

ODOLNOST NANOKOMPOZITŮ PVC/JÍL PROTI MIKROORGANISMŮM

Bc. Petr Šmída

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr ŠMÍDA**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **ODOLNOST NANOKOMPOZITŮ PVC/JÍL PROTI
MIKROORGANISMŮM**

Zásady pro vypracování:

1. Doplněte stávající literární rešerší o aktuální poznatky související s tématem práce včetně výsledků předcházejících diplomových prací. Zaměřte se především na:
 - terminologii
 - specifikujte metody pro stanovení poškození plastů působením mikroorganismů a hodnotící kritéria
 - odolnost měkčeného PVC vůči mikroorganismům - aktuální poznatky v oblasti nanokompozitů na bázi polyvinylchloridové matrice
 - pozornost věnujte především PVC měkčenému PLA
2. Na základě literární studie zvolte optimální metody a hodnotící kritéria pro posouzení odolnosti nanokompozitů na bázi měkčeného PVC a montmorillonitu proti mikroorganismům.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte. S využitím dosavadních experimentálních výsledků pracoviště (diplomové a publikované práce) vyhodnoťte vliv přírodního a organicky modifikovaného nanoplniva na odolnost DOP, DOA nebo PLA měkčeného PVC vůči mikroorganismům. Výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

19. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2008

Ve Zlíně dne 19. února 2008



doc. Ing. Petr Hláváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
pověřený ředitel ústavu

ABSTRAKT

V této studii byl testován vliv přírodního jílu Na⁺ a organicky modifikovaného CLOISITE 30B jako nanoplňiva s pozitivním či negativním účinkem na odolnost nanokompozitů vůči mikrobiálnímu působení v půdním a vodném prostředí.

Tyto materiály se dají využít jako podlahoviny. A je jasné, že po dobu užívání se nesmí měnit užité vlastnosti – barva, mechanické vlastnosti. Také musí splňovat hygienické limity - nesmí podporovat růst mikroorganismů (plísní) ve vlhkém prostředí a při kontaktu s půdou. Pokud by růst materiál podporoval, musí se aplikovat protimikrobiální látky, což má za následek zdražení materiálu.

Úkolem nanoplňiva je zlepšovat mechanické vlastnosti a zároveň u PVC snížit migraci změkčovadel. Není zcela jasné, zda-li bude mít i vliv na odolnost proti plísním a snižovat migraci změkčovadel.

Je zde navazováno na práci J.Kratiny aj. Pokorné. Výsledky jsou srovnávány a zároveň vyhodnocovány.

Klíčová slova:

Dioktylfthalát, Dioktyladipát, Polypropylen adipát, změkčovadla, PVC/jíl nanoplňiva, nanokompozity, odolnost, biostabilita, degradace,

ABSTRACT

In this study was tested the influence of natural clay Na⁺ and organically modified CLOISITE 30B as nanofiller with positive or negative effect on resistance of nanocomposites to microbial activity in soil and water environment.

These materials can be used as floor coverings. And it is clear that during the service life the product manufacture qualities must not change – colour, mechanical qualities. Also hygiene limits must be satisfying – they must not boost the growth of microorganisms (fungi) in a humid environment and in contact with soil. If the material boosted the growth, anti microbial substances must be applied what results in rise in price of the material.

The task of nanofiller is to improve mechanical qualities and simultaneously reduce the migration of plasticizers in PVC. It is not utterly certain if it will affect the resistance to fungi and reduce the migration of plasticizers.

It was taken up the works of J.Kratina and J.Pokorná. Results are compared and evaluated together.

Keywords:

Dioctylphtalate, Dioctyladipate, Polypropylen adipate, plasticizers, PVC/clay nanofillers, nanocomposites, stability, biostability, degradation

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a trvalý zájem při vypracování diplomové práce. Také chci poděkovat doc. RNDr Janu Růžičkovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc při mikrobiologických testech. Dále pak Ústavu inženýrství polymerů za umožnění použití přístroje pro tahové zkoušky. Vřelé díky patří také hlavně Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za poskytnutí zázemí pro vypracování této práce, stejně tak mé díky patří celému kolektivu.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mým rodičům a kamarádovi Ivu Navrátilovi za důvěru a psychickou podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 12. 05. 2008

.....

podpis diplomanta

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 9 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 10 |
| 1 HODNOCENÍ PŮSOBENÍ MIKROORGANISMŮ NA PLASTY | 11 |
| 2 POLYVINYLCHLORID - PVC | 14 |
| MĚKČENNÝ PVC | 14 |
| 2.1 PVC PODLAHOVINY | 14 |
| 3 PLNIVA | 17 |
| 3.1 ZMĚKČOVADLA | 17 |
| Polypropylen adipát (PPA)..... | 19 |
| 4 JÍLY | 20 |
| 5 NANOKOMPOZIT PVC/JÍL | 21 |
| 5.1 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ..... | 22 |
| 5.2 ODOLNOST PVC PROTI PŮSOBENÍ MIKROORGANISMŮ..... | 25 |
| 6 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE | 28 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 29 |
| 7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 30 |
| 7.1 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY..... | 30 |
| 7.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL..... | 33 |
| 7.3 TESTOVANÉ MATERIÁLY | 33 |
| 7.4 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ | 34 |
| 7.5 HODNOCENÍ ODOLNOSTI NANOKOMPOZITŮ PROTI MIKROORGANISMŮM..... | 35 |
| 7.5.1 Stanovení odolnosti nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí – metoda v uzavřeném respirometru | 35 |
| 7.5.2 Stanovení odolnosti nanokompozitu ve vodném prostředí : variace Zahn – Wellensova testu | 37 |
| 7.5.3 Sledování odolnosti nanokompozitů proti mikroorganismům v půdním prostředí | 37 |
| 7.5.4 Abiotické testy | 39 |
| 7.5.5 Stanovení odolnosti nanokompozitů vůči plísním | 39 |
| 7.6 LABORATORNÍ POSTUPY A ANALÝZY | 40 |
| 8 VÝSLEDKOVÁ ČÁST | 45 |
| 9 DISKUSNÍ ČÁST | 61 |
| ZÁVĚR | 70 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 72 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 74 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 75 |

| | |
|----------------------------|-----------|
| SEZNAM TABULEK..... | 77 |
|----------------------------|-----------|

ÚVOD

I když plasty a nátěry nehrají ve stavebnictví tak významnou roli jako anorganické materiály, jejich použití není zanedbatelné. Plasty se uplatňují především jako celoplošné podlahoviny, tepelně izolační výplně, konstrukční materiály, izolační materiály proti vlhkosti a vztlínající vodě i proti úniku radonu.

Plasty na stavbách jsou často aplikovány v základových partiích stavby a jsou většinou v trvalém kontaktu s půdní vlhkostí, případně s půdou. Vznikají tak ideální podmínky pro započetí biodegradace [4]. Mikroorganismy se pak mohou za těchto podmínek usazovat na povrchu plastů a vytvářet zde kolonie. Jejich přítomnost nebo produktů jejich metabolismu nemusí pak přímo poškozovat jen samotný plast (biodegradace), ale ve většině případů spíše snižují upotřebitelnost daného materiálu.

Jedním z nejstarších a nejpoužívanějších materiálů ve stavebnictví je i polyvinylchlorid – PVC (vodovodní rozvody, tlakové a odpadní potrubí, izolace kabelů, podlahoviny aj.) Jedná se o polymer, který má vysoký stupeň odolnosti vůči oděru, chemickému a mikrobiologickému působení [5]. Většina dnešní produkce PVC je zaměřena především na výrobu měkčeného typu, kdy použitím vhodných plniv lze dosáhnout zlepšení technicko-uživatelských vlastností. Podobně jako u jiných komerčních polymerů tak i u PVC jsou navrhovány jako plniva směsi s různými typy jílu o velikosti částic řádově v nanometrech.

Tyto technologie nabízejí ve srovnání s konvenčními kompozitními technologiemi podstatné zlepšení fyzikálních vlastností produktů a rozšiřují jejich aplikační možnosti. V literatuře však nacházíme pouze ojedinělé zmínky ohledně vlivu nanoplňiv na odolnost nově vyvíjených materiálů vůči mikroorganismům.

Cílem této diplomové práce není tedy stanovení biodegradability nově vyvíjených podlahových materiálů na bázi nanokompozitů PVC/jíl, ale stanovení míry poškození nanokompozitu působením mikroorganismů přítomných ve vodném a půdním prostředí. A zároveň na základě výsledků diplomových prací J. Kratiny a J. Pokorné vyhodnotit vliv jednotlivých typů nanoplňiv a změkčovadel na odolnost materiálu vůči působení mikroorganismů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 HODNOCENÍ PŮSOBENÍ MIKROORGANISMŮ NA PLASTY

Odolnost plastových materiálů proti biologickým vlivům lze testovat podle řady norem. Mezi ně náleží např. : ČSN 72 4310 - Zkoušení odolnosti stavebních výrobků a materiálů proti plísním [1], dále testování PVC a pryžových podlahovin podle ČSN 91 7825 - Zkoušení podlahovin, zvláště zaměřené na odolnost podlahových krytin při kontaktu s navlhlou podkladovou hmotou a také odolnost při dlouhodobém skladování [2]. V tomto případě se zde jedná o simulaci průsaku vody vláknitocementovou destičkou, na které je položeno testovací tělísko z podlahoviny. Norma ČSN EN ISO 846 - Plasty – Hodnocení působení mikroorganismů zase testuje odolnost plastových materiálů s hladkým povrchem denní potřeby proti biologickým vlivům. [3]

Účinky mikroorganismů na plasty jsou ovlivňovány dvěma základními způsoby [3]:

1. přímý účinek: dochází k poškození plastů, které slouží jako živná substance pro růst mikroorganismů;
2. nepřímý účinek: vliv produktů metabolismu mikroorganismů, např. změna barvy popřípadě jiné typy poškození.

Na souvislost mezi mikrobiální aktivitou a výsledným účinkem mikroorganismů na materiál poukazuje tabulka tab.č.1. [4]

Tab. I - Vliv mikroorganismů na různé typy stavebních materiálů [4]

| <i>Mikrobní aktivita</i> | <i>Výsledný efekt</i> | <i>Materiály</i> | <i>Mikroorganismy</i> |
|--|---|--------------------------------|---|
| Povlaky mikrobů na materiálech | změna barvy, zvýšení porozity a vlhkosti | všechny | plísně, bakterie, řasy sinice, aktinomyceety |
| Filamentozní růst | desintegrace materiálů, degradace aditiv | omítky, nátěry, dřevo polymery | plísně, bakterie |
| Produkce kyselin | kyselinová koroze | kámen, beton, omítky | plísně , bakterie |
| Příjem H ⁺ iontů mikrobiální buňkou | alkalická koroze | kámen | řasy, sinice |
| Mobilizace iontů, chelatizace | křehnutí, mechanické oslabení materiálů | kámen, beton, omítky | plísně, bakterie, řasy, sinice, aktinomyceety |
| Produkce polyolů (glycerol, polysacharidy) | tvorba mikrotrhlin ve vrstevnatých silikátech | silikátové materiály | plísně, bakterie, řasy, sinice, aktinomyceety |
| Produkce hydrolytických enzymů | degradace aditiv, degradace organických materiálů | dřevo, nátěry, polymery | plísně, bakterie |

Výběr stanovovaných vlastností měnících se v závislosti na působení mikroorganismů, je dán především účelem zkoušky. Na základě dostupných norem je míra poškození materiálu hodnocena pomocí [2]:

1. vzhledu:

Vizuální posouzení biologického působení je přednostně prováděno vždy jako první stupeň hodnocení odolnosti plastu. (Př. vzhled povrchu, stálobarevnost)

2. změnami hmotnosti:

Stanovení změn hmotnosti je doporučováno obzvláště u těch plastů, které obsahují biodegradabilní látky jako jsou změkčovadla, maziva a stabilizátory (např. měkčené PVC). Naměřená ztráta je v tomto případě často nižší než skutečná ztráta, protože biodegradabilní látka je částečně spotřebována a produkty metabolismu často zůstávají v plastu.

3. změnami jejich fyzikálních vlastností:

Stanovení těchto vlastností se doporučuje převážně tam, kde se účinek projevuje především na povrchu. Volí se takové vlastnosti, které jasně ukazují změny povrchu jako jsou lesk povrchu, ohybové vlastnosti, rázová odolnost, tvrdost, pevnost, nasákavost. [2]

Ze základních kritérií hodnotících uživatelské vlastnosti PVC podlahovin lze uvést např. vzhled povrchu, který musí působit esteticky a nesmí vykazovat viditelné závady; stálobarevnost musí být zajištěna během celkové doby užívání a nesmí být ovlivněna vlivem prostředí a údržbou. Mezi další metody sledování odolnosti materiálů vůči působení mikroorganismů lze zařadit také optickou mikroskopii, elektronovou mikroskopii (SEM/ESEM), CCA, infračervenou spektroskopii (IRS/ FTIR). Jako doplňková kritéria lze zvolit např. odolnost proti: obrusu, nárazu, skvrnám, žhavému cigaretovému popelu, poškozování při posunu nohy židle, poškozování při posunu kolečkové židle, nabobtnání podlahy (odolnost vůči vzdušné vlhkosti) [4]

U materiálů, které jsou používány jako podlahoviny je jednou z významných vlastností také nasákavost (schopnost přijímat vodu). Podlahy nasákové se nedoporučují používat pro sklady, výroby potravin, chemikálií apod. Nasákavost nesmí zhoršovat kvalitu nášlapné vrstvy, případně negativně ohrozit hygienu prostředí. Nasákové nášlapné vrstvy se nesmí používat pro chladírny a mrazírny. Nasákavost omezuje používání všude tam, kde dochází k poklesu teploty pod bod mrazu.[3]

2 POLYVINYLCHLORID - PVC

Variabilita vlastností PVC vyplývá z jeho chemické struktury. Ta umožňuje jeho mísení s řadou různých látek, které mu dají charakteristické vlastnosti vhodné pro technické a komerční potřeby mnoha odvětví. Díky tomu může průmysl reagovat i na přijatá legislativní opatření v oblasti ochrany životního prostředí.

PVC je chemicky stabilní, netoxický a nachází široké uplatnění ve stavebnictví, elektrotechnice, dopravě, lékařství, při výrobě hraček.

Snášlivost PVC s různými aditivami vede k širokému spektru výrobků od součástí automobilů přes střešní krytiny až k trubkám a stavebním profilům. [5]

Měkčený PVC

PVC se změkčuje přidáním různými plnivými, mezi které patří změkčovadla, emulgátory, maziva atd. Používá se na výrobu fólií, desek, různých drobných předmětů. Dále se používá převážně na folie, profily a opláštění elektrických vodičů. Značný objem PVC se zpracovává ve formě plastisolů (disperze prášku PVC na změkčovadle) pro nanášení otěruvzdorných a korozivzdorných vrstev, např. na spodky automobilů a také na podlahoviny. [5]

2.1 PVC podlahoviny

Je to materiál, který je nutno posuzovat hned podle několika parametrů. Velmi důležitý ukazatel je síla nášlapné vrstvy, tento parametr určuje stupeň zatížení

Podle složení a způsobu výroby můžeme PVC podlahoviny zařadit do skupin:

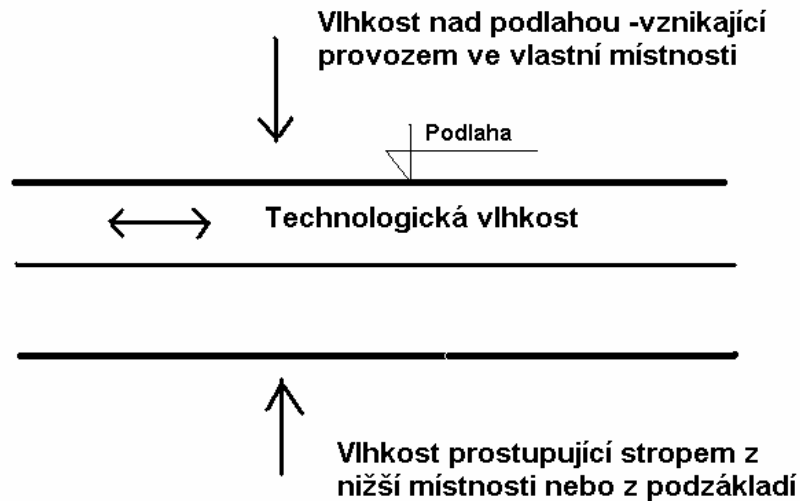
1. **Homogenní podlahoviny** - V celé své tloušťce mají stejné složení a provedení. Dále je uživatelská vrstva současně nášlapnou a je shodná s tloušťkou podlahové krytiny. Jedná se o podlahu lisovanou.
2. **Heterogenní podlahoviny** - S více než jednou vrstvou. Bez izolačního podkladu. S izolačním podkladem pro kročejový útlum, podložka je z měkčeného a lehčeného PVC nebo syntetických vláken.

Pro materiály, které mají být využity v praxi jako podlahoviny je kritickým faktorem ovlivňujícím jejich stabilitu a uživatelské vlastnosti vlhkost. Z obr. 3 je patrné, že na daný materiál působí 3 „druhy“ vlhkostí:

- a) vlhkost z místnosti, ve které je podlaha umístěna (působení shora)

b) technologická vlhkost vzniklá při výstavbě

c) vlhkost pronikající stropem z nižší místnosti nebo podzákladí (působení zdola)



Obr.č. 1 Typy vlhkostí, které mohou působit na podlahovinu

Podle toho v jakém časovém rozmezí vlhkost na daný materiál působí lze podlahovinu rozdělit do následujících dvou skupin:

a) Podlahy krátkodobě vystavené vlhkosti

b) Podlahy dlouhodobě vystavené vlhkosti

Toto rozdělení je velice důležité, protože ovlivňuje výběr skladby podlahy. U krátkodobě zvýšené vlhkosti dochází k nasávání vody nebo difúzi vodních par do nášlapné vrstvy podlahy. Po navrácení k normálnímu stavu dojde k odpaření vlhkosti z nášlapné vrstvy a navrácení do původního stavu. Vrstev podlahy pod nášlapnou vrstvou se tento jev nijak nedotkne. Hlavním zástupcem podlah krátkodobě vystaveným vlhkosti jsou podlahy v koupelnách rodinných domků.

Následně pak musí proběhnout snížení vlhkosti -vyvětrání. Pokud se tak nestane stává se z podlahy vystavené krátkodobě vlhkosti podlaha vystavená vlhkosti dlouhodobé. U dlouhodobého zatížení vlhkem může dojít k zatékání nebo difúzi vodních par i do ostatních vrstev podlah.[6]

Plísně mají přísně aerobní metabolismus, což znamená, že se mohou rozmnožovat a růst většinou jenom na místech s dostatečným přístupem kyslíku a s dostatečnou vlhkostí tj. na povrchu napadeného materiálu.

