



Akademie věd České republiky

Teze disertace  
k získání vědeckého titulu "doktor věd"  
ve skupině věd GEOFYZIKÁLNĚ-GEOLOGICKÉ VĚDY (VĚDY O ZEMI)

## **MODIFIKACE A HODNOCENÍ FYLOSILIKÁTŮ**

Komise pro obhajoby doktorských disertací v oboru Geologické vědy

MARTA VALÁŠKOVÁ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Ostrava 2010

## **OBSAH**

<b>Stručné vyjádření základních myšlenek, metod a závěrů disertace</b>	<b>3</b>
<b>Exfoliace a delaminace fylosilikátů s cílem zmenšování částic</b>	<b>3</b>
<b>Nanoplňiva do polymérů a nanokompozitů</b>	<b>7</b>
<b>Antibakteriální nosiče s nanočásticemi stříbra a chlorhexidinem</b>	<b>10</b>
<b>Keramické složky do nanokompozitů</b>	<b>11</b>
<b>Závěry disertační práce</b>	<b>13</b>
<b>Seznam použité literatury</b>	<b>15</b>
<b>Seznam publikací, které jsou podkladem disertace</b>	<b>17</b>
<b>Resume</b>	<b>19</b>

## **Stručné vyjádření základních myšlenek, metod a závěrů disertace**

Předkládaná disertační práce shrnuje publikované výsledky o modifikacích tří fylosilikátů: kaolinitu, vermikulitu a montmorillonitu. Poznatky získané během posledních pěti let jsou shrnuty do čtyř tématických celků. Zpočátku byla věnována pozornost zefektivnění časově náročných způsobů exfoliace/delaminace kaolinitu a vermikulitu za účelem zmenšování jejich částic. Následovala pak příprava a charakterizace organofilních montmorillonitů a vermikulitů ve funkci plniv do polymérů a nanokompozitů. Třetí řešenou problematikou jsou způsoby modifikace vermikulitu, který byl poprvé připraven a hodnocen jako antibakteriální nosič s nanočásticemi stříbra a chlorhexidinem. Prvkové složení vermikulitu mne inspirovalo k jeho dosud netradičnímu použití do prekeramických směsí spolu s kaolinitem a maskem pro přípravu porézního cordieritu. Základním cílem všech prací bylo nalezení postupů, které jsou jednoduché, časově i ekonomicky nenáročné a vedou k přípravě nových materiálů s použitím jílových minerálů. Neodlučitelnou součástí je podrobná strukturní charakteristika, specifikace souvislostí a závislosti při hledání efektivního výsledného kompozitu.

### **Exfoliace a delaminace fylosilikátů s cílem zmenšování částic**

V průmyslu jsou často používané postupy delaminace kaolinitů za účelem zdobňování a ztenčování destičkovitých částic. Získaný materiál se oproti původnímu vyznačuje nejen zmenšenými částicemi ale hlavně větším specifickým povrchem. Gardolinski a Lagaly (2005) upřesnili použití termínu „delaminace“, kdy vznikají jednotlivé vrstvy aluminosilikátů, na rozdíl od „exfoliace“, kdy dochází ke vzniku menších agregátů tvořených několika silikátovými vrstvami. Při delaminaci kaolinitu je potřeba překonat vazebnou energii mezi 1:1 vrstvami, což je v celém objemu materiálu prakticky nemožné. V mnoha pracích jsou tyto postupy často označovány jako exfoliace/delaminace. Dlouhodobé mletí vrstevných silikátů vede k opětovnému shlukování jemně mletých částic a zmenšení specifického povrchu materiálu. Například Suraj et al. (1997) uvádějí nárůst hodnoty specifického povrchu kaolinitu po prvních dvou hodinách mletí v kulovém mlýnu. Po deseti hodinách mletí došlo ke shlukování částic a zmenšení specifického povrchu (Frost et al. 2001, 2004). Mletím fylosilikátů dochází k porušení jejich pravidelného kladu vrstev a zároveň k úbytku krystalických domén důležitých pro jejich koherentní difrakci. Na rentgenových difrakčních

záznamech jsou pak zaznamenány bazální difrakce s rozšířenými profily a malou intenzitou (Balek et al., 2007). Studium vlivu mletí na dobře uspořádané a neuspořádané kaolinity ukázalo, že u kaolinitů dobře uspořádaných se velikost specifického povrchu po 36 hod mletí zvětšila z 15,0 na 38,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Gonzalez Garcia et al. 1991). U neuspořádaných kaolinitů došlo k výraznému zvětšení specifického povrchu: po 15 min mletí z 19,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> na 38,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a po 30 min mletí na 50,3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Sánchez-Soto et al. 2000). Chemická exfoliace/delaminace kaolinitu pomocí interkalace malých organických molekul močoviny, octanu amonného, hydrazínu nebo octanu draselného v kombinaci s mletím oslabuje vodíkové vazby mezi 1:1 vrstvami a umožňuje vzájemné posuny podél vrstev. Tsunematsu et al. (1992) použili kulový mlýn a jeho kombinaci s tříštivým mletím a následné ponechání směsi kaolinitu interkalovaného s 5, 10 a 30% močoviny po dobu jednoho týdne při 45% vlhkosti. Specifický povrch kaolinitu se zvětšil z 20,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> na 36,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> u kaolinitu exfoliovaného. Tsunematsu a Tateyama (1999) provedli interkalaci po jednohodinovém mletí kaolinitu s 30% hm. močoviny, a ponecháním směsi 48 hod při 95°C. Získaný kaolinit-močovinový interkalát ( $d_{001} = 10,8 \text{ \AA}$ ) byl mletý 5 hod, a pak pětkrát promýván horkou vodou. Zdrobňování částic vermikulitu lze také provést v ultrazvuku (Pérez-Maqueda et al., 2001; Wiewóra et al., 2003). K exfoliaci vermikulitu dochází při prudkém zahřátí (tzv. tepelným šokem) po explozivním úniku vody z mezivrstev (Hindman, 1994).

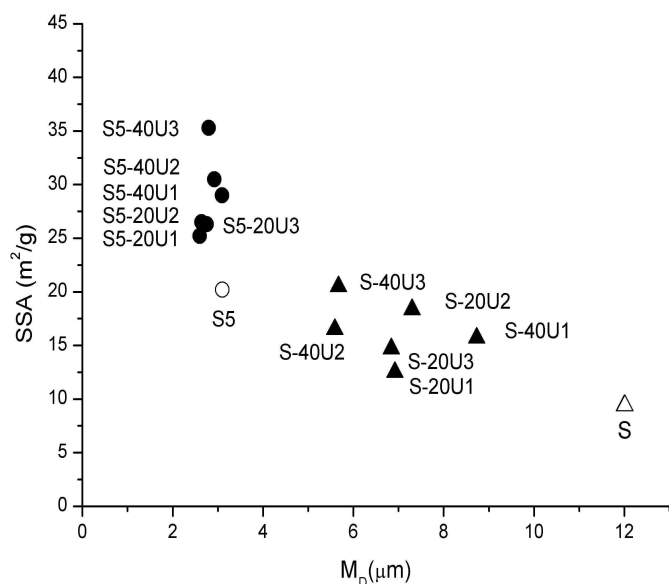
U přírodního kaolinitu (na dvou zrnitostních frakcích pod 45 µm (S) a pod 5 µm (S5) ) byla studována závislost tří postupů exfoliace na množství použité močoviny (20 U nebo 40 U hm. %) [1]. Tři postupy byly modifikovány následovně:

1. Suspenze byly ponechány při 95 °C po dobu 2 hodin. Práškové vzorky po promytí a odstranění močoviny byly označeny S5-20U1, S-20U1, S5-40U1 a S-40U1.
2. Míchání suspenzí 2 hod při laboratorní teplotě. Práškové vzorky po promytí a odstranění močoviny byly označeny S5-20U2, S-20U2, S5-40U2 a S-40U2.
3. Suspenze 1 hod ve vodní lázni v ultrazvuku. Práškové vzorky po promytí a odstranění močoviny byly označeny S5-20U3, S-20U3, S5-40U3 a S-40U3.

