

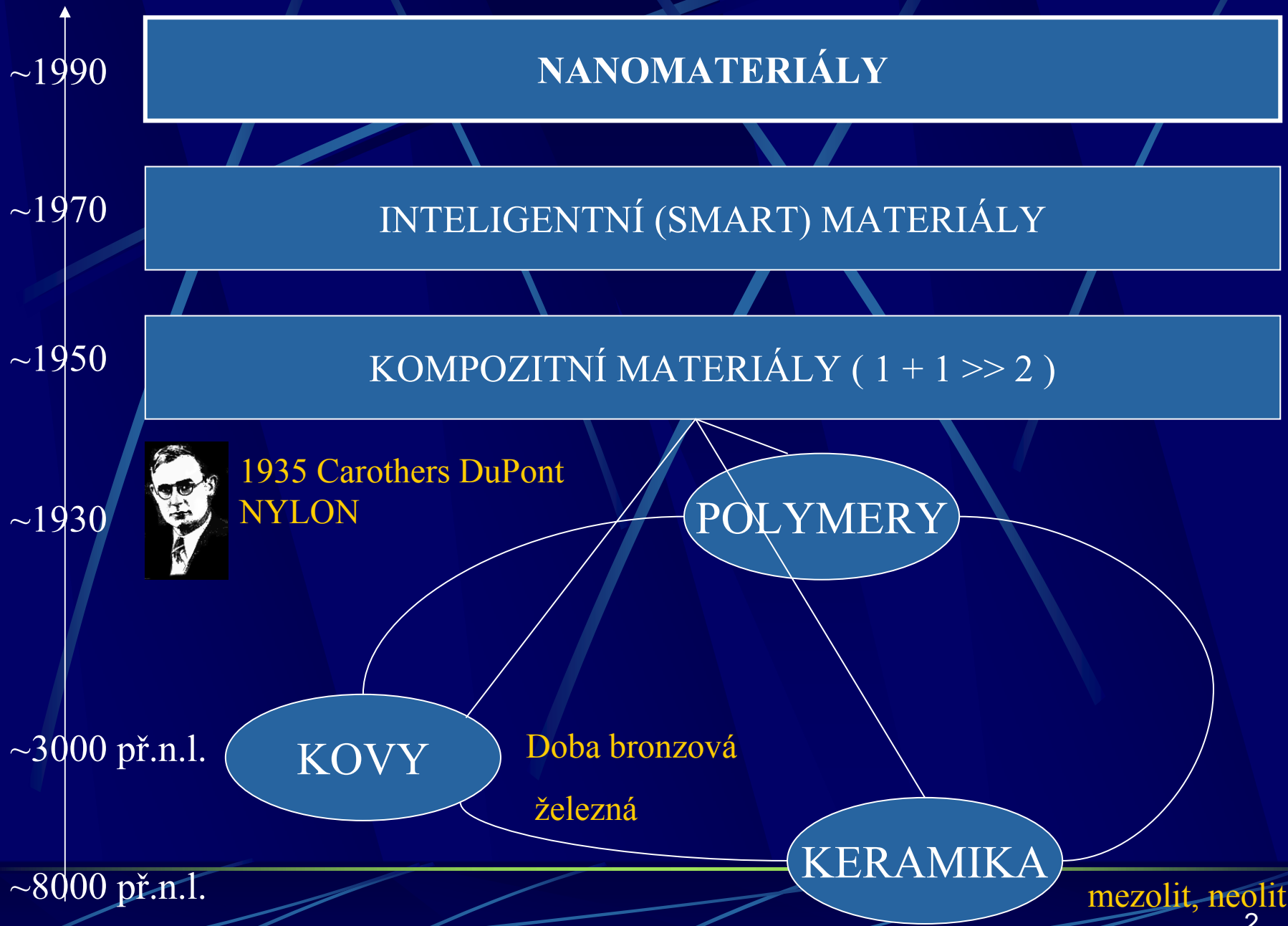
BENTONITY

V KLASICKÝCH A MODERNÍCH APLIKACÍCH

Petr Duchek

ZČU v Plzni, Fakulta strojní

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie





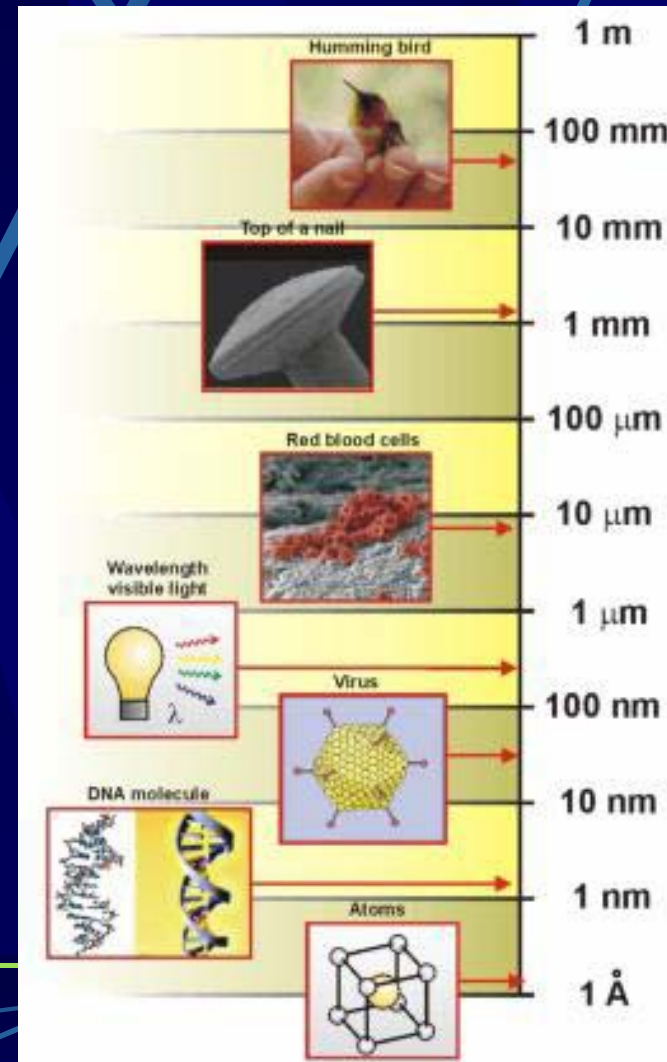
Plenty of Room at the Bottom

Richard P. Feynman

December 1959

Průměrná velikost částice :

- výroba cihel..... cca 5 mm
- výroba dlaždic....cca 0,2-0,5 mm
- výroba porcelánu.... cca 50 μm
- výroba tech. keramiky...<1 μm



Mohou se jíly uplatňovat v moderních konstrukčních materiálech a dokonce v nanomateriálech ?

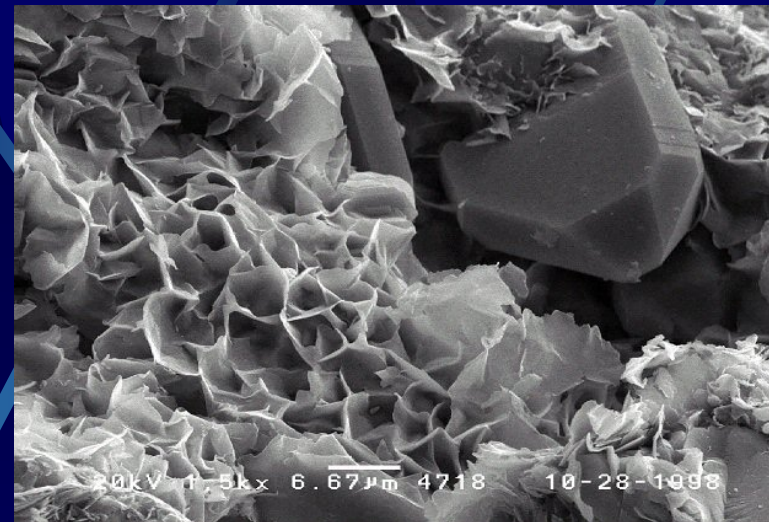
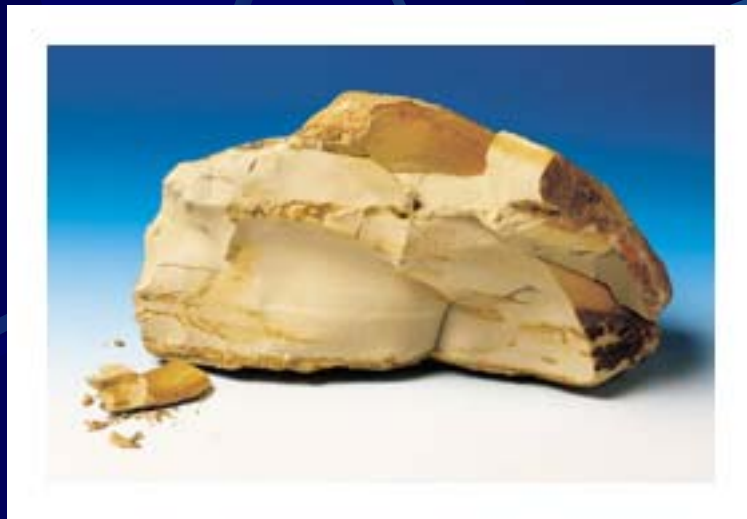
ANO!!!

Desítky jílových minerálů aplikovaných v nanomateriálech

- **Přírodní či syntetické**
- **Musí jít snadno dispegovat (delaminovat) na částice, z nichž jeden rozměr je v rozmezí 1 – 100 nm**
- **Uplatňují se zejména v nanokompozitech typu polymer – jíl**
- **Zde polymer vytváří matici a jíl výztuž**

Ideálním minerálem je montmorillonit (MMT) - minerál přítomný v bentonitických jílech

Bentonit a montmorillonit



SiO ₂ 50,0 - 57,0 %	CaO 1,7 - 3,1 %	P ₂ O ₅ 0,1%	
Al ₂ O ₃ 15,7 - 17,3 %	K ₂ O 0,3 - 1,2 %	Obsah montmorillonitu 65 - 80%	
Fe ₂ O ₃ 8,8 - 17,0 %	FeO 0,1 - 1,0 %		
H ₂ O ⁺ 5,3 - 6,3 %	Na ₂ O 0,1 - 0,4 %		
TiO ₂ 3,8 - 6,3 %	MnO 0,1 - 0,3 %		
MgO 2,5 - 3,5 %	Li ₂ O 0,1 %		

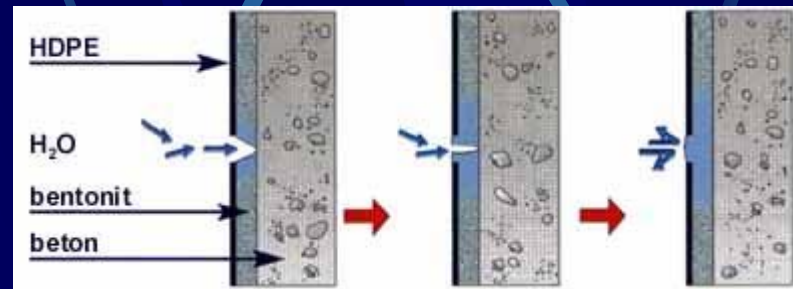
Analýza bentonitu Obrnice

STAVEBNICTVÍ

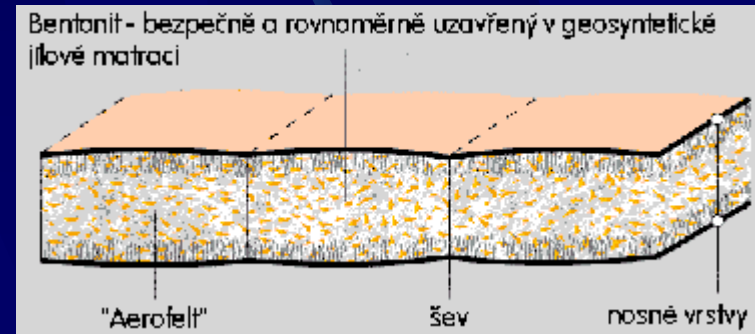
- Využití bentonitových suspenzí pro injektáže
- Utěsnění objektů při vnitřním průsaku vody



Samoopravení mechanického poškození



- Budování podzemních stěn
- Využití bentonitových past pro těsnící účely



SLÉVÁRENSTVÍ

V PSP Slévárně a.s., Přerov používají zde 3 typy formovacích směsí:

pojené jílovými pojivy (bentonity) - odlitky do hmotnosti 500 kg

s vodním sklem vytvrzované CO_2 - odlitky až do hmotnosti 18 - 20 t

s organickými pojivy vytvrzované CO_2 - odlitky pro velkou náročnost na kvalitu povrchu



Inženýrská geologie, geologický průzkum

Kompozice pro vrtné výplachy tamponáže jsou komplexní směsi obsahující řadu minerálních i chemických látek, a to v závislosti na geologických a fyzikálních podmínkách v oblasti vrtů. Mezi minerální přísady patří vedle bentonitu např. palygorskit či sepiolit, které ve vodě též dispergují za vzniku koloidních suspenzí a při nižších koncentrací minerálů se chovají jako tixotropní gely. Hlavní úlohou těchto složek je zvýšení viskozity výplachu a vytvoření tenké neprostupné vrstvy na stěnách vrtu, zabraňující úniku vrtné kapaliny do okolí nebo naopak pronikání solí do ní. To má význam pro udržení tixotropních vlastností výplachu, protože vysoký obsah solí snižuje viskozitu suspenzí bentonitu a vede k jeho usazování. Koagulaci bentonitu lze v takovém případě zabránit přísadou dispergátorů.

Chemický a gumárenský průmysl, výroba plastů

Aplikace různých typů bentonitů v organické syntéze přináší často vysoké výtěžky produktů při vysoké stereoselektivitě. Bentonity katalyzovaly např. esterifikaci kyseliny L-vinné methylalkoholem. Výtěžek byl obecně velmi vysoký, přičemž bez bentonitického katalyzátoru za daných podmínek reakce neprobíhala .

