB) precum și proprietăți magnetice mult îmbunătățite datorită conținutului ridicat de nanoparticule magnetice. Metoda de preparare este o metodă de preparare combinată care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi.

d) expunerea invenției în termeni care să permită înțelegerea problemei tehnice (chiar dacă problema tehnică nu este explicit menționată) și a soluției așa cum este revendicată precum și avantajele invenției în raport cu stadiul anterior al tehnicii;

- problema tehnică;

Materialele magnetice hidrofile sau hidrofobe, sub formă de nanoparticule magnetice sau compozite ale acestora sunt materiale utilizate într-o varietate foarte mare de aplicații. Una din problemele majore ale acestor materiale o reprezintă problemele de agregare, care apar de cele mai multe ori datorită interacțiilor magnetice puternice dintre nanoparticule a căror suprafață nu este sau este insuficient acoperită astfel încât să fie evitate aceste procese. A apărut astfel necesitatea înlocuirii straturilor moleculare organice sau anorganice care nu asigură o suficientă acoperire și/sau asigură o acoperire neomogenă și discontinuă a suprafeței nanoparticulelor cu straturi polimerice care îmbracă omogen nanoparticulele magnetice, evitând interacțiile magnetice dintre ele, asigurând o stabilitate chimică și coloidală crescută. Obținerea de straturi polimerice pe suprafața nanoparticulelor magnetice se realizează de cele mai

multe ori prin reacții ale monomerilor specifici, reacții care însă nu pot fi riguros controlate, existând posibilitatea obținerii unor mase polimerice foarte mari, care descresc dramatic proprietățile magnetice ale materialelor compozite finale.

Îmbunătățirea proprietăților magnetice ale acestor materiale, prin creșterea dimensiunii nanoparticulelor sau obținerea acestora sub formă de împachetări compacte de tipul clusterilor magnetici reprezintă o strategie viabilă dar care aduce cu ea alte probleme tehnice privind creșterea densității acestor materiale și implicit acutizarea proceselor de agregare și stabilitate coloidală redusă. Datorită proprietăților magnetice îmbunătățite, acești clusteri magnetici se pretează foarte bine în aplicații de separare magnetică a unor molecule de interes biologic sau de reținere a unor poluanți organici sau anorganici precum și în obținerea unor noi fluide magnetoreologice. Toate aceste aplicații implică de cele mai multe ori procedee ciclice de separare-redispersare-spălare în timpul cărora au fost observate fenomene de instabilitate mecanică și chimică care au ca rezultat costuri de utilizare ridicate. Astfel a apărut necesitatea găsirii unor variante de acoperire a suprafeței acestor clusteri magnetici cu straturi polimerice care să aducă îmbunătățiri semnificative în ceea ce privește stabilitatea mecanică, chimică și coloidală fără însă să altereze semnificativ proprietățile magnetice ale materialelor magnetice compozite.

Datorită unei stabilități mecanice și chimice relativ reduse, clusterii magnetici hidrofobi nu pot fi utilizați în orice tip de solvent, cum sunt solvenții puternic hidrofobi (ex. Toluene, Hexan, Ciclohexan), datorită posibilității solubilizării lanțurilor polimerice de polistiren de pe suprafața clusterilor magnetici. Introducerea unui agent de reticulare, în cazul nostru, divinil benzen (DVB) are rolul este de a îmbunătăți rezistența mecanică a stratului polimeric și de a împiedica solubilizarea în timp a lanțurilor polimerice de polistiren, în solvenții hidrofobi folosiți în viitoarele aplicații. Folosirea agentului de reticulare, induce formarea unei structuri de tip rețea în care lanțurile lungi de polistiren sunt reticulate de lanțuri de divinil benzen, prin intermediul grupărilor vinilice, rețele deosebit de stabile din punct de vedere mecanic.

O altă necesitate majoră în obținerea unor compozite magnetice cu proprietăți performante o reprezintă necesitatea găsirii unei metode de preparare optime din punct de vedere al simplității de aplicare, al costurilor de producție dar deosebit de important

care să asigure un control riguros privind proprietățile fizico-chimice ale materialului magnetic compozit. Combinarea unor metode performante, utilizate anterior secvențial, cum este tehnica miniemulsiei pentru obținerea clusterilor magnetici și metoda polimerizării prin radicali liberi pentru obținerea de microparticule de polistiren, într-un procedeu unitar de obținere a unor clusteri magnetici compoziți, reprezintă o alternativă deosebit de efektivă și simplă de a obține materiale cu proprietăți performante.

Materialul compozit, dezvoltat în cadrul acestui brevet, ce reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) reticulat cu divinil benzen (DVB), prezintă proprietăți magnetice, stabilitate mecanică, chimică și coloidală mult îmbunătățite. Prepararea acestui material compozit se realizează printr-o metodă de preparare combinată, care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi, procedeul final de preparare fiind unul simplu, efektiv și care oferă un control riguros privind proprietățile clusterilor magnetici finali prin simpla ajustare a parametrilor de preparare.

- **expunerea invenției;**

Invenția de față prezintă o metodă de preparare simplificată dar deosebit de eficientă a unui nou material magnetic compozit, clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, ce reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) **(1)** împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) **(2)** reticulat cu divinil benzen (DVB) **(3)** având structura descrisă în **Figura 1** printr-o metodă de preparare combinată, care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi.

Clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat sintetizați prezintă: structură și morfologie bine definite, distribuție dimensională relativ îngustă, un conținut ridicat de Fe_3O_4 , prin acoperirea cu un strat optim ajustat de polistiren reticulat a unor aglomerări controlate de sute de nanoparticule magnetice, ceea ce se reflectă în valoarea relativ ridicată a magnetizării de saturație, o foarte bună stabilitate mecanică,

chimică și coloidală datorită controlului riguros al grosimii stratului de polistiren și prezenței agentului de reticulare (DVB).

Metoda de preparare utilizată, prezentată schematic în **Figura 2**, o combinație de două metode, care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi, oferă un control riguros privind proprietățile clusterilor magnetici finali prin simpla ajustare a parametrilor de preparare. Modificările aduse, simplifică metoda clasică cunoscută, prin adoptarea unei tehnici de încapsulare directă a nanoparticulelor magnetice în etapa de amestecare a emulsiilor precum și timpi de reacție mai scurți.