Jako heterotrofní mikroorganismy využívají plísně jako zdroj uhlíku a energie velmi efektivně organické látky. Mimo to, že nejsou náročné na vlastní zdroj uhlíku, mají *široké enzymové vybavení* (proteasy, lipasy, enzymy se sacharolytickou aktivitou – amylasy, celulasy), které jim umožňuje rozkládat nejrůznější organický materiál: papír, kůži, tkaniny, určité typy plastů, zdivo apod., na kterém jiné skupiny mikroorganismů nejsou schopné růst. Většina plísní může růst a rozmnožovat se za poměrně velmi *nízké vlhkosti prostředí*, nižší než u většiny bakterií a kvasinek.

Znehodnocení působené mikroorganismy se většinou projevuje jako ztráta lesku, tvorba nepravidelných skvrn, která postupně přechází ve vznik jemných a s časem postupně se zvětšujících trhlinek. Další znehodnocení se projeví jako zmléčnění, zkrabacení – zvlnění materiálu. U PVC dochází ke ztrátě změkčovadel a k postupnému křehnutí, lámavosti nebo tvrdnutí materiálu. [1, 7]

Tytéž výsledky znehodnocení mikroorganismy byly získány i s měkčeným PVC, např. s folií Fatrafol. Orientační pokusy s různými typy polyolefinů (PP, PE, PVC) prokázaly, že růst mikromycet (plísní) na vzorcích plastů, byl o polovinu rychlejší při UV záření po působení půdních mikroorganismů než při vystavení daného materiálu UV záření bez předchozí kultivace v prostředí s půdními mikroorganismy.

3 PLNIVA

Mezi nejdůležitější plniva patří stabilizátory, změkčovadla, barvicí činidla, tepelné a světelné stabilizátory, antioxidanty, retardéry hoření, nadouvadla. Změkčovadla upravují zpracovatelnost, ohebnost, mrazuvzdornost apod. Barvicí činidla zajišťují zejména estetické vlastnosti výrobku a dělí se na rozpustná barviva a nerozpustné pigmenty. Jedná se o přísady používané do polymerů, které odstraňují jejich nedostatky nebo zlepšují jejich mechanické vlastnosti, některé fyzikální vlastnosti nebo zlevnění plastu. [8]

3.1 Změkčovadla

Samotný neměkčený PVC je k biodegradaci ještě odolnější než polystyren a polyethylen. Proto se veškeré poznatky o mikrobiální degradaci PVC týkají změkčovadel a nikoliv vlastního polymeru.

Hlavní, nejvíce používanou, skupinou změkčovadel PVC jsou ftaláty, kapaliny bez zápachu a bez barevného zbarvení. [5]

Jako změkčovadla jsou používány i jiné látky například citráty O-acetyltributyl citrát, trietyl citrát, tributyl citrát) adipáty (diethylhexyl adipát, diisodecyl adipát) a trimellitáty. Tyto látky jsou však používány méně často než ftaláty a proto také jsou jejich účinky na lidský organizmus a životní prostředí méně známé. V řadě případů mají větší tendenci z měkčených PVC výrobků migrovat či být extrahovány než ftaláty.[9]

Největší pozornost byla věnována změkčovadlům jako je di-n-oktyladipát, di(2-ethyl-hexyl)ftalát (DOP), di-n-butylftalát aj.

Bylo např. zjištěno, že prvním krokem při biodegradaci dibutylftalátu je enzymatická hydrolýza esterázou za vzniku monobutyl-n-butylftalátu. Např. Wasserbauer a kol. uvádí ve své práci [10], že hydrolýza DOP komerčními preparáty lipáz a esteráz proběhla stejně úspěšně jako při biodegradaci mikroorganismy (*Micrococcus*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* spp.)

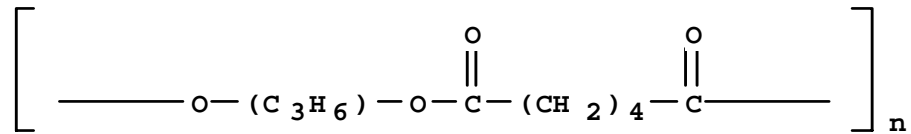
Práce [Yanabannavar Av., Applied and environmental microbiology] poukazuje na to, že měkčený polyvinylchlorid byl také podroben mikrobiálnímu účinku. Mikroorganismy užívaly změkčovadlo jak zdroj uhlíku, zatímco příznivé růstové podmínky, jako voda, teplota a kyslík, podporovaly růst a udržení bakteriálních kolonií. Studia také poukázala na rozdíl mezi odolností několika druhů změkčovadel k napadení houbami, plísněmi.

Ztráta změkčovadel z plněného PVC kvůli mikrobiální degradaci má za následek křehkost, srážení, a nakonec selhání PVC v jeho zamýšlené aplikaci. V tomto případě se jedná o užitnou hodnotu a kvalitu.

Počáteční přilnavost plísní k měkčenému polyvinylchloridu (pPVC) může později určit následující vývoj kolonií a degradační procesy. V práci [11] byla testována degradační houba *Aureobasidium pullulans*, která byla užívána pro určení změny fyzikálně-chemické povahy vlivem mikroorganismu. Byla testována přilnavost na oba typy materiálů, neměkčené PVC i měkčené PVC obsahující změkčovadla dioktylfthalát (DOP) a dioktyladipát (DOA). Přilnavost na plněném PVC byla větší než u neplněného PVC a to o 280% po 4- h inkubaci s koncentrací 10^{-8} spór v ml. Změkčovadla zvětšila přilnavost mikroorganismů na PVC, která byla potvrzena u obou DOA a DOP.

V následující studii [12] byla také testována schopnost migrace změkčovadel z PVC na povrch ven z polymeru. Monitorování úbytku změkčovadla bylo prováděno infračervenou spektroskopií. Testované druhy změkčovadel byly citronany, ftaláty a adipáty. Z testů vyplynulo, že ftaláty se zdají být změkčovadly s nižší migrací na rozdíl od adipátů, které vykazovalo nejvyšší stupeň migrace.

Plísně (houby) jsou obecně brány jako stavebně a materiálně poškozující mikroorganismy ve vnitřních a venkovních aplikacích. Nicméně, navzdory rozšířenému komerčnímu použití PVC a značných ekonomických ztrát kvůli jeho biopoškození, je to velmi užívaný materiál.[11]

Polypropylen adipát (PPA)

Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)oxy(1,6-dioxo-1,6-hexanediyl)]

Jedná se o vysokomolekulární látku - polyester používanou jako změkčovadlo. Středně viskózní produkt s vynikajícími schopnostmi pro aplikace, vykazuje nízkou migraci, odolnost vůči extrakci vodou a detergenty.

Je velmi dobře mísitelný s PVC a poměrně snadné k výrobě. Je velmi odolný proti vodnému prostředí a také vykazuje dobrou odolnost vůči znehodnocení. Nabízí přijatelné technicko – výkonnostní charakteristiky. Molekulární hmotnost je od 200 – 20000 g/mol.

Z toho lze usuzovat, že migrace by v tomto případě mohla být nízká.[13]

4 JÍLY

Důvodem současného zájmu o jílové minerály je jejich pozoruhodná schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty.

Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes uplatňují i v papírenství, gumárenství, výrobě plastů, farmacii a kosmetice. Množství aplikací v současné době přesahuje stovku a nejnovější trendy se soustřeďují i na nové konstrukční materiály.

Tyto nanokompozitů jsou perspektivní jako plastové konstrukční materiály, které oproti klasicky připraveným plastům vykazují vyšší pevnost, tvrdost, tvarovou stálost.

Zabudováním molekul do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zlepšenými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které můžeme upravit dle svých požadavků.

V práci J. Kratiny byla testována odolnost jílu proti mikroorganismům a vliv jílu na mikroorganismy ve vodném prostředí. Testovanými vzorky byly typy nanoplňiv CLOISITE. U jílu Cloisite Na⁺ podle předpokladu nebyla prokázána spotřeba kyslíku, vzhledem k tomu, že se jedná o nemodifikovaný jíl. Také nebyl pozorován žádný vliv na inokulum aktivovaného kalu.

Ovšem hodnoty z vodních testů u druhého testovaného vzorku Cloisite 30B poukazují na to, že je částečně biologicky rozkládán organický podíl. Stejně jako jeho toxicita na inokulum aktivovaného kalu, která je způsobena modifikátorem bis-2-hydroxyethyl kvarterní chlorid amonný (MT2EtOH). [14,19]

5 NANOKOMPOZIT PVC/JÍL

Polymerní nanokompozity s jílovými minerály představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu. Kompozitní materiál je složený z více komponent, kde se jejich vlastnosti navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Název nanokompozit označuje kompozitní materiál, ve kterém velikosti části složek měříme v nanometrech.

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z nano částic jílového minerálu, které jsou interkalované polymerními řetězci a obalené a stmelené polymerní matricí. Interkalace v těchto případech může dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jílu, kdy jsou silikátové vrstvy hostitelské struktury od sebe natolik vzdálené, že již nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici.

Podstatou kompozitního materiálu je spojení dvou nebo více odlišných materiálových částí (fází), které mají z hlediska makrostruktury vzájemně rozdílné chemické a tudíž i fyzikální a mechanické vlastnosti. První složka je nazývána *výztuží*, je nespojitá, tužší a pevnější.

Výztuž je obklopena druhou, spojitou složkou, *matricí* nebo *pojivem*, která je poddajnější. Jako výztuž je možné použít i několik různých druhů materiálů. Tyto kompozity se pak nazývají hybridní. Dobré spojení složek kompozitu je velmi důležité a často i náročné. [29] Tyto nanokompozity jsou perspektivní jako plastové konstrukční materiály, které oproti klasicky připraveným plastům vykazují vyšší pevnost, tvrdost, tvarovou stálost.

Vlastnosti kompozitů jsou určeny vlastnostmi svých materiálových složek, jejich objemovým podílem a geometrií vyztužení. S ohledem na specifické vlastnosti výztuže lze kompozity rozdělit dle:

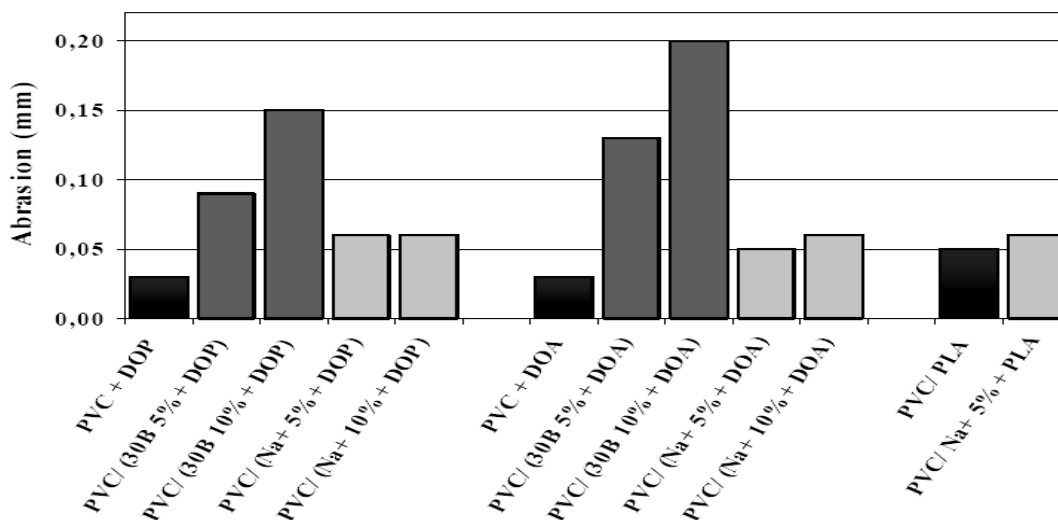
- velikosti výztuže na:
 - **makrokompozity**.....velikosti řádově v mm až cm,
 - **mikrokompozity**.....řádově v mm,
 - **nanokompozity**.....řádově v nm;

- orientace výztuže na:
 - preferovanou,
 - náhodnou;
- tvaru výztuže na:
 - vláknové (kontinuální či diskontinuální vlákna),
 - částicové (izometrický či anizometrický tvar) [16]

5.1 Fyzikální vlastnosti nanokompozitů

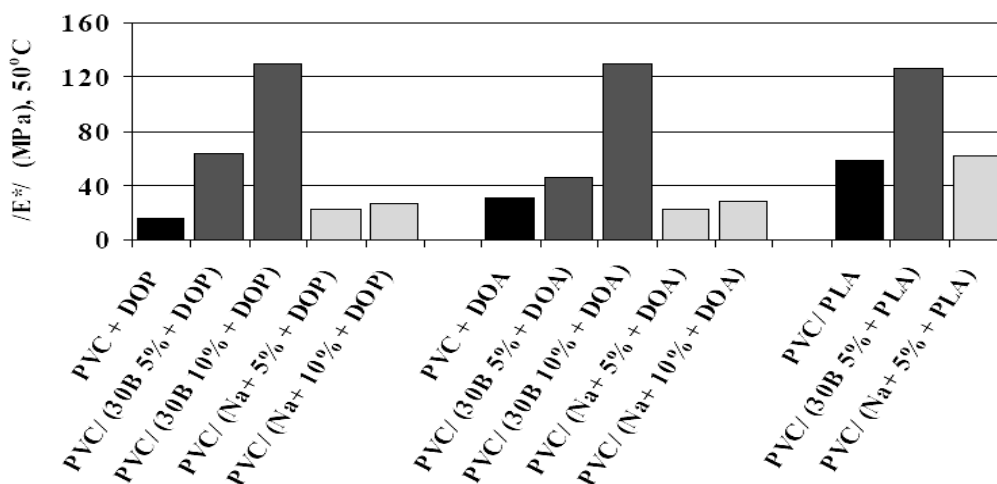
Na ústavu inženýrství polymeru FT UTB byly testovány fyzikální vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů měkčený DOP, DOA a PPA jako je oděr, mechanické vlastnosti a odolnost vůči hoření.

U všech nanokompozitů bylo dosaženo dobrého stupně exfoliace. Odolnost vůči oděru nebyla lepší navzdory dobré exfoliaci. Výsledky jsou znázorněny na obr. č. 2. Můžeme předpokládat, že jílové vrstvy mohou urychlit oděr. Největší oděr způsobuje ať už v případě DOA nebo DOP přídavek organického jílu Cloisite 30B. Pravděpodobně to bylo způsobeno tím, že chybí silná interakce mezi polymerem a organickým jílem. V tomto případě organický jíl pracuje jako nosič pro změkčovadla. (Pozn. PLA – technické označení pro PPA – Polypropylen adipát).



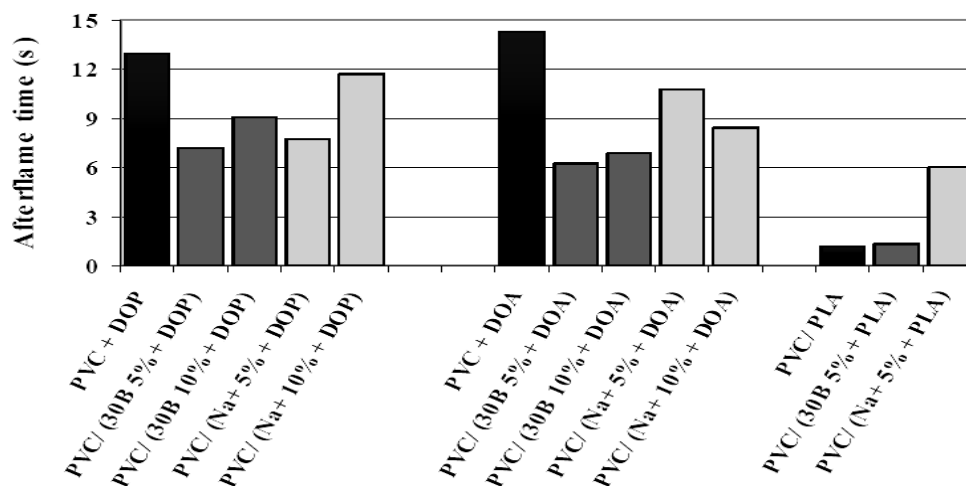
Obr.č. 2 Odolnost vůči oděru pro studované materiály [17]

Dále byly testovány mechanické vlastnosti. Výsledky modulu pružnosti E^* při 50°C PVC nanokompozitů jsou znázorněny na obr. č.3. Zvýšení víc než 4x bylo dosaženo v případě 5% plniva a víc než 8x v případě 10% plniva srovnaného s čistým PVC. Je jasné, že tato schopnost je výrazně zvýšena strukturou organického jílu a také na úrovni oděru materiálu.



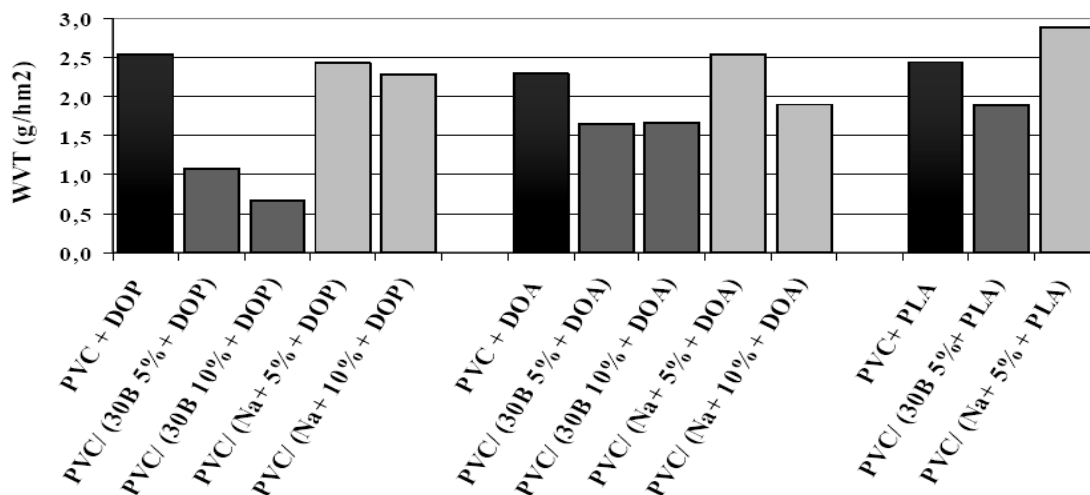
Obr.č. 3 Mechanické vlastnosti – modul pružnosti [17]

Obr. č. 4 ukazuje odolnost PVC nanokompozitů vůči hoření. V případě PVC nutno brát v úvahu to, že ne všechny vzorky budou dokonale spáleny. Krátká doba dohořívání znamená, že plamen nezůstal dlouho po odejmutí zdroje zapálení. Mechanismus zpomalující hoření je v nanokompozitech s přidávkem jílu asi založen na vzniku uhlíko-silikátových vrstev. Je to založeno na jejich povrchu během spalování a toto může izolovat podkladový materiál a zpomalit podíl úbytku hmoty rozkládajícího se produktu.