U jemnozrné frakce S5 se zachovala průměrná velikost částic  $M_D = 2,80(20) \text{ \mu m}$  avšak došlo ke zvětšení specifického povrchu z 20,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> na 35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. U hrubozrnější frakce S se po exfoliaci výrazně zvětšil specifický sorpční povrch z 9,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> na 12,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> u S-20U1 a na 20,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> u S-40U3 a současně došlo ke zmenšení velikosti částic ( $M_D$  z 12 µm na 8,73 µm a 5,60 µm).

Na rentgenových difrakčních záznamech se kaolinit/močovinové interkaláty projeví první bazální difrakcí s průměrnou hodnotou mezirovinné vzdálenosti  $d_{001} = 10,78(3) \text{ \AA}$ .

Exfoliované kaolinity vykazovaly ve srovnání s původními kaolinity vyšší průměrné  $d$ -hodnoty, odlišné u frakce S :  $d_{001} = 7,491(28) \text{ \AA}$  a  $d_{001} = 7,390(54) \text{ \AA}$  u frakce S5. Vedle kaolinitu byl identifikován hydratovaný kaolinit (H) s odlišnými  $d$  hodnotami v S a S5. Po postupu (1) u hrubozrnější frakce S ( S-20U1 a S-40U1) zjištěna hodnota  $d_{001H} = 8,322(60) \text{ \AA}$



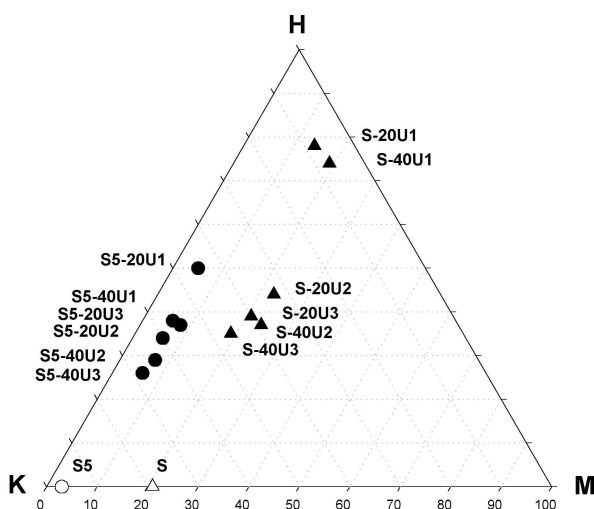
Obr. 1. Závislost specifického sorpčního povrchu (SSA) na průměrně velikosti částic ( $M_D$ ) po exfoliaci kaolinitu/močovinových interkalátů. Zrnitostní frakce kaolinitu jsou označeny S a S5, množství močoviny 20 a 40% hm. a tři postupy exfoliace (1, 2, 3). Převzato z publikace [1].

po postupu (2) byla u frakce S5 zjištěna hodnota  $d_{001} = 8,011(57) \text{ \AA}$ . Práce potvrdila předešlá zjištění, že u větších částic kaolinitu dochází k rychlejší interkalaci a část zrn zůstane vždy neinterkalována (Wiewióra a Brindley, 1969; Churchman a Theng, 1984).

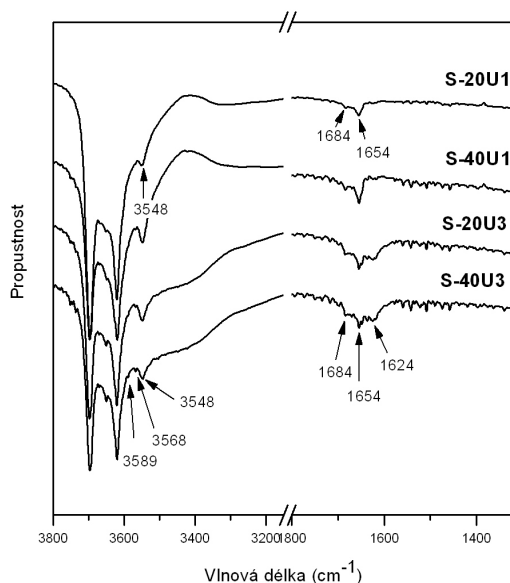
Procentuální zastoupení integrálních intenzit bazální difrakce (001) kaolinitu (K), hydratovaného kaolinitu (H) a slídy (M) odpovídá jejich zastoupení před a po exfoliaci (obr. 2). Z tohoto grafického znázornění je vidět, že vyšší příměs hydratovaného kaolinitu vznikne po interkalaci menším množstvím (20%) močoviny a po postupu (1).

Infračervená spektra potvrdila vznik vazby mezi močovinou a kaolinitem (obr. 3). Vibrační pásy s maximy ve vrcholech  $3589$  a  $3568 \text{ cm}^{-1}$  jsou vazebné vibrace  $\text{NH}_2$  močoviny s atomy kyslíku bazálních rovin tetraedrů. Maxima pásů s vrcholy  $1684 \text{ cm}^{-1}$  a  $1624 \text{ cm}^{-1}$  byly přiřazeny vazbám vodíkovým můstkem mezi  $\text{C=O}$  močoviny a  $\text{O-H}$  na povrchu vrstev kaolinitu (Frost et al., 1997). Maxima vrcholů  $3548 \text{ cm}^{-1}$  a  $1654 \text{ cm}^{-1}$  odpovídají vibracím  $\text{O-H}$  reziduálních molekul vody v hydratovaných kaolinitech. Hodnoty specifického povrchu kaolinitu po interkalaci 40% hm. močoviny a po exfoliaci v ultrazvuku byly srovnatelné s hodnotami v literatuře, které byly získány po časově i energeticky náročnějších postupech.

Druhý způsob exfoliace kaolinitu byl studován po deinterkalaci formamidu v kombinaci s krátkodobým mletím [2].



Obr. 2. Trojúhelníkový diagram procentuálního zastoupení integrálních intenzit bazální difrakce (001) kaolinitu (K), hydratovaného kaolinitu (H) a slídy (M) v exfoliovaných kaolinitech. Převzato z publikace [1].



Obr. 3. Infračervená spektra exfoliovaných kaolinitů. Převzato z publikace [1].