- **avantajele;**

Comparativ cu stadiul tehnicii, soluția propusă are următoarele avantaje:

Față de soluția din brevetele [9, 10] și lucrarea științifică [11] în care nanoparticulele de magnetită și microparticulele de polistiren sunt preparate în etape separate și sunt mixate ulterior și stabilizate pentru obținerea compozitului final, clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), prezintă următoarele avantaje:

- Clusterii magnetici compoziți au fost obținuți cu o distribuție dimensională relativ îngustă, cuprinsă între 150-200 nm, dimensiuni optime aplicațiilor specifice de separare magnetică și fluide magnetoreologice, față de variantele micronice prezentate în brevetele anterioare;
- Prezintă un conținut mai ridicat de parte magnetică, prin acoperirea cu un strat de polistiren reticulat a unor clusteri magnetici, aglomerări controlate de sute de nanoparticule magnetice, cu dimensiune ajustabilă, față de varianta de încapsulare a unor nanoparticule magnetice în microparticule de polistiren;
- Prezintă stabilitate chimică și coloidală îmbunătățite, prin acoperirea omogenă a clusterilor magnetici cu un strat de grosime ajustabilă de polistiren reticulat, care scade densitatea materialului compozit final, împiedicând agregarea, față de variantele anterioare unde stratul de polistiren este gros și nereticulat;
- Agentul de reticulare utilizat, divinil benzen (DVB) crește stabilitatea mecanică a materialului magnetic compozit în eventualele cicluri de separare-redispersare-

spălare în timpul cărora au fost observate fenomene de instabilitate mecanică și chimică în variantele anterioare.

Față de soluția din brevetele [11, 12] în care sunt obținute compozite magnetice cu polistiren nereticulat cu proprietăți magnetice modeste, valori ale magnetizărilor de saturație relativ mici (14.2 emu/g [11], 20 emu/g) [12]) pentru clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), măsurătorile magnetice au confirmat valori relativ ridicate ale magnetizării de saturație în jurul valorii de 60 emu/g, semnificativ mai ridicate decât cele pentru variantele de clusteri magnetici obținuți anterior.

Față de soluția din brevetul [14] care deși utilizează tehnica miniemulsiei cu anumite modificări aduse acestuia combinând nanoparticule magnetice cu particule micronice nonmagnetice de polistiren, noul material compozit (4) prezintă următoarele avantaje:

- prin ajustarea raportului dintre componenta organică (toluen, lichidul purtător din fluidul magnetic hidrofob utilizat ca sursă primară de nanoparticule de magnetită) și mediul apos, va fi ajustată dimensiunea clusterilor magnetici;
- combinarea unui agent stabilizant, surfactantul lauril sulfatul de sodiu (SLS) și a unui agent de hidrofobicizare, octadecen în rapoarte optime va oferi posibilitatea obținerii cu foarte bună reproductibilitate a unor clusteri magnetici cu morfologie sferică.

Față de soluția din lucrarea științifică [17] care prezintă dezvoltarea unei noi rute de preparare a unor clusteri magnetici hidrofobi pe bază de polistiren, utilizând metoda miniemulsiei modificate, cu un conținut ridicat de nanoparticule magnetice, metoda de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), prezintă următoarele avantaje:

- metodă de preparare combinată, care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi, are avantajul că aduce împreună într-un flux unitar de preparare două metode simple, efective și care asigură un control riguros al parametrilor de sinteză în fiecare din etapele aplicate;

- în etapa tehnicii miniemulsiei modificate, metoda prezentată de noi este mult simplificată pentru că nu presupune ca pas intermediar obținerea unui fluid magnetic stabil în mediu apos, care ulterior să fie încapsulat într-un strat de polistiren, ci încapsularea se realizează direct în timpul amestecării celor două emulsii, de nanoparticule magnetice respectiv de polistiren, obținându-se astfel o simplificare a procedurii de preparare.
- Concentrația masică de nanoparticule magnetice încapsulate prin metoda propusă de noi este mult superioară, 75 wt%;
- Pentru ca polimerizarea polistirenului se face într-o etapă separată de polimerizare prin radicali liberi, există posibilitatea unui control riguros asupra grosimii stratului de polistiren, ceea ce are avantajul obținerii unor compozite magnetice cu proprietăți performante;
- Pentru ca este folosit un agent de reticulare care asigură creșterea stabilității mecanice și chimice a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), nu este necesară utilizarea unui agent de co-polimerizare, acidul acrilic.

e) prezentarea pe scurt a desenelor explicative

Figura 1. Structura clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3)

Figura prezintă într-un mod schematic structura clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3)

Figura 2: Procedul de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3)

Schema prezintă succint procedeul de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4) care se realizează printr-o metoda combinată, care implică metoda miniemulsiei și metoda polimerizării prin radicali liberi în doi pași de reacție: (i) în cadrul **etapei de emulsifiere** are loc obținerea a două emulsii separate (A) o emulsie care să conțină *nanoparticulele magnetice surfactate* și (B) o altă emulsie care să conțină *monomerul stiren*, urmată de amestecarea celor două emulsii, iar în a doua etapă (ii) **etapa de polimerizare** prin radicali liberi a monomerului stiren, pe suprafața clusterilor magnetici preformați în etapa de emulsifiere are loc polimerizarea monomerului stiren.

Figura 3. Imagini de microscopie electronică de transmisie (TEM) și de scanare (SEM) ale (a) nanoparticulelor de magnetită (Fe_3O_4) provenite din fluidul magnetic hidrofob și clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4) (b) imagine TEM de ansamblu (scara 500 nm) (c) imagine TEM detaliu (scară 200 nm) (d) imagine SEM detaliu (scara 200).

Figura prezintă imaginile de microscopie TEM și SEM pentru clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4). În Figura 3(a) se observă nanoparticulele magnetice de magnetită (Fe_3O_4) (1) cu dimensiunea medie în jur de 10 nm acoperite cu un monostrat de acid oleic, bine dispersate și cu o distribuție dimensională uniformă. Din imaginile de microscopie TEM din Figura 3(b,c), imagine de ansamblu respectiv detaliu pe un cluster magnetic hidrofob, se observă formarea cu succes a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată, cu dimensiunea medie cuprinsă între 150-200 nm, acoperite de un înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3). În mod special din imaginea de microscopie SEM din Figura

3(d) se poate observa o densitate mare de nanoparticule magnetice încapsulate în structura clusterilor magnetici compoziți.

Figura 4. Spectrul XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) de tip survey pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

Figura 4 prezintă spectrul XPS de tip "survey", intensitatea semnalului în funcție de energia de legatură a fotoelectronilor emisi (B.E.) pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4).

Figura 5. Spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru C1s, O1s, S2p, Fe2p pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

Figura 5 prezintă spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru C1s, O1s, S2p și Fe2p pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4).

Figura 6. Curba de magnetizare pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

Figura 6 prezintă curba de magnetizare pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4). Valoarea magnetizării de saturație, M_s , este în jurul valorii de 60 emu/g.