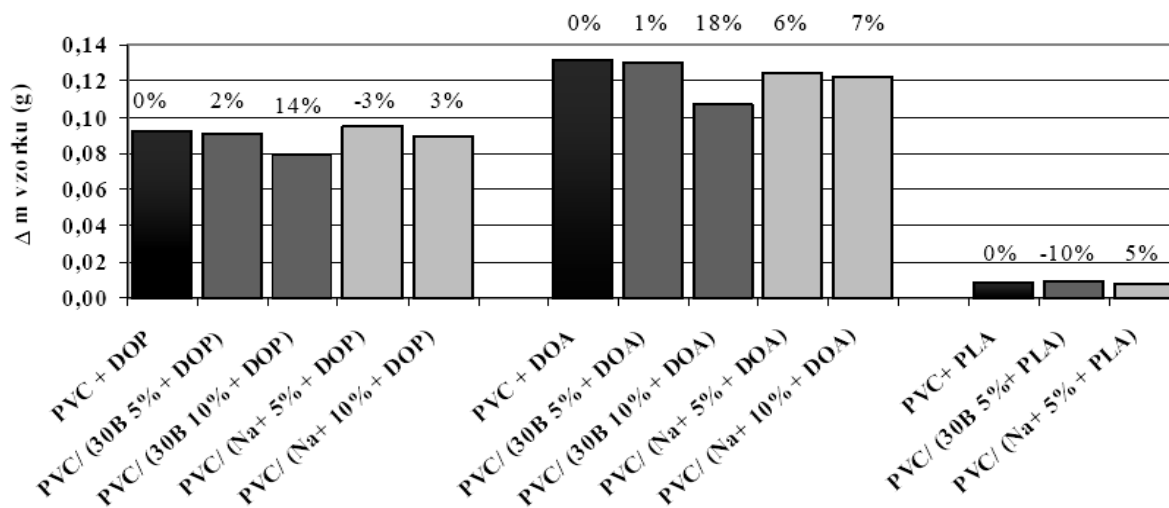


Obr.č. 4 Odolnost PVC vůči hoření [17]

Dále byla sledována veličina zvaná paropropustnost (WVT – water vapor transmission). Nejnižší hodnoty mají materiály s přidavkem organicky modifikovaného jílu Cloisite 30 B. [17]



Obr.č. 5 Paropropustnost (tzv. propustnost pro vodní páru) [17]



Obr.č. 6 Migrace změkčovadel hodnocená gravimetricky [17]

Závěrem lze zhodnotit to, že abraze se zvyšuje, což má negativní dopad. Zvyšuje se modul pružnosti – zlepšení pevnosti, snížená hořlavost – zlepšená vlastnost. Nízká paropropustnost. U těchto vlastností má nejlepší výsledky nanoplňivo CLOISITE 30B u všech druhů změkčovadel.

5.2 Odolnost PVC proti působení mikroorganismů

O možnosti napadení polymerního materiálu mikroorganismy rozhoduje především jeho chemické složení, tj. do jaké míry může být pro ně zdrojem uhlíku, dusíku nebo jiných tzv. biogenních prvků, a samozřejmě podmínky a prostředí, ve kterých výrobek slouží. Některé organismy napadají jen změkčovadla, zbytky emulgátorů nebo plniva obsažená v polymerech.

Ze změkčovadel nejméně odolávají rozrůstání mikroorganismů estery vyšších mastných kyselin (olejová, stearová). Se vzrůstajícím počtem atomů uhlíku klesá jejich odolnost. Mikrobiální odolnost zvyšují též etherové vazby v uhlíkovém řetězci.

Měkčený PVC – byl jedním z mnoha vzorků testovaných normami i novými technikami, pro jeho užitečnost v odolnosti proti rozkladu a na něj kladených požadavků pro nově formulované „biodegradabilní-rozložitelných“ plastové produkty.. Stejně jako v práci [9] byly PE, PP, PVC fólie vpraveny do aerobní půdy.

Biodegradace daných vzorků a i měkčeného PVC byla podrobena 3 měsíčnímu působení půdy za laboratorních podmínek (25°C, vlhkost). Tak jako v našich testech byla i v práci [9] zjišťována koncentrace (množství) vznikajícího oxidu uhličitého, váhový úbytek vzorků a snížení silových vlastností (modulu pružnosti a protažení).

Změkčený PVC film (fólie) produkoval významné množství CO₂ v biodegradacích testech a snížila se jeho hmotnost. Také se snížila pevnost v tahu, ale podle [9] GPC měření dokazovalo to, že všechny tyto změny byly zapříčiněny v přísadách a změkčovadlech a to, že PE a PVC polymerní matrice byly nedegradované.

Touto problematikou se zabývaly J. Kratina [19] ve své práci : Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí. Jeho vzorky na zkoumání (PVC/DOP, PVC/DOP/Cloisite 30B a PVC/DOP/Na⁺). A J.Pokorná (PVC/DOA, PVC/DOA/Cloisite 30B a PVC/DOA/Na⁺).[20]

Na následujícím schématu jsou znázorněny složky, ze kterého byly připraveny fólie měkčené PVC a jejich odolnost vůči působení mikroorganismů.

PVC je velmi odolný plast, takže polymerní matrice odolá vůči působení mikroorganismů.

Další složkou jakým jsou plniva – stabilizátory, epoxidový olej. Stabilizátory vůči mikroorganismům nemohou degradovat, protože se do směsi přidávají právě proto, aby udrželi vlastnosti polymeru na původních hodnotách během zpracování, skladování a použití.

U změkčovadel je hlavní funkcí zvyšování tzv. vnitřní pohyblivosti jejich makromolekulárních řetězců. Molekula změkčovadla musí mít schopnost pronikat mezi molekuly polymeru a oddělovat je od sebe. Ovšem svou difúzí také proniká na povrch, kde je atakována – rozkládána mikroorganismy. A po následném odstranění z povrchu mikroorganismy odstraňují změkčovadla stále hlouběji v polymerní matrici. Tím mění celkový materiál – jeho barvu, povrch, mechanické vlastnosti, snižují užité vlastnosti.

Dále jsou znázorněny hmotnostní úbytky změkčovadel s nanoplnivy Cloisite Na⁺ a C30B. Hodnoty jsou přebrány z půdních testů v předešlých pracích J.Kratiny a J.Pokorné. Předmětem jejich testování byly změkčovadla Dioktylfthalát (DOP) a Dioktyladipát (DOA). Předmětem mé studie bylo změkčovadlo Polypropylenadipát (PPA).

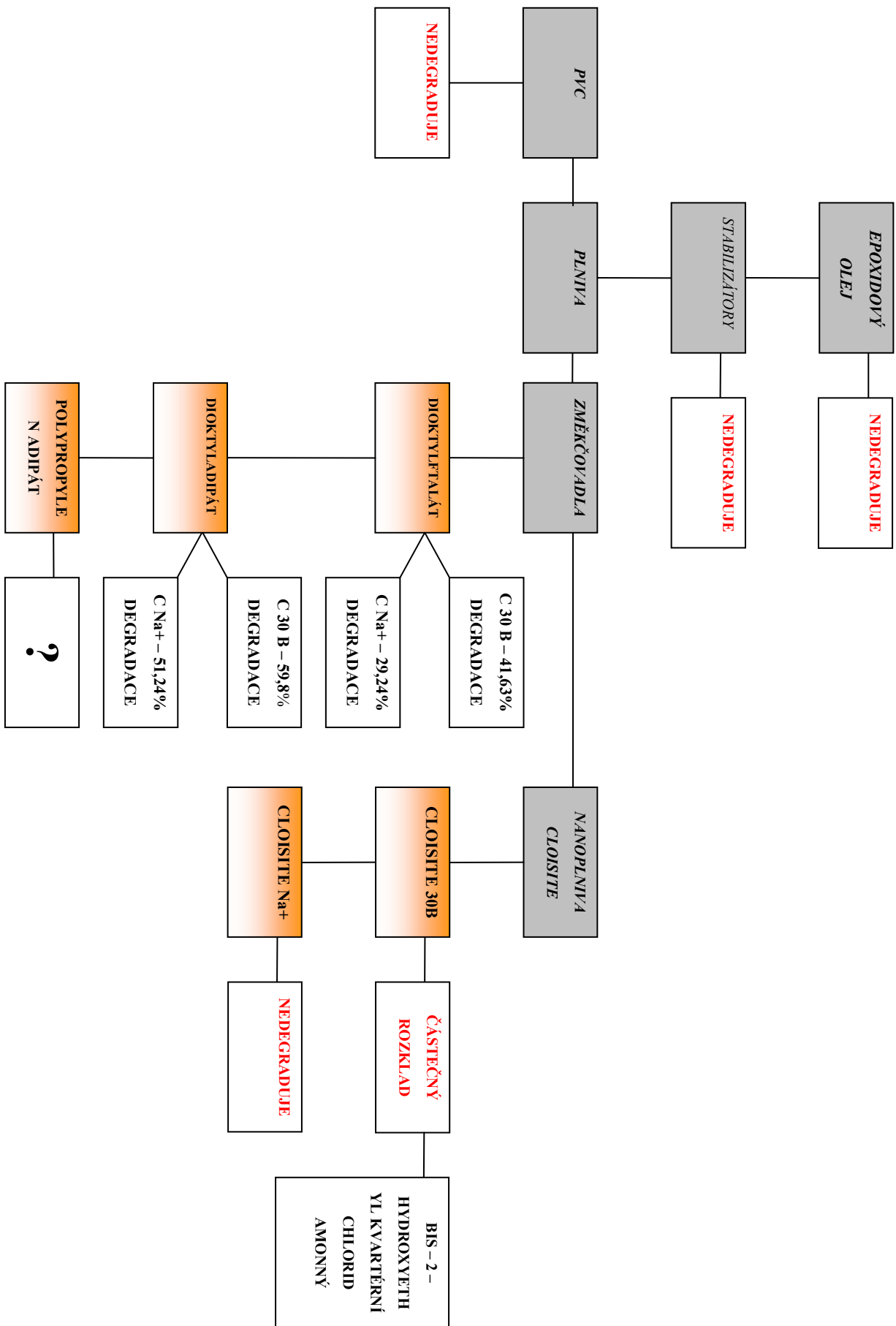
Jak je patrné, tak nejvyšší odstranění změkčovadla ať už DOP nebo DOA způsobuje nanoplnivo C30B. I když v případě změkčovadla DOA je vysoké procento odstranění i u přírodního jílu C Na⁺.

Další částí schématu jsou nanoplniva Cloisite. V práci J. Kratiny je dokázáno, že nemodifikovaný jíl Cloisite Na⁺ je biologicky nedegradovatelná složka. Stejně tak organicky modifikovaný jíl C30B, který je rozložitelný jen částečně.

Protože jíl je jinak velmi dobře rozvrstven v polymerní matrici. Ale pokud již dojde k odstranění, tak je to jen organická část a dochází k tomu jedině na povrchu. Odstraňovanou částí je modifikátor bis-2-hydroxyethyl kvartérní chlorid amonný (MT2EtOH). Navíc je tato látka toxická pro mikroorganismy.

Tím pádem jsou hmotnostní úbytky vztaženy na úbytek nanokompozitu, s přepočtem na úbytek změkčovadla za vlivu nanoplniv.

SCHEMA DEGRADACE PLNIV A ZMĚKČOVADEL MĚKČENÉHO PVC



6 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE

Cílem této diplomové práce je určit míru poškození nanokompozitních materiálů na bázi PVC/jíl ve vodném aerobním prostředí, tak i v půdním prostředí. Úkolem práce je zjistit odolnost (poškození) různých materiálů a kriticky zhodnotit, které je nejméně, a které je nejvíce odolné proti působení mikroorganismů.

Odolnost materiálů bude hodnocena metodami běžně používanými k hodnocení biologické rozložitelnosti látek. Metody jsou založeny na principu sledování spotřeby kyslíku manometrickým měřením, změny koncentrace substrátu stanoveny pomocí hmotnostních úbytků materiálů.

U vzorků budou stanoveny tahové zkoušky s cílem zjistit vliv biotického prostředí na pevnost v tahu a poměrné prodloužení materiálu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Chemikálie a roztoky

Chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p. a. od firmy Lachema o.p., Brno, Penta, ing. Petr Švec.

síran hořečnatý heptahydrát, chlorid vápenatý, chlorid železitý hexahydrát, síran amonný, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, kyselina boritá, síran železnatý heptahydrát, síran zinečnatý heptahydrát, síran manganatý tetrahydrát, síran měďnatý pentahydrát, síran kobaltnatý heptahydrát, molybdenan amonný tetrahydrát, chlorid rtuťnatý, hydroxid draselný, dusičnan sodný, kyselina chlorovodíková, hydrogenuhličitan draselný, agroperlit, TWEEN, živné půdy pro mikrobiologický rozbor půdy[21].

Roztok biomédia

K přípravě biomédia bylo použito zásobních roztoků, připravených rozpuštěním následujících chemikálií v 1 litru destilované vody. V biomédiu je zachován poměr nutričních prvků C : N : P = 100 : 10 : 1

- | | | | |
|----|------------------------|---|--|
| a) | fosfátový pufr | pH=7,5 | |
| | 8,2g | KH_2PO_4 | dihydrogenfosforečnan draselný |
| | 21,75g | K_2HPO_4 | hydrogenfosforečnan draselný |
| | 44,7g | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ | hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát |
| b) | 10g | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | síran amonný |
| c) | 27,5g | CaCl_2 | chlorid vápenatý |
| d) | 0,25g | $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | chlorid železitý hexahydrát |
| e) | 22,5g | $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran hořečnatý heptahydrát |
| f) | roztok stopových prvků | | |

| | | |
|-------|--|-------------------------------|
| 0,75g | H_3BO_3 | kyselina boritá |
| 0,05g | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | molybdenan amonný tetrahydrát |
| 0,18g | $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran kobaltnatý heptahydrát |
| 0,5g | $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | síran manganatý tetrahydrát |
| 0,05g | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | síran měďnatý pentahydrát |
| 0,1 g | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran zinečnatý heptahydrát |
| 3g | $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran železnatý heptahydrát |

Do jedno litrové odměrné baňky bylo nadávkováno cca 800 ml destilované vody a po 1 ml zásobních roztoků c), d), e), f). Dále bylo přidáno 20 ml zásobního roztoku a) a 5 ml zásobního roztoku b). Vše bylo promícháno a doplněno po rysku destilovanou vodou. [19]

Zásobní roztok minerálních solí (6.5.5):

Do jedno litrové odměrné baňky byly naváženy všechny látky viz níže a poté cca 800 ml destilované vody. Vše bylo promícháno a doplněno po rysku destilovanou vodou. [19]

Složení :

| | | |
|--------|--|--------------------------------|
| 2,0g | NaNO_3 | dušičnan sodný |
| 0,7g | KH_2PO_4 | dihydrogenfosforečnan draselný |
| 0,3g | K_2HPO_4 | hydrogenfosforečnan draselný |
| 0,5g | KCl | chlorid draselný |
| 0,5g | $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran hořečnatý heptahydrát |
| 0,01g | $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | síran železnatý heptahydrát |
| 1000ml | H_2O | destilovaná voda |

Zásobní roztok minerálních solí a smáčedla – výtřepový roztok:

Do jedno litrové odměrné baňky byly přidány 3-4 kapky TWEENU a po rysku doplněno zásobním roztokem minerálních solí a autoklávováno 35 min, 115±1°C

Příprava zásobního roztoku minerálních solí a glukózy – Neúplný agar:

Do jedno litrové odměrné baňky bylo naváženo 20 g agaru (20g/l) a doplněno po rysku zásobním roztokem minerálních solí a autoklávováno 35 min, 115±1°C

Příprava zásobního roztoku minerálních solí a glukózy – Úplný agar:

Do jedno litrové odměrné baňky bylo naváženo 30 g glukózy (30g/l) naváženy a doplněno po rysku zásobním roztokem minerálních solí a autoklávováno 35 min, 115±1°C

Příprava živného média Sabouraud dextrose maltose agar:

Do 250 ml odměrné baňky bylo naváženo 9 g agaru, rozpuštěno v 200 ml destilované vody a autoklávováno 35 min, 115±1°C

Příprava živného média Czapek – dox agar:

Do 250 ml odměrné baňky bylo naváženo 11 g agaru, rozpuštěno v 200 ml destilované vody a autoklávováno 35 min, 115±1°C

Živná média

1. Medium 1–SABOURAUD DEXTROSE MALTOSE AGAREM
2. Medium 2 – CZAPEK – DOX AGAR
3. Medium 3A - Neúplný agar (viz 7.1)
4. Medium 3B - Úplný agar (viz 7.1)

7.2 Biologický materiál

Aktivovaný kal

Aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod v Malenovicích, zbaven hrubých nečistot filtrací přes síto, třikrát dekantován pitnou vodou, provzdušňovaný 24 hodin. Předcházející adaptace kalu nebyla prováděna. Před zahájením pokusů byla biomasa odstředěna při 4000 ot.min⁻¹ po dobu 12 minut. Po odstranění supernatantu byla biomasa suspendována v biomédiu.[19]

Půda

Biologicky aktivní půda dřevního původu, zbavena hrubých frakcí přesíváním přes síto. Vlhkost půdy byla $\sim 53 \pm 6$ %. Vodní výluh měl hodnotu pH $6,5 \pm 0,3$. Mikrobiologickým rozbohem půdy [23] bylo charakterizováno následující mikrobiální osídlení (vyjádřeno v jednotkách CFU – Colony Forming Units „počet jednotek tvořící kolonie“, vztaženo na gram suché půdy) : psychofilní bakterie $22,08 \cdot 10^6$ CFU / 1g, mezofilní bakterie $36,25 \cdot 10^5$ CFU / 1g, termofilní bakterie $14,79 \cdot 10^4$ CFU / 1g. Obsah celkového uhlíku byl 22,1 %, dusíku 20,78 mg/g a fosforu 2,46 mg/g vztaženo na sušinu. [19]

Zkušební plísně

Zkušební plísně byly získány z České sbírky mikroorganismů (Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, Česká republika)

Aspergillus niger van Tieghem - CCM 8155, Penicillium funiculosum Tom - CCM 8155, Paecilomyces variotii Bainier - CCM F-398, Gliocladium virens J.H. Muller et al. - CCM 8042, Chaetomium globosum Kunze : Fries - CCM 8156

7.3 Testované materiály

Na ústavu inženýrství polymerů FT UTB byly připraveny směsi, ze kterých byly zhotoveny ve Fatře Napajedla na poloprovozním zařízení filmy následujícího složení (tab. 1) [19,20]

Tab. II - Pracovní označení a složení testovaných vzorků [%]

| Název vzorku | polymerní matrice ¹⁾ | změkčovadlo | plnivo | stabilizátor ²⁾ | olej ³⁾ | Tloušťka (mm) |
|--------------|---------------------------------|-------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| PVC 38 | 735 g suspenzní PVC | 242 g DOP | - | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 39 | 603 g suspenzní PVC | 242 g DOP | 132 g Cloisite 30 B | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 45 | 735 g suspenzní PVC | 242 g DOP | 132 g Cloisite Na+ | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 42 | 735 g suspenzní PVC | 242 g DOA | - | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 43 | 735 g suspenzní PVC | 242 g DOA | 132 g Cloisite 30 B | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 47 | 735 g suspenzní PVC | 242 g DOA | 132 g Cloisite Na+ | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 52 | 735 g suspenzní PVC | 242 g PPA | - | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 53 | 735 g suspenzní PVC | 242 g PPA | 132 g Cloisite 30 B | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |
| PVC 54 | 735 g suspenzní PVC | 242 g PPA | 132 g Cloisite Na+ | 13 g | 10 g epoxidový sojový olej | 0,1–0,12 |

¹⁾ Obchodní název tohoto typu PVC je Neralit 652

²⁾ Obchodní název stabilizátoru je Lankromark LZB 968

³⁾ Obchodní název oleje je Drapex 31

7.4 Přístrojové vybavení

Analytické váhy R 180D, Sartorius GmbH, SRN

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000A, Shimadzu Corp., Japonsko

Bial BOD 10, JZD agrokombinát Slušovice, ČR

Fotoaparát Samsung Digimax S600

Přístroj na tahové zkoušky TENSOMETER 2000, Alpha Technologies

Elektromagnetická míchačka MR 1000 Heidolph, SRN

Laboratorní třepačka Laboratory shaker typ 358 S, Polsko

Centrifuga typ MPW-340, Polsko

Centrifuga typ Rotanta 460 R

Vzduchovací motorek MP1, Chemoprojekt Praha – Satalice, ČR

Sušárna Memmert model 100, SRN, běžné laboratorní sklo a vybavení

7.5 Hodnocení odolnosti nanokompozitů proti mikroorganismům

K posouzení odolnosti nanokompozitů vůči působení mikroorganismů bylo využito standardních testů pro sledování biologické rozložitelnosti látek ve vodném aerobním prostředí a modifikované metody stanovení biologické rozložitelnosti v půdním prostředí – Soil Burial Test (zkouška zahrabání do zeminy).