Esterification of L-tartaric acid with MeOH (1 : 2.5 molar ratio) in presence of toluene using various metal-exchanged montmorillonite clay catalysts

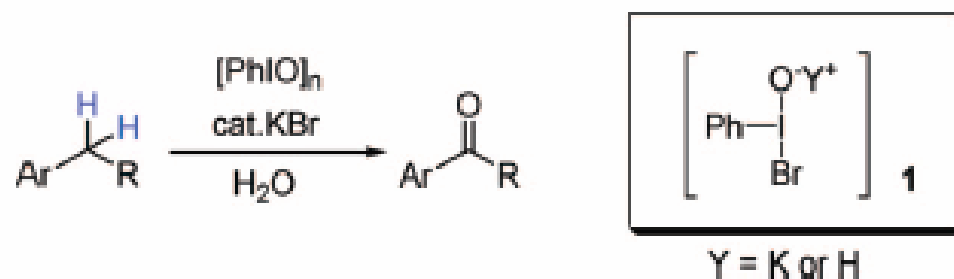
Entry	Catalyst	Time (h)	Isolated yield (%)
1	Fe ³⁺ -mont	3.0	85
2	Cu ²⁺ -mont	15.0	85
3	Zn ²⁺ -mont	4.5	85
4	Al ³⁺ -mont	5.0	85
5	Ce ³⁺ -mont	4.5	85
6	H ⁺ -mont	3.5	85
7	K10-mont	9.0	60
8	Blank	15.0	–

$$\text{R-OH} + \text{R}^1\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{Natural montmorillonite}} \text{R}^1\text{CO}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$$

Entry	Alcohol ^a	Acid	Catalyst	T/°C	t/h	Yield ^b (%)
1a		Acetic	nat. mont	116	0.2	98 (98) ^c
1b		Acetic	Na ⁺ ,-mont	116	0.75	98
2a		Acetic	nat. mont	116	2.0	98
2b		Acetic	Na ⁺ ,-mont	116	3.5	98
3		Acetic	nat. mont	116	0.15	98
4		Acetic	nat. mont	116	2.5	99 ^d
5		Acetic	nat. mont	116	1.0	98
6		Acetic	nat. mont	116	2.5	99 ^d
7		Acetic	nat. mont	116	0.25	65 ^{e,f}
8		Acetic	nat. mont	116	2.5	77 ^{d,e}
9		Acetic	nat. mont	116	1.5	96
10		Acetic	nat. mont	116	0.5	97
11		Acetic	nat. mont	116	1.0	98
12		Acetic	Na ⁺ ,-mont	116	3.5	99 (98) ^c
13a		Acetic	Na ⁺ ,-mont	110	0.4	97
13b		Acetic	Na ⁺ ,-mont	110	0.3	98

^a Alcohol:acid molar ratio = 1:10. ^b Isolated yield. ^c Isolated yield after fifth cycle. ^d Based on GC analysis. ^e Remainder is by-product. ^f Based on ¹H NMR nat.mont (Indian natural montmorillonite). Na⁺-mont (Kunipia G, Japanese natural montmorillonite).

We have found that unreactive and insoluble polymeric iodosobenzene $[\text{PhIO}]_n$ induced aqueous benzylic C–H oxidation to effectively give arylketones, in the presence of KBr and montmorillonite-K10 (M-K10) clay. Water-soluble and reactive species **1** having the unique I(III)–Br bond, *in situ* generated from $[\text{PhIO}]_n$ and KBr, was considered to be the key radical initiator during the reactions.

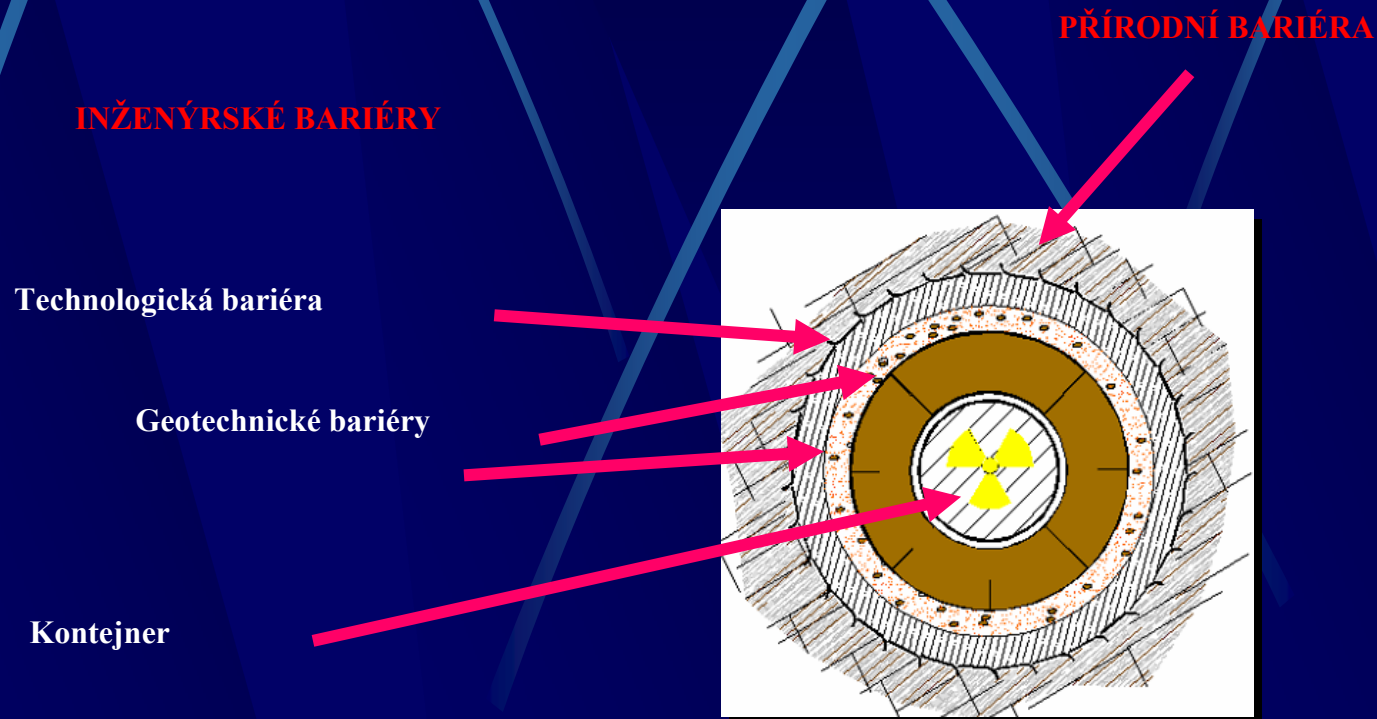


Toshifumi Dohi,[†] Naoko Takenaga, Akihiro Goto,
Hiromichi Fujioka, and Yasuyuki Kita^{*,†}

J. Org. Chem. 2008, 73, 7365–7368 7365

Solidifikace odpadů a ukládání radioaktivních odpadů

MULTIBARIÉROVÝ PRINCIP



Bentonit jako stelivo - sorbent pro kočky a ostatní domácí zvířata



Jakkoliv se tato oblast využití bentonitů může zdát málo významná, z hlediska odbytu bentonitické drtě a zisku výrobce je opak pravdou.

Bentonit se používá jako hygienická podestýlka zejména pro kočky. Funkce bentonitu je zde dvojí :

Sorpční účinek (sorbent exkrementů a pachu)

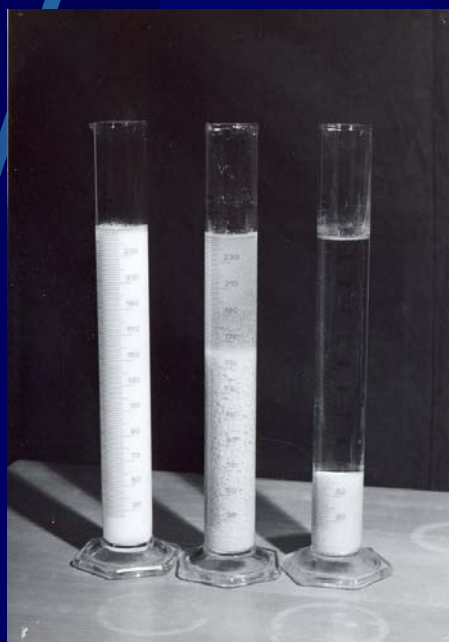
Sbalný účinek, kdy se exkrementem znehodnocený bentonitový sorbent sbalí a je ho možno z ostatního čistého bentonitu lehce sebrat a odstranit. Podestýlka tak zůstává stále čistá.

Výhodou bentonitového steliva od obdobných sorpčních systémů na bázi hrubozrnné křemeliny (diatomitu) a zeolitu je právě sbalný účinek daný plastickými vlastnostmi bentonitu. To u **neplastického** diatomitu a zeolitu možné není a uplatňuje se tedy pouze sorpční síla materiálu.

Bentonit v environmentálních technologiích – čištění odpadních vod

Bentonity jsou v této oblasti aplikovány již dlouhou dobu a využívá se zejména :

- Sorpční schopnosti bentonitů (vysoká hodnota měrného povrchu)
- Ionověměnné kapacity jílu
- Vysoké dispergovatelnosti jílu (koloidních vlastností) a
- Vysoké měrné hmotnosti bentonitu (až $2\,200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; funkce zatěžkávadla).



Koagulace vodné disperze akrylátů bentonitem BA03

BENTONIT BA - 03

Bentonit BA - 03 je představitelem nové generace ekologicky nezávadných prostředků spolehlivě chránících životní prostředí. Speciální aktivace zajišťuje využití bentonitu pro čištění odpadních vod znečištěných ropnými produkty, emulzemi a disperzemi organických látek, barevnými koloidy, těžkými kovy apod. Výrobek je určen pro čištění odpadních vod typu AKTIBENT.

ČISTIČÍ SCHOPNOST

Vstupní koncentrace znečištění	max. 1 500 mg/l
Výstupní koncentrace znečištění	max. 1 mg/l

VLASTNOSTI HODNOTY

Vlhkost	%	max. 14
Zbytek na síti 0,063	%	max. 35
pH suspenze		3 - 4

Balení: papírové pytle po 48 kg
palety fixované fólií
Skladovatelnost: v suchém prostředí neomezená
Doprava: v krytých vagonech nebo kamiony

ČISTIŘNY ODPADNÍCH VOD TYPU AKTIBENT VYRÁBÍ A DODÁVÁ
A. S. VODNÍ STAVBY PRAHA, ZÁVOD PLANÁ NAD LUŽNICÍ

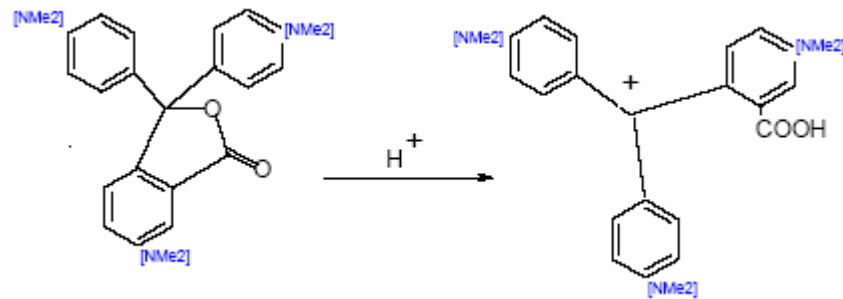
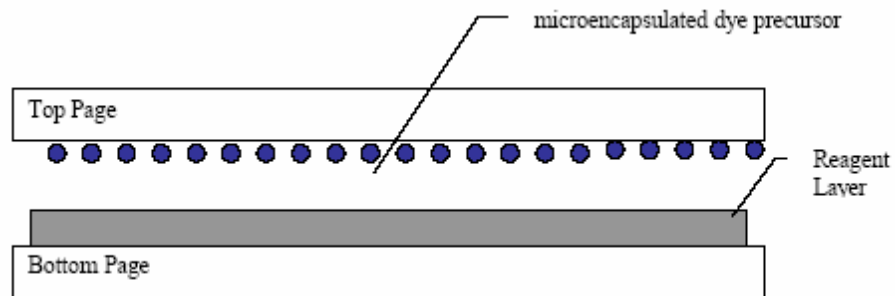
Protože se jedná o přírodní produkt, jsou možné mírné odchylky od hodnot uvedených v technické informaci

KERAMOST a.s. ŘEDITELSTVÍ: tel: 035/22250 fax: 035/22353 ZÁVOD OBRNICE: tel: 035/6118182 fax: 035/6118185



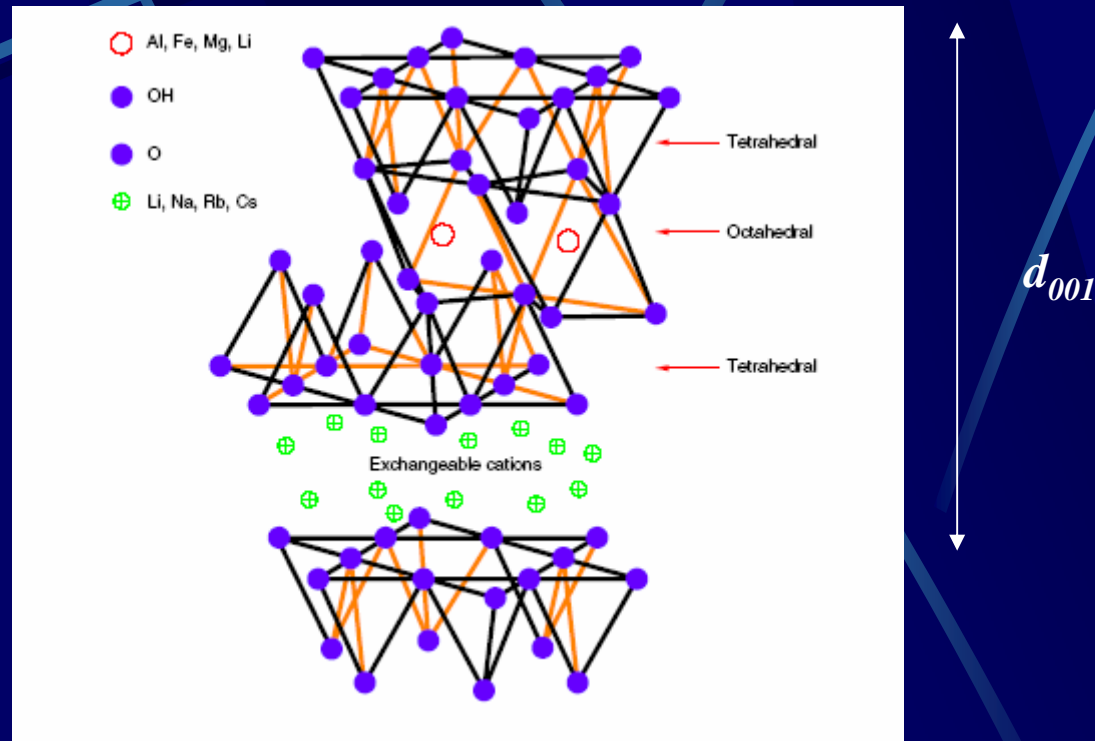
Modelová řada čistíren odpadních vod AKTIBENT SD