Figura 7. Curba termogravimetrică (TGA) înregistrată pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

Figura 7 prezintă curba termogravimetrică TGA (verde) și derivata acestei curbe (albastru) înregistrată pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4). Pe derivata curbei TGA sunt reprezentate pierderile de masă (în grame și procente masice).

Tabelul 1. Concentrațiile atomice ale elementelor determinate din spectrele XPS pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

În Tabelul 1 sunt prezentate concentrațiile atomice ale elementelor dintr-o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

- f) **expunerea detaliată a invenției pentru care se solicită protecția; în această expunere trebuie să fie prezentate unul sau mai multe exemple de realizare și funcționare cu trimitere la desene; expunerea se face clar, complet și corect astfel încât o persoană de specialitate să o poată realiza fără activitate inventivă;**
- **în cazul în care producerea sau folosirea obiectului invenției nu rezultă explicit din descrierea sau natura invenției este necesară descrierea modului în care obiectul invenției este folosit, exploatat sau fabricat;**
 - **în descriere pot fi prezentate formule, modele, algoritmi fără ca prezentarea obiectului invenției în exemplu de realizare să se bazeze exclusiv pe acestea**

Prepararea clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3) având structura prezentată în **Figura 1**, se realizează conform procedurii descris mai jos, în două etape, procedeul de preparare fiind prezentat schematic în **Figura 2**. Clusterii magnetici hidrofobi având înveliș de polistiren și structură reticulată au fost sintetizați prin metoda combinată care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi în două etape de reacție.

- (i) **Etapa de emulsifiere**, în cadrul căreia are loc obținerea a două emulsii separate (A) o emulsie care să conțină nanoparticulele magnetice surfactate și (B) o altă emulsie care să conțină monomerul stiren, urmată de amestecarea celor două emulsii;
- (ii) **Etapa de polimerizare** prin radicali liberi a monomerului stiren, pe suprafața clusterilor magnetici preformați în etapa de emulsifiere.

(i) Etapa de emulsifiere**Obținerea emulsiei A, de nanoparticule magnetice surfactate**

Pentru prepararea emulsiei A a fost utilizată metoda miniemulsiei ulei în apă, care presupune într-o primă etapă amestecarea mecanică (cu o spatulă de sticlă) a două faze diferite, nemiscibile, o fază apoasă care conține surfactantul stabilizant (SLS – sodiu lauril sulfat) și o fază organică, uleioasă care conține sursa de nanoparticule magnetice (ferofluid – nanoparticule magnetice dispersate în toluen). Prin utilizarea unei sonde ultrasonice, are loc emulsionarea celor două faze și anume formarea de picături foarte fine de solvent organic (toluen) care conține nanoparticulele magnetice, în mediul apos. Prezența surfactantului stabilizant (SLS) în mediul apos, facilitează formarea de miceli de dimensiuni diferite în cadrul cărora moleculele de surfactant se autoorganizează, orientându-se cu capătul polar spre mediul apos și capătul nepolar spre faza organică. Se obține astfel o miniemulsie stabilă, în care picăturile de toluen se asociază, iar surfactantul îmbracă aceste asocieri de nanoparticule magnetice. Emulsionarea se realizează de fiecare dată într-un pahar de 100 ml (diametrul = 5 cm), iar sonda de ultrasonare se poziționează la mijloc, păstrând de fiecare dată aceeași distanță între sondă și pereții paharului, pentru a obține o emulsionare omogenă. Timpul de ultrasonare este de 2 minute, la amplitudinea de 50 % și ciclare continuă. S-a utilizat o sonotroda UP200S Hielscher cu soft dedicat.

Obținerea emulsiei B, de monomer stiren

Pentru prepararea emulsiei B a fost utilizată metoda emulsiei ulei în apă, care presupune într-o primă etapă amestecarea mecanică (cu o spatulă de sticlă) a două componente diferite, nemiscibile, o fază apoasă care conține surfactantul stabilizant (SLS – sodiu lauril sulfat), și o fază organică, uleioasă, octadecen în care se găsește dizolvat monomerul stiren și agentul de reticulare divinil benzen, în raport molar de 1:1. Prin utilizarea unei sonde ultrasonice, are loc emulsionarea celor două faze și anume formarea de picături foarte fine de solvent organic (octadecen având dizolvat monomerul stiren), în mediul apos. Prezența surfactantului stabilizant (SLS) în mediul apos, facilitează formarea de miceli de dimensiuni diferite în cadrul cărora moleculele de surfactant se autoorganizează, orientându-se cu capătul polar spre mediul apos și capătul nepolar spre faza organică. Se obține astfel o miniemulsie stabilă, în care

picăturile de octadecen se asociază, iar surfactantul îmbracă aceste asocieri. Emulsionarea se realizează de fiecare dată într-un pahar de 100 ml (diametrul = 5 cm), iar sonda de ultrasonare se poziționează la mijloc, păstrând de fiecare dată aceeași distanță între sondă și pereții paharului, pentru a obține o emulsionare omogenă. Timpul de ultrasonare este de 2 minute, la amplitudine de 50 % și ciclare continuă. S-a utilizat o sonotroda UP200S Hielscher cu soft dedicat. Emulsionarea se realizează într-o baie de gheață pentru a împiedica încălzirea probei și astfel a împiedica începerea polimerizării stirenului.

Amestecarea emulsiei A cu emulsia B

Într-un balon cu fund rotund de 250 ml se toarnă emulsia A și emulsia B sub agitare magnetică puternică timp de 30 minute sub flux de argon pentru eliminarea completă a oxigenului. Proba este încălzită într-o baie de ulei la temperatura de 70°C.

(ii) Etapa de polimerizare

Amestecului celor două emulsii, încălzit la 70°C și degazat cu flux de argon i se adaugă o soluție de agent oxidant, persulfat de amoniu (APS), care va iniția reacția de polimerizare a monomerului stiren. Reacția este menținută sub agitare magnetică continuă, la temperatura de 70°C, fără flux de argon timp de 30 minute până la polimerizarea completă a stirenului. La finalul reacției de polimerizare, proba de clusteri magnetici hidrofobi este separată inițial printr-o pâlnie de separare, faza organică, care conține clusterii magnetici hidrofobi fiind apoi separată magnetic și spălată succesiv de 3 ori cu etanol.

În final clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), astfel obținut sunt uscați și supuși unei etape de analiză a parametrilor fizico-chimici prin tehnici cum ar fi microscopia electronică TEM și SEM (în scopul stabilirii morfologiei), spectroscopia XPS (în scopul determinării compoziției chimice), magnetometrie (pentru determinarea proprietăților magnetice) precum și analiza termogravimetrică TGA (pentru estimarea conținutului de material magnetic din probă).