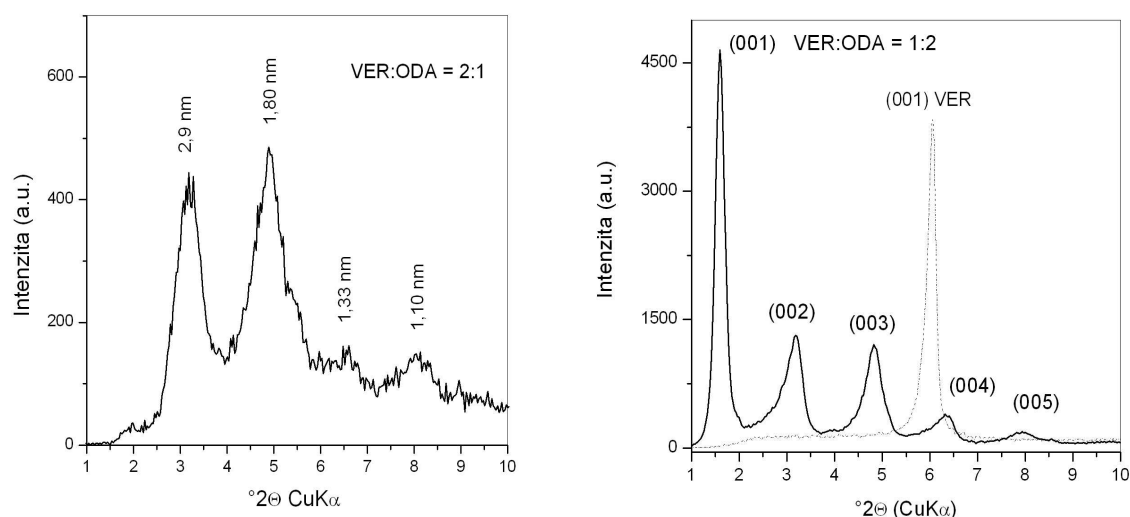
Soubor kaolinitů z osmi českých lokalit byl hodnocen z hlediska strukturní uspořádanosti podle HI, Hinckelyho indexu [3]. Kaolinity z lokalit Sedlec (*Sed*), Únanov (*Un*) a Božičany (*Boz*) byly podle  $HI < 0,8$  označeny jako málo uspořádané, Jimlíkov (*Jim*) vykazoval střední stupeň strukturní uspořádanosti podle  $HI = 1,06$  a Bříza (*Bri*) vysoký stupeň strukturní uspořádanosti  $HI = 1,47$ . Tyto kaolinity byly interkalovány formamidem a po jeho vypaření po čtyřiceti dnech byly exfoliované kaolinity krátkodobě pomlety [2]. Dobře uspořádaný kaolinit *Bri* vykazoval s formamidem vysoký stupeň interkalace ( $IR = 0,84$ ), zatímco kaolinity se středním a nízkým stupněm strukturního uspořádání vykazovaly pouze poloviční hodnotu  $IR = 0,46(4)$ . Specifický povrch málo uspořádaného exfoliovaného kaolinitu *Sed* ( $HI = 0,63$ ) se mírně zvýšil z  $17,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  na  $22,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , u středně uspořádaného *Jim* ( $HI = 1,06$ ) byl nárůst specifického povrchu větší, a to z  $12,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  na  $21,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Uvedené hodnoty jsou velmi blízké hodnotám kaolinitů exfoliovaných pomocí močoviny, krátkodobého mletí a ultrazvuku [1].

Přítomnost kationtů v koordinaci s molekulami vody v mezivrstevním prostoru 2:1 fylosilikátů nedovoluje aplikovat metody chemické exfoliace, které jsou úspěšné u fylosilikátů 1:1. Výsledky exfoliace hořečnatého vermikulitu po zahřátí, ultrazvuku s 30% peroxidem vodíku a po působení v mikrovlnné troubě jsou uvedeny v práci [4]. Persíran

draselný,  $K_2S_2O_8$ , je silnější oxysličovadlo než peroxid vodíku. Jeho účinky na vermikulit byly porovnány s 30% a 50% peroxidem vodíku [5]. Persíran draselný v relativně malých koncentracích  $c = 0,02$  až  $0,08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  při  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  způsobil po 2 hod exfoliaci a pokles intenzit bazálních difrakcí na 15%, 9% a 4%, zatímco exfoliace v 30% a 50% peroxidu vodíku způsobila pokles intenzit pouze na 36% a na 32% intenzity původního vermikulitu. Efektivnější exfoliace vermikulitu persíranem draselným se projevila také na snímcích z elektronového mikroskopu a mikroskopu atomárních sil. Po působení persíranu draselného byly plochy vermikulitu intenzivně popraskány a částice rozbity.

## Nanoplňiva do polymérů a nanokompozitů

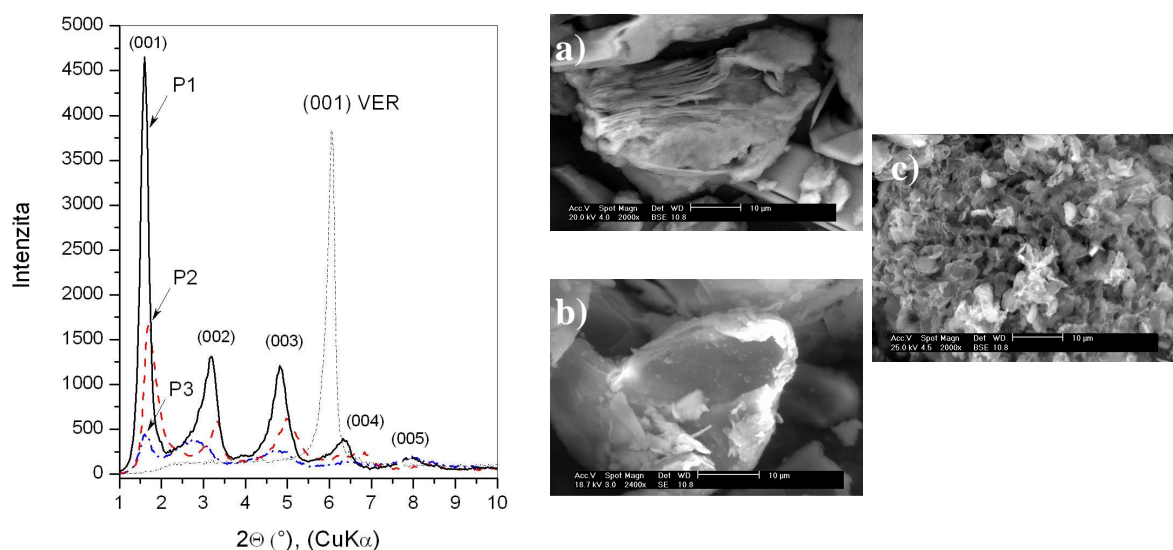
Interkalace vermikulitu (VER) oktadecylaminem (ODA), za účelem přípravy organovermikulitu do polymerní matrice, byla provedena v molárních poměrech VER:ODA 2:1, 1:1, 1:2 a 1:6 [6]. Tyto směsi byly homogenizovány mícháním a pak ponechány 1, 3, 15 a 30 hod při  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  za účelem interkalace roztaveného oktadecylaminu do mezivrstevního prostoru vermikulitu. Struktury interkalátů byly studovány rentgenovou difrakcí a jejich exfoliace byla predikována pomocí molekulárních simulací. Bylo zjištěno, že při VER:ODA = 2:1 byla interkalace nedostatečná a na rentgenovém difrakčním záznamu byla přítomna málo intenzivní reflexe s mezivrstevnou hodnotou 2,9 nm (obr. 4). Molekulárním modelováním bylo potvrzeno, že se jedná o počáteční stadium jednovrstevného



Obr. 4. Rtg práškové záznamy VER:ODA = 2:1 s jednovrstevným neuspořádaným uložením molekul ODA v mezivrství vermikulitu a plně nasycený interkalát VER:ODA = 1:2. Tečkovaně je vyznačena bazální difrakce (001) vermikulitu.

neuspořádaného uložení molekul ODA v mezivrstvách vermikulitu. Se zvyšující se koncentrací ODA došlo ke dvouvrstevnému uložení uhlovodíkových řetězců pod úhlem od 76 do 95° k silikátovým vrstvám. Směsi VER:ODA = 1:2 (obr. 4) po 15 hod interkalace byly označeny jako plně nasycené interkaláty s mezivrstevní hodnotou  $d(001) = 5,8$  nm a vysokou exfoliační energií.