CARBONLESS COPY PAPER



reakce laktonu krystalové violeti v kyselém prostředí

Struktura montmorillonitu



Zdroj : Dubois, Alexandre 2000)

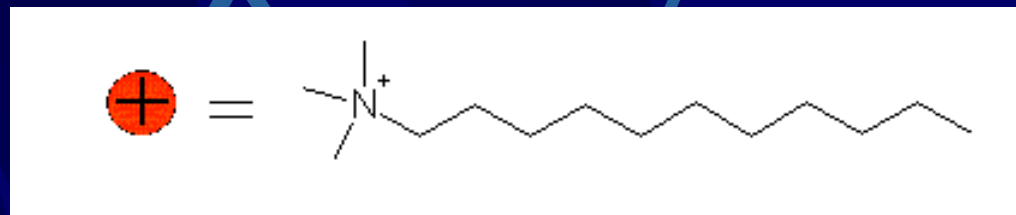
Struktura montmorillonitu: tloušťka cca 1nm, >200 - 300nm laterální vzdálenost u částice

Kationty v mezivrství MMT

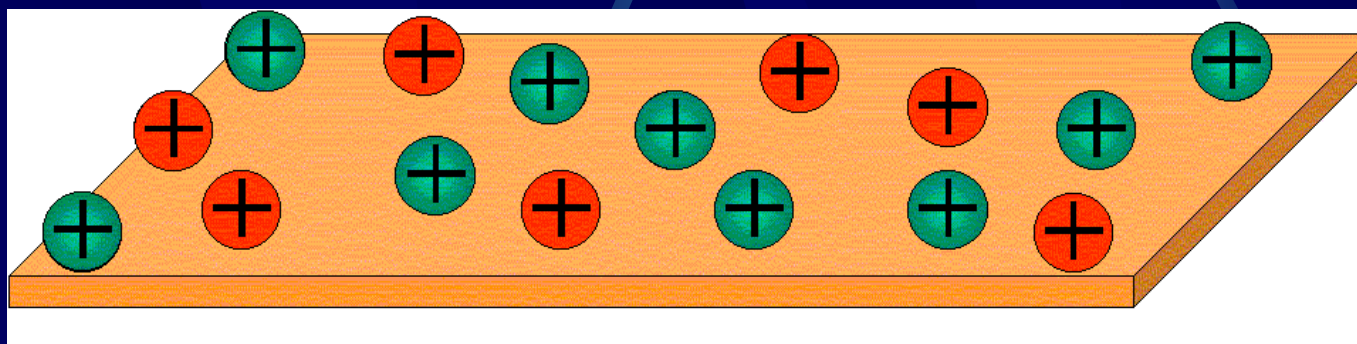
Mezivrství je nejdůležitější část struktury nanojílu!!



Kationty mohou být anorganické
i organické

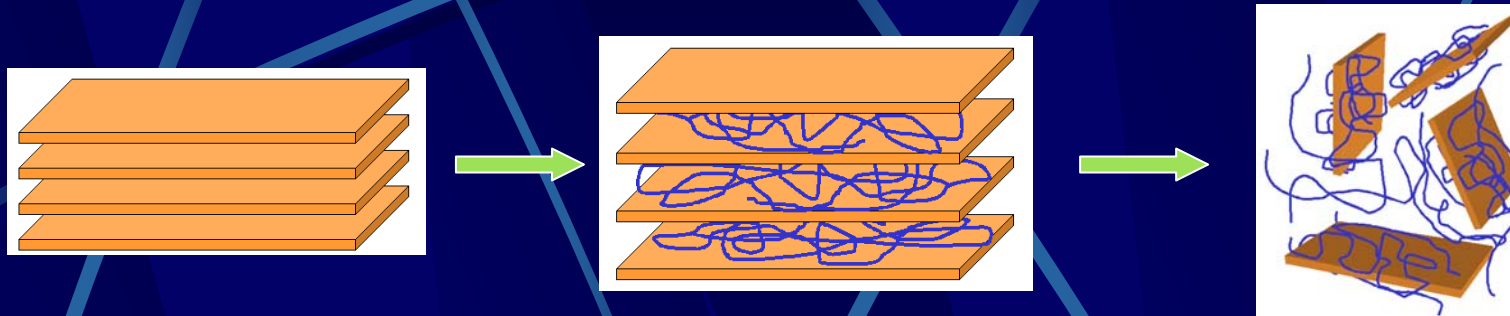


Například kvarterní amoniové
kationty

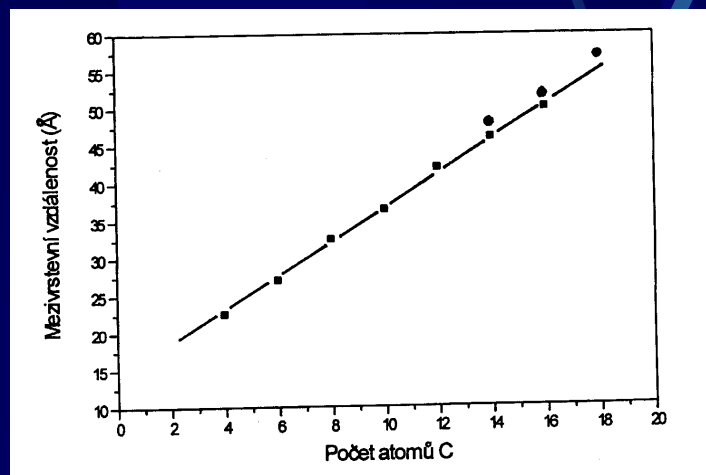


Výsledný modifikovaný MMT je již jiný, např. již se rozpouští v nepolárních rozpouštědlech

Pojmy interkalace a exfoliace u MMT



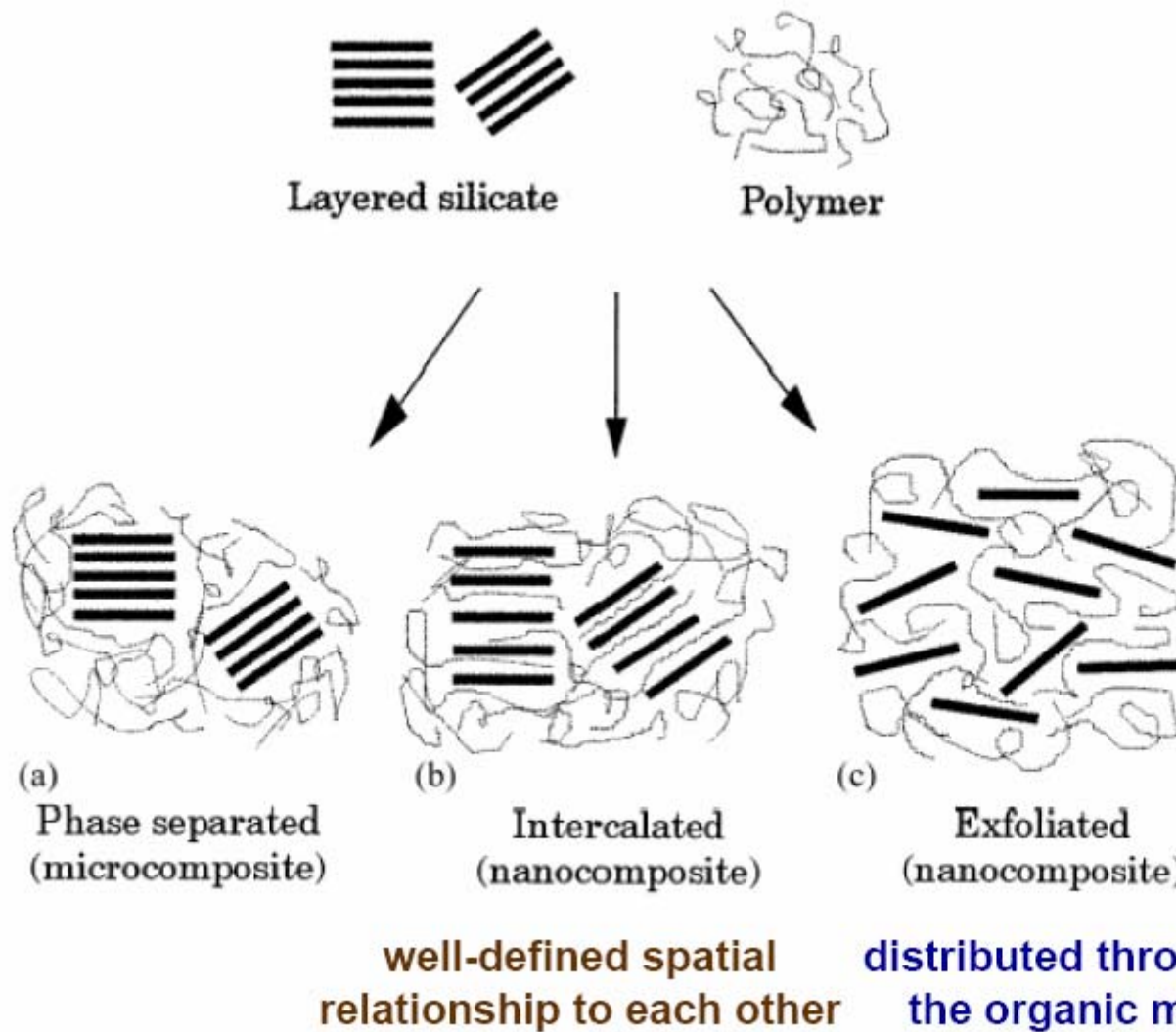
Úpravy mezivrstev: základní stav - interkalace - exfoliace



Zdroj : Ogawa et. al: Clay Sci 8, 31 (1990)

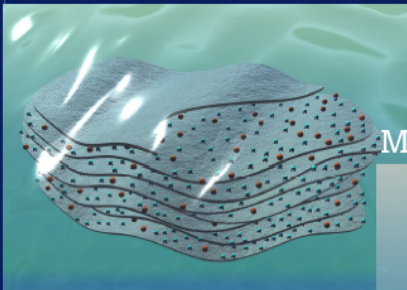
Chemickými úpravami mezivrsteví MMT můžeme „řídit“ jeho šířku

Princip přípravy mikro- a nanokompozitů typu jíl - polymer

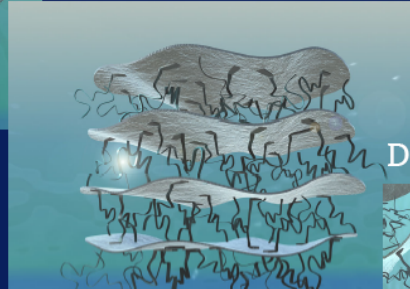


Princip přípravy nanokompozitů typu jílu - polymer

Clay particle



Modification and intercalation



Dispersion and Exfoliation



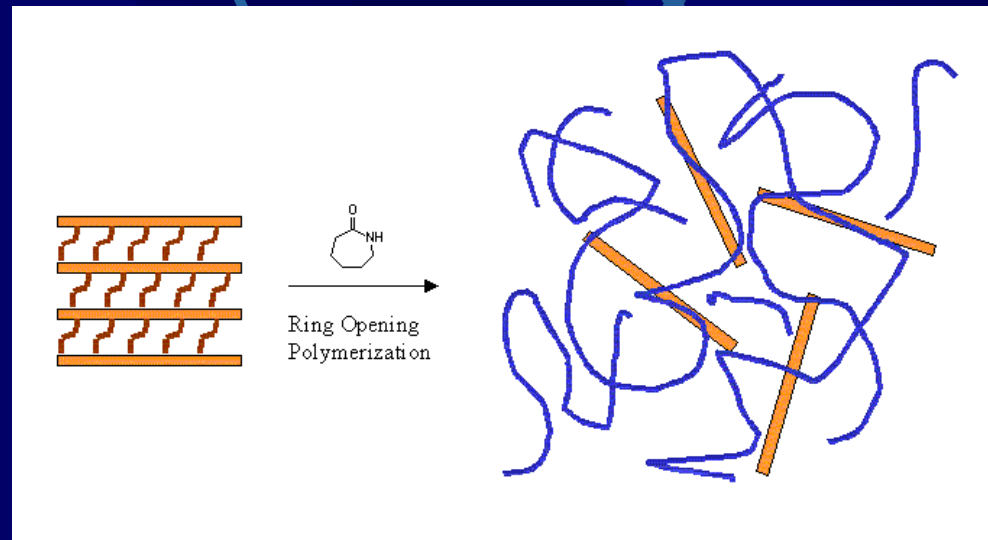
Planomers®

Cílem je vytvořit :

- a) Kompatibilitu mezi jílem a polymerem
- b) Dosáhnou minimálně interkalace polymeru, lépe však úplné delaminace vrstev