Caracterizarea morfologică a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită

(Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofof de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3) a fost realizată prin microscopie electronică de transmisie (TEM) și de scanare (SEM) utilizând un microscop electronic cu transmisie prin scanare (STEM) model Hitachi HD-2700, care lucrează la o tensiune de accelerație de 200 kV. **Figura 3** prezintă imaginile de microscopie TEM și SEM pentru clusterii magnetici hidrofofi acoperiți cu polistiren reticulat (4) obținuți. În **Figura 3(a)** se observă nanoparticulele magnetice de magnetită (Fe_3O_4) (1) cu dimensiunea medie în jur de 10 nm acoperite cu un monostrat de acid oleic, bine dispersate și cu o distribuție dimensională uniformă. Din imaginile de microscopie TEM din **Figura 3(b,c)**, imagine de ansamblu respectiv detaliu pe un cluster magnetic hidrofof, se observă formarea cu succes a clusterilor magnetici hidrofofi acoperiți cu polistiren reticulat (4), împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată, cu dimensiunea medie cuprinsă între 150-200 nm, acoperite de un înveliș hidrofof de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3). Stratul polimeric de polistiren reticulat nu poate fi vizualizat datorită faptului că este foarte subțire, de ordinul a câțiva nm. În mod special din imaginea de microscopie SEM din **Figura 3(d)** se poate observa o densitate mare de nanoparticule magnetice încapsulate în structura clusterilor magnetici compoziți.

Analiza compoziției chimice a clusterilor magnetici hidrofofi acoperiți cu polistiren reticulat (4), a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni cu excitare de raze X (XPS). Măsurătorile XPS au fost efectuate cu un spectrometru SPECS, având un anod dual Al/Mg, analizor de electroni semisferic tip PHOIBOS 150 2D CCD. Sursa de raze X utilizată a fost radiația Al K α , $E_{\text{ex}}=1486.6$ eV, fără monocromatizare. Probele investigate, sub formă de soluții coloidale, au fost uscate pe folie de indiu lipită de suport cu bandă de carbon, înainte de introducerea lor în incinta de analiză. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei și o presiune de $\sim 2 \times 10^{-9}$ torr în incinta de analiză. Datele XPS au fost analizate cu ajutorul programului CasaXPS.

În **Figura 4** este prezentat spectrul XPS de tip "survey", intensitatea semnalului în funcție de energia de legatură a fotoelectronilor emisi (B.E.) pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofofi acoperiți cu polistiren reticulat (4). În acest spectru se observa prezenta liniilor caracteristice fotoelectronilor emisi de pe nivelele

atomice C1s, O1s, Fe2p, iar pentru S2p intensitatea liniei este foarte redusa datorita acoperirii clusterilor cu polimer. Spectrele XPS de inalta rezolutie pentru C1s, O1s, S2p si Fe2p sunt prezentate in **Figura 5**.

Din analiza pozitiei si formeii liniilor spectrale ale spectrelor XPS de înaltă rezoluție au fost identificate stările chimice ale elementelor detectate si concentrațiile relative ale elementelor. Pentru spectrul C1s din figura 5 cel mai bun fit s-a obtinut cu 4 componente ce corespund legaturilor C=C din inelul aromatic, legaturilor C-C din lantul alifatic din polistiren si din crosslinker si gruparilor C-O si respectiv COO atribuite acidului oleic legat pe suprafata nanoparticulelor magnetice. Spectrul O1s contine 3 componente atribuite gruparilor Fe-O, C-O/ OSO₃ si COO. Prezenta surfactantului sodium lauril sulfat utilizat in formarea clusterilor este dovedita de contributia gruparii OSO₃ in spectrul O1s si de spectrul S2p care contine dubletul S2p_{3/2} si S2p_{1/2}. Spectrul Fe2p contine dubletul Fe2p_{3/2} si Fe2p_{1/2}, iar cel mai bun fit s-a obtinut cu componentele corespunzătoare Fe²⁺ octaedral, Fe³⁺ octaedral, respectiv Fe³⁺ tetraedral și sateliții. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetiti hidrofobi acoperiti cu polistiren reticulat (**4**) sunt prezentate in **Tabelul 1**.

Proprietățile magnetice au fost determinate utilizând un magnetometru cu probă vibrantă Cryogenics (VSM). În **Figura 6** este prezentată curba de magnetizare pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (**4**). Se observă că valoarea magnetizării de saturație, M_s , pentru clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (**4**), este în jurul valorii de 60 emu/g, valoare considerată ridicată relativ la variantele de clusteri magnetici obținuți anterior, ceea ce conferă acestor noi sisteme multiple posibilități de aplicare.

A fost utilizată analiza termogravimetrică TGA, pentru estimarea conținutului de material magnetic din probă, utilizând un instrument SDTQ 600 TA echipat cu un creuzet din aluminiu. Curbele termogravimetrice au fost înregistrate variind temperatura între 25 și 900 ° C într-o atmosferă de aer folosind o rată de încălzire de 10C · min⁻¹.

Figura 7 prezintă curba termogravimetrica TGA (verde) și derivata acestei curbe (albastru) înregistrată pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (**4**). Pe derivata curbei TGA sunt reprezentate pierderile

de masă (în grame și procente masice) iar din aceste valori se poate estima o pierdere totală de masă de aproximativ 24 wt%, ceea ce reprezintă componenta organică polimerică, adică stratul de polistiren reticulat, diferența de 76 wt % fiind reprezentat de componenta anorganică, și anume nanoparticulele de magnetită. Conținutul ridicat de material magnetic este în strânsă corelație cu măsurătorile magnetice, care au aratat valori ridicate ale magnetizării de saturație pentru clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4).

În continuare se prezintă un **exemplu concret nelimitativ**, de realizare a invenției, de prepararea a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3).

(i) Etapa de emulsifiere

Obținerea emulsiei A, de nanoparticule magnetice surfactate

Într-un pahar Berzelius se dizolvă în 48 ml de apă cantitatea necesară de SLS (0,2 g, 0,4 %). Soluției astfel obținute i se pipetează 0.93 ml fluid magnetic hidrofob (NMF/Toluen (Fe_3O_4 , OA, $M_s=445$ G, $\rho=1.318$ g/cm³) corespunzător la 0,5 g de nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) dispersate în solvent organic purtător toluene. Amestecul bifazic este inițial amestecat mecanic cu o baghetă de sticlă iar apoi este supus ultrasonării utilizând un aparat de ultrasonare U.P. 200S pentru obținerea emulsiei de fază organică în fază apoasă. Ultrasonarea se realizează timp de 2 minute, la amplitudine de 50 %. Emulsia formată este menținută sub agitare magnetică puternică până la definitivarea emulsiei B.