7.5.1 Stanovení odolnosti nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí – metoda v uzavřeném respirometru

Měření se provádí pomocí přístroje BIAL BOD 10. Jedná se o přístroj umožňující sledovat biochemickou (biologickou) spotřebu kyslíku podle ČSN [20]. Princip je založen na sledování změny tlaku plynné fáze, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku do respirující kapalně fáze. Základní částí je deset dvoučlenných měřících jednotek, skládajících se vždy ze dvou cca 150ml lahvíček (měrné a kompenzační), které pracují za konstantního objemu kapalně i plynně fáze. Lahvičky jsou umístěny na roštu, který umožňuje promíchávání obsahu lahvíček třepáním a tím snadnější přechod kyslíku z plynně do kapalně fáze. Rošt je umístěn v temperované lázni (25 ± 1 °C). Lahvičky jsou opatřeny plastovými uzávěry s postranním tubusem a zavzdušňovacím ventilem. Postranní tubusy slouží k propojení dvou párových lahvíček přes skleněnou U-trubicu (vlastní manometr).

U-trubice je dělená kapilára, která je naplněna manometrickou kapalinou. Ta se při změně tlaku v uzavřeném systému posouvá a tím vyrovnává tlaky v měrné a v kompenzační lahvíčce. Do gumového těsnícího kroužku plastového uzávěru je zasunuta skleněná zkumavka s otvory (epruvetka), která obsahuje pecičky hydroxidu draselného pro sorpci vznikajícího CO₂.

Postup měření

Postup měření je prováděn v souladu s pracemi [19,20]. Celkový objem lahvíček je 50 ml, přičemž se dává 40 ml biomédia, 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu a 5 ml zásobního roztoku substrátu. Pokud je jako substrát použita nerozpustná látka, pak se tato navažuje nebo vkládá přímo do lahvíčky a dává se 45 ml biomédia. V tomto případě byly z nerozpustných fólií vysekány zkušební tělíska o průměru 50 mm a umístěny po jedné do

lahviček. Do dvou lahviček se slepým pokusem bylo dávkováno 45 ml biomédia a 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu. Současně do dvou lahviček byla dávkována jako substrát srovnávací látka o známé biologické rozložitelnosti. Jednalo se o benzoan sodný, který složil ke kontrole aktivity kalu.

Minerální médium bylo připraveno z destilované vody nasycené O_2 provzdušňováním 24 hodin předem. Kompenzační lahvičky byly plněny 49 ml provzdušňované destilované vody a 1 ml roztoku $HgCl_2$ ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$) pro zajištění abiotických podmínek. Rozpustný substrát B-Na byl dávkován ze zásobního roztoku, tak aby koncentrace B-Na byla v reakční nádobce cca 100 mg.l^{-1} . Sušina aktivovaného kalu v lahvičkách byla při počátku $81,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Po 40 dnech testu, kdy sušina klesla, byla provedena regenerace kalu a hodnota sušiny byla opět upravena na $85,6 \text{ mg.l}^{-1}$.

V předem stanovených časových intervalech byly odečítány hodnoty na U – trubici a následně zapisovány do předem vyhodnocovacích programů v Excelu.

Postup výpočtu BSK

- z odečtených hodnot v různých časech t se vypočte celková BSK v jednotkách mg.l^{-1}

$$BSK_t = (N - N_0) \cdot k \quad (1)$$

kde:

BSK_t biochemická spotřeba kyslíku v čase t [mg.l^{-1}]

N počet dílků v čase t

N_0 počet dílků na počátku pokusu

k přepočtový koeficient podle ředění

- u testovaných látek je nutno odečíst hodnoty slepého pokusu (endogenní respirace) – substrátová BSK, vzhledem k různým navážkám v baňce je nutno výsledek přepočíst na jednotky mg.g^{-1}

$$BSK_t = [(N - N_0) - (N_{st} - N_{st_0})] \cdot k \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

kde:

| | |
|-----------------|---|
| BSK_t | biochemická spotřeba kyslíku v čase t [$mg \cdot g^{-1}$] |
| N | počet dílků manometrické stupnice v čase t |
| N_0 | počet dílků manometrické stupnice na počátku pokusu |
| N_{SI} | počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase t |
| N_{SI0} | počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku |
| k | přepočtový koeficient podle ředění |
| V | objem obsahu lahvičky [l] |
| m | navážka vzorku [g] |

7.5.2 Stanovení odolnosti nanokompozitu ve vodném prostředí : variace Zahn – Wel- lensova testu

Jedná se o metodu, která se běžně používá ke sledování biodegradace ve vodném prostředí podle normy [3- ČSN EN ISO 846]. Aparatura [19] pro sledování je složena ze sedmi dvoulitrových dělicích nádobách o celkovém objemu suspenze aktivovaného kalu 2 litry. Do dělicích nádob bylo dávkováno 1800 ml minerálního média, 200 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (centrifugován a dispergován v biomédium) o takové koncentraci aby sušina v reaktoru byla $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Z PVC fólií byly vždy vyraženy 4 testovací tělíska jednoho typu materiálu o průměru 50 mm a umístěny do reaktorů.

Ty byly provzdušňovány zespondu vzduchovými čerpadly pro zajištění aerobních podmínek. Proudění vzduchu zároveň promíchávalo suspenzi aktivovaného kalu. Vzorky byly z nádob vyjímány v časových intervalech, vysušeny do konstantní hmotnosti a podrobeny dalším analýzám (viz kapitola 7.6).

7.5.3 Sledování odolnosti nanokompozitů proti mikroorganismům v půdním prostředí

K posouzení odolnosti materiálů v přítomnosti půdních mikroorganismů slouží půdní reaktor. Složení reaktoru bylo stejné jako v pracích [19,20]. Kromě sledování změn hmotností materiálů je stěžejní metodou v tomto případě sledování tahových vlastností materiálů.

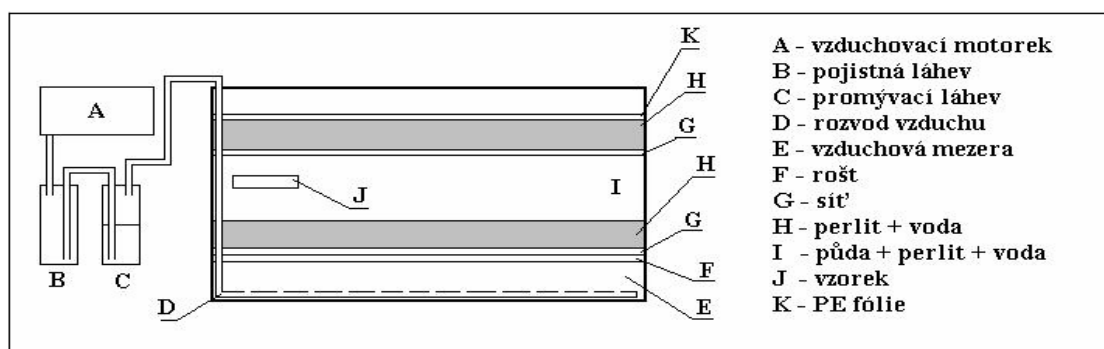
Půdní reaktor se skládal z několika vrstev. Spodní vrstvu představuje prázdný prostor (vzduchová mezera), který umožňuje rozvod vzduchu pod celou plochu reaktoru. Dále následuje rošt z inertního materiálu, který slouží jako nosný prvek. Na roštu je síťka, která brání propadávání vyšších vrstev. První sypanou vrstvou je směs perlitu a vody.

Další vrstvou je směs půdy a drceného perlitu s vodou. Půda je překryta sít'kou. Poslední, třetí sypanou vrstvou je opět směs perlitu s destilovanou vodou. Půdní reaktor je překrytý fólií z inertního materiálu, která brání nadměrnému vypařování vody.

Perlit slouží k udržování vlhkosti a k lepšímu provzdušňování půdy. Schéma reaktoru je znázorněno na Obr.č.7.

Složení vrstev reaktoru

Spodní a vrchní vrstva perlitu (na obrázku vrstva H) byla tvořena 650 g perlitu, pro každou vrstvu, která byla smíchána s vodou v poměru perlit:voda – 1:2. Vrstva směsi půdy s perlitem byla tvořena 8 kg půdy a 650 g perlitu zvlhčeným 650 ml destilované vody. Vzorky byly umístěny tak aby vrstva pod a nad vzorkem byla minimálně 4 cm. Horizontální vzdálenost mezi jednotlivými tělísky byla minimálně 1 cm.



Obr.č. 7 Schéma půdního reaktoru [19].

Provzdušňování půdy je zabezpečeno vzduchovacím čerpadlem, který vhání vzduch do reaktoru přes vodní promývačku, kde se zvlhčuje. Půda je provzdušňována ve dvouhodinových intervalech po patnácti minutách. Horní vrstva perlitu se pravidelně (cca 1x za týden) zvlhčuje stříčkou s destilovanou vodou (cca 200 ml), aby se tak zabránilo ztrátě vody odvětráváním. Půdní testy probíhaly při teplotě 25 ± 1 °C.

Do střední vrstvy směsi půdy s perlitem byly uloženy vzorky PVC. Vzorky měly podobu zkušebních tělísek určených k tahovým zkouškám [22]. Na konci testů byly vzorky umyty destilovanou vodou a vysušeny. Poté byly podrobeny analýzám.

Do půdy byly uloženy tři sady tělísek ve tvaru oboustranné lopatky (Obr.č.10). Jedna sada představovala 16 tělísek neplněné, 16 tělísek s přírodním jílem a 16 tělísek organicky modifikovaným jílem plněné PVC fólie, vždy osm tělísek vyseknutých v podélném a osm v příčném směru fólie. Na začátku pokusu byly stanoveny počáteční tahové zkoušky. Paralelně byly tři sady vzorků uloženy na vzduchu jako srovnávací.

Po šesti týdnech byla z reaktoru vyjmuta první sada, umyta vodou, destilovanou vodou a vysušena do konstantní hmotnosti. Poté byla sada společně s jednou srovnávací sadou podrobena tahovým zkouškám.

Zároveň byly u vzorků, podrobených půdnímu testu, stanoveny hmotnostní úbytky. Zbylé dvě sady zůstaly v půdním prostředí nadále. Další sady byly vyjímány v předem stanovených termínech – za 17 týdnů a 28 týdnů.

7.5.4 Abiotické testy

Abiotické testy byly provedeny za účelem sledování migrace změkčovadla neplněných, přírodním jílem a modifikovaným jílem plněných fólií z PVC. Test byl proveden ve 250ml Erlenmayerových baňkách, do nichž bylo nadávkováno 200 ml destilované vody a byly přidány 3 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$).

Do každé Erlenmayerovy baňky byl vložen vzorek o průměru 50 mm. Baňky byly umístěny na třepače s kontinuálním provozem. Z Erlenmayerových baňek byly v předem stanovených časových intervalech vytahovány vzorky a dále probíhalo gravimetrické měření (kontrola úbytku hmotnosti). [19]

7.5.5 Stanovení odolnosti nanokompozitů vůči plísním

PVC folie s různými změkčovadly (DOA, DOP a PPA) byly podrobeny tomuto testu za účelem zjištění, jestli jsou plísně schopné se na povrchu udržet a vytvářet zde kolonie.

Postup měření

Jednotlivé suspenze plísní pro kultivaci byly připravena tak, že 5 ml sterilního minerálního média s TWEEN bylo napipetováno na miskou s příslušnou vypěstovanou kulturou a jemně byly spóry plísní sterilní kličkou z povrchu agaru odebrány a suspendovány do 5 ml min. média s TWEENEM. Pak byly jednotlivé kultury plísní převedeny do jedné baňky se skleněnými kuličkami a promíchány. Pak byla tato směsná mikrobiální suspenze přefiltrována přes sterilní skelnou vatu pro odstranění mycelií. Takto vniklá suspenze plísní byla

připravena pro 1. odstředění (podmínky : 12.00 min, 4000 ot/min). Poté byl supernatant odejmut a zbytek byl rozpuštěn ve 25 ml minerálního média. Bylo provedeno 2. odstředění a zbytek rozpuštěn v 50 ml minerálního média. Po 6 hodinách byla takto vzniklá suspenze plísni připravena na inokulaci tělísek.

Vlastní inokulace tělísek probíhala následovně: Definovaná zkušební tělíska (o \varnothing 50 mm) v počtu 10 pro každý druh materiálu byla položena na misky s úplným agarem (5) a na misky s neúplným agarem (5). A to tak, aby celým povrchem přilnulo k povrchu agaru. A na povrch zkušebního tělíska byl odpipetován 100 μ l suspenze plísni. Poté bylo sterilní hokejkou toto množství po povrchu rozetřeno jak po ploše kolečka, tak i po ploše agaru.

Poté byly všechny misky uloženy do temné místnosti s teplotou 25°C. Kontrola byla prováděna každý třetí den. Makroskopicky i mikroskopicky byla pozorována jak plocha testovaného vzorku, tak i plocha agaru okolo vzorku.

7.6 Laboratorní postupy a analýzy

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

Stanovení se provádí vakuovou filtrací 5-10 ml suspenze aktivovaného kalu (AK) přes předem zvážený filtrační papír a to třikrát vedle sebe. Poté byl vysušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exikátoru zvážen na analytických vahách. Sušina AK byla vyjádřena rozdílem hmotností v g.l^{-1} . [19]

Stanovení organického uhlíku v kapalném vzorku

Pro stanovení celkového a anorganického uhlíku byl použit analyzátor uhlíku Shimadzu TOC 5000A. Množství celkového organického uhlíku (TOC) je dáno rozdílem celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC). Princip stanovení TC je založen na oxidaci veškerého uhlíku ze vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při 670 °C v proudu kyslíku. Vzniklý CO_2 je veden do NDIR detektoru (Non-disperse infrared detector), kde signál vznikající absorpcí příslušné vlnové délky je registrován jako plocha píku přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku. Při stanovení IC je vzorek dávkován v proudu kyslíku na inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění CO_2 . Detekční koncovka je shodná jako u stanovení celkového uhlíku. [19]

Stanovení celkového uhlíku v pevném vzorku

Obsah celkového uhlíku (TC) v pevném vzorku byl stanoven na přídavném zařízení SSM 5000A (Solid Sample Modul) přístroje Shimadzu 5000A. Na keramickou lodičku bylo naváženo 50 – 100 mg vzorku. Vzorek byl spálen v proudu kyslíku v žíhací trubici při 900 °C (katalyzátor $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Pt}$). Vznikající CO_2 byl detekován na NDIR. Výsledky jsou uvedeny v % TC na g sušiny. [19]

Stanovení celkového fosforu v pevném vzorku

Veškerý rozpuštěný fosfor byl stanoven jako orthofosforečnan ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$) po oxidační mineralizaci půdního vzorku s kyselinou sírovou a peroxodisíranem draselným.

Stanovení fosforu bylo prováděno 3 krát vedle sebe. Bylo naváženo cca 1 g půdy do mineralizační baňky o objemu 250 ml, přidá se 10 ml 7,5 N H_2SO_4 a 1,5 g peroxodisíranu draselného, zakryje se nálevkou s krátkým stonkem a mineralizuje se 2 hodiny (silně zahuštěná směs musí být čirá!). Po ochlazení se přidá asi 10 ml destilované vody, 10 ml 5N NaOH, 2 kapky roztoku fenolftaleinu a neutralizuje se do slabě růžového zbarvení 2N NaOH. Poté se přidá kapka kyseliny sírové na odbarvení roztoku. Roztok se filtrací přes filtrační papír převede do 100 ml odměrné baňky a doplní po rysku.

V prostředí kyseliny sírové dochází k reakci s molybdenanem anonným za vzniku kyseliny molybdatofosforečné. Reakce je katalyzována antimonitými ionty. Redukcí kyselinou askorbovou přechází žlutý komplex na fosfomolybdenovou modř.

Analytickou koncovkou je měření na spektrometru při vlnové délce 700 nm v 1 cm kyvetách. Získané hodnoty absorbance byly zpracovány metodou lineární regrese.[23, 24]

Stanovení celkového dusíku v pevném vzorku

Stanovení dusíku bylo prováděno 3 krát vedle sebe. Bylo naváženo cca 0,75 g půdy do mineralizační baňky a přidáno 50 ml katalytického roztoku, ústí se zakryje nálevkou s krátkým stonkem a mineralizuje se 3 hodiny (silně zahuštěná směs musí být čirá!). Po ochlazení se přidá cca 10 ml destilované vody na opláchnutí stěn. Pak se obsah baňky přefiltruje přes skelnou vatu do 100 ml odměrné baňky a doplní destilovanou vodou po rysku.

Analytickou koncovkou je biamperetrie založena na sledování protékajícího proudu při konstantním vloženém potenciálu na dvě polarizovatelné, obvykle platinové,

elektrody. Jedná se vlastně o speciální případ voltametrie. Získané odezvy byly zpracovány metodou lineární regrese. [23, 24]

Měření pH

Po nakalibrování pH metru, s užitím dvou tlumivých roztoků s hodnotou pH nižší a vyšší než je pH měřeného vzorku, byla za stálého míchání stanovena hodnota pH vzorku.

Stanovení pH půdy

Do Erlenmayerovy baňky se naváží přibližně 20 g půdy, přidá se 50 ml roztoku 0,2M KCl a rozmíchá se skleněnou tyčinkou. Za 24 hodin se suspenze přefiltruje přes řídký filtrační papír a změří se hodnota pH.