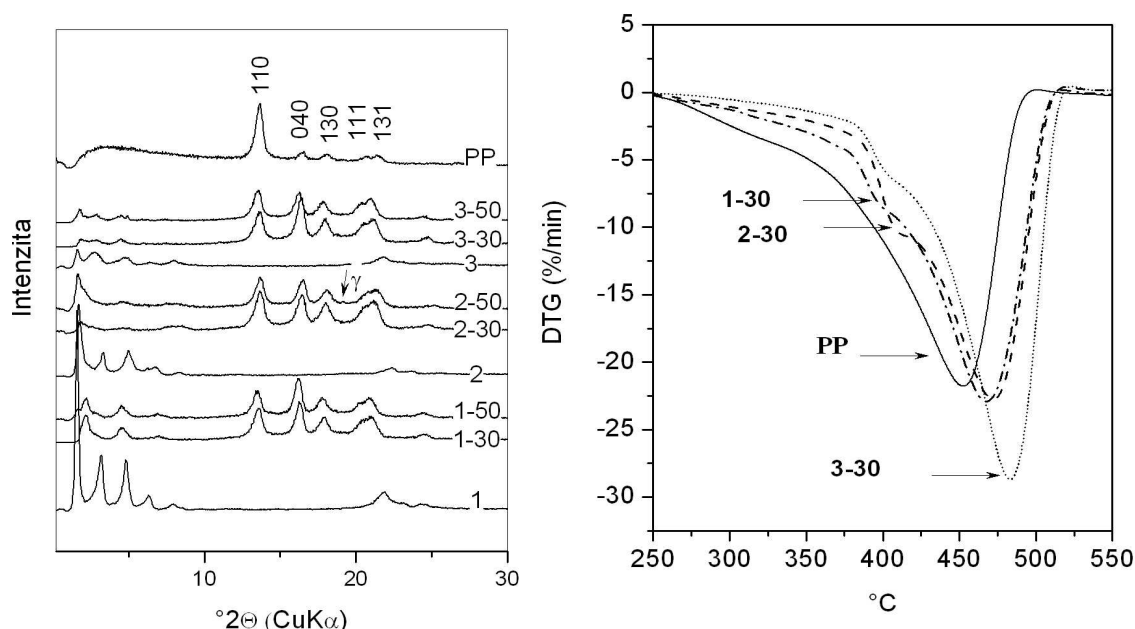
Různě velké kvartérní amoniové molekuly sloučenin n-butylamonium chloridu (BA)  $C_4H_{12}ClN$ , dodecyltrimethylamonium bromidu (DTMA)  $C_{15}H_{34}BrN$  s jedním alkylovým řetězcem a dioktadecyldimethylamonium bromidu (DODA)  $C_{38}H_{80}BrN$  se dvěma alkylovými řetězci byly interkalovány do vermikulitu a byla posuzována exfoliační energie, která je důležitá při zamíchávání organovermikulitů do polymerů [7]. Výsledky z rentgenové difrakce byly použity jako vstupní data do molekulárního modelování. Bylo zjištěno, že malé molekuly BA tvoří jednovrstevné uspořádání mezi 2:1 vrstvami nezávisle na použité koncentraci. Větší molekuly DTMA a DODA v závislosti na jejich koncentraci tvoří jedno i dvojevrstevné uspořádání. Přesycené struktury zaručují kolmé uspořádání řetězců v mezivrstvách. Nízké hodnoty nevazebných energií u přesycených organovermikulitů dokládají jejich snadnou exfoliaci, která bude probíhat například v polymer-jílovém kompozitu. Srovnání organovermikulitu po interkalaci s DTMA a následně po polymerizaci monomeru in situ v mezivrstevním prostoru DTMA/VER ukázalo vliv polymerizace na uložení molekul v mezivrstvách [8].



Obr. 5. Rentgenové práškové difrakční záznamy s bazálními difrakcemi vermikulitu (VER) a organovermikulitu P1, P2 a P3. Fotografie z elektronového mikroskopu a) původního VER, b) VER po tryskovém mletí, c) organovermikulitu P2. Převzato z publikace [9].



Organovermikulity ve funkci nanoplňiva do polyméru byly připraveny interkalací oktadecylaminu (ODA) v kombinaci s tryskovým mletím vermikulitu [9]. VER/ODA interkalován podle [6] byl označen P1. Vzorek P2 byl připraven po 10 min mletí P1 v tryskovém mlýně. Vermikulit po předchozí exfoliaci persíranem draselným podle [5] byl interkalován ODA a označen P3. Tryskové mletí vermikulitu způsobilo svinutí šupinek a roztřepení jejich okrajů (obr. 5). Chemická exfoliace silným oxidačním činidlem zredukovala vrstevnatou strukturu a omezila interkalaci ODA v P3. Exfoliace se projevila malým počtem krystalických domén ve směru uložení vrstev a poklesem intenzit bazálních difrakcí (obr. 5). Organovermikulity P1, P2 a P3 byly ve funkci 4% hm. plniva zamíchány do polypropylénu (PP) při dvou rychlostech zamíchávání 30 a 50 ot/min. Připravené PP/VER kompozity byly označeny 1-30, 1-50 s plnivem P1, 2-30, 2-50 s plnivem P2 a 3-30, 3-50 s plnivem P3. Rtg difrakční záznamy (obr. 6) ukázaly, že zamíchání P2 do  $\alpha$ -PP rychlostí 50 ot/min. (difrakční záznam 2-50) lze pozorovat kromě reflexí  $\alpha$ -PP málo intenzivní reflexi s hodnotou  $d(130) = 0,448$  nm, která byla přiřazena  $\gamma$ -PP. Po rozptýlení částic vermikulitu v PP byla difuze polypropylénových řetězců do mezivrstev jílového minerálů omezena a vznikl  $\gamma$ -PP (Nam et al., 2001). Tepelná stabilita PP s organovermikulitem byla zhodnocena pomocí DTA. Rozklad čistého PP nastal při 247°C. U kompozitů PP s organovermikulitem můžeme tepelnou degradaci vyjádřit v řadě 3-30 (286°C) > 2-30 (273°C) > 1-30 (267°C).