Obținerea emulsiei B, de monomer stiren

Într-un pahar Berzelius se dizolvă în 40 ml de apă cantitatea necesară de SLS (0,25 g, 0,4 %) peste care se adaugă în picătură 0,5 ml octadecene conținând 700 μl stiren și 700 μl divinibenzen. Amestecul bifazic este inițial amestecat mecanic cu o baghetă de sticlă iar apoi este un aparat de ultrasonare U.P. 200S pentru obținerea emulsiei de fază organică în fază apoasă. Ultrasonarea se realizează timp de 2 minute,

la amplitudine de 50 %. Emulsionarea se realizează într-o baie de gheață pentru a împiedica încălzirea probei și astfel a împiedica începerea polimerizării stirenului.

Amestecarea emulsiei A cu emulsia B

Într-un balon cu fund rotund de 250 ml se toarnă emulsia A și emulsia B sub agitare magnetică puternică timp de 30 minute sub flux de argon pentru eliminarea completă a oxigenului. Proba este încălzită într-o baie de ulei la temperatura de 70⁰ C.

(ii) Etapa de polimerizare

Amestecului de cele două emulsii, încălzit la 70⁰ C și degazat cu flux de argon i se adaugă 2 ml de soluție de agent oxidant, persulfat de amoniu, APS (0,5 g, 20%), care va iniția reacția de polimerizare a monomerului stiren. Reacția este menținută sub agitare magnetică continuă, la temperatura de 70⁰ C, fără flux de argon timp de 30 minute pâna la polimerizarea completă a stirenului.

Bibliografie

- [1]. Procedeu de obținere a unui compozit magnetic, 00119261
- [2]. Procedeu de obținere a unui compozit magnetic, 00119263
- [3]. Procedeu de obținere a unui compozit magnetic, 00119265
- [4]. Surface carboxyl-functionalized core-shell type magnetic composite and preparation method thereof, CN102432780A
- [5]. Preparation method of magnetic mesoporous colloid nanocluster with stable natural polysaccharides, CN102637499A
- [6]. Materiale compozite de tip clusteri magnetici acoperiți cu straturi anorganice multiple, și procedeu de obținere a acestora, 00132014
- [7]. Polymeric micellar clusters and their uses in formulating drugs, WO2008017839A1
- [8]. Method for preparing modified polystyrene magnetic microspheres, CN106040309A
- [9]. Molecular cluster material of supramolecular polymer and preparation method and application of molecular cluster material, CN105949395A
- [10]. Preparation of super-paramagnetic polymer microsphere, CN1219817C

- [11]. J. Maoa, W. Jianga, J. Gua, S. Zhoua, Y. Lua, T. Xieba, Synthesis of P(St-DVB)/Fe₃O₄ microspheres and application for oil removal in aqueous environment, *National Applied Surface Science* 317 (2014) 787–793
- [12]. C. Taddei, L. Sansone, G. Ausanio, V. Iannotti, G. Piero Pepe, M. Giordano, C. A. Serra, Fabrication of polystyrene-encapsulated magnetic iron oxide nanoparticles via batch and microfluidic-assisted production, *Colloid and Polymer Science* (2019) 297:861–870
- [13]. K. Landfester, Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis, *Top Curr Chem* (2003) 227: 75–123
- [14]. Y. Deng, L. Wang, W. Yanga, S. Fu, A. Elaissari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257 (2003) 69–78
- [15]. H. Xu, L. Cui, N. Tong, H. Gu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(49), pp 15582–15583
- [16]. Preparation method and application of core-shell magnetic composite microsphere rich in boron ester, CN201310400593.6A
- [17]. L.P. Ramirez, K. Landfester, Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 22–31

g) Revendicări

1. Procedeu de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) **(1)** împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofof de polistiren (pSty) **(2)** reticulat cu divinil benzen (DVB) **(3)**, realizat printr-o metoda combinată care implică metoda miniemulsiei și metoda polimerizării prin radicali liberi în doi pași de reacție: **(i)** în cadrul **etapei de emulsifiere** are loc obținerea a două emulsii separate **(A)** o emulsie care să conțină *nanoparticulele magnetice surfactate* și **(B)** o altă emulsie care să conțină *monomerul stiren*, urmată de amestecarea celor două emulsii, iar în a doua etapă **(ii) etapa de polimerizare** prin radicali liberi a monomerului stiren, pe suprafața clusterilor magnetici preformați în etapa de emulsifiere are loc polimerizarea monomerului stiren. Rezultatul celor două etape, clusterii magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, sunt separați magnetic din mediul de reacție, spălați cu etanol și uscați.

2. Procedeu de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicarea 1, reprezintă un **procedeu modificat caracterizat prin aceea că** combină într-un flux unitar, două metode simple, efective și care asigură un control riguros al parametrilor de sinteză în fiecare din etapele aplicate, care implică metoda miniemulsiei modificate și metoda polimerizării prin radicali liberi.

3. În cadrul procedurii de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicarea 1, apare o **modificare caracterizată prin faptul că** în etapa de miniemulsie încapsularea se realizează direct în timpul amestecării celor două emulsii, de nanoparticule magnetice respectiv de polistiren, obținându-se astfel o simplificare a procedurii de preparare.

4. În cadrul procedurii de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicarea 1, apare o **modificare caracterizată prin faptul că** în etapa de polimerizare a monomerului polistiren timpul de polimerizare

este mult mai scurt (30 minute) relativ la metodele convenționale, cu scopul obținerii de straturi polimerice hidrofobe reticulate subțiri care să ofere stabilitate mecanică, chimică și coloidală dar în acelaș timp să nu modifice proprietățile magnetice ale clusterilor magnetici hidrofobi finali.

5. Clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicările 1-4, **caracterizat prin aceea că:** reprezintă clusteri magnetici conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) **(1)** împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) **(2)** reticulat cu divinil benzen (DVB) **(3)** cu o bună stabilitate mecanică, chimică și coloidală și proprietăți magnetice ridicate.

6. Clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicările 1-5, **caracterizati prin aceea că:** au o structură cu o distribuție dimensională uniformă sub formă unor aglomerări de formă sferică și dimensiune controlată cuprinsă între 150-200 nm, structură confirmată microscopie TEM.

7. Clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicările 1-5, **caracterizati prin aceea că:** au valori ridicate ale magnetizării de saturație, în jurul valorii de 60 emu/g, valoare considerată ridicată relativ la variantele de clusteri magnetici obținuți anterior.

8. Clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat **(4)**, conform cu revendicările 1-5, **caracterizati prin aceea că:** au un conținutul ridicat de material magnetic (76 wt %) considerat relativ ridicat la variantele de clusteri magnetici obținuți anterior.

h) Desene explicative

Figura 1. Structura clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3)

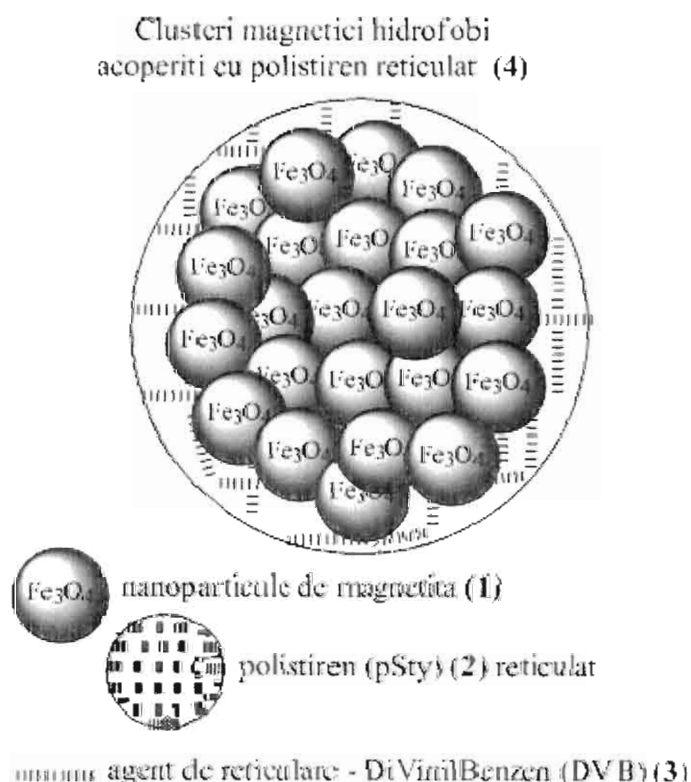


Figura 2. Procedul de preparare a clusterilor magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4), ce reprezintă clusteri magnetici hidrofobi conținând nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) (1) împachetate compact sub forma unor aglomerări de formă și dimensiune controlată și înveliș hidrofob de polistiren (pSty) (2) reticulat cu divinil benzen (DVB) (3)

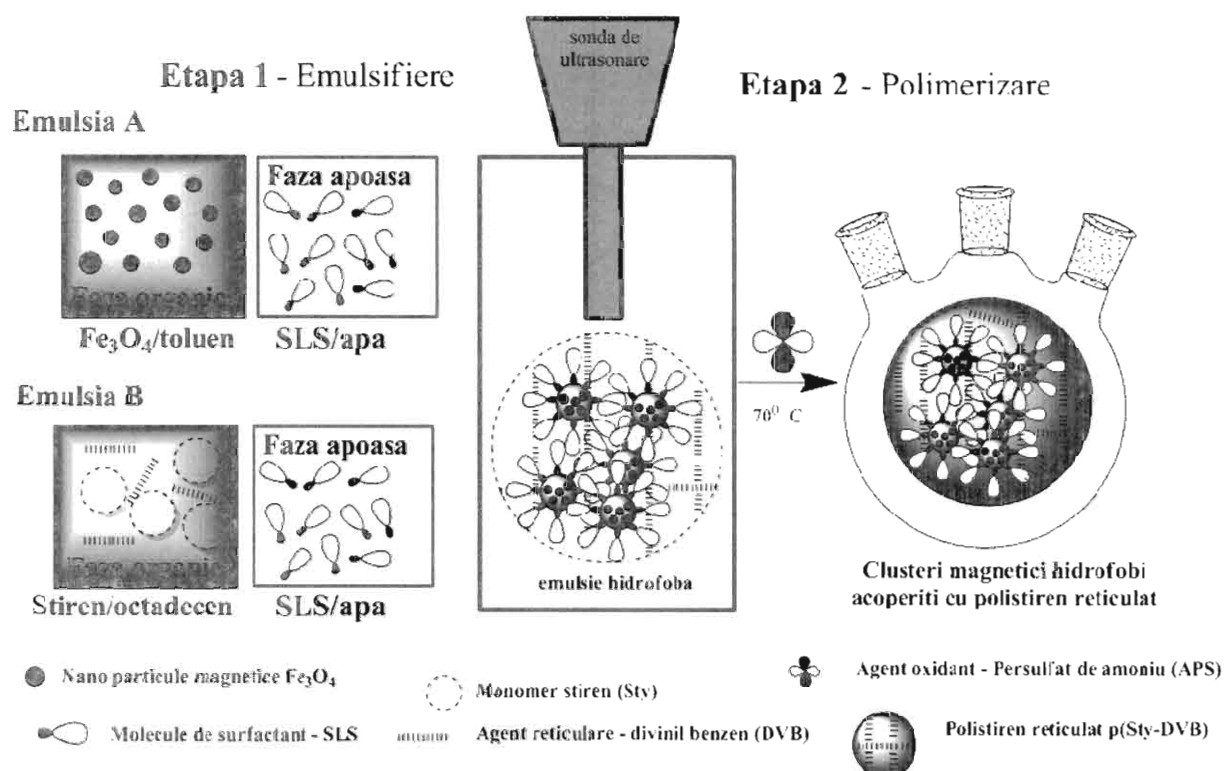


Figura 3. Imagini de microscopie electronică de transmisie (TEM) și de scanare (SEM) (a) nanoparticule de magnetită (Fe_3O_4) provenite din fluidul magnetic hidrofob și (b) imagine TEM de ansamblu pentru clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4) (scara 500 nm) (c) imagine TEM detaliu pentru clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4) (scară 200 nm) (d) imagine SEM detaliu (scara 200).