Základní princip kompatibilizace složek jílu – (ko)polymer

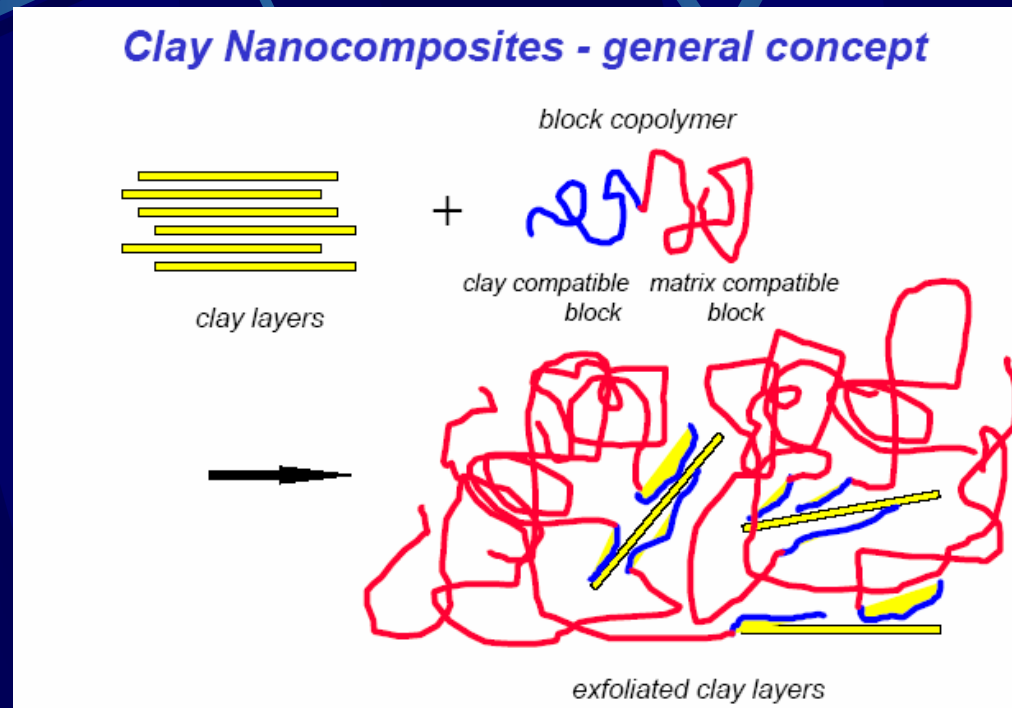
Metoda I



- Polymerizace *in situ* (první použitá metoda, např. pro PA6/MMT)
- Polymerizace v roztoku (např. pro epoxidové nanoprskyřice, polyimidy)
- Roztažení mezivrství je samozřejmostí

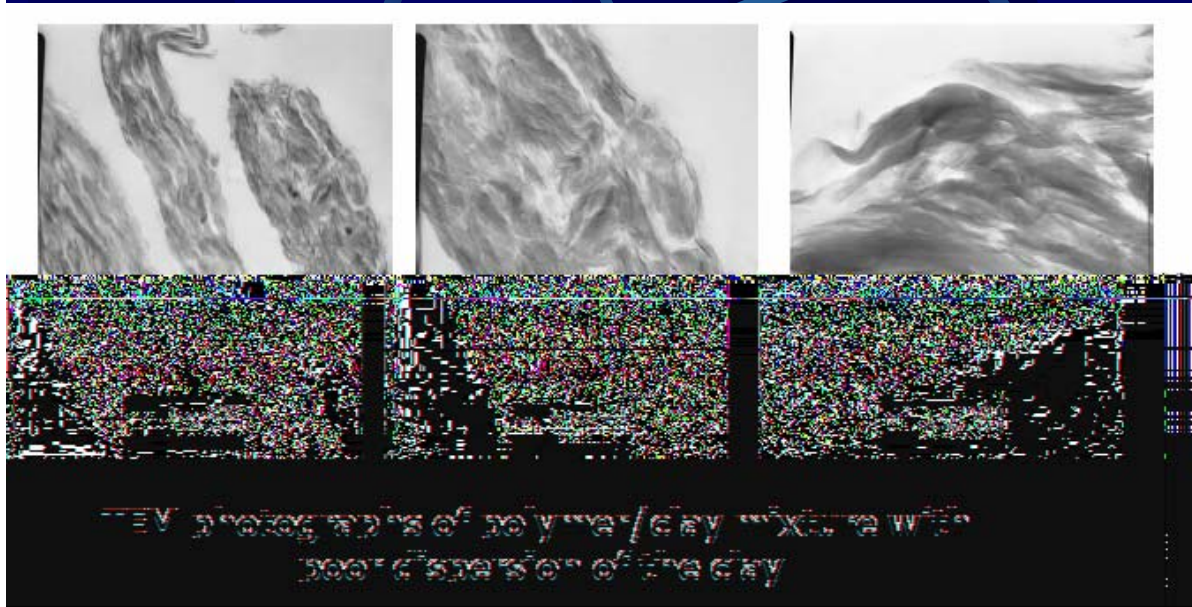
Základní princip kompatibilizace složek jílu – (ko)polymer

Metoda II



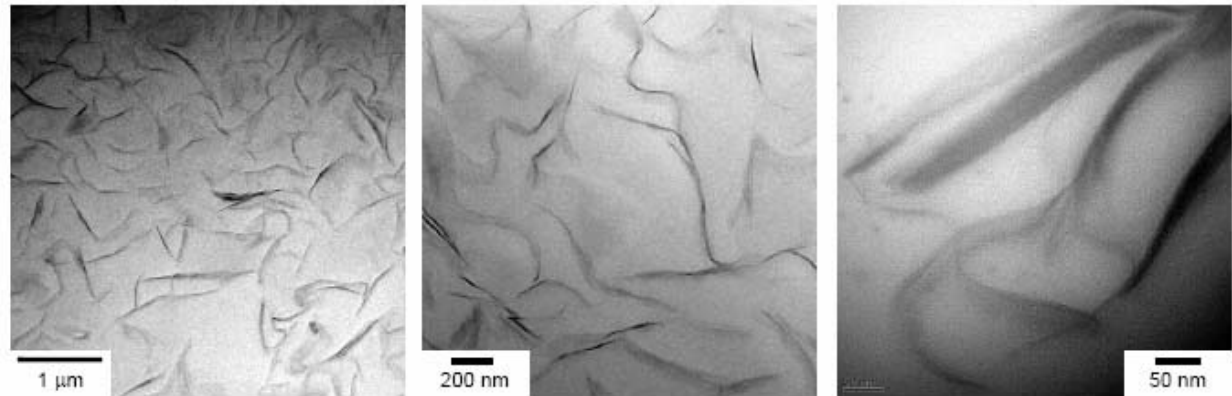
- Tavná polymerizace (nejmladší metoda)
- Často pro nanokompozity na bázi polyolefin/MMT
- Obtížná kompatibilizace, na olefin „se roubuje“ např. maleinanhydrid a jíl se upravuje např. chlorsilanem
- K roztažení mezivrství se používá např. dioktadecyldimethylamoniový kation

Analytika morfologie vzniklého kompozitu - TEM



MIKROKOMPOZIT

NANOKOMPOZIT



TEM photographs of epoxy/clay nanocomposites with raw clay (5wt%).
The clay is highly exfoliated and dispersed in the matrix uniformly.

Analytika morfologie vzniklého kompozitu - XRD

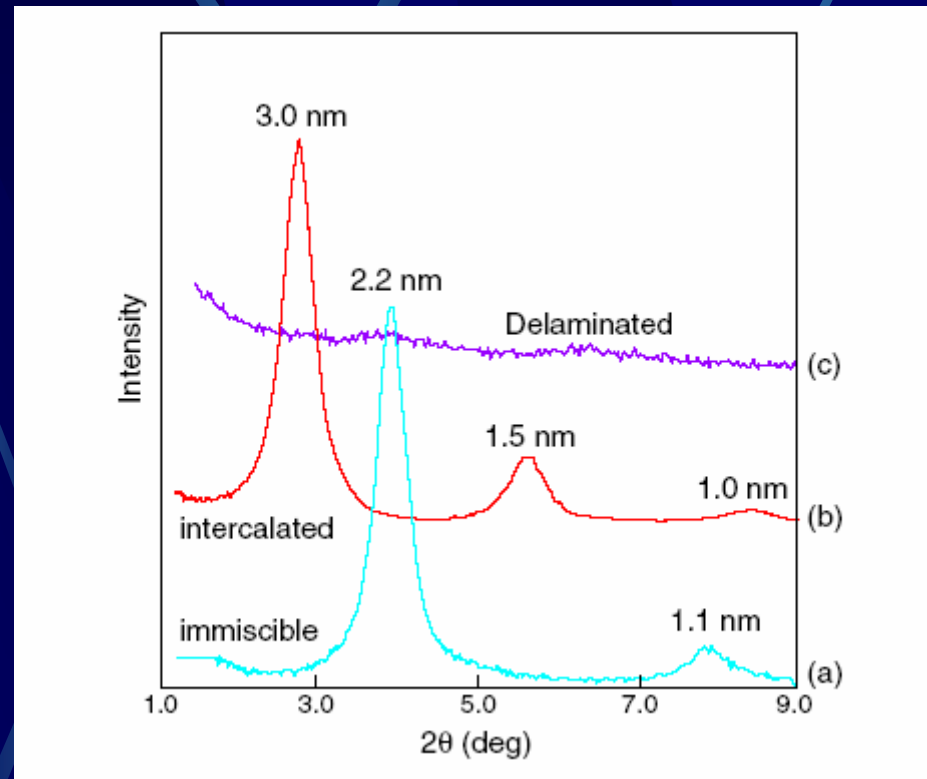
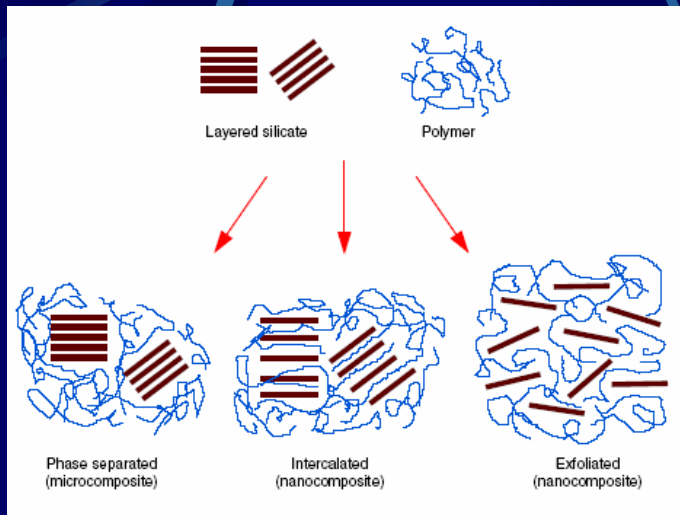


Figure 4: Typical XRD patterns from polymer/layered silicates:
(a) PE + organoclay → no formation of a nanocomposite.
(b) PS + organoclay → intercalated nanocomposite.
(c) Siloxane + organoclay → delaminated nanocomposite.

Zdroj : Plastics Additives & Compounding October 2002

Vliv přítomnosti nanojílů v materiálech

- Zlepšené mechanické vlastnosti
- Zvýšená tepelná stabilita
- Zvýšená odolnost proti hoření
- Zvýšená bariéra proti propustnosti plynů
- Zvýšená otěruvzdornost
- Zvýšená chemická odolnost
- Snížení zbytkového napětí v materiálu a jeho smrštění
- Změněné elektronické a optické vlastnosti
- Zlepšení reologických vlastností

Aplikace nanojílů

- Konkurenti tradičních kompozitů s vláknovou či částicovou výztuží (automobily, části strojů,...)
- Nízká propustnost pro plyny a vodní páru spojená s dobrými optickými vlastnostmi (vhodný obalový materiál)
- Zlepšená tepelná stabilita a zvýšená hodnota tepelné deformace (využití tam, kde je třeba zvýšená tepelná odolnost)
- Zlepšená biodegradabilita (materiály s lepší biodegradabilitou)
- Samozhášlivý charakter (náhrada chemických retardérů hoření)

Díly pro automobilový průmysl

TOYOTA 1993 : sériová výroba tepelně odolného krytu rozvodového řemene

Zlepšení následujících parametrů oproti stávajícímu kompozitu (se skleněnými vlákny):

- 40% vyšší pevnost v tahu
- o 60% vyšší pevnost v ohybu
- Zvýšení hodnoty tepelné deformace z 65°C (nylon) na 152°C



GM 2004 : aplikace nanokompozitu s PP pro výrobu boční dveřní lišty

Výhody:

- Vyšší tuhost
- Úspory hmotnosti materiálu
- Zlepšená kvalita povrchu
- Menší křehkost při nižší teplotě
- Snadnější recyklovatelnost





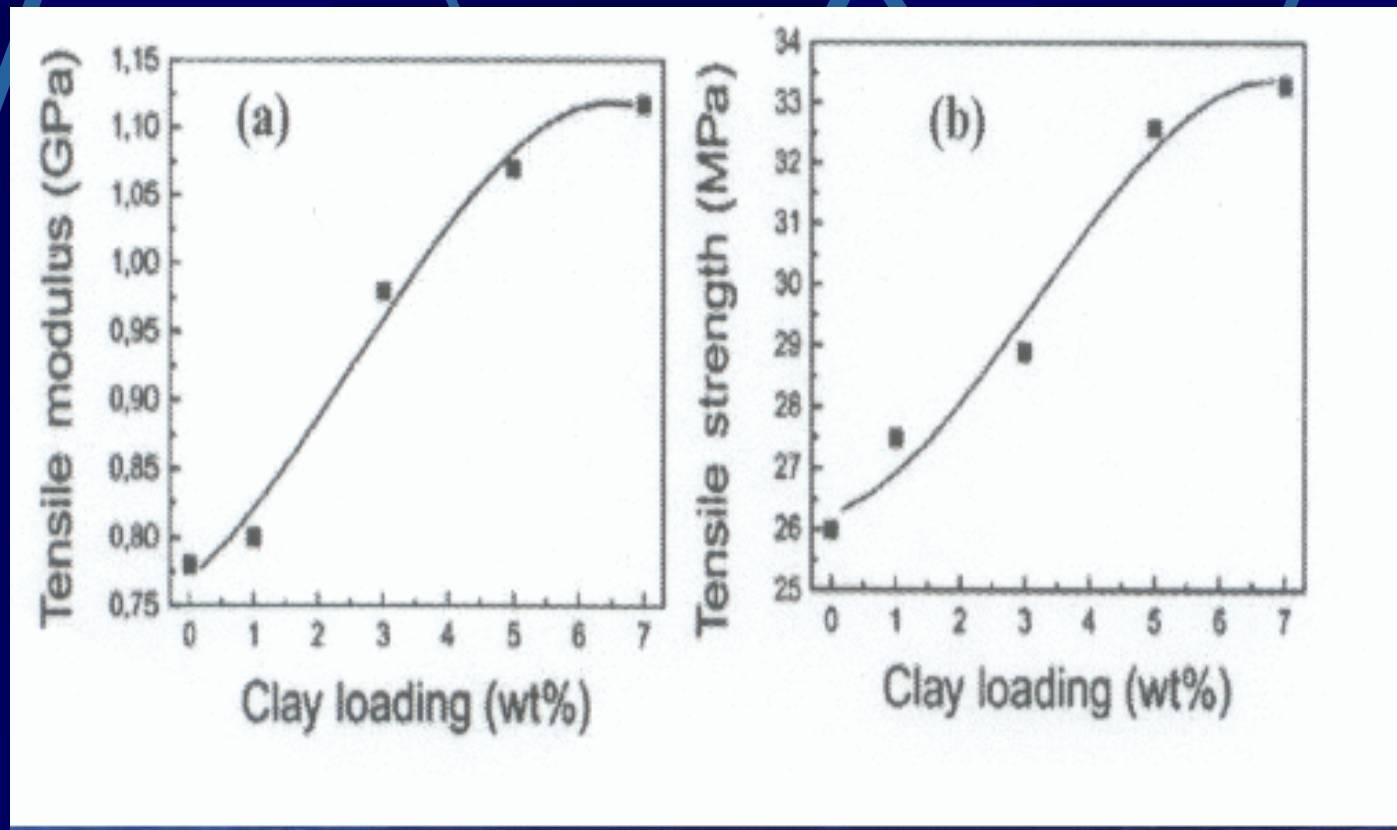
Chevrolet Impala



**245 tonnes / year
for nanocomposites**

**Polypropylene side body
mouldings reinforced with
montmorillonite**

Mechanické vlastnosti – vliv množství přidaného jílu



Srovnání některých mechanických vlastností u konkurenčních materiálů

Material	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Impact strength (kJ/m ²)	HDT (°C)
NCH-5	107	2,1	2,8	144
NCC-5	61	1,0	2,2	89
PA 6	69	1,1	2,3	65