Mikrobiologický rozbor půdy

Mikrobiologický rozbor půdy byl stanovován ve výluhu půdy do sterilního suspen-dačního roztoku. Následovalo desetinné ředění výluhu pomocí sterilních zkumavek s fyziologickým roztokem až do řádu 10^{-6} . Na předem připravené živné půdy, které svým složením podporovaly vždy růst jen vybraných skupin mikroorganismů, byla zaočkována desetina mililitru z příslušného ředění a rozetřena zahnutou skleněnou tyčinkou. Kultivace mikroorganismů probíhala při 25 ± 1 °C. Po předem stanovené době byly spočítány kolonie bakterií, které během kultivace vyrostly na živných půdách. Při mikrobiologickém rozboru je nutno dodržovat základy aseptické práce. [1,23]

Sušení testovaných tělísek

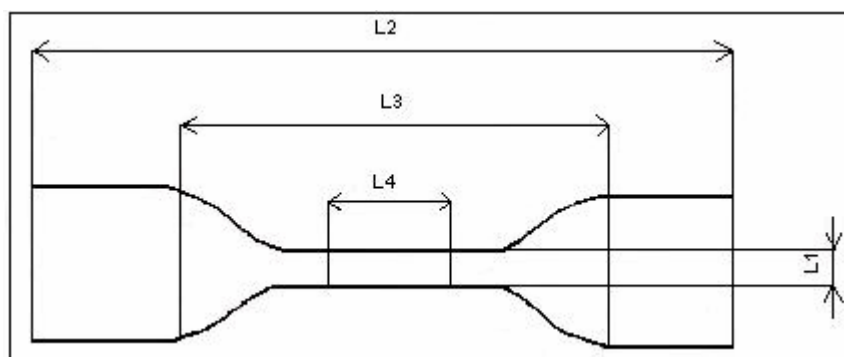
Testovaná zkušební tělíska fólií nanokompozitů PVC/jíl byla v předem stanovených časových intervalech vyjímána z reakčního prostředí, umyta destilovanou vodou a vysušena v exikátoru nad silikagelem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti.

Měření tahových vlastností materiálů

Zkoušky byly provedeny podle normy [22]. Podstata spočívá v tom, že těleso definovaného tvaru (Obr.č. 8) je protahováno ve směru podélné osy konstantní rychlostí do okamžiku, kdy dojde k porušení tělesa, popřípadě kdy je dosaženo zvolených hodnot napětí v tahu nebo protažení (poměrné prodloužení).

Mez pevnosti v tahu σ_M [MPa] je maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky.

Poměrné prodloužení při přetržení ε_B [%] je zvětšení délky vztažené na počáteční měřenou délku při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení.



Obr.č. 8 Tvar zkušebního tělesa – typ 5

Rozměry zkušebního tělesa:

| | |
|------------------------------------|------------------|
| L1 – šířka zúžené rovnoběžné části | $6 \pm 0,4$ mm |
| L2 – celková délka | 115 mm |
| L3 – počáteční vzdálenost čelistí | 80 ± 5 mm |
| L4 – počáteční měřená délka | $25 \pm 0,25$ mm |

Z PVC fólií byly vyseknuty v podélném a příčném směru vždy po 8 na každý směr tedy po šestnácti kusech zkušebních tělísek na druh materiálu. A dalších 8 a 8 v podélném a příčném směru sloužilo jako srovnávací vzorky. K měření byl použit stroj TENSOMETER 2000 od firmy Alpha Technologies. Před vlastní tahovou zkouškou byla na digitálním tloušťkoměru změřena třikrát tloušťka vzorku. Jejich průměr byl podkladem pro automatické vyhodnocení dat.

Zkušební tělísko bylo umístěno do čelistí stroje. K tělísku byl připnutý extensiometr, který slouží k měření poměrného prodloužení. Základní vzdálenost čelistí extensiometru

byla 25 mm. Rychlost zkoušky byla $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, zkouška probíhala do přetržení tělíška. Od každého druhu materiálu bylo tahovým testům podrobena osm zkušebních těles. Výsledky byly po pěti měřeních vyhodnoceny automaticky pomocí softwaru stroje.[19]

Veškeré hodnoty i data byly zpracovány tabelárně i graficky pomocí počítačových programů Word a Excel. Vzhledem k velkému množství dat bylo zvoleno přehlednější dělení kapitol na výsledkovou a diskusní část.

8 VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Součástí výsledkové části jsou tabulky vstupních a výstupních parametrů, grafy popisující časovou závislost průměrných hodnot biologické spotřeby kyslíku. Dále výsledková část obsahuje grafy změny hmotnosti testovaných nanokompozitů a změny hmotnosti testovaných nanokompozitů vztažené na obsah změkčovadel (DOP, DOA, PPA). Dále jsou součástí této kapitoly výsledky tahových zkoušek a povrchové snímky fólií. Legenda k tabulkám a vysvětlivky ke grafům a zkratkám jsou uvedeny na začátku výsledkové části popřípadě v poznámkách pod tabulkami.

Vysvětlivky:

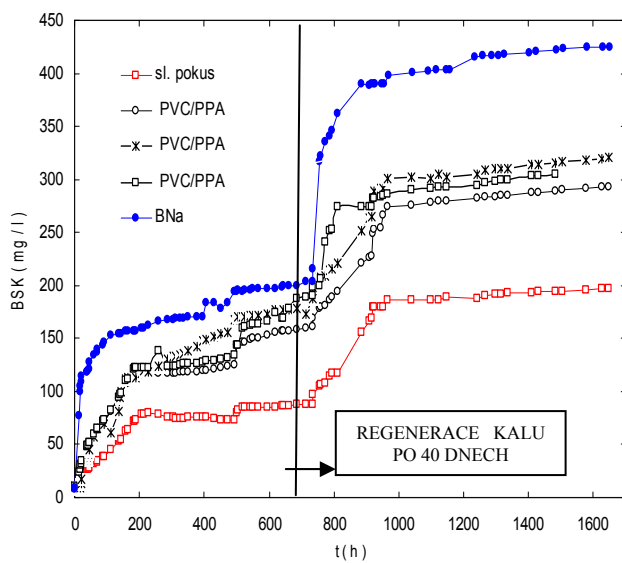
| | |
|-------------------------------|---|
| Hmotnost | hmotnost substrátu v baňce [mg] |
| Hmotnost _{poč} | počáteční hmotnost fólie [mg] |
| Hmotnost _{kon} | konečná hmotnost fólie [mg] |
| TOC _{poč} | hodnota TOC na počátku pokusu [mg.l ⁻¹] |
| TOC _{kon} | hodnota TOC na konci pokusu [mg.l ⁻¹] |
| pH _{poč} | hodnota pH na počátku pokusu |
| pH _{40den} | hodnota pH na konci pokusu po časovém úseku |
| Sušina _{poč} | hodnota sušiny inokula na počátku pokusu [mg.l ⁻¹] |
| Sušina _{40den} | hodnota sušiny inokula na konci pokusu [mg.l ⁻¹] |
| BSK _{max} | maximální hodnota biologické spotřeby kyslíku [mg.g ⁻¹] |
| t _{lag} | lagová fáze [den] |
| D _{HM} | úbytek hmotnosti fólie [%] |
| D _{DOP} | úbytek hmotnosti změkčovadla dioktylfthalátu [%] |
| D _{ZM} | úbytek hmotnosti změkčovadla [%] |
| σ _M | pevnost v tahu [Mpa] |
| ε _B | poměrné prodloužení [%] |
| pod..... | zkušební těleso vyseknuté v podélném směru fólie |
| příč..... | zkušební těleso vyseknuté v příčném směru fólie |
| sd..... | směrodatná odchylka |
| Ø..... | průměrné hodnoty |
| Sl.p..... | endogenní respirace |
| BNa..... | Benzoan sodný |
| C 30B..... | Cloisite 30B |
| DOP..... | Dioktylfthalát |
| DOA..... | Dioktyladipát |
| PPA..... | Polypropylenadipát |
| C Na ⁺ | Cloisite Na ⁺ |
| PVC..... | Polyvinylchlorid |
| PVC C30B..... | Polyvinylchlorid + 10 % Cloisite 30B (PVC BUSS 39) |
| Δm..... | Změna hmotnosti |

Většina experimentů nebyla ukončena a stále probíhá. Z tohoto důvodu je konečnými údaji myšleno naposledy stanovené hodnoty.

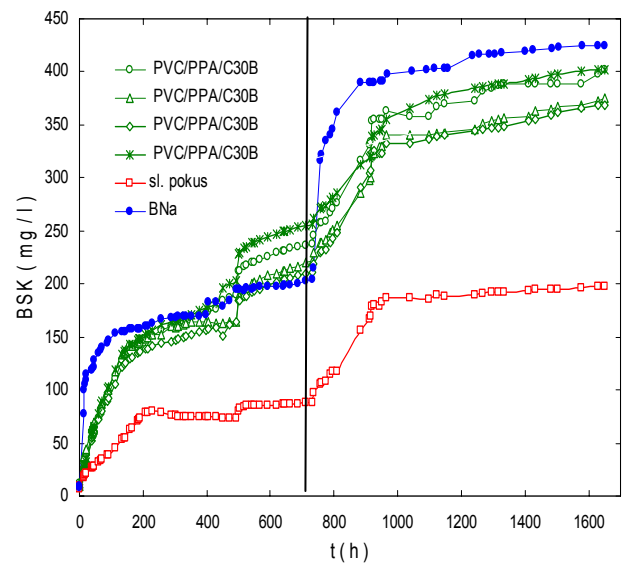
Pokus I – Biologická odolnost nanokompozitu PVC/jíl měkčeného PPA stanovená za přítomnosti aktivovaného kalu – metodou stanovení BSK v uzavřeném respirometru

Počáteční hodnoty testu:

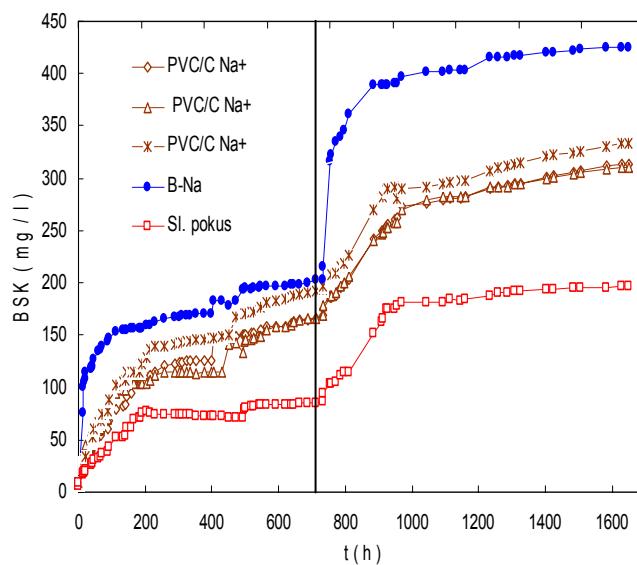
- Standard $c_{(BNa)} = 99,76 \text{ mg/l}$, po regeneraci kalu $113,67 \text{ mg/l}$
- Vzorek = 5-6 g/l cca změkčovadla $1,32 \text{ g/l}$
- Sušina kalu = $81,5 \text{ mg/l}$, po regeneraci $86,5 \text{ mg/l}$



Obr.č. 9 Celková BSK PVC/PPA



Obr.č. 10 Celková BSK PVC/PPA/C30B



Obr.č. 11 Celková BSK PVC/PPA/C Na+

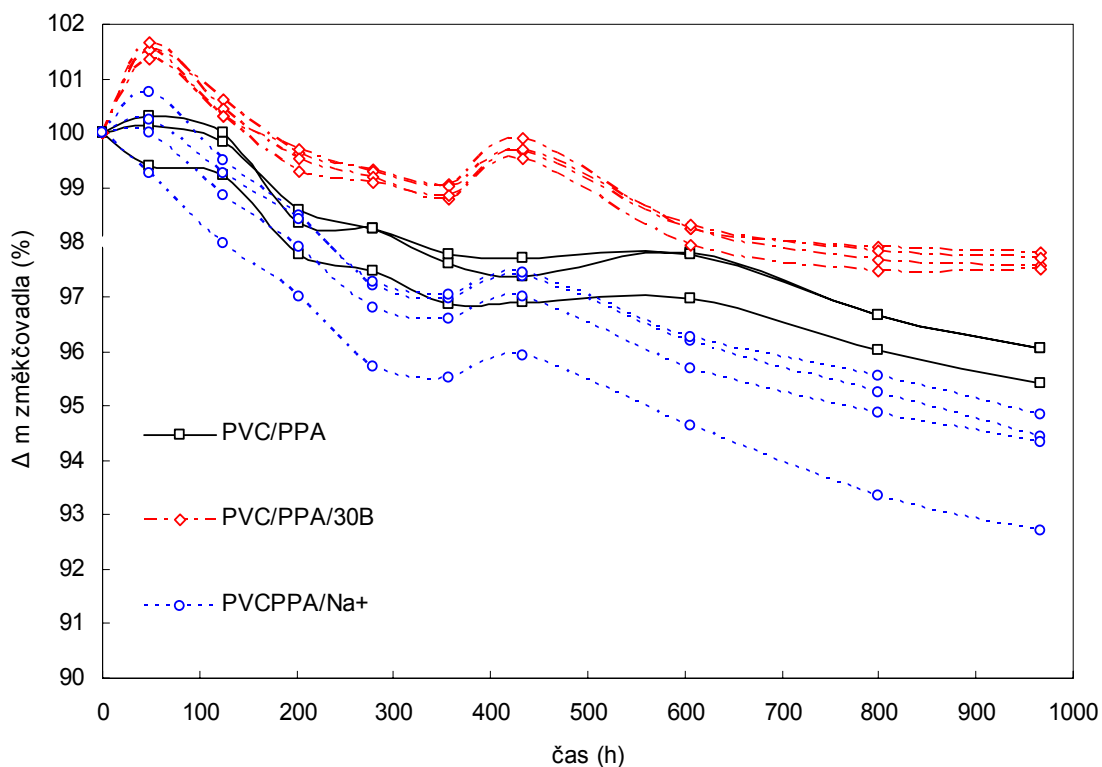
Tab. III - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus I

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Parametry | Sl,p | Sl,p | B-Na | B-Na | PVC/ PPA | PVC/ PPA | PVC/ PPA | PVC/ PPA | PPA/ C30B | PPA/ C30B | PPA/ C30B | PPA/ C30B | PPA/ C30B | PPA/ Na+ | PPA/ Na+ | PPA/ Na+ | PPA/ Na+ |
| Délka testu [den] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Hmotnost _{poc} [mg] | - | - | - | - | 0,2753 | 0,2699 | 0,2443 | 0,2837 | 0,3388 | 0,3215 | 0,3500 | 0,3498 | 0,2775 | 0,2885 | 0,3013 | 0,291 | |
| TOC _{poc} [mg.l ⁻¹] | 9,922 | | 7,61 | 7,61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH _{poc} | 7,40 | 7,454 | 7,48 | 7,458 | - | - | - | - | 7,834 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH _{40 den} | - | 6,661 | - | 6,93 | - | - | - | - | 6,766 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| pH _{poc} | - | 7,433 | - | 7,428 | 7,434 | - | - | - | 7,453 | - | - | - | 7,467 | - | - | - | - |
| BSK _{max} [mg.g ⁻¹] | 192,8 | | 402,6 | 427,4 | 295,2 | 388,8 | 320,7 | 297,7 | 401,3 | 375 | 368,7 | 402,5 | 314 | 397,2 | 310,3 | 333,5 | |
| t _{ag} [h] | - | | 0 | | <3 | | | | | | | | | | | | |

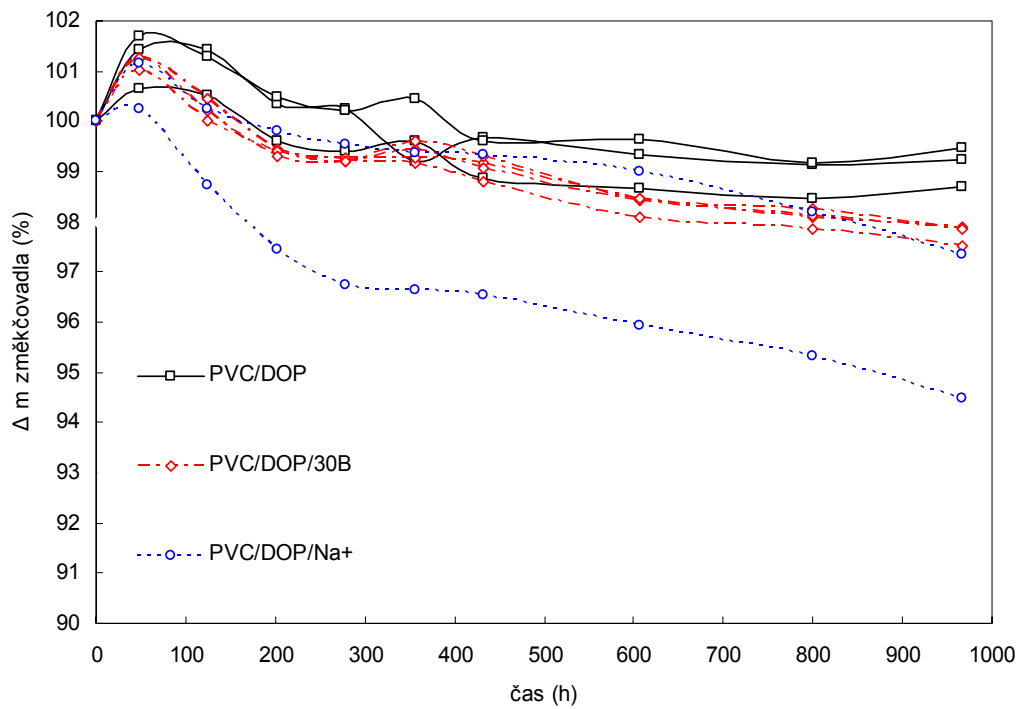
Pokus II – Biologická odolnost nanokompozitu PVC/jíl stanovená za přítomnosti aktivovaného kalu – variace Zahn-Wellenova testu