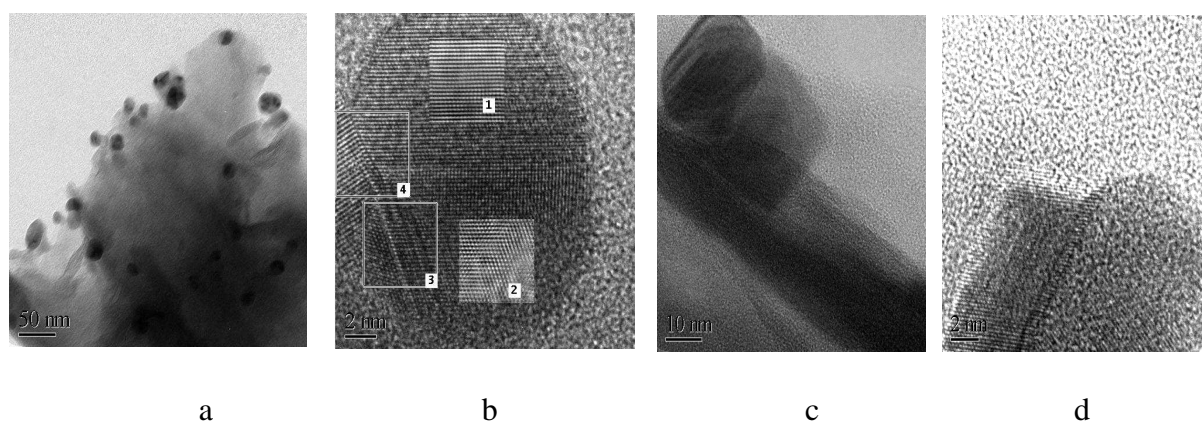


Obr. 6 Rentgenové difrakční záznamy organovermikulitu VER/ODA (1), polypropylénu PP a VER/ODA/PP. Křivky DTG odpovídající PP a VER/ODA/PP s organovermikulity P1, P2, P3 zamíchanými do PP s rychlostí 30 ot/min. Převzato z publikace [9].

Při 5% hmotnostního úbytku byly zjištěny teploty 335 °C u PP, 363 °C u 1-30 , 386 °C u 2-30 a 400 °C u 3-30 . Při tomto tepelném hmotnostním úbytku kompozit 2-30 s nanoplnivem P2 po tryskovém mletí vykazoval o 51°C vyšší tepelnou odolnost než čistý PP. Nejvyšší tepelný rozdíl 65°C vykazoval kompozit 3-30 s vermikulitem po chemické exfoliaci persíranem a následné interkalaci. V kompozitu 3-30 byl P3 jen částečně exfoliován a v PP zůstal interkalován. Vyšší tepelná odolnost tohoto kompozitu potvrzuje pozorování Gilmana (1999), který konstatoval, že částice jílových minerálů, které v polyméru přetrvávají interkalované zvyšují tepelnou stabilitu na rozdíl od částic, které jsou v polyméru deinterkalovány a exfoliovány.

### Antibakteriální nosiče s nanočásticemi stříbra a chlorhexidinem

Nanomateriály vykazují často charakteristické fyzikální, chemické i biologické vlastnosti, které jsou odlišné od jejich makroskopických forem. Nanočástice kovů jsou často připravovány chemickou a fotochemickou redukcí nebo elektrochemickými technikami. Koloidní stříbro se vyznačuje dobrou vodivostí, chemickou stabilitou a katalytickou i antibakteriální aktivitou. Chemické metody umožňují připravit práškové kovy ve velmi jemném disperzním stavu redukcí solí stříbra. Jako redukční činidla i jako rozpouštědla jsou nejčastěji používané polyoly, a to etylenglykol, dietylenglykol nebo jejich směsi. Patakfalvi et al. (2003) připravili nanočástice stříbra v kaolinitu o velikosti od 7,1 do 10,5 nm redukcí s použitím NaBH<sub>4</sub>. Podobně byly nanočástice stříbra o velikosti ~ 8 nm připraveny redukcí NaBH<sub>4</sub> na montmorillonitu (Praus et al., 2008).



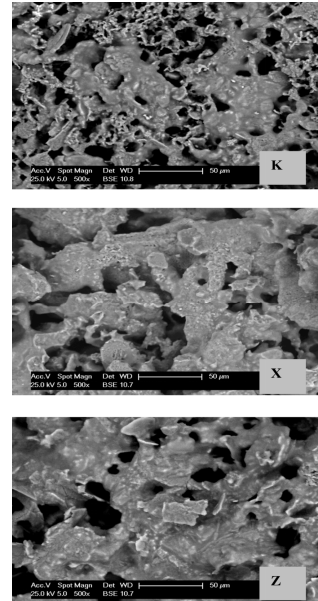
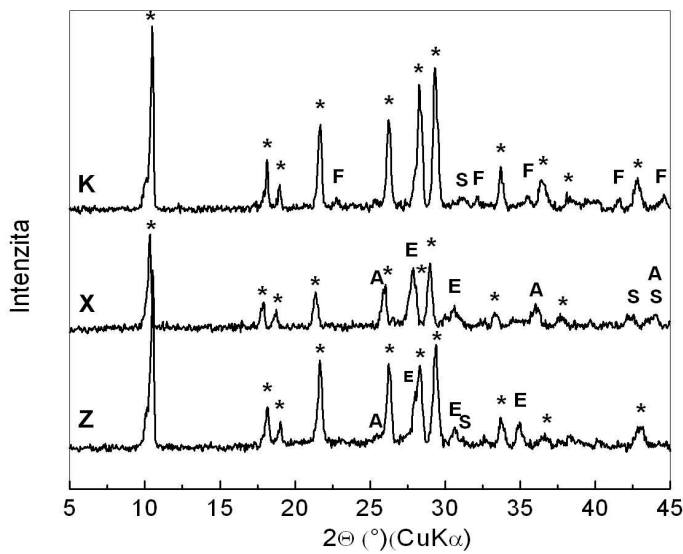
Obr. 7. Nanočástice stříbra na montmorillonitovém nosiči MT-1 (a, b) a MT-3 (c, d). Převzato [10].

Nanočástice stříbra na montmorillonitu (MMT) vzniklé po redukcí z vodného roztoku dusičnanu stříbrného (obr. 7 a, 7 b) a redukcí glycerolem (obr. 7 c, 7 d) byly hodnoceny spolu se změnami nosiče MMT [10].