Comparison between PA 6 (without clay), NCC-5 (conventional PA/clay composite) and NCH-5 (nanocomposite)

Nanokompozit
Mikrokompozit
Polyamid 6

- Mechanické vlastnosti - rozdíl mezi polymerem a nanokompozitem

Nylon 6 – Monmorillonite 4% wt

<u>Property</u>	<u>Nanocomposite</u>	<u>Nylon 6</u>
Tensile Modulus (GPa)	2.1	1.1
Tensile Strength (MPa)	107	69
Heat Distorsion Temperature (°C)	145	65
Impact Strength (kJ/m ²)	2.8	2.3
Water Adsorption (%)	0.51	0.87
Coefficient Thermal Expansion (x,y)	6.3 x 10 ⁻⁵	13 x 10 ⁻⁵

Snížení průniku vodní páry a plynů

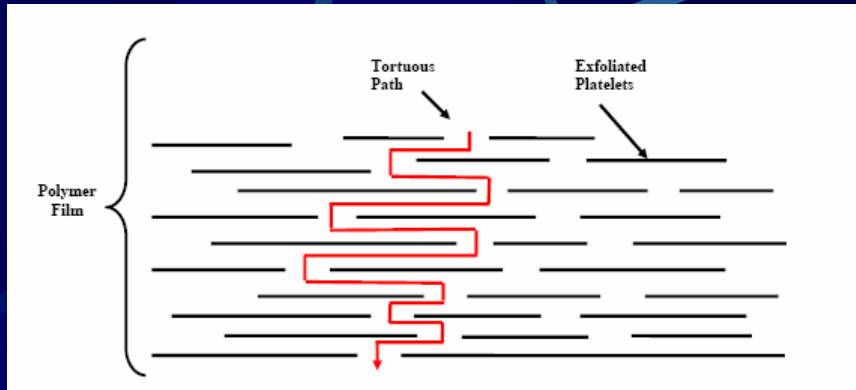


Originální polymer

Nanokompozit s MMT

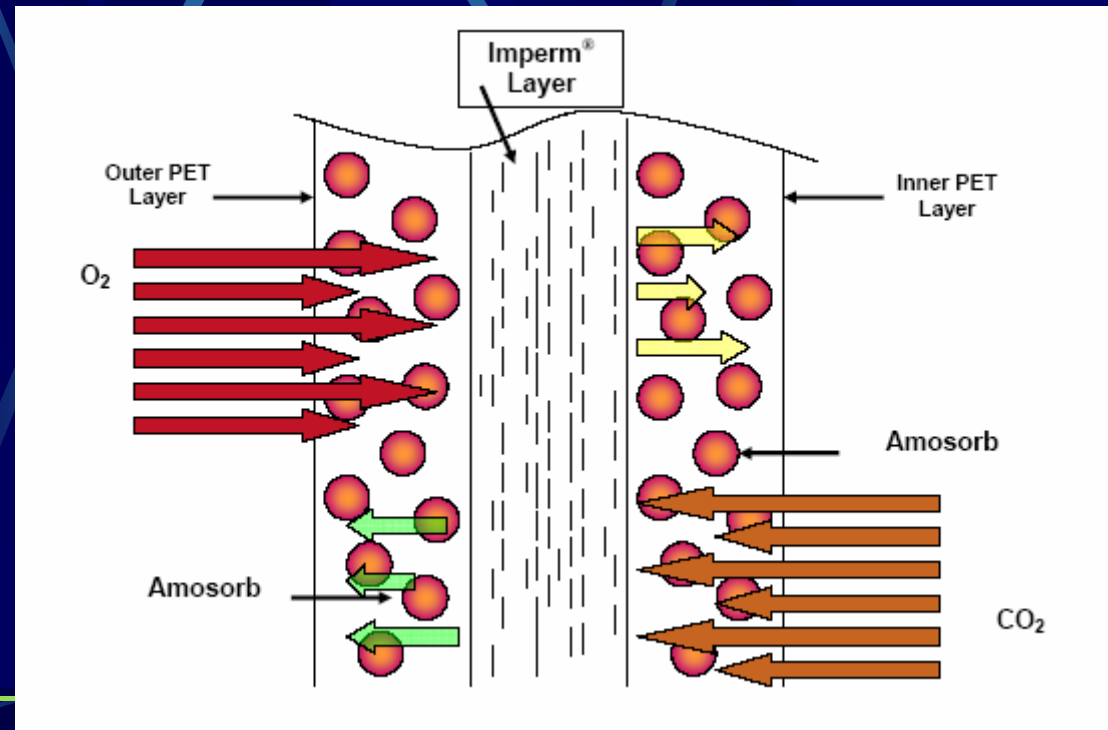
Nanokompozity typu MMT/jíl jsou často transparentní