Tab. IV - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu

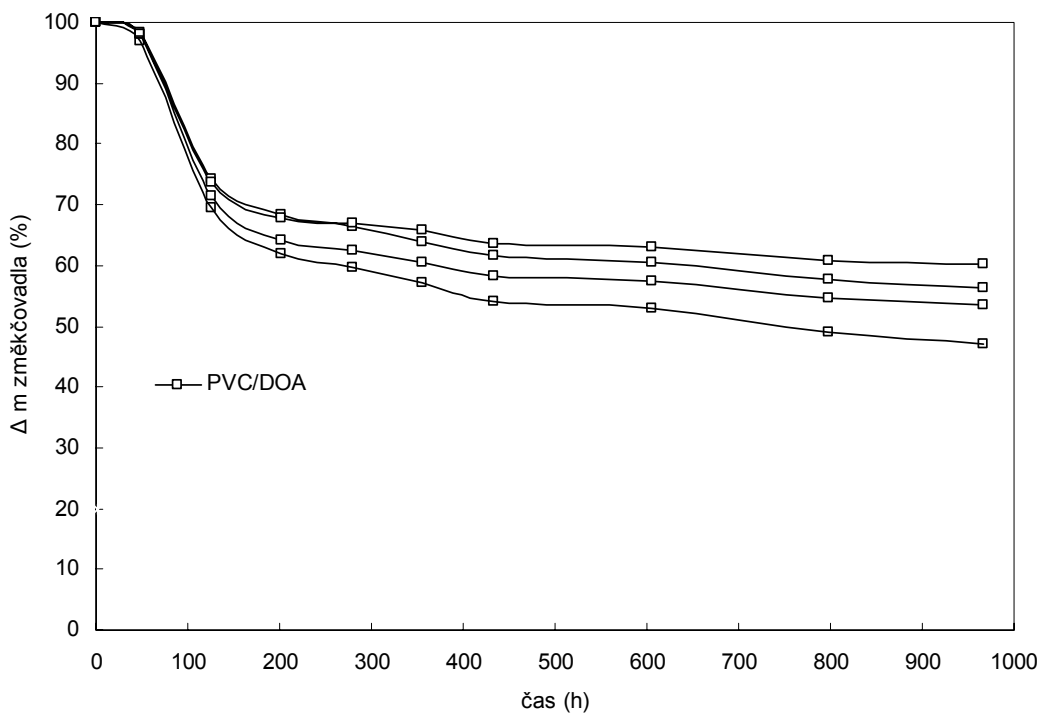
| Sledované parametry | | PVC /PPA | PVC/ PPA/ C30B | PVC/ PPA/ CNa+ | PVC/ DOP | PVC/ DOP/ C30B | PVC/ DOP/ CNa+ | PVC /DOA |
|-------------------------|-----------------------|----------|----------------|----------------|----------|----------------|----------------|----------|
| Doba testu | [den] | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Hmotnost _{poč} | [g] | 1,02280 | 1,11320 | 1,34730 | 1,27560 | 1,41390 | 1,04760 | 1,09320 |
| Hmotnost _{kon} | [g] | 1,00068 | 1,10701 | 1,32839 | 1,27305 | 1,40615 | 1,03814 | 0,98213 |
| TOC _{poč.} | [mg.l ⁻¹] | 12,769 | 12,769 | 12,769 | 12,769 | 12,769 | 12,769 | 12,769 |
| pH _{poč.} | | 7,44 | 7,44 | 7,44 | 7,44 | 7,44 | 7,44 | 7,44 |
| pH _{kon.} | | 6,12 | 6,14 | 6,22 | 6,17 | 6,12 | 6,19 | 6,22 |
| Sušina _{poč.} | [g.l ⁻¹] | 0,466 | 0,466 | 0,494 | 0,494 | 0,494 | 0,494 | 0,494 |
| D _{HM} | [%] | 1,153 | 0,55 | 1,268 | 0,255 | 0,465 | 0,558 | 10,738 |
| D _{DOA} | [%] | / | / | / | / | / | / | 44,37 |
| D _{DOP} | [%] | / | / | / | 1,053 | 1,913 | 2,305 | / |
| D _{PPA} | [%] | 4,763 | 2,278 | 5,245 | / | / | / | / |



Obr.č. 12 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/PPA vztážený na změkčovadlo PPA



Obr.č. 13 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/DOP vztažený na změkčovadlo DOP



Obr.č. 14 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/DOA vztažený na změkčovadlo DOA

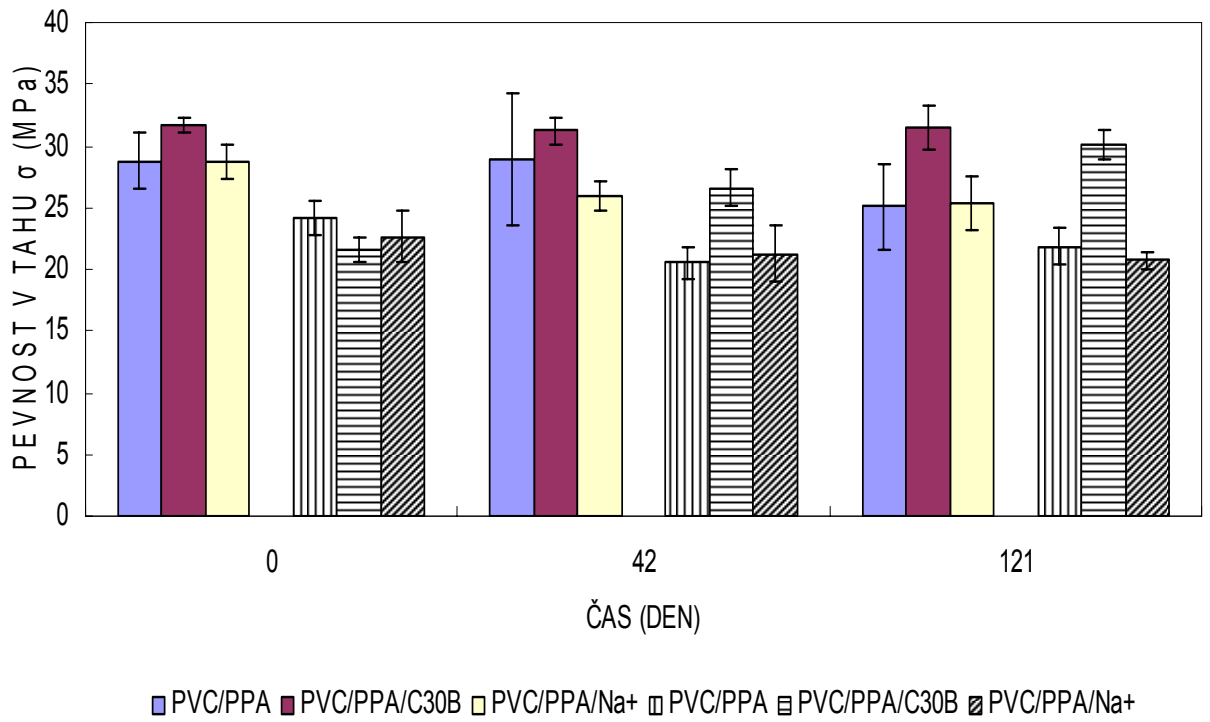
Pokus III – Posouzení odolnosti PVC fólií vůči půdním mikroorganismům

Tab. V - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu

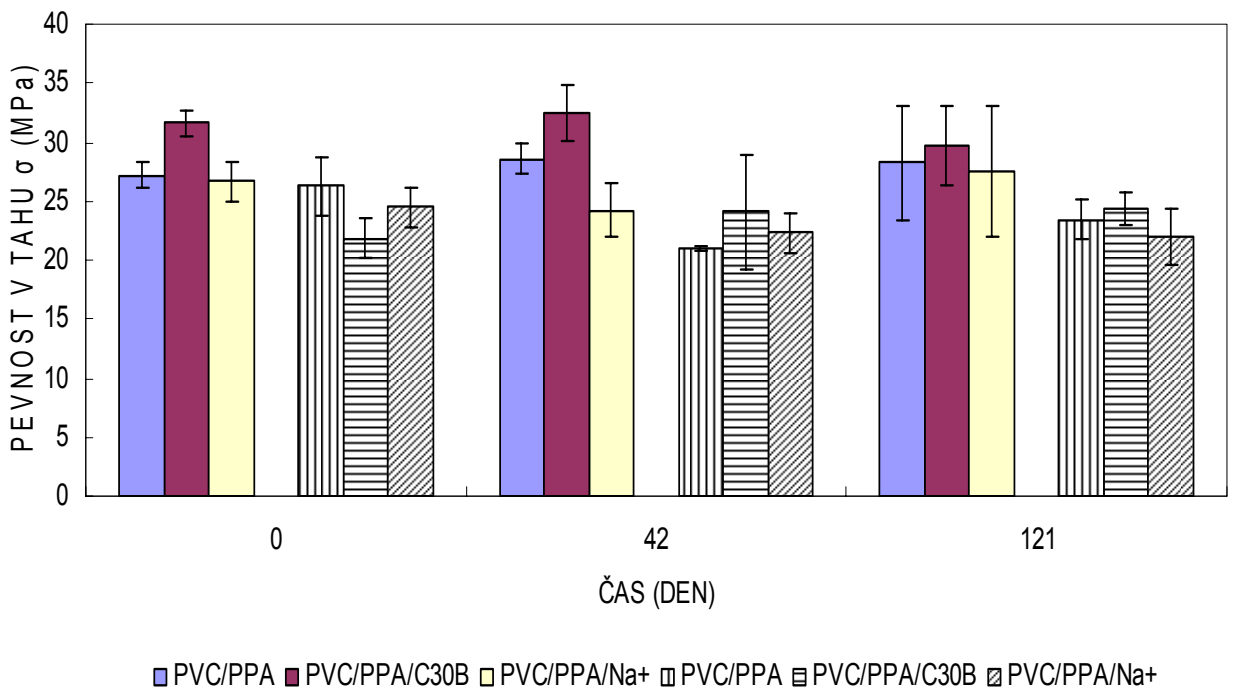
| Sledované parametry | PVC/PPA _{pod} | PVC/PPA _{příč} | PVC/PPA C30B _{pod} | PVC/PPA C30B _{příč} | PVC/PPA CNa ⁺ _{pod} | PVC/PPA CNa ⁺ _{příč} |
|---|------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|--|
| Délka testu [den] | 121 | 121 | 121 | 121 | 121 | 121 |
| $\sigma_{\text{poč}} \pm \text{sd}$ [MPa] | 28,741 \pm 2,272 | 24,124 \pm 1,364 | 31,631 \pm 0,597 | 21,543 \pm 1,025 | 28,679 \pm 1,436 | 22,62 \pm 2,059 |
| $\epsilon_{\text{poč}} \pm \text{sd}$ [%] | 118,683 \pm 15,185 | 157,2 \pm 14,385 | 66,767 \pm 13,049 | 61,367 \pm 15,229 | 118,567 \pm 16,775 | 127,35 \pm 28,394 |
| $\sigma_{\text{kon}} \pm \text{sd}$ [MPa] | 25,111 \pm 3,468 | 21,850 \pm 1,427 | 31,530 \pm 1,752 | 30,08 \pm 1,113 | 25,369 \pm 2,207 | 20,749 \pm 0,687 |
| $\epsilon_{\text{kon}} \pm \text{sd}$ [%] | 72,567 \pm 10,364 | 76,8 \pm 30,558 | 27,217 \pm 4,397 | 6,717 \pm 2,481 | 94,2 \pm 28,459 | 70,6 \pm 18,459 |
| Hmotnost _{poč} [g] | 3,3864 | | 4,6958 | | 5,8969 | |
| Hmotnost _{kon} [g] | 3,3028 | | 4,5565 | | 5,8280 | |
| D _{HM} [%] | 2,22 \pm 0,12 | | 4,14 \pm 0,13 | | 2,23 \pm 0,08 | |
| DP _{PPA} [%] | 9,28 \pm 0,57 | | 12,16 \pm 0,46 | | 5,48 \pm 0,08 | |

Vysvětlivky k následujícím grafům :

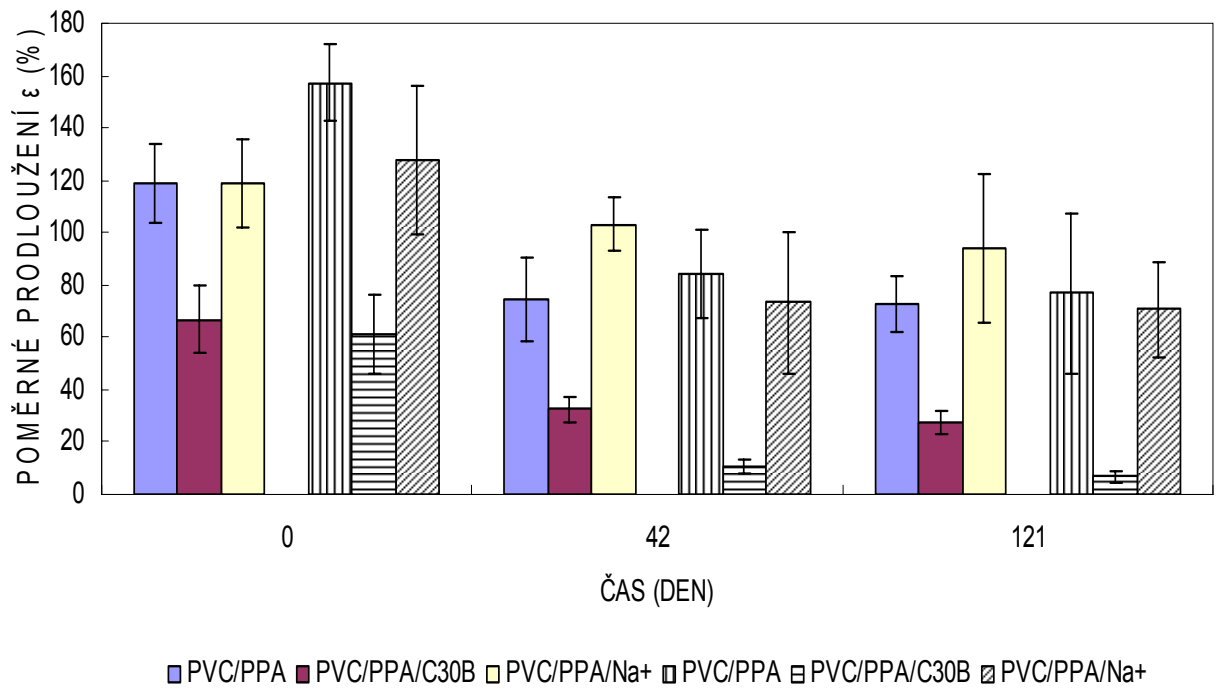
| | | | |
|--------------|---------------|--------------------|-------------------|
| Podélný směr | | | |
| | PVC/ZM | PVC/ZM/C30B | PVC/ZM/Na+ |
| Příčný směr | | | |



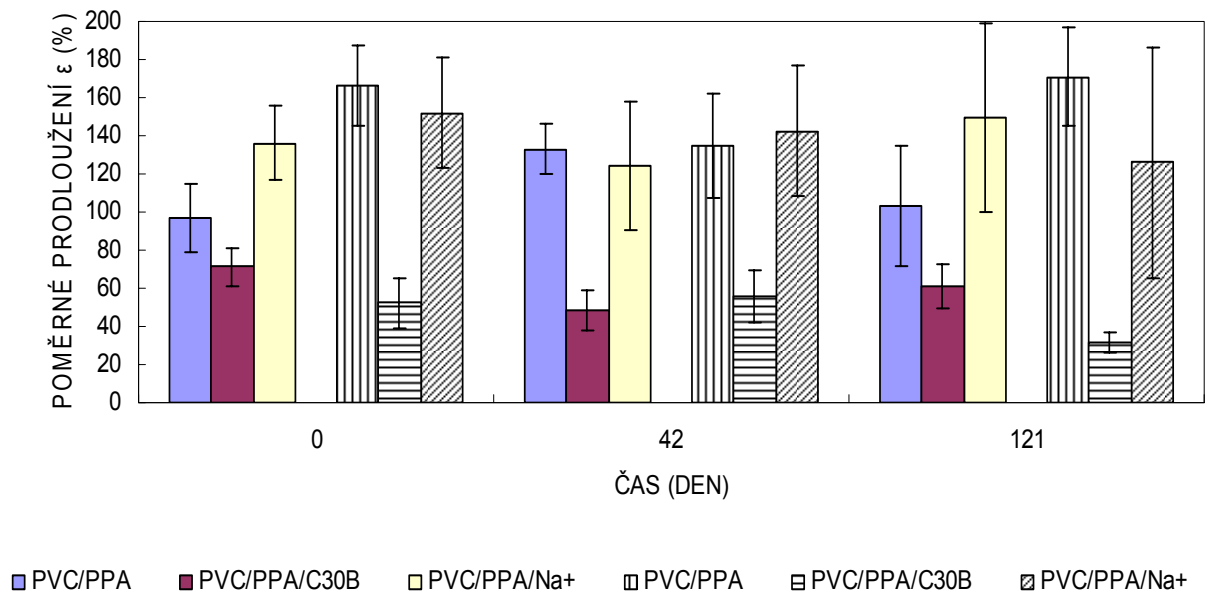
Obr.č. 15 TESTOVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr



Obr.č. 16 SROVNÁVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr



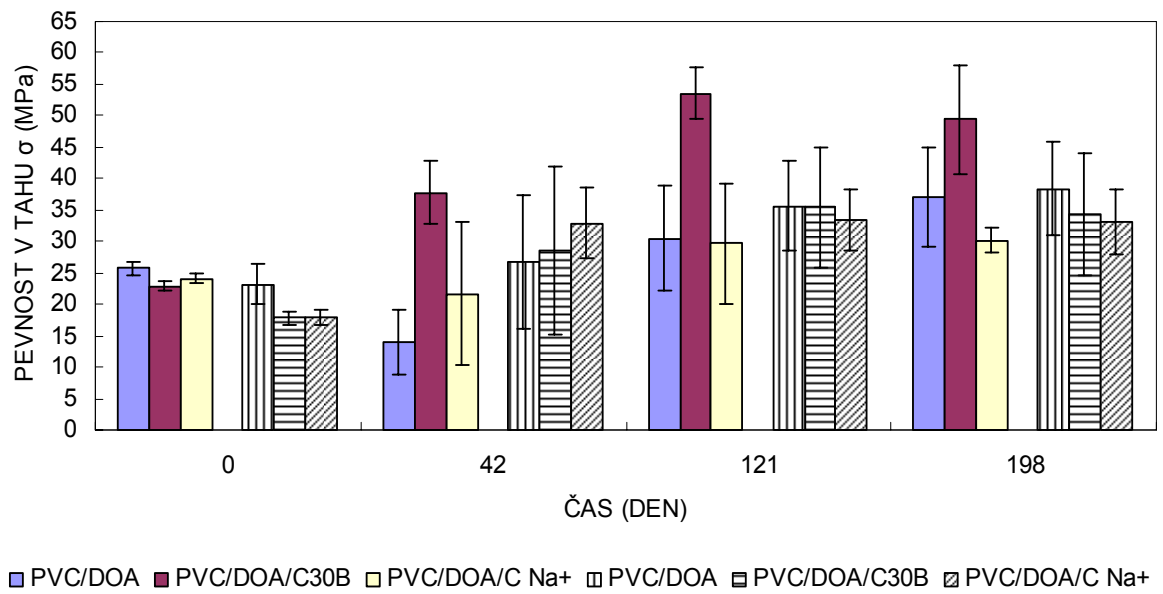
Obr.č. 17 Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase



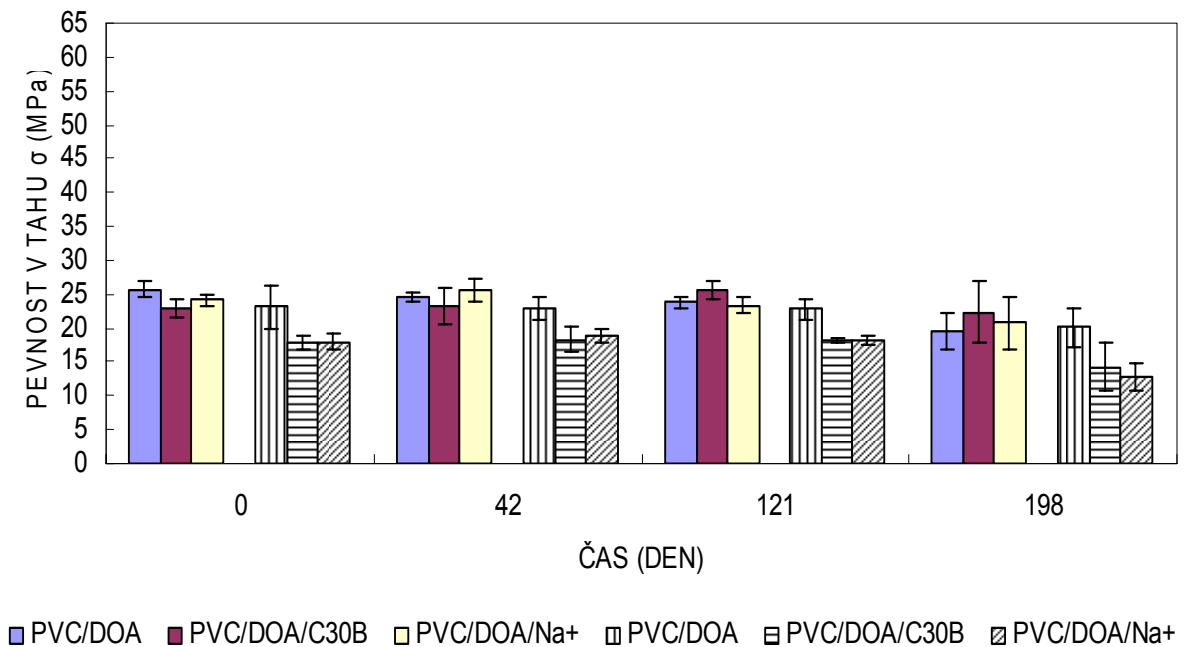
Obr.č. 18 SROVNÁVACÍ - Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase

Tab. VI - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus III

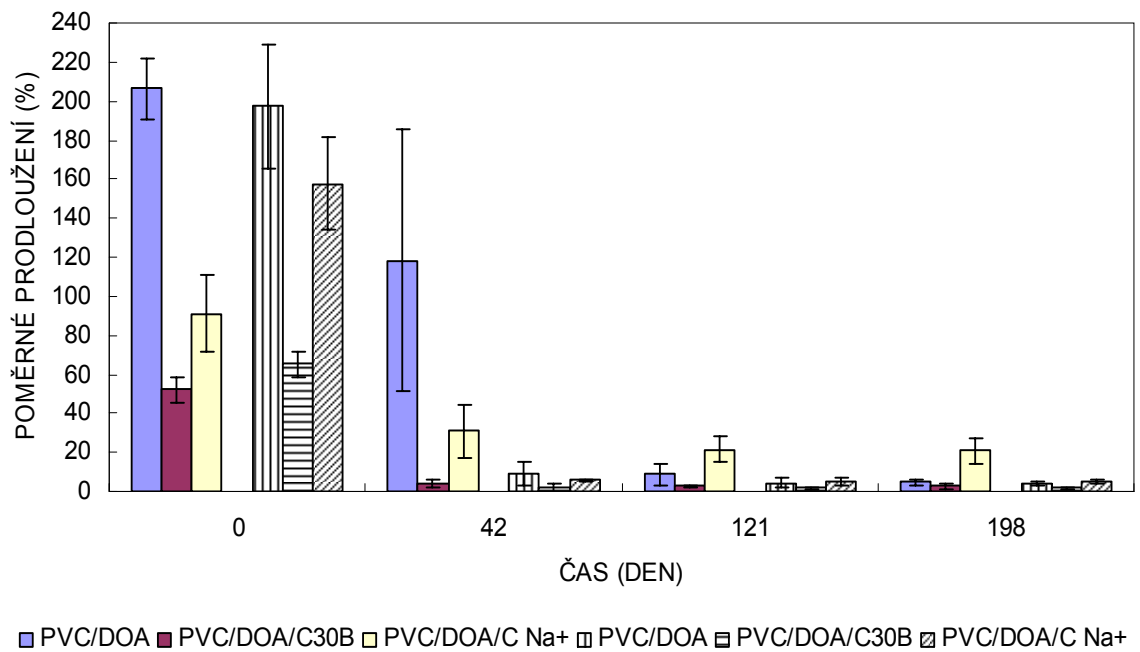
| Sledované parametry | PVC/DOA _{pod} | PVC/DOA _{příč} | PVC/DOA C30B _{pod} | PVC/DOA C30B _{příč} | PVC/DOA CNa ⁺ _{pod} | PVC/DOA CNa ⁺ _{příč} |
|---|------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|--|
| Délka testu [den] | 198 | 198 | 198 | 198 | 198 | 198 |
| $\sigma_{\text{poč}} \pm \text{sd}$ [MPa] | 25,729±1,015 | 23,169±3,210 | 22,888±1,209 | 17,911±1,061 | 24,119±0,786 | 17,981±1,135 |
| $\epsilon_{\text{poč}} \pm \text{sd}$ [%] | 206,275±15,76 2 | 197,213±31,495 | 52,175±6,729 | 65,425±6,570 | 91,05±19,745 | 157,663±23,528 |
| $\sigma_{\text{kon}} \pm \text{sd}$ [MPa] | 36,975±7,965 | 38,307±7,466 | 49,363±8,659 | 34,197±9,703 | 30,204±1,992 | 33,099±5,027 |
| $\epsilon_{\text{kon}} \pm \text{sd}$ [%] | 4,629±1,782 | 3,980±0,850 | 2,625±1,194 | 1,660±0,541 | 20,975±6,479 | 4,740±1,148 |
| Hmotnost _{poč} [g] | 4,22062 | | 4,19413 | | 3,97135 | |
| Hmotnost _{kon} [g] | 3,6490 | | 3,6037 | | 3,4777 | |
| D _{HM} [%] | 15,96±076 | | 16,49±0,94 | | 13,79±1,28 | |
| D _{DOA} [%] | 56,04±063 | | 58,23±1,48 | | 51,24±3,94 | |



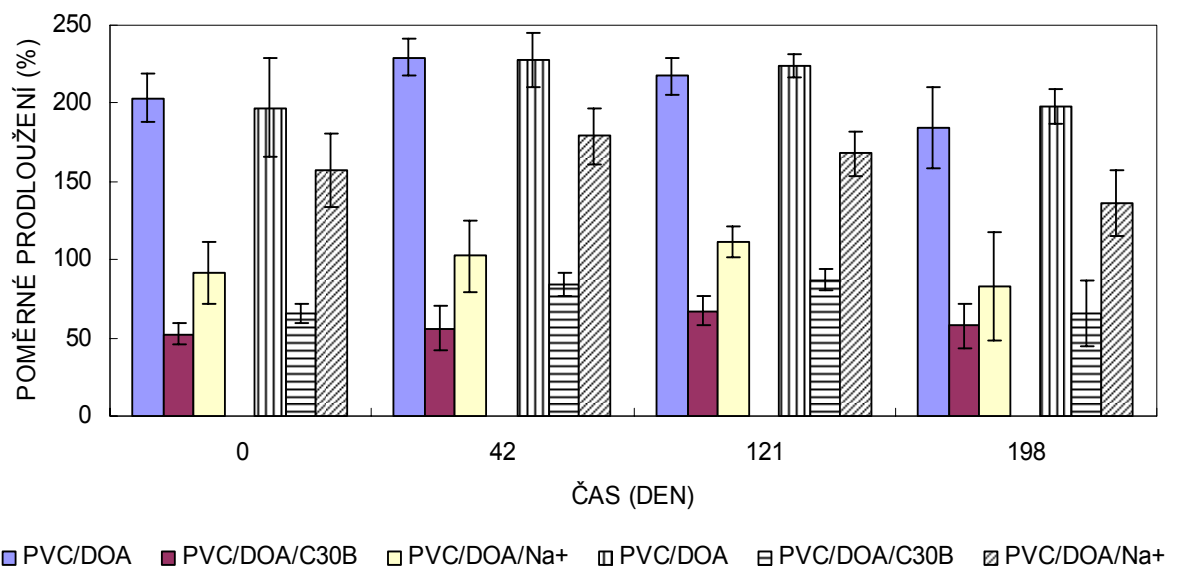
Obr.č. 19 Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr v závislosti na čase



Obr.č. 20 SROVNÁVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase



Obr.č. 21 Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr v závislosti na čase

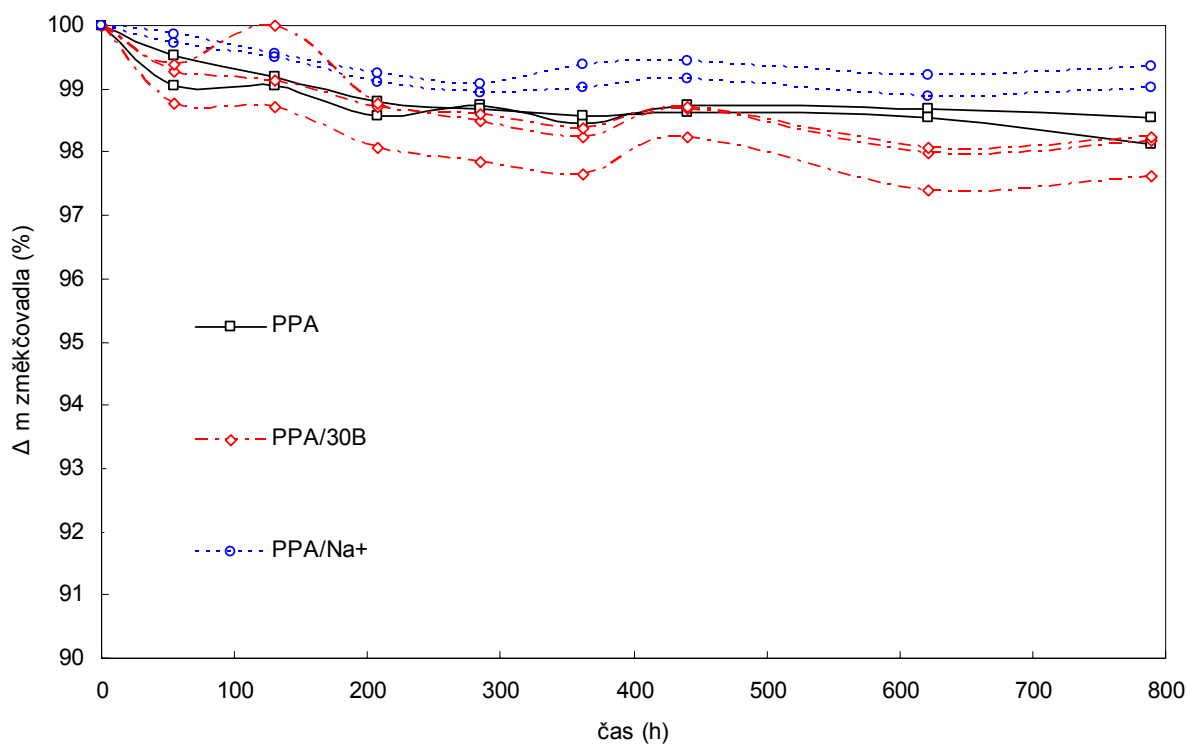


Obr.č. 22 SROVNÁVACÍ - Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase

Pokus IV – Studium migrace změkčovadla PPA v abiotickém vodném prostředí

Tab. VII - Sledované parametry migrace změkčovadla PPA

| Sledované parametry | PVC/PPA | PVC/PPA C 30B | PVC/PPA C Na+ |
|-----------------------------|---------|------------------|------------------|
| Délka testu [den] | 40 | 40 | 40 |
| Hmotnost _{poč} [g] | 0,78740 | 1,0218 | 0,91470 |
| Hmotnost _{kon} [g] | 0,76707 | 1,01646 | 0,91274 |
| D _{HM} [%] | 2,58 | 0,522 | 0,214 |
| D _{PPA} [%] | 1,38 | 2,19 | 0,88 |



Obr.č. 23 Migrace změkčovadla PPA z nanokompozitu v abiotickém vodném prostředí

Pokus V – Odolnost nanokompozitů PVC jíl proti plísním

Po uplynutí testovací doby (28 dní) a po kontrole misek, byly získány následující informace. Kontrolní doba byla každý třetí den od počátku testu.

Tab. VIII – Hodnocení růstu plísní na povrchu vzorku

| Intenzita růstu | Hodnocení |
|-----------------|--|
| 0 | Pod mikroskopem není patrný žádný růst |
| 1 | Růst pouhým okem neviditelný, jasně viditelný pod mikroskopem |
| 2 | růst viditelný pouhým okem, pokrývající 25% testovaného povrchu |
| 3 | růst viditelný pouhým okem, pokrývající 50 % testovaného povrchu |
| 4 | Značný růst pokrývající více než 50 % testovaného povrchu |
| 5 | Bohatý růst pokrývající celý zkoušený povrch |

Tab. IX – Hodnocení testovaných materiálů

| Intenzita růstu | Hodnocení testovaného materiálu |
|-----------------|--|
| 0 | Materiál není živným prostředím pro mikroorganismy (je inertní nebo fungicidní) |
| 1 | Materiál obsahuje živné složky nebo je znečištěn v tak malém množství, že umožňuje jen nepatrný růst |
| 2 - 5 | Materiál není odolný působení plísní a obsahuje živné složky vhodné pro vývoj mikroorganismů |

Tab. X - Vyhodnocení testovaných materiálů

| MATERIÁL | NEÚPLNÝ AGAR | | | | |
|---------------|--------------|---|---|---|---|
| PVC/DOP | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PVC/DOP/C 30B | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PVC/DOP/Na+ | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| PVC/DOA | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| PVC/DOA/C 30B | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PVC/DOA/Na+ | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| PVC/PPA | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| PVC/PPA/C 30B | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| PVC/PPA/Na+ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |