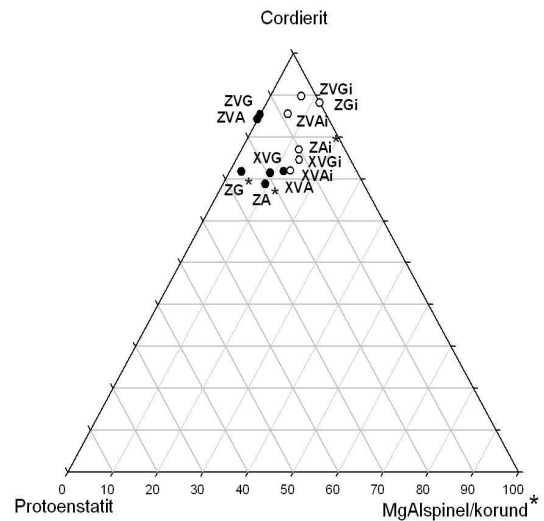
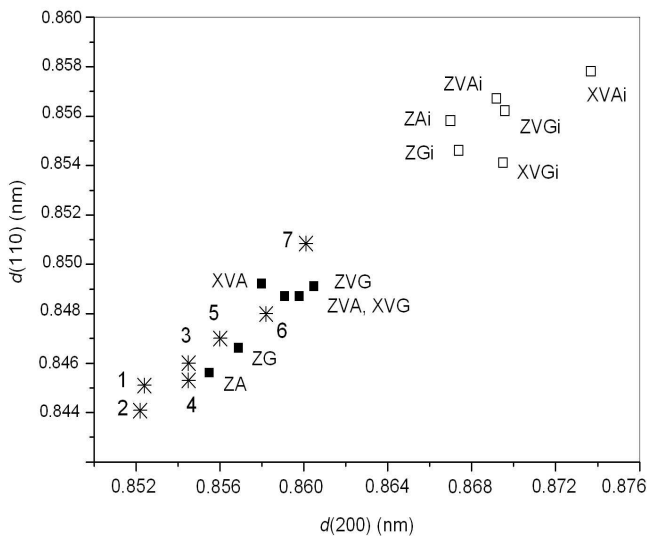
Vzorek MT-1 po redukcí z roztoku dusičnanu stříbrného obsahoval 2,3 hm. % Ag, vzorek MT-2 po redukcí v glycerolu obsahoval pouze 1,0 hm.% Ag, a MT-3 po redukcí ve vodě a glycerolu obsahoval 2,4 hm. % Ag, podobně jako MT-1. Porovnání nanočástic na povrchu MT-1 a MT-3 ukázalo, že nanočástice na MT-1 jsou dvojího druhu. Částice > 20 nm jsou různě orientované a tvoří agregáty (obr. 7a), nanočástice menší než 20 nm jsou orientovány shodně s povrchem montmorillonitové podložky (obr. 7b). Nanočástice > 20 nm na povrchu MT-3 vykazovaly dobře definované geometrické tvary (obr. 7c) s četnými mikrodefekty (obr. 7d). Pro přípravu organických antibakteriálních materiálů se nejčastěji používají soli chlorhexidinu, chitosan a kvartérní amoniové soli. Antibakteriální účinnost chlorhexidinu interkalovaného do montmorillonitu (CA-MMT) silně závisí na obsahu chlorhexidinu a má dlouhodobý účinek s postupným jeho uvolňováním (He et al. 2006). Stejným postupem byl CA interkalován do vermikulitu [11]. Roztoky diacetátu chlorhexidinu byly míchány s vermikulitem v koncentracích 0,2 , 1, 2, a 3 násobků jeho iontové výměnné kapacity (CEC). Rentgenová difrakce, infračervená spektroskopie i termální analýza potvrdily vytěsnění molekul vody z mezivrstev vermikulitu, interkalaci CA do mezivrstev a ukotvení CA na povrchu vrstev. Antibakteriální testy byly provedeny stanovením minimální inhibiční koncentrace (MIC), která představuje minimální koncentraci látky v roztoku, která zastaví množení bakterií. Ve srovnání s CA-MMT byl CA-VER účinný již při nejnižší koncentraci, tj. při CEC = 0,2 a jeho aktivita se projevila po celou dobu šesti dnů, kdy byly prováděny bakteriální testy.

### **Keramické složky do nanokompozitů**

Směs mastku, kaolinitu a hydroxidu hlinitého je běžně používána k výrobě cordieritu. Tato základní směs byla označena Z a z ní připravený základní cordierit byl označen Z. Ze směsi Z s přídatkem vermikulitu byl připraven cordierit X, přičemž zastoupení ostatních složek bylo přepočítáno na složení cordieritu. Cordierit X se od Z lišil velikostí a distribucí pórů i fázovým složením (obr. 8). Cordierit K, který byl připraven z mastku, kaolinitu a netradičně z MgO byl velmi kompaktní s velmi malými póry a velkým specifickým povrchem [13]. Další směsi jílových minerálů s obsahem mastku, kaolinitu a vermikulitu, doplněné stechiometricky oxidem hlinitým nebo hydroxidem hlinitým byly použity pro sintrování



Obr. 8. Rtg difrakční záznamy porézních cordieritů K, X a Z (\* – cordierit, E – enstatit, S – spinel, A – korund, F – forsterit) a jejich fotografie z elektronového mikroskopu. Převzato [13].



Obr. 9. Závislost mezi hodnotami  $d(110)$  a  $d(200)$  cordieritů. Publikované údaje zpřesněných struktur ortorombických cordieritů (označeno čísly 1-7), cordierity po sintrování 1 hod (■) a 2 hod (□). Trojúhelníkový diagram znázorňuje kvantitativní zastoupení cordieritu, protoenstatitu a MgAlspinelu nebo korundu v keramických cordieritech připravených sintrováním 1 hod (●) a 2 hod (○). Převzato [12].

cordieritu po odlišnou dobu 1 hod a 2 hod při 1300°C v Ar [12]. Struktury cordieritů byly hodnoceny a srovnány se sedmi publikovanými zpřesněnými strukturami cordieritů

s proměnlivými obsahy Fe a Mg. Jejich difrakční záznamy byly vypočítány programem DIFK91 a bylo zjištěno, že hodnoty difrakcí (110) a (200) jsou lineárně závislé na obsahu Mg ve struktuře cordieritu. Porézní cordierity po 1 hod. sintrování odpovídaly ortorombickým cordieritům podle hodnot  $d(110)$  a  $d(200)$  s oktaedrickou substitucí Mg–Fe v rozsahu od  $Mg_{1.79}Fe_{0.19}$  (na obr. 9 číslo struktury 3) do  $Mg_{0.60}Fe_{1.40}$  (na obr. 9, číslo struktury 7).

Prodloužené sintrování vedlo ke vzniku cordieritů s většími hodnotami mezivrstevních vzdáleností.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly stanoveny strukturní parametry s vymezením typu cordieritu a určeno kvantitativní zastoupení identifikovaných krystalických fází. Přítomnost vermikulitu v prekeramických směsích jílových minerálů a prodloužené sintrování přispěly ke zvýšenému obsahu cordieritu (až 90% obj.) a Mg–Al spinelu (až 15% obj.) na úkor protoenstatitu (obr. 9). Z porozimetrových měření vyplynulo, že cordierit připravený ze směsi kaolinitu, mastku a vermikulitu s  $Al_2O_3$  byl méně porézní než cordierit připravený z těchto směsí jílových minerálů s  $Al(OH)_3$ . Nejvyšší porozitu (63% pórů) vykazovaly cordierity připravené z kaolinitu, mastku a vermikulitu s  $Al(OH)_3$ .

Tepelné přeměny byly simulovány pomocí DTA při dodržení podmínek sintrování (rychlost ohřevu, chlazení, prostředí argonu) v trubkové peci. Byly popsány a porovnány fázové přeměny v jednotlivých tepelných intervalech a byly stanoveny teploty krystalizace cordieritu.

## Závěry disertační práce

Práce přinesla aktuální výsledky, které byly získány na základě strukturních analýz jílových minerálů i jejich kompozitů a které mohou být základem pro nové modifikace. Mohou vycházet z těchto zjištěných skutečností:

(1) Při interkalacích je důležitá znalost strukturně-chemických charakteristik hostitelského jílového minerálu, výběr a určení hostitele a hosta (interkalované molekuly), vhodné hustoty a koncentrace hosta, predikce uspořádání molekul hosta v jílovém mezivrstevní a stanovení interakcí mezi hosty v případě, že jsou interkalovány dvě a více složek [1-3, 6-8].

(2) Pro organofilizaci jílového minerálu, který je následně jako plnivo zakomponován do polymerní matrice jsou často používány aminy a amoniové soli s různě dlouhými alkylovými řetězci. Při výměně mezivrstevních anorganických kationů jílového hostitele kvarterními amoniovými kationty hosta hraje koncentrace molekul hosta důležitou úlohu při jejich uložení v jílovém mezivrstevní. Maximální vzdálenost sousedních silikátových vrstev závisí na délce

alkylových řetězců hosta. Molekulární modelování je velkým pomocníkem při ověření, zda struktura organojílového minerálu bude snadno exfoliovat v polymerní matici [6-9].