Aplikace nanojílů v kompozitních fóliích

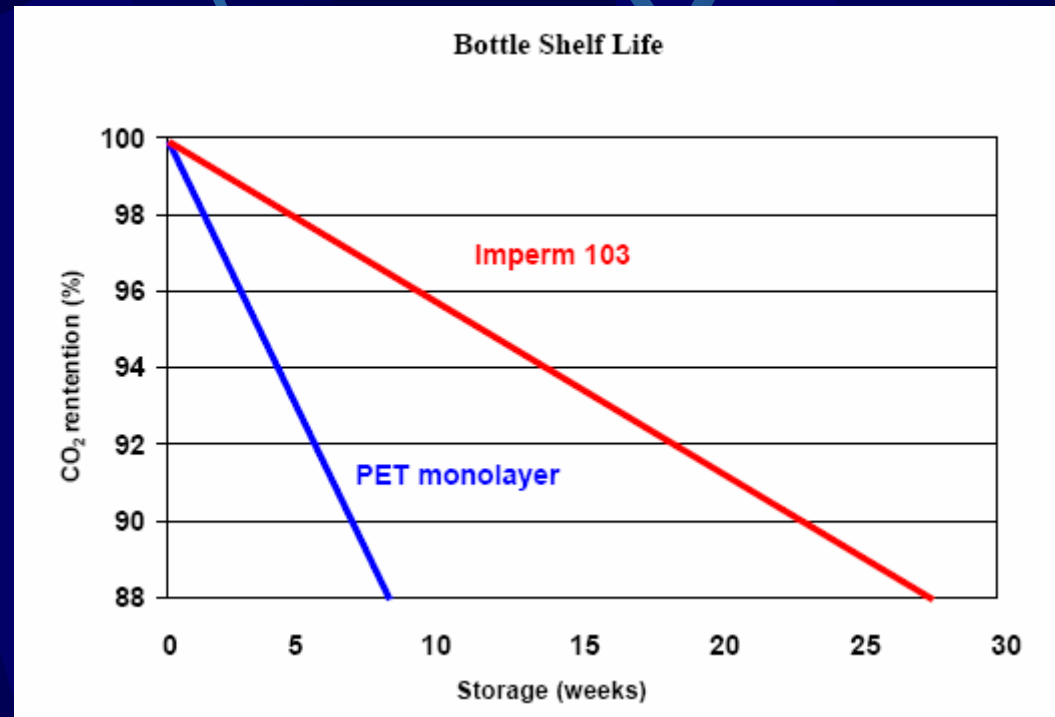


Vliv nanojílů na průnik plynů

Zdroj: firemní materiály firmy
NANOCOR Inc., USA



Aplikace nanojílů IMPERM 103 v PET



Zdroj: firemní materiály firmy
NANOCOR Inc., USA

Cíl : zvýšení doby stability (prodejnosti) potravin

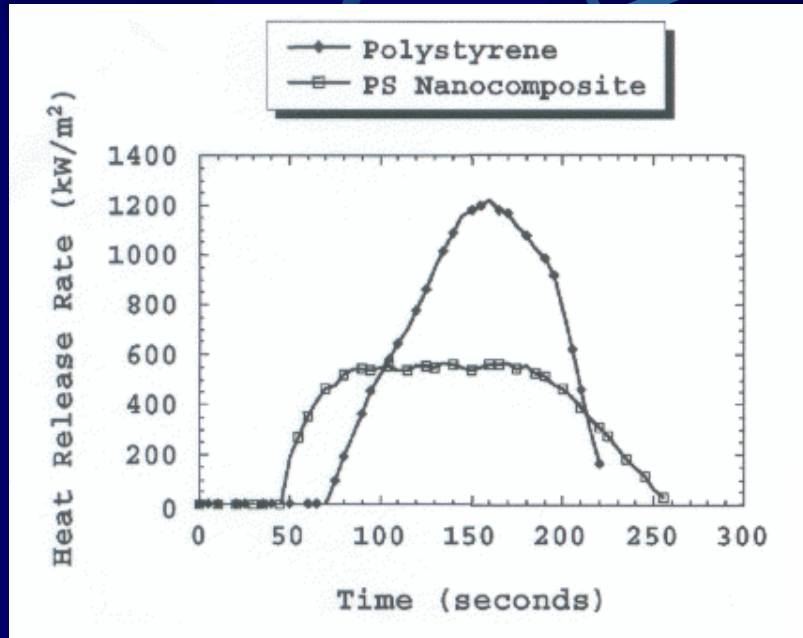
Food Packaging



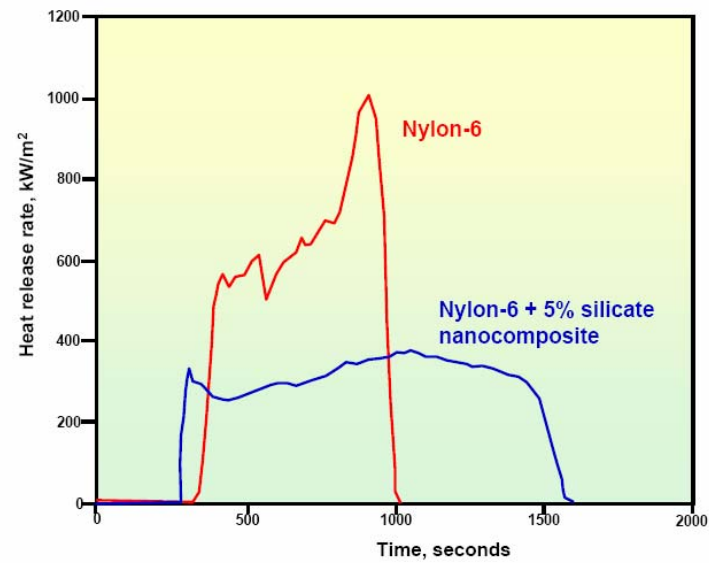
increased shelf-life

Top 3: *beer*
meat
soft drinks

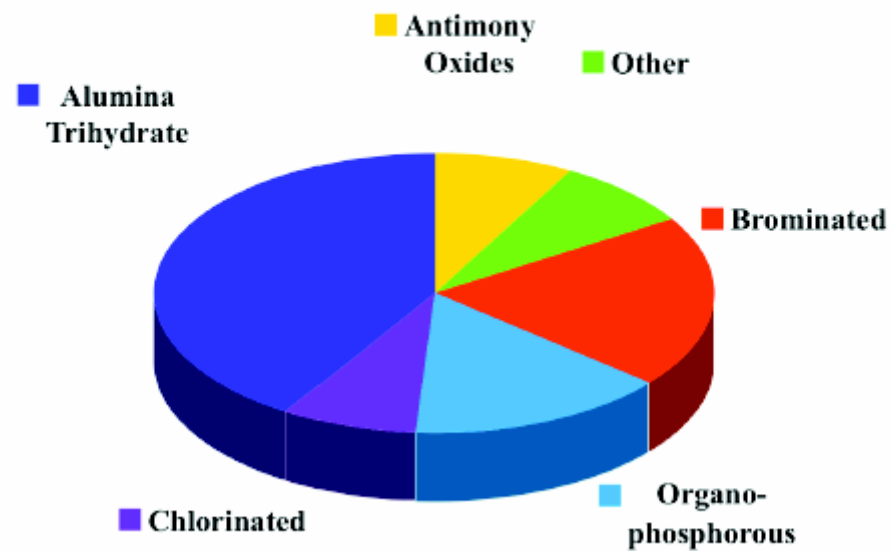
Hořlavost



IMPROVEMENT OF FIRE RETARDANCY



Worldwide Consumption (2001) of Flame Retardants by type



Zdroj: Green Chemistry and the Producer: Flame Retardants

Hořlavost - testy

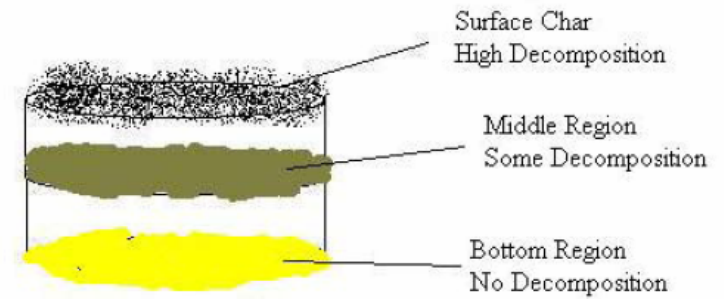
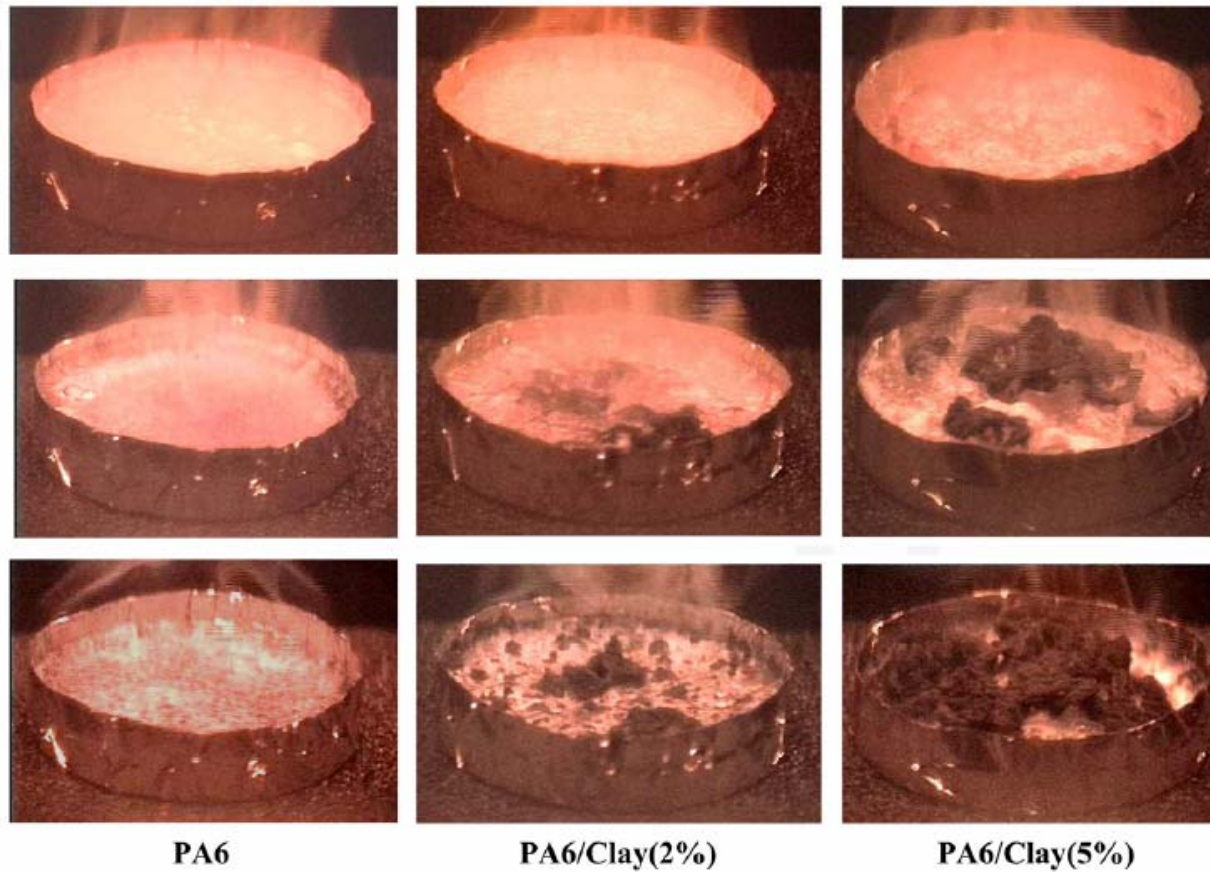
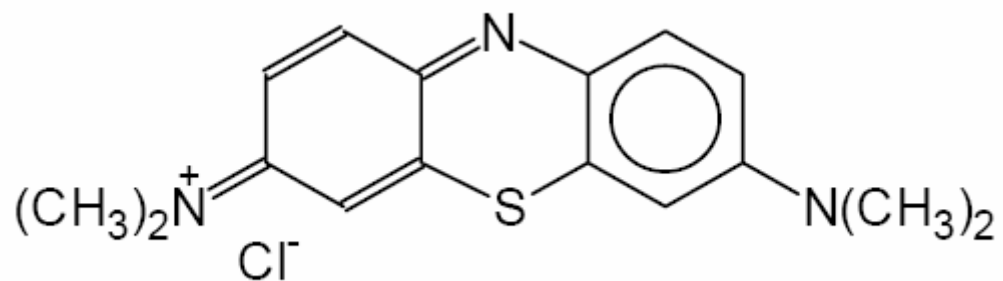


Figure 2. Schematic of the three layers sampled from partially decomposed nanocomposites.



Zdroj: Kashiwagi T. et al.: Polymer 45(2004), 881

Planocolors – aplikace nanojílů v oblasti barviv

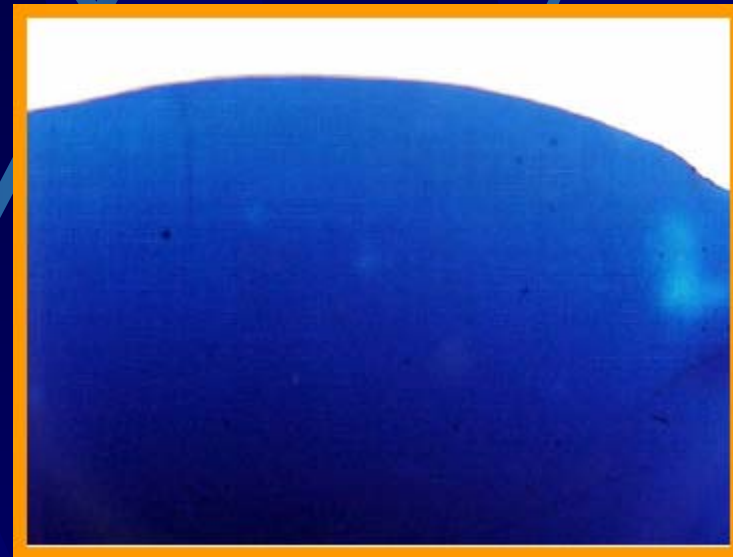


Zdroj: TNO Nizozemí, firemní literatura

Zvýšení stability vůči oxidaci a UV – stability organického materiálu v důsledku bariérového efektu exfoliovaných částic jílu



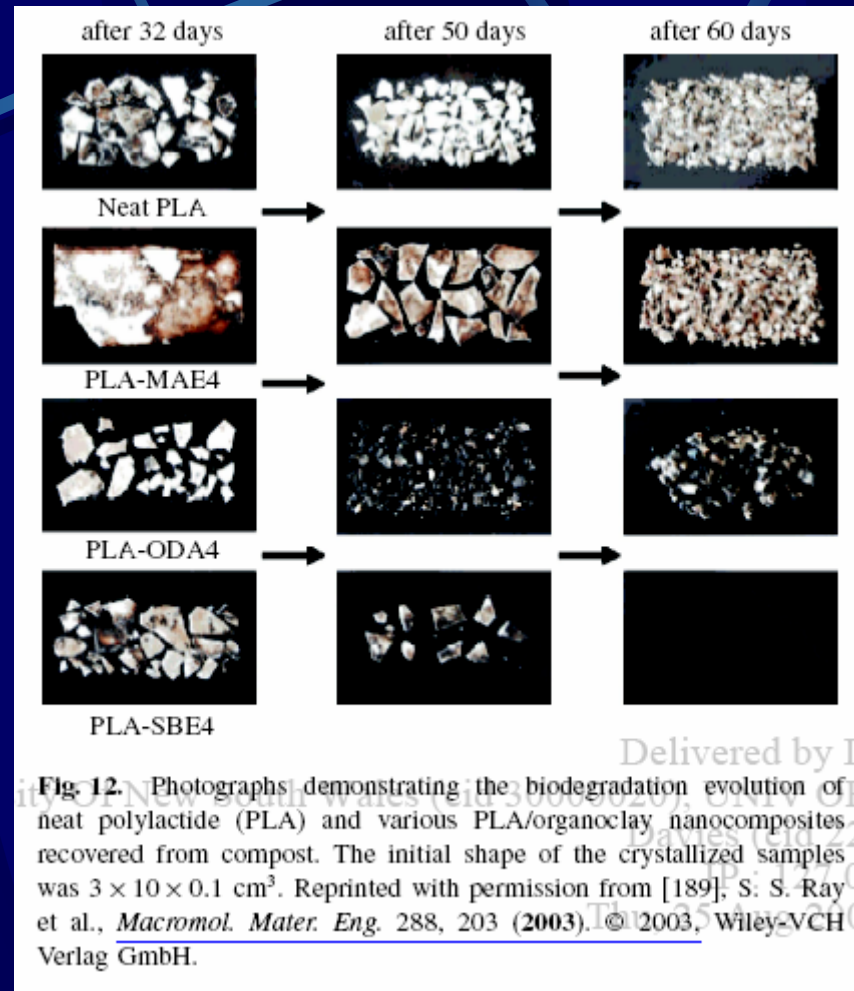
Methylénová modř v PE : doba UV-iradiace 176 hod.



Methylénová modř v nanokompozitu MMT/PE : doba UV-iradiace 176 hod.

Zdroj: TNO Nizozemí, firemní literatura

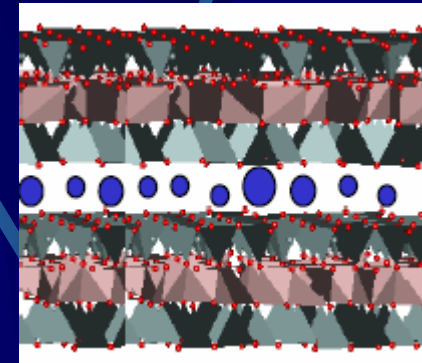
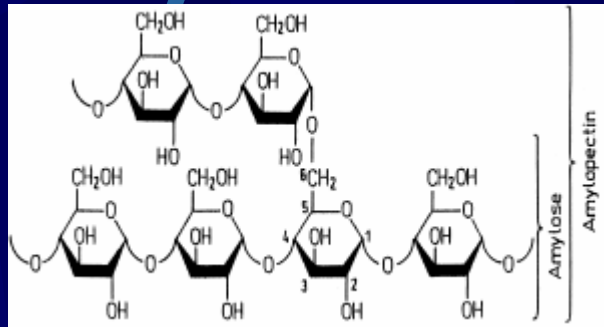
Biodegradace polylaktidu a různých nanokompozitů s MMT



Zdroj: Zeng Q. et al.: *J. Nanosci. Nanotech.* 5, 1574 (2005)

PlanoStarch®

Suroviny : škrob + modifikátor + jíl



Hydrofilní směs dvou polymerů.
Termoplastický škrob se skládá z
cca 33% plastifikátoru (voda,
glycerín, sorbitol)

Sloučeniny s kompatibilními
částmi k jílu i škrobu:
chitosan, kationický škrob,
aminododekanová kyselina

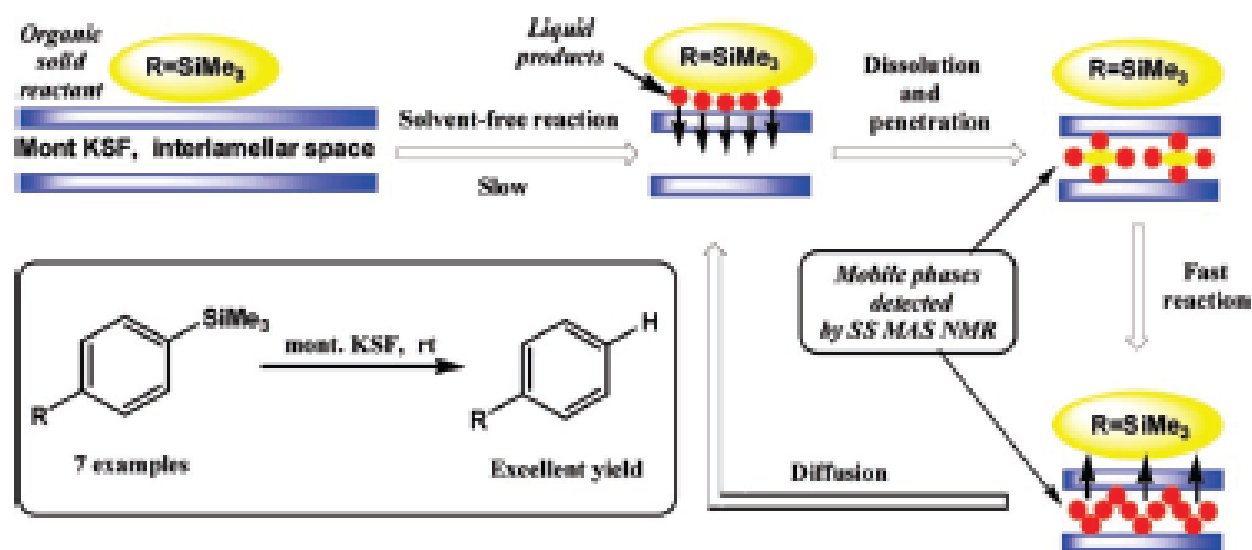
Hydrofilní koloid jílu

Zdroj: TNO Nizozemí, firemní literatura

Efficient and Facile Ar–Si Bond Cleavage by Montmorillonite KSF: Synthetic and Mechanistic Aspects of Solvent-Free Protodesilylation Studied by Solution and Solid-State MAS NMR

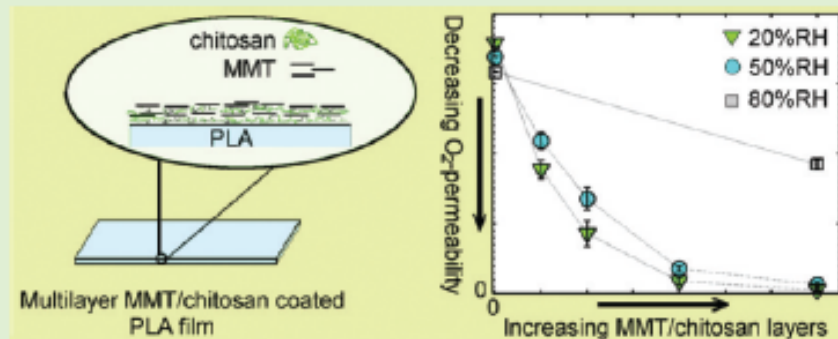
Yossi Zafrani,* Eytan Gershonov, and Ishay Columbus

Department of Organic Chemistry, Israel Institute for Biological Research, Ness-Ziona 74100, Israel

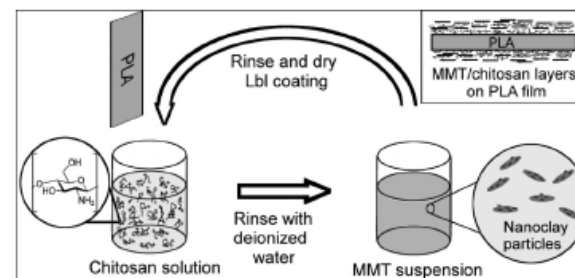


J. Org. Chem. 2007, 72, 7014–7017

ABSTRACT: Polylactide (PLA) is viewed as a potential material to replace synthetic plastics (e.g., poly(ethylene terephthalate) (PET)) in food packaging, and there have been a number of developments in this direction. However, for PLA to be competitive in more demanding uses such as the packaging of oxygen-sensitive foods, the oxygen permeability coefficient (OP) needs to be reduced by a factor of ~ 10 . To achieve this, a layer-by-layer (LbL) approach was used to assemble alternating layers of montmorillonite clay and chitosan on extruded PLA film surfaces. When 70 bilayers were applied, the OP was reduced by 99 and 96%, respectively, at 20 and 50% RH. These are, to our knowledge, the best improvements in oxygen barrier properties ever reported for a PLA/clay-based film. The process of assembling such multilayer structures was characterized using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. Transmission electron microscopy revealed a well-ordered laminar structure in the deposited multilayer coatings, and light transmittance results demonstrated the high optical clarity of the coated PLA films.