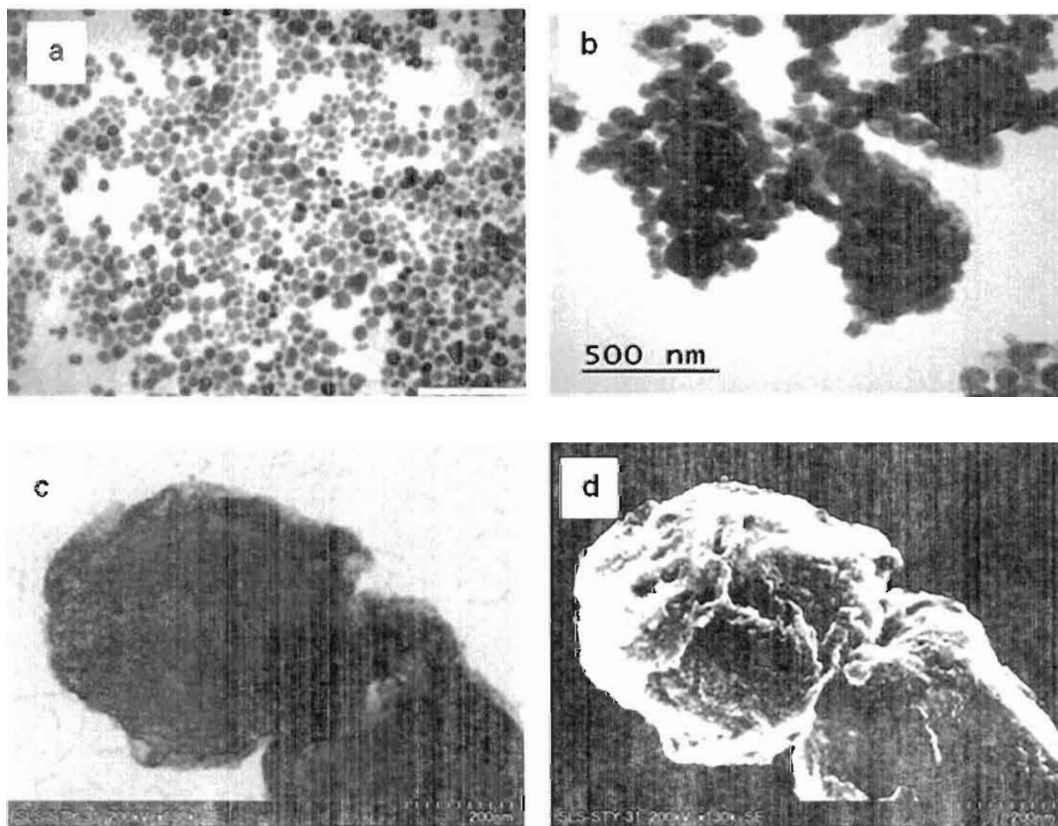
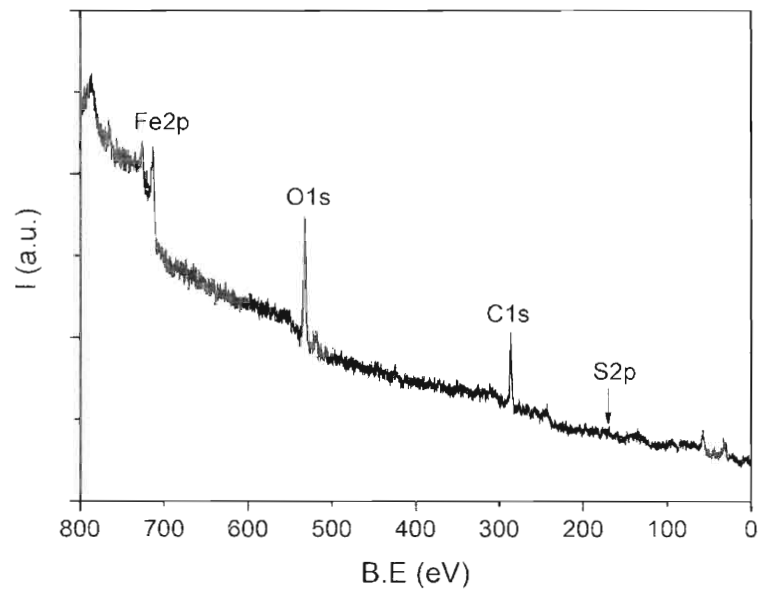


Figura 4. Spectrul survey pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)



65

Figura 5. Spectrele XPS de inalta rezolutie pentru C1s, O1s, S2p, Fe2p pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