(3) Studium polymerních kompozitů s jílovým nanoplňivem pomocí metod světelné mikroskopie, práškové rentgenové difrakce a Fourierovy transformační spektroskopie přineslo poznání, že je potřebné hodnotit tyto kompozity komplexně, a to z hlediska zrnitostní frakce jílového minerálu, způsobu modifikace, množství jílového nanoplňiva v polymerní matici, a z hlediska podmínek nastavených při zamíchávání do polyméru (doba a rychlost míchání) a způsobu exfoliace v polyméru. Tepelnou stabilitu kompozitu je vhodné sledovat pomocí termální analýzy, která poskytne také podrobnější údaje o stabilitě a fázových přeměnách [9]. V posledních pěti letech byl hodnocen a testován vermikulit, který je dosud jako nanoplňivo do polymerů sporadicky aplikován. Získané poznatky a podrobná analýza budou uplatňovány při syntézách různých multifunkčních nanokompozitů, při vývoji materiálů, které budou založeny na polymerních materiálech s modifikovaným plnivem, které bude mít funkcí jak tepelně izolační tak retardační z hlediska hoření.

(4) Použití jílových podložek (nosičů) kovových nanočástic i organických látek se specifickými funkčními vlastnostmi (antimikrobiálními) závisí na typu jílového minerálu a jeho velikosti částic [1,2], koncentraci roztoku solí s kovovým kationtem [10], nebo organickou látkou [11]. Aktivita kovových nanočástic souvisí s jejich velikostí a distribucí na povrchu jílového nosiče [10]. Otestování diacetátu chlorexidinu (CA) připraveného poprvé na vermikulitu ukázalo, že ve srovnání s CA na montmorillonitu vykazuje vyšší antibakteriální účinek v nízkých koncentracích, které postačily k zastavení růstu mnohem větších bakteriálních kolonií.

(5) Nové údaje o možnosti přípravy porézní keramiky s použitím práškových směsí jílových minerálů ukázaly na vhodné zastoupení dosud málo používaného vermikulitu [12,13]. Proces spékání práškových směsí jílových minerálů je ovlivněn jejich fázovým složením a termodynamickými parametry. Výsledky v pracích potvrzují skutečnost, že vyladěním těchto parametrů lze získat požadované strukturní a morfologické charakteristiky porézního cordieritu. Porozita keramiky bude značně ovlivňovat další zpracování a vlastnosti výsledného kompozitu. Frikční kompozity budou vyžadovat odolnost proti otěru a tepelnou stabilitu, a kompozity pro sanitární a medicínské účely v první řadě čistotu a chemickou stabilitu.

## Seznam použité literatury

- Balek V., Pérez-Rodríguez J.L., Pérez-Maqueda L.A., Šubrt J., Poyato J. (2007) Thermal behaviour of ground vermiculite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **88**, 819-823.
- Frost R.L., Tran T.H.T, Kristóf J. (1997) The structure of an intercalated ordered kaolinite – a Raman microscopy study. *Clay Miner.* **32**, 587-596.
- Frost R.L., Makó É., Kristóf J., Horváth E., Klopogge J.T. (2001) Mechanochemical treatment of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **239**, 458-466.
- Frost R.L., Horváth E., Makó É., Kristóf J. (2004) Modification of low- and high- defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *J. Colloid Interface Sci.* **270**, 337-346.
- Gardolinski J.E.F.C., Lagaly G. (2005) Grafted organic derivatives of kaolinite I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Clay Miner.* **40**, 537-546.
- Gilman J.W. (1999) Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **15**, 31-49.
- González García F., Ruiz-Abrio M.T., González-Rodríguez M. (1991) Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of crystallinity. *Clay Miner.* **26**, 549-565.
- Hindman J.R. in *Industrial Minerals and Rocks* edited D.D.Carr, Littleton, CO:Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., (1994) p. 103.
- Churchman G.J., Theng B.K.G. (1984) Intercalations of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Miner.* **19**, 161-175.
- Nam P.H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki A. (2001) A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer* **42**, 9633-9640.
- Patakfalvi R., Oszkó A., Dékány I. (2003) Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **220**, 45-54.
- Pérez-Maqueda L. A, Caneo O. B., Poyato J., Pérez-Rodríguez J. L. (2001) Preparation and characterization of micron and submicron-sized vermiculite *Phys. Chem. Miner.* **28**, 61-66.
- Praus P., Turicová M., Valášková M. (2008) Study of Silver Adsorption on Montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008, **19**, 549-556.
- Sánchez-Soto P.J., Jiménez de Haro M.C., Pérez-Maqueda L.A., Varona I., Pérez-Rodríguez J.L. (2000) Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1649-1657.
- Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M. (1997). The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour. *Appl. Clay Sci.* **12**, 111-130.
- Tsunematsu K., Tateyama H., Nishimura S., Jinnai K. (1992) Delamination of kaolinite by intercalation of urea. *J. Ceram. Soc. Japan* **100**, 178-181.

- Tsunematsu K., Tateyama H. (1999) Delamination of urea-kaolinite complex by using intercalation procedures. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1589-1591.
- Wiewióra A., Brindley G.W. (1969) Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: L.Heller (Ed.), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo, Israel University Press, Jerusalem, pp. 723-733.
- Wiewóra A., Pérez-Rodríguez J. L., Pérez-Maqueda L. A. and Drapala J. (2003) Particle size distribution in sonicated high- and low-charge vermiculites. *Appl. Clay Sci.* **24**, 51-58.