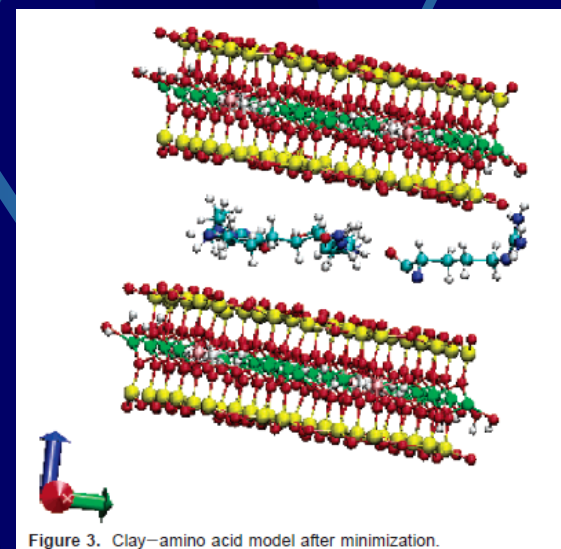
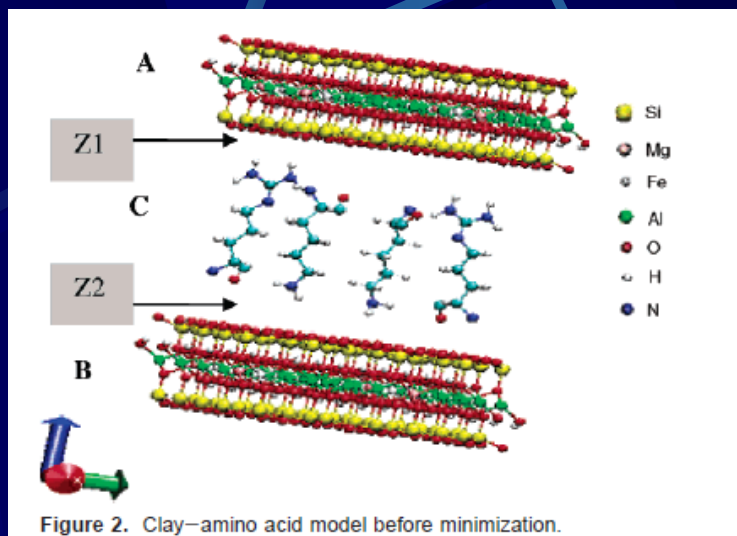


Scheme 1. Schematic of the Lbl Deposition Process and a Simplified Out-of-Scale Image of the Resulting Multilayer MMT/Chitosan Structure Deposited on the PLA Films^a



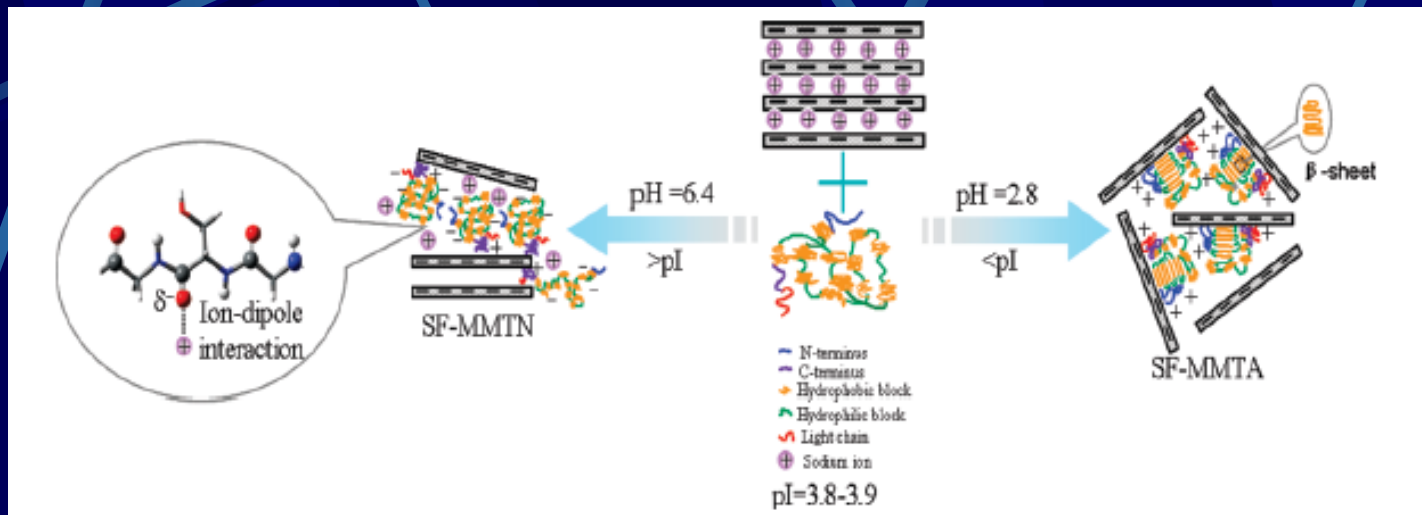
^aDrying was only employed once per deposition cycle.

Mechanical Properties of the Sodium Montmorillonite Interlayer Intercalated with Amino Acids



Biomacromolecules 2005, 6, 3276–3282

Silk Fibroin/Montmorillonite Nanocomposites



Biomacromolecules, Vol. 11, No. 7, 2010

Structure and Physical Properties of Starch/Poly Vinyl Alcohol/Sodium Montmorillonite Nanocomposite Films

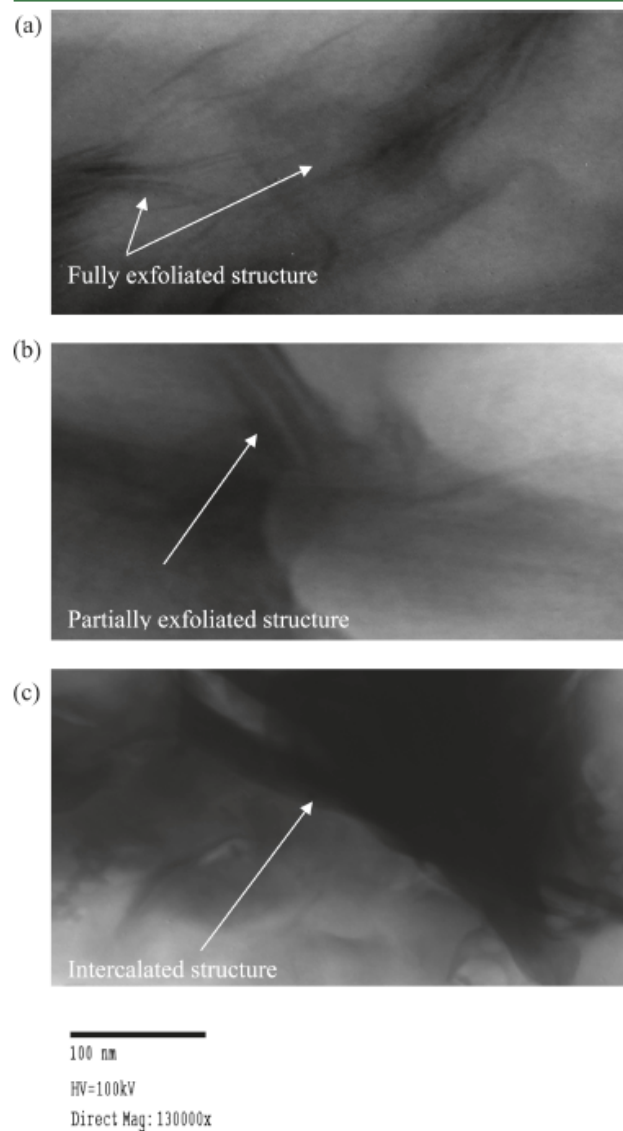
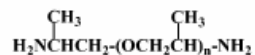


Figure 3. TEM scans for nanocomposites with (a) 5%, (b) 10%, and (c) 20% Na⁺MMT.

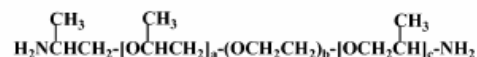
J. Agric. Food Chem. 2011, 59, 12384–12395

Hydrophobic Amines



$n = 33$ ($M_w = 2000$; POP-D2000)

Hydrophilic Amine

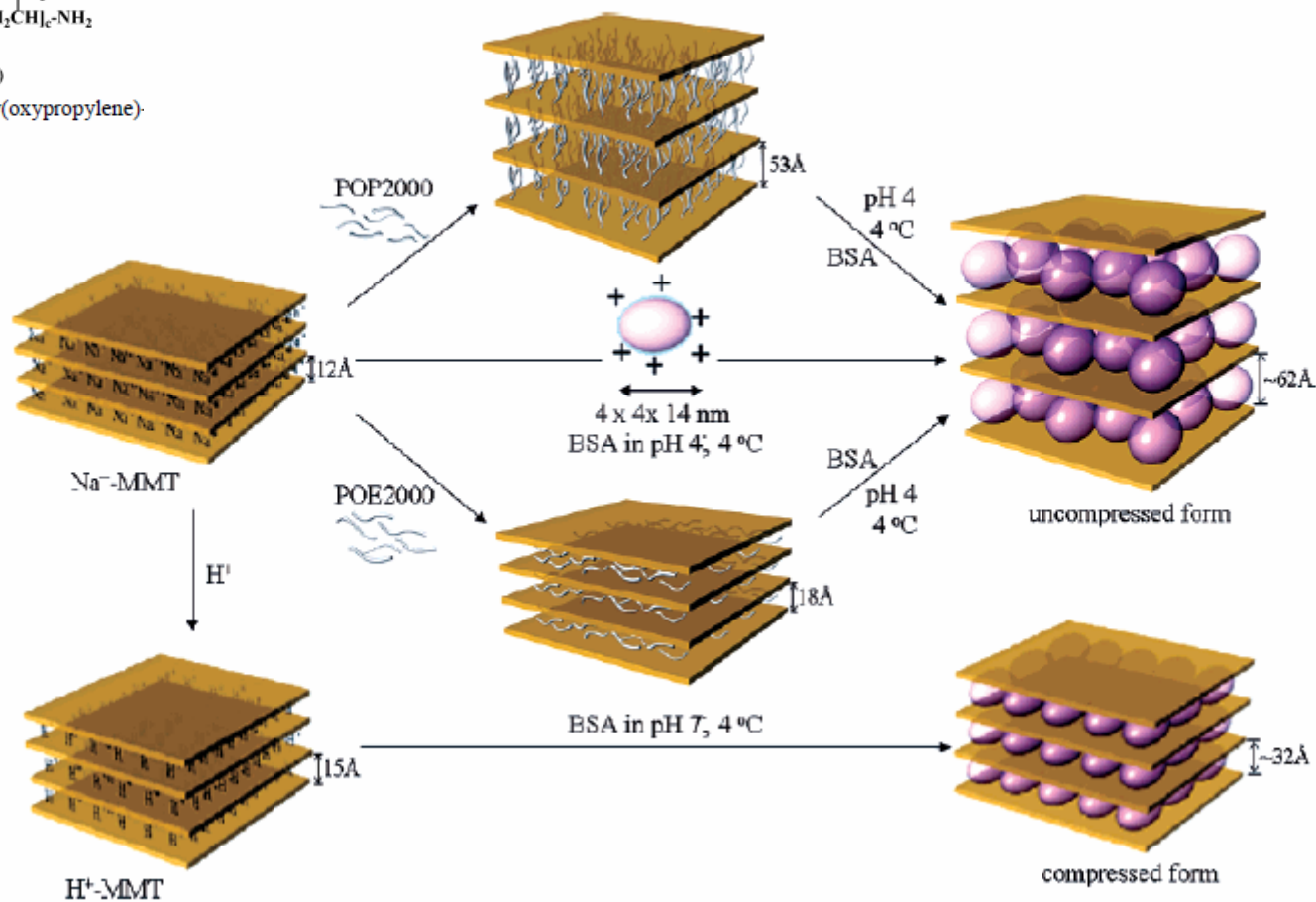


$a+c = 5, b = 39.5$ ($M_w = 2000$; POE-D2000)

Figure 1. Chemical structures of hydrophobic poly(oxypropylene) and hydrophilic poly(oxyethylene)-diamines.