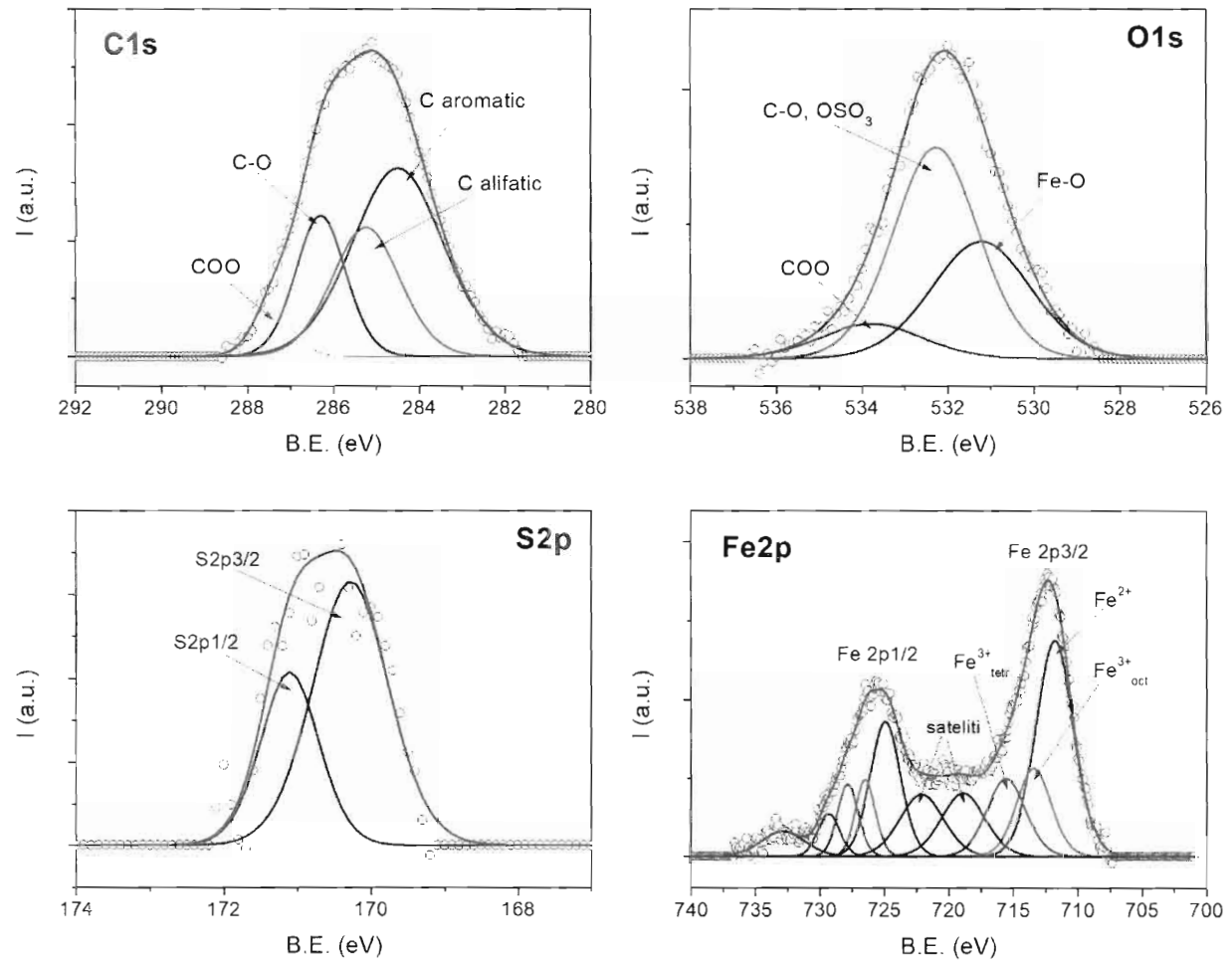


Figura 6. Curba de magnetizare pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

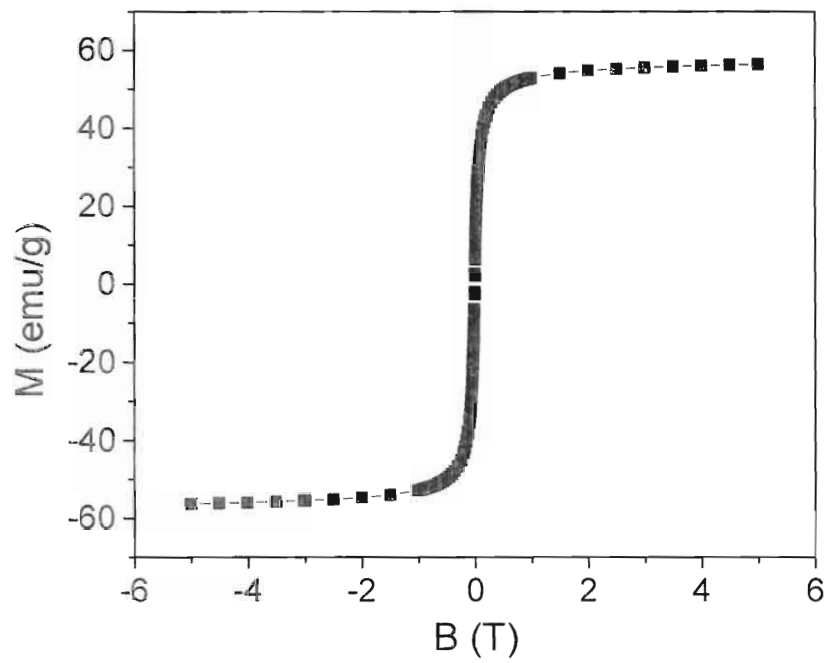
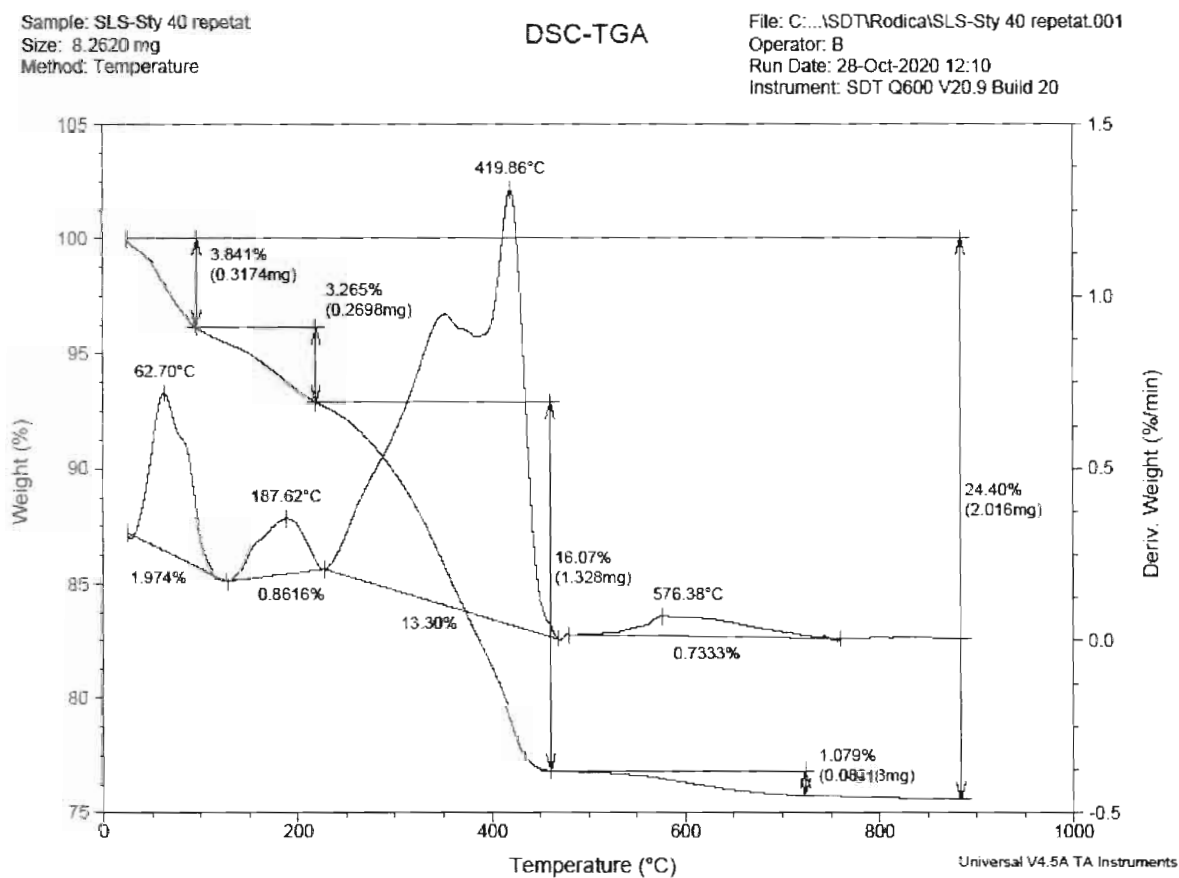


Figura 7. Curba termogravimetrică (TGA) înregistrată pentru o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)



Tabelul 1. Concentrațiile atomice ale elementelor dintr-o probă reprezentativă de clusteri magnetici hidrofobi acoperiți cu polistiren reticulat (4)

Element	Concentratii atomice (%)
Fe	16.523
O	35.065
C	47.621
S	0.791