## Seznam publikací, které jsou podkladem disertace

- [1] **M. Valášková (60%)**, M. Rieder, V. Matějka, P. Čapková, A. Slíva: Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite–urea intercalates. *Applied Clay Science* 2007, **35**, 108–118. doi: 10.1016/j.clay.2006.07.001, ISSN 0169-1317. RIV/61989100:27640/06:00014373. **IF = 2.005**
1. Budziak Fukamachi, C.R., Wypych, F., Mangrich, A.S. (2007) *Journal of Colloid and Interface Science* **313**, 537-541.
  2. SŁonka, T., GŁowiński, J., Orzechowski, K., Leluk, K. (2008) *Przemysl Chemiczny* 87 (2), 195-198.
  3. Kasgöz, H., Durmus, A., Kasgöz, A. (2008) *Polymers for Advanced Technologies* **19**, 213-220.
  4. G.S., Letaief, S., Detellier, C. (2009) *Langmuir* **25**(18), 10975-10979.
  5. Makó, E., Kristóf, J., Horváth, E., Vágvolgyi, V. (2009) *Journal of Colloid and Interface Science* **330**, 367-373.
  6. Guerra, D.L., Airoldi, C. (2009) *Journal of the Brazilian Chemical Society* **20**, 19-30.
  7. Letaief S, Detellier C. (2009) *Langmuir* 25, 18, 10975-10979.
  8. Croteau T, Bertram AK, Palley GN (2010) *Journal of Physical Chemistry* 114, 5, 2171-2178.
  9. Avila LR, de Faria EH, Ciuffi KJ, et al. (2010) *Journal of Colloid and Interface Science* 341, 186-193.
  10. Wang L., Xie, X., Su, S., Feng, J., Wilkie, C.A. (2010) *Polymer Degradation and Stability* 95, 572 - 578.
- [2] **M. Valášková (60%)**, G. Simha Martynková, V. Matějka, G. Kratošová: Chemically activated kaolinites after de-intercalation of formamide, *Ceramics-Silikáty* 2007, **51**, 24-29. ISSN 0862-5468. RIV/61989100:27640/07:00015157. **IF = 0.644**
- [3] **Chmielová M. (60%)**, Weiss Z.: Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. *Journal of Applied Clay Science*, 2002, **22**, 65-74. **IF = 2.005**
1. Corrêa, M.M., Ker, J.C., Barrón, V., Torrent, J., Fontes, M.P.F., Curl, N. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo* 2008, 32(5), pp. 1857-1872.
  2. Ptáček, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandštetr, J., Šoukal, F., Opravil, T. (2010) *Termochimica Acta* 501, 24-29.
- [4] Weiss Z., **Valášková M. (30%)**, Seidlerová J., Šupová-Křístková M., Šustai O., Matějka V., Čapková P.: Preparation of vermiculite nanoparticles using thermal hydrogen peroxide treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6**, 726-730. doi: 10.1166/jnn.2006.116, ISSN: 1533-4880. **IF = 1.929**
1. Walley SM, Proud WG. (2009) *Dymat 2009: 9th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials Under Dynamic Loading, Vol 1*, 331-336. *9th International Conference on Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, SEP 07-11, 2009 Royal Mil Acad, Brussels, Belgium*.
- [5] Matějka V., Šupová-Křístková M., Kratošová G., **Valášková M. (20%)**: Preparation of Mg-vermiculite nanoparticles using potassium persulfate treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6**, 2484-2488. doi: 10.1166/jnn.2006.536, ISSN 1533-4880. RIV/61989100:27640/06:00014372. **IF = 1.929**
- [6] Weiss Z., **Valášková M. (30%)**, Křístková M., Čapková P., Pospíšil M. (2003): Intercalation and grafting of vermiculite with octadecylamine using low-temperature melting. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 555-565. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510509, ISSN: 0009-8604. **IF = 1.171**
- [7] Grażyna Simha Martynková, **Marta Valášková (30%)**, Pavla Čapková, Vlastimil Matějka: Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling; *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, **313**, 281–287. doi:10.1016/j.jcis.2007.04.007. ISSN 0021-9797. RIV/61989100:27640/07:00015152. **IF = 2.443**
1. Gomes, E.V.D., Visconte, L.L.Y., Pacheco, E.B.A.V. (2008) *International Journal of Polymeric Materials* **57**, 957-968.

2. Gomes EVD, Visconte LLY, Pacheco EBAV (2009), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97, 571-575.
- [8] Gražyna Simha Martynková, **Marta Valášková (30%)**, Monika Šupová: Organo-vermiculite structure ordering after PVAc introduction, *Physica Status Solidi A- Applications and Materials Science* 2007, **204**, No. 6, 1870–1875, DOI 10.1002/pssa.200675345. ISSN 0031-8965. RIV/61989100:27640/07:00015153. **IF = 1.205**
- [9] **Valášková M. (40%)**, Simha Martynková G., Matějka V., Barabaszová K., Plevová E., Měřínská D.: Organovermiculite nanofillers in polypropylene. *Applied Clay Science* 2009, **43**, 108-112. doi:10.1016/j.clay.2008.07.017, ISSN: 0169-1317. **IF = 2.005**
1. Yang, C. , Liu, P. , Guo, J. *Synthetic Metals* 2010, 160, 592-598
- [10] **M. Valášková (40%)**, G. Simha Martynková, J. Lešková, P. Čapková, V. Klemm, D. Rafaja: Silver nanoparticles/montmorillonite composites prepared using nitrating reagent at water and glycerol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2008, **8**, 3050-3058, doi:10.1166/jnn.2008.088, ISSN: 1533-4880. **IF = 1.929**
1. Nanobelt. Lu C., Han L., Ding W., Yang G., Guo X., Hou W. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2009, 9, 6554-6559.
2. Praus P, Turicova M, Klementova M. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2009, 20, 1351-1357.
- [11] Sylva Holešová, **Marta Valášková (25%)**, Eva Plevová, Erich Pazdziora, Kateřina Matějová: Preparation of novel organovermiculites with antibacterial activity using chlorhexidine diacetate. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, **342**, 593–597 doi:10.1016/j.jcis.2009.10.051. **IF = 2.443**
- [12] **M. Valášková (60%)**, G. Simha Martynková, B. Smetana, S. Študentová: Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. *Applied Clay Science* 2009, **46**, 196–201. doi:10.1016/j.clay.2009.08.003, ISSN: 0169-1317. **IF = 2.005**
- [13] **Valášková M. (80%)**, Simha Martynková G.): Preparation and characterization of porous cordierite for potential use in cellular ceramics. *Chemical Papers* 2009, **63**, 445-449. doi:10.2478/s11696-009-0028-4 ISSN: 1336-9075. **IF = 0.758**

## Resume

The ultra-fine clays are very reactive and when incorporated into polymers, ceramics, inks, paints, and plastics, provide certain exceptional functional properties to the product. Their properties originate from the high aspect ratio, where surface area to volume ratios is large. Clay minerals fulfill this condition thanks to their nano-sized thickness of silicate layers. Decomposition of large aggregates into smaller particles, loss of three-dimensional periodicity of phyllosilicate structure (exfoliation) and separation of flat particles into individual silicate layers (delamination) are realized using mechanical and/or chemical approaches. Among the chemical approaches helping the particle reduction is intercalation. The feasible technique for vermiculite particle size reduction is ultrasound or ultrasound with combination of hydrogen peroxide or potassium persulfate solution treatment. An ordering of quaternary ammonium surfactant salts in vermiculite or montmorillonite controlling the exfoliation stage is important for application. Vermiculite (VER) was exfoliated with organic matter to be used as organovermiculite nanofiller for polypropylene employing three procedures. The thermal compounding of those organovermiculites (4 wt. %) with maleated polypropylene (PP) caused their partial deintercalation. The jet-milled organovermiculite was very well dispersed within PP matrix. Thermal stability of PP and PP/VER nanocomposites was evaluated by thermogravimetric analysis. At 5 % mass loss, the well dispersed exfoliated jet milled nanofiller showed 51 °C higher thermal resistance than pure PP, whereas 65 °C difference was observed for sample pretreated with the oxidizing agent.

Clay-based antibacterial materials have attracted great interest due to the worldwide concern about public health. According to the type of antibacterial ions used, antibacterial materials could be divided into two basic types, i.e., inorganic and organic antibacterial materials. Generally, the activity of silver particles depends on their size, shape, and size distribution. The novel antibacterial organovermiculites with different mass ratios of chlorhexidine diacetate (CA) were successfully prepared by ion exchange reactions. Antibacterial studies showed that the organovermiculites strongly inhibited the growth of variety of microorganisms in a low concentration in comparison with organomontmorillonite.

The ceramic matrix with ceramic phase creates porous materials with new superior properties. Vermiculite was for the first time used for cordierite synthesis. The results showed that the crystalline phases in porous cordierites prepared without vermiculite were cordierite (69 - 88 vol. %), protoenstatite (25 - 13 vol. %) and corundum (3 - 10 vol. %). Vermiculite increased the content of cordierite (84 - 90 vol. %) and Mg-Al spinel (4 - 15 vol. %) at the expense of protoenstatite. Vermiculite in preceramic mixtures supported pores creation during cordierites sintering.