Preparation of Protein–Silicate Hybrids from Polyamine Intercalation of Layered Montmorillonite

Conceptual Illustration of BSA Intercalation into Na⁺-MMT (Via the Direct Method and POP2000 or POE-Enlarged *d* Spacing Methods), and the Acidified MMT but at Different pH Conditions



Molecular Simulation of Carbon Dioxide Capture by Montmorillonite Using an Accurate and Flexible Force Field

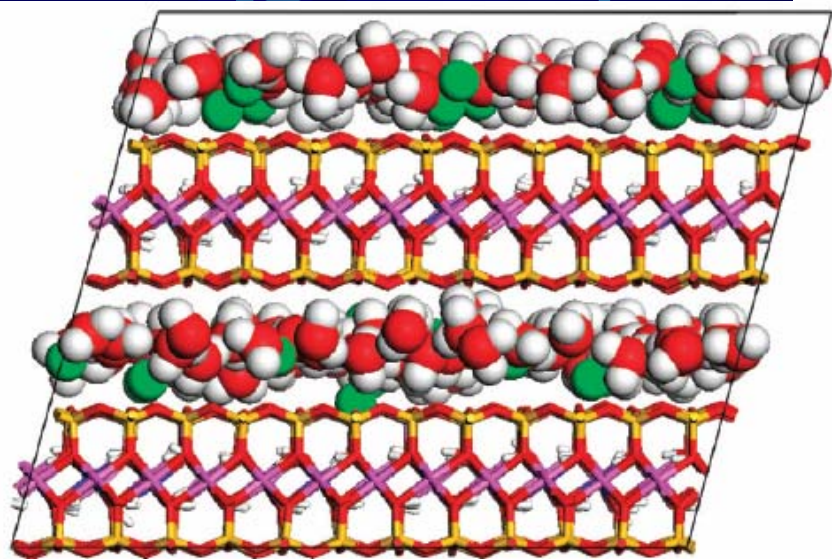


Figure 4. Snapshot of an equilibrated molecular dynamics simulation of sodium montmorillonite showing the Na^+ and water molecules in the interlayer; projection view is along the b -axis.

J. Phys. Chem. C 2012, 116, 13079–13091

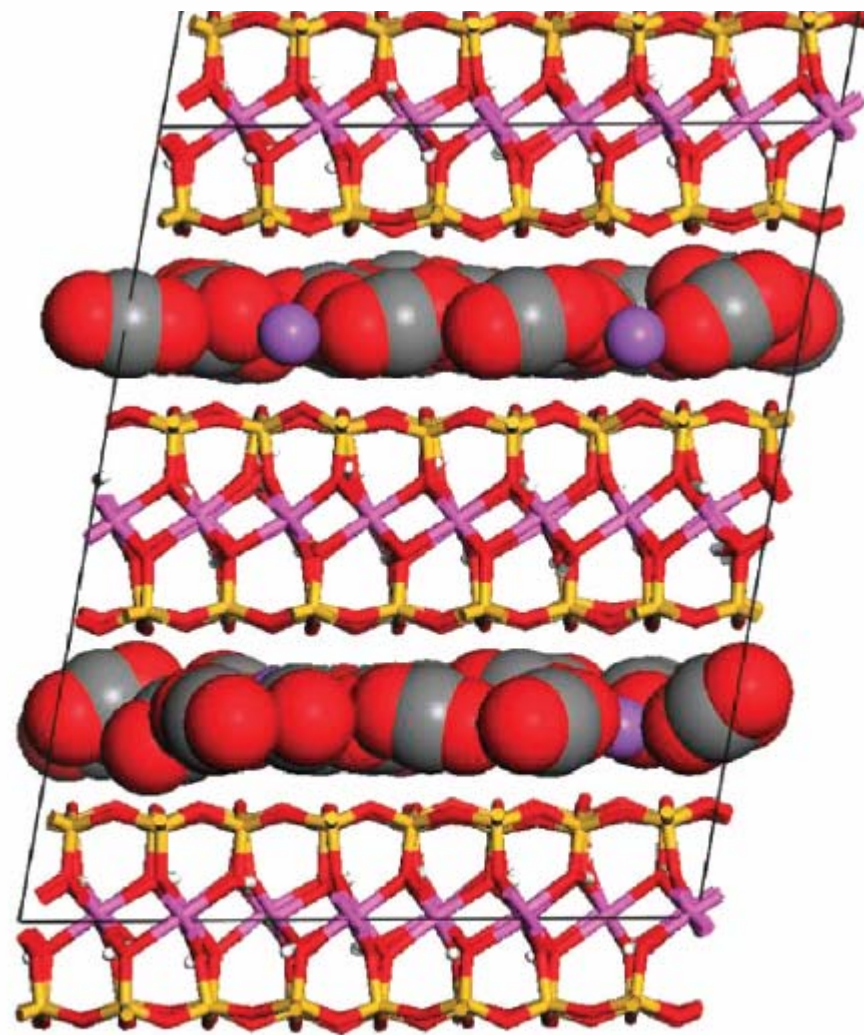


Figure 7. Equilibrated supercell structure of CO_2 -montmorillonite model from molecular dynamics simulation using NPT ensemble at 310 K and 20 MPa. Projection view is along the b -axis.

Reakce v mezivrství

Synthesis and Characterization of Palladium Crystallites Intercalated in Montmorillonite

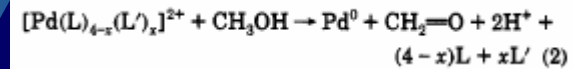
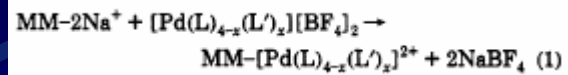


Figure 1. Transmission electron micrograph of 1. Folding of the clay layers (through ca. 90°) at the clay particle edge is apparent.

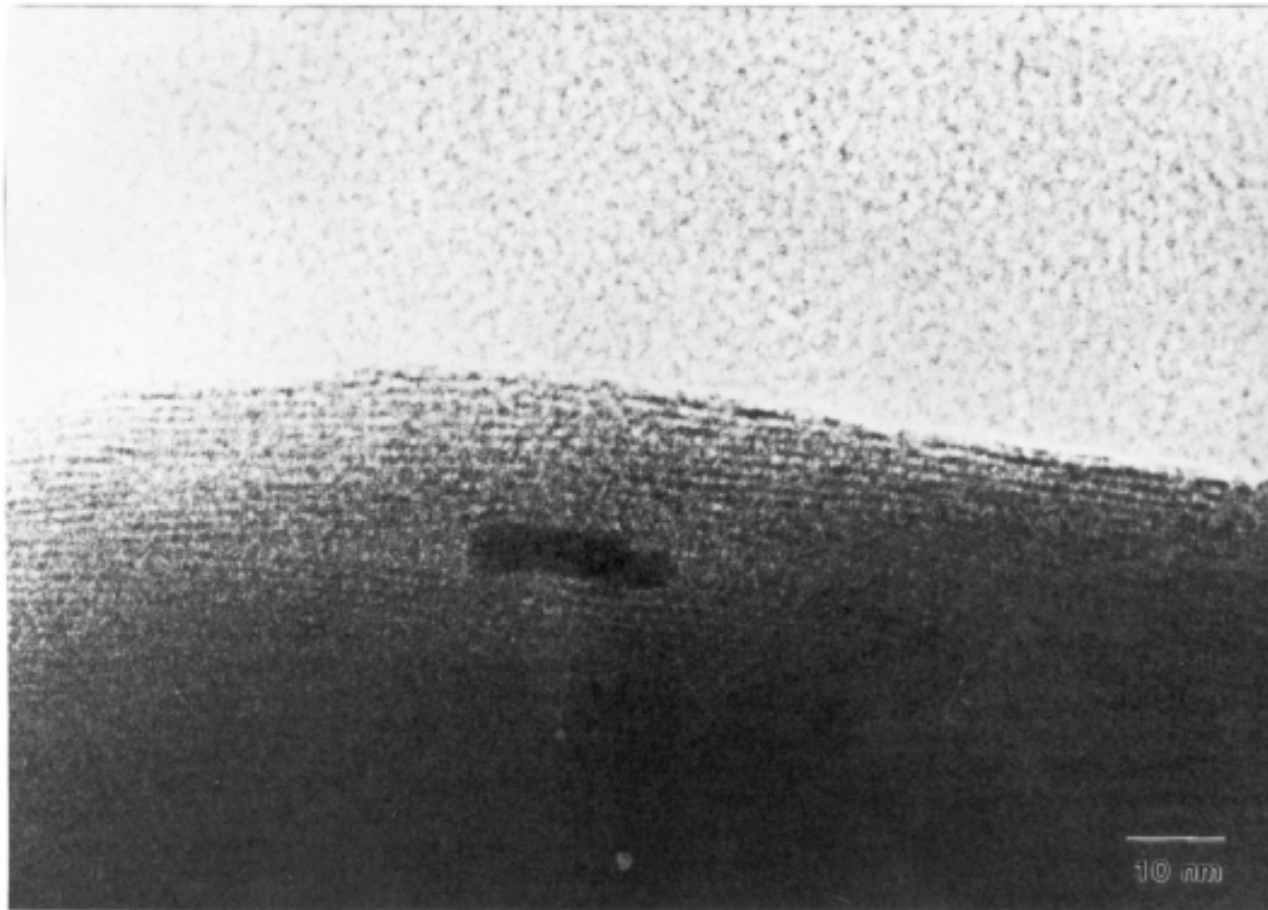
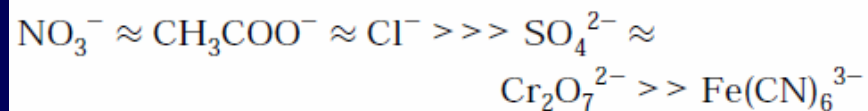
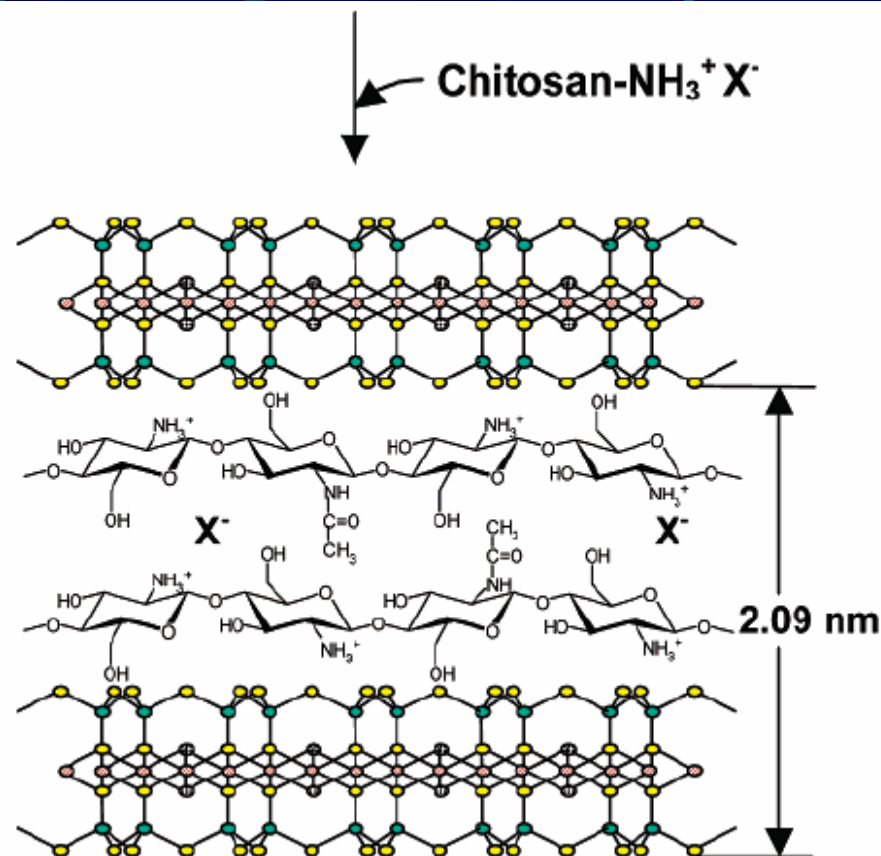
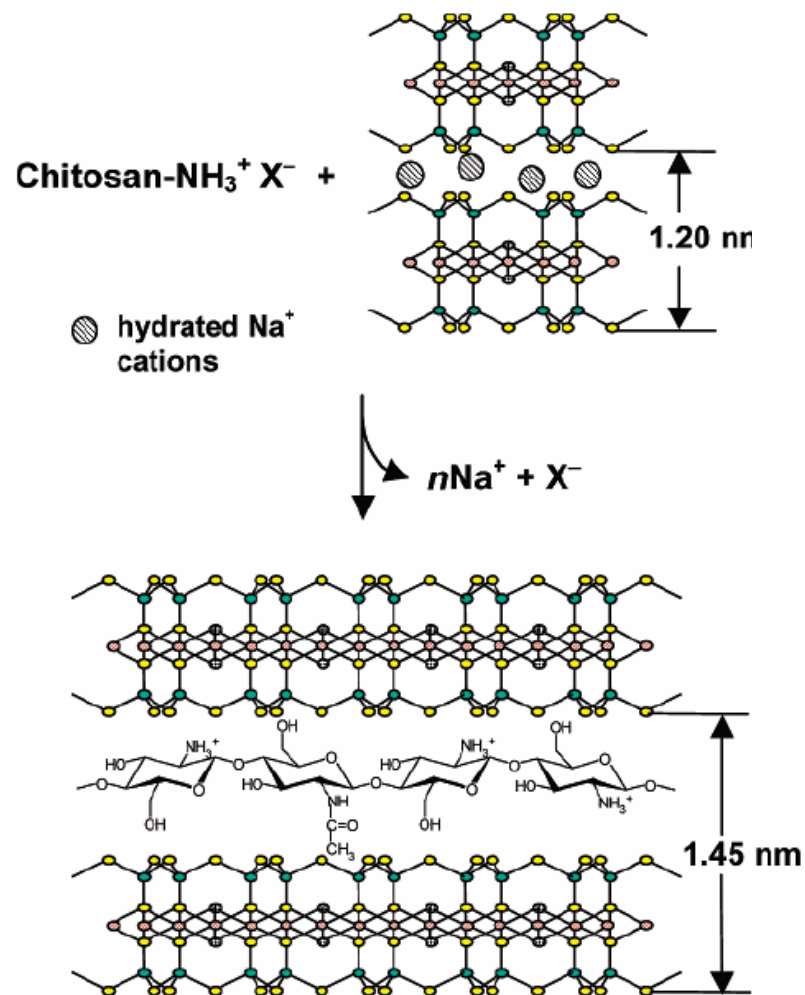


Figure 2. Transmission electron micrograph of 1. Clearly visible is the elongated form of the palladium particle and the distortion of the surrounding clay layers.

Potentiometric Sensors Based on Clay-Chitosan Nanocomposites.

Scheme 1. Intercalation of Chitosan into Na⁺-Montmorillonite



The sensor is about 25 times more selective to nitrate than to divalent anions and about 60 times more selective than to trivalent anions, but it shows an important interference due to chloride and acetate.

Díky za pozornost!!