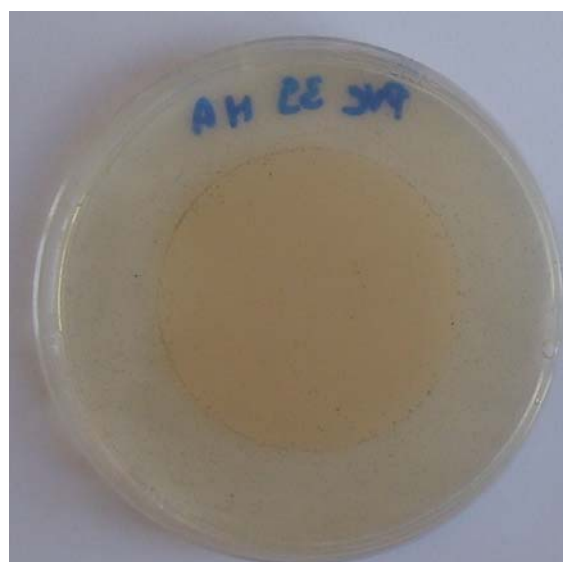
PVC/DOP SROVNÁVACÍ



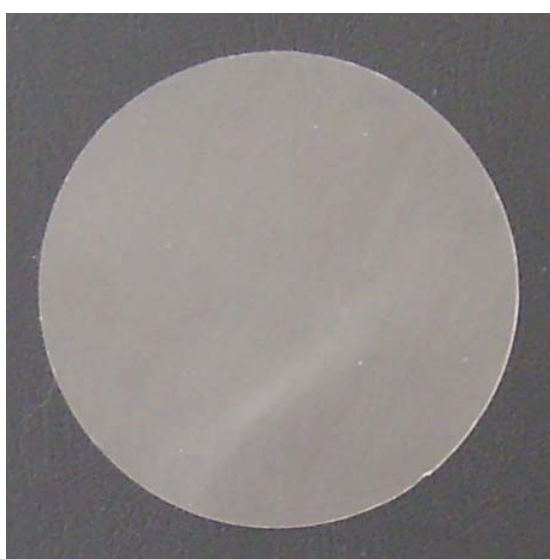
PVC/DOP TESTOVACÍ



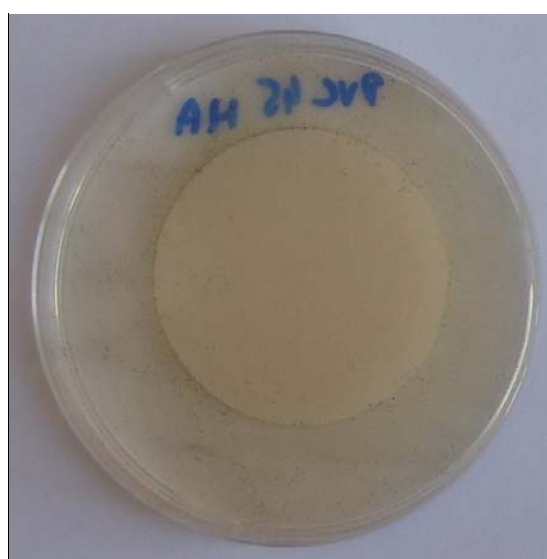
PVC/DOP/C30B SROVNÁVACÍ



PVC/DOP/C30B TESTOVACÍ



PVC/DOP/CNa+ SROVNÁVACÍ



PVC/DOP/CNa+ TESTOVACÍ



PVC/DOA SROVNÁVACÍ



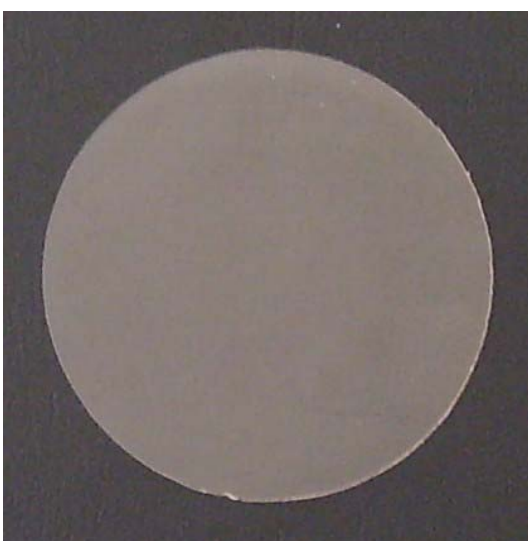
PVC/DOA TESTOVACÍ



PVC/DOA/C30B SROVNÁVACÍ



PVC/DOA/C30B TESTOVACÍ



PVC/DOA/CNa+ SROVNÁVACÍ



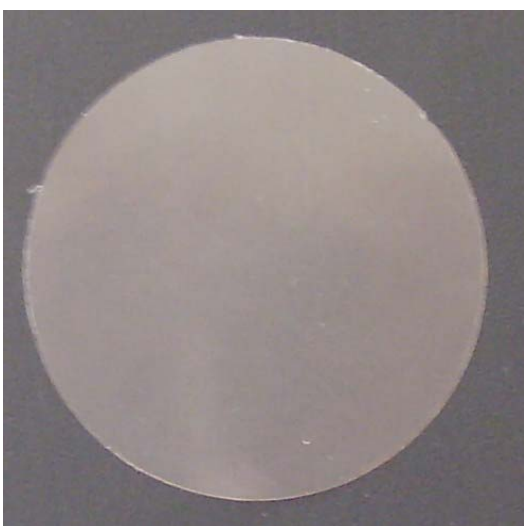
PVC/DOA/CNa+ TESTOVACÍ



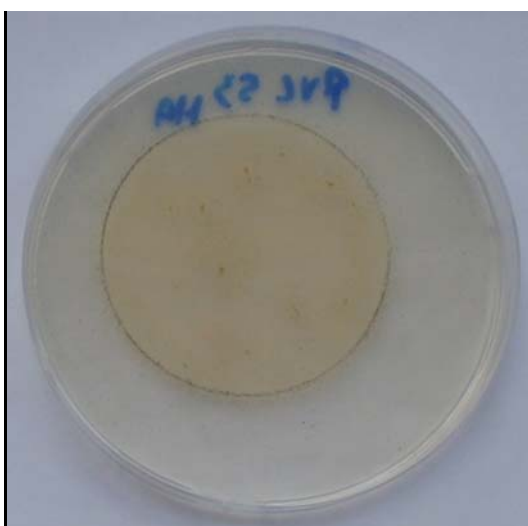
PVC/PPA SROVNÁVACÍ



PVC/PPA TESTOVACÍ



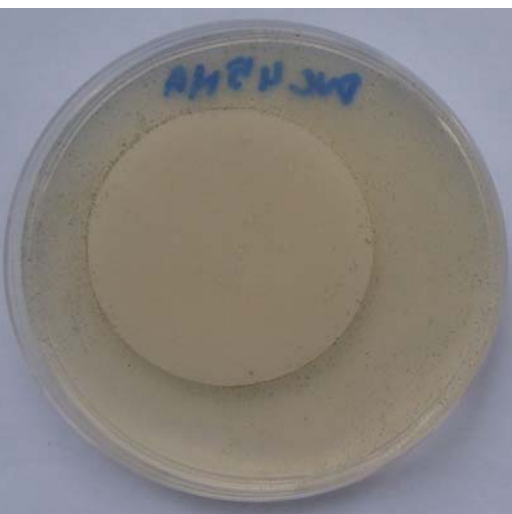
PVC/PPA/C30B SROVNÁVACÍ



PVC/PPA/C30B TESTOVACÍ



PVC/PPA/CNa+ SROVNÁVACÍ



PVC/PPA/CNa+ TESTOVACÍ

9 DISKUSNÍ ČÁST

Vzhledem ke skutečnosti, že tato práce doplňuje a plynule navazuje na diplomové práce J. Kratiny aj. Pokorné [19,20] je také navazováno na výsledky testů těchto prací

Biologická odolnost nanokompozitu PVC/jíl měkčeného PPA stanovená za přítomnosti aktivovaného kalu – metodou stanovení BSK v uzavřeném respirometru

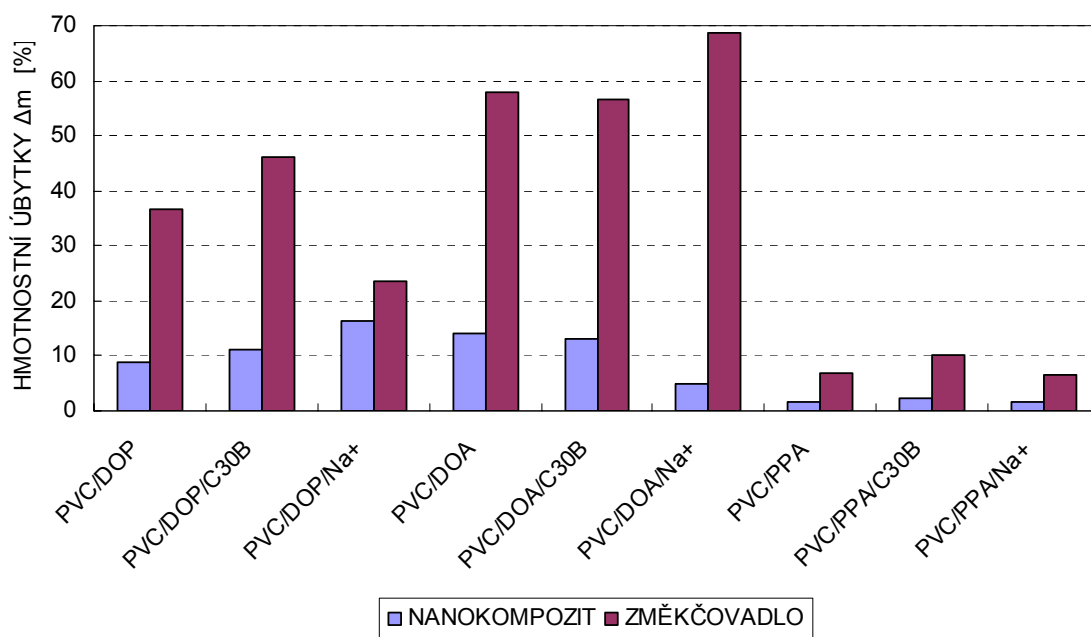
Během testu byla pozorována výrazná spotřeba kyslíku. Na Obr. 11,12 a 13 je znázorněna celková BSK PVC fólií. Po 70 dnech testu průměrná BSK dosáhla u PVC/PPA fólie 325,6 mg.g⁻¹; u PVC/PPA C30B fólie 386,9 mg.g⁻¹ a u PVC/PPA C Na+ 338,8 mg.g⁻¹.

Tabulka XI. uvádí hmotnostní úbytky nanokompozitů s přepočítáním na úbytek hmotnosti změkčovadla. Protože změkčovadla mají největší vliv na ztrátu hmotnosti vzorku.

Hmotnostní úbytky materiálů se změkčovadlem DOP jsou převzaty od J.Kratiny. A se změkčovadlem DOA od J.Pokorné. Hmotnostní úbytky fólií s DOP a DOA jsou po 70 dnech testu. V mé experimentální části byl testován materiál se změkčovadlem PPA. A jak je patrné, tak i jen po 40 dnech testu jsou hmotnostní úbytky nízké v porovnání s ostatními změkčovadly po 80 dnech. Úbytky hmotnosti změkčovadla PPA z PVC fólie jsou jen po 40 dnech, protože pokus nebyl ukončen a probíhá nadále.

Tab. XI - Hmotnostní úbytky v pokusu Bial

| VZOREK | D _{HM} [%] | D _{ZM} [%] |
|--------------|---------------------|---------------------|
| PVC/DOP | 8,87 | 36,65 |
| PVC/DOP/C30B | 11,12 | 45,97 |
| PVC/DOP/Na+ | 16,5 | 23,67 |
| PVC/DOA | 14 | 58,00 |
| PVC/DOA/C30B | 13 | 56,59 |
| PVC/DOA/Na+ | 5 | 68,58 |
| PVC/PPA | 1,65 | 6,82 |
| PVC/PPA/C30B | 2,44 | 10,07 |
| PVC/PPA/Na+ | 1,55 | 6,38 |



Obr.č. 24 Hmotnostní úbytky materiálů v pokusu Bial

Na Obr. 24 jsou graficky znázorněny hmotnostní úbytky fólií z pokusu Bial. Jak je patrné, tak za vysoké hmotnostních úbytky vzorků může působení mikroorganismů tím, že odstranily změkčovadla z PVC matrice.

Z tabulky vyplývá to, že nejvyšší poškození má materiál PVC/DOA/ Na⁺ a to až skoro 70% úbytku změkčovadla. U fólií plněných C30B je zřejmé, že u materiálů s DOP a PPA toto nanoplnivo zvyšuje odstranění změkčovadla pryč z polymerní matrice.

A celkové lze říct, že materiál PVC měkčený DOA je silněji poškozován než při použití ostatních změkčovadel. Oproti tomu materiály měkčené Polypropylen adipátem vykazují nejnižší hodnoty a to u plněných i neplněných fólií.

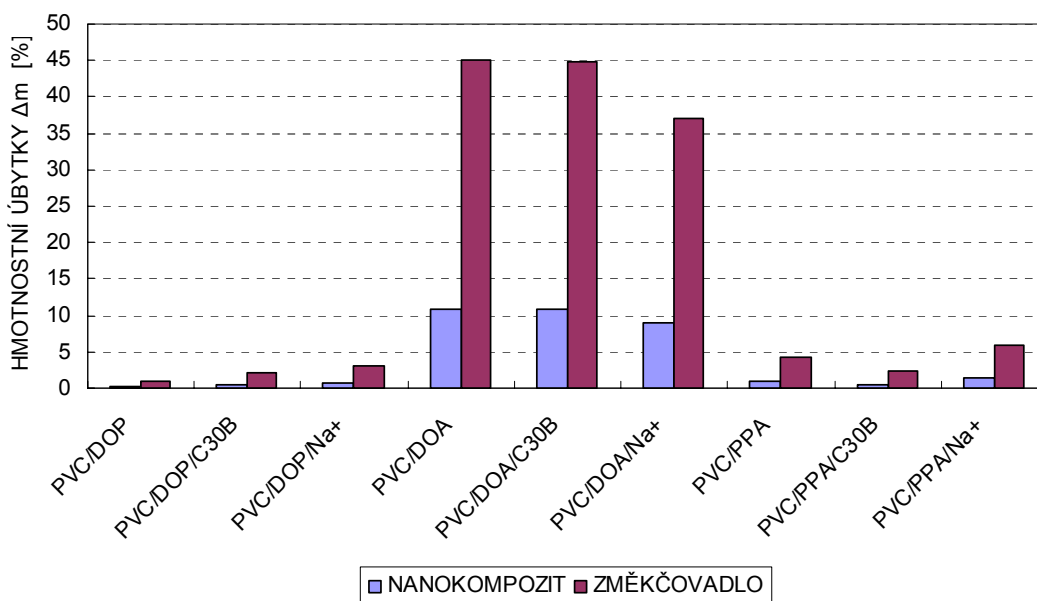
Biologická odolnost nanokompozitu PVC/jíl stanovená za přítomnosti aktivovaného kalu – variace Zahn-Wellensova testu

Dalším pokusem byla sledována odolnost ve vodním aerobním prostředí – variací Zahn – Wellensova testu. U tohoto testu byla pozornost zaměřena především na sledování úbytku hmotnosti změkčovadel z PVC fólií.

Prioritní u tohoto testu bylo sledování odolnosti PVC/PPA fólií. Souběžně s tím byla sledována odolnost i materiálů s DOP a u PVC/DOA. Bylo to pro kontrolu s výsledky J.Pokorné. K porovnání byly převzaty hodnoty PVC fólií s DOP, DOA od J.Pokorné. U materiálů se změkčovadly DOP, DOA nenastala výrazná odlišnost u hmotnostních úbytků nanokompozitů a změkčovadla mezi hodnotami J. Pokorné a mým měřením.

Tab. XII – Hmotnostní úbytky změkčovadel pomocí variace Zahn – Wellensova testu

| VZOREK | D_{HM} [%] | D_{ZM} [%] |
|--------------|--------------|--------------|
| PVC/DOP | 0,2 | 0,83 |
| PVC/DOP/C30B | 0,54 | 2,21 |
| PVC/DOP/Na+ | 0,73 | 3,02 |
| PVC/DOA | 10,9 | 45,06 |
| PVC/DOA/C30B | 10,82 | 44,71 |
| PVC/DOA/Na+ | 8,96 | 37,04 |
| PVC/PPA | 1,01 | 4,16 |
| PVC/PPA/C30B | 0,57 | 2,35 |
| PVC/PPA/Na+ | 1,44 | 5,93 |



Obr.č. 25 Hmotnostní úbytky změkčovadel z testovaných materiálů - variace Zahn – Wellensova testu

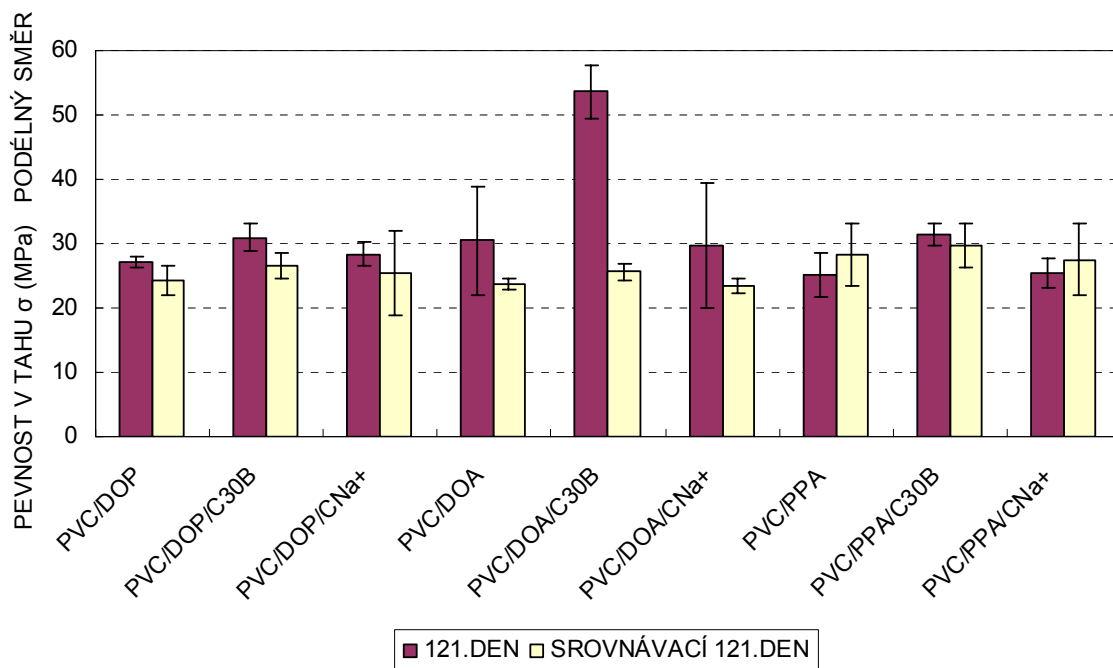
V Tab. XII je procentuální porovnání úbytků všech změkčovadel PVC s plnivý i bez plniv. Na obr.č. 25 je vidět úplné srovnání všech testovaných PVC fólií. Je patrné, že nejvyšší hodnoty úbytků změkčovadla mají plněné i neplněné PVC měkčené Dioktyladipátem. A to až cca 45 %. Úbytek je to velmi vysoký ve srovnání s ostatními materiály, jejichž ztráty změkčovadel nepřesáhly cca 5 % a to jak u plněných, tak i neplněných.

Posouzení odolnosti PVC fólií vůči půdním mikroorganismům

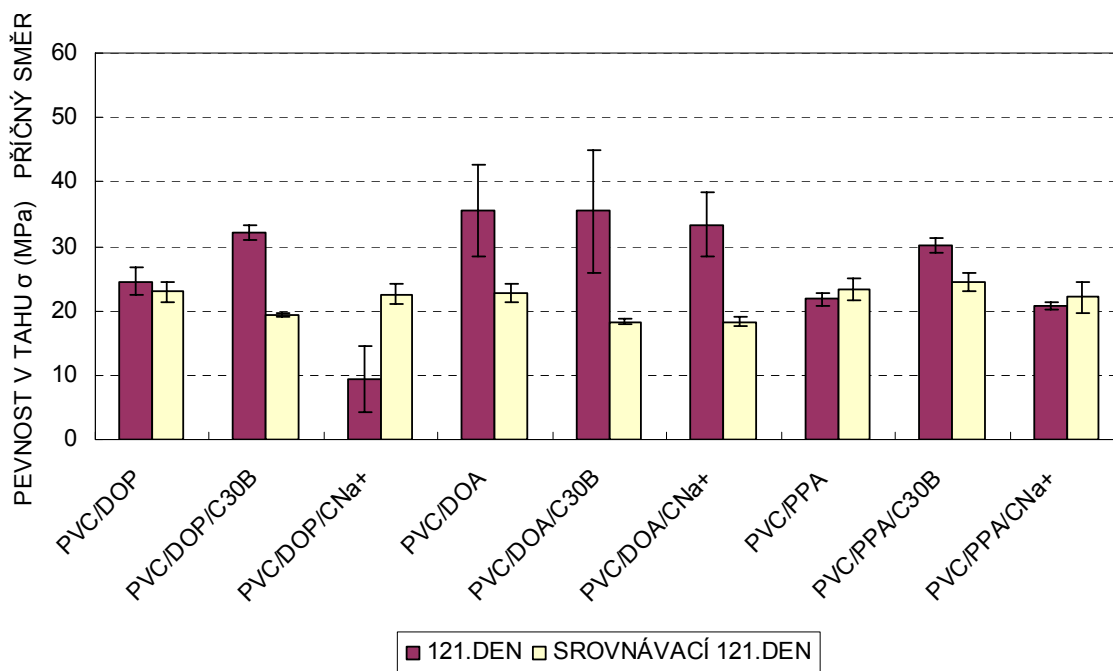
Odolnost PVC fólií byla testována taky v půdě. Po 121 dnech testu byla z půdy vyjmuta jedna sada testovacích tělísek a podrobena stanovením. Porovnání úbytků změkčovadel je znázorněno na obr.č.30. Srovnání tahových vlastností zkoumaných těles nalezneme na obr.č.26,27., na Obr.č.28,29 jsou porovnány poměrná prodloužení těles - tažnost. Data z měření jsou převzata od J.Kratiny (fólie PVC měkčené Dioktylfthalátem). Ostatní materiály s DOA a PPA změkčovadly byly předmětem mé experimentální části.

Z obr.26,27 můžeme vidět, že k výrazným změnám u pevnosti v tahu v podélném směru během 121 dnů testu nedošlo. Většina změn je v rámci chyby měření. V podélném směru jen PVC/DOA/C30B fólie, u které došlo k velkému nárůstu pevnosti v tahu v porovnání se srovnávacími vzorky po 121 dnech. Může to být způsobeno tím, že DOA podléhal mikrobiálnímu rozkladu a odstraňování z polymerní matrice více než jiná změkčovadla. Za pomoci organicky modifikovaného jílu se tato vlastnost ještě zvýšila. A tak se měkčené PVC po ztrátě změkčovadla stalo částečně tvrzeným.

Opakem je ovšem směr příčný, kde došlo ke zvýšení pevnosti v tahu u všech typů fólií a změkčovadel plněných organicky modifikovaným jílem C30B. To bylo zapříčiněno také odstraněním změkčovadel z polymerní matrice. V teoretické části bylo uvedeno, že C 30B zvyšuje fyzikálně – chemickou odolnost PVC fólií s různými typy změkčovadel. Ale v případě biologických činitelů se užité vlastnosti za přítomnosti nanoplňiva C 30B velmi snižují. Materiál vystavený mikrobiálnímu působení se stává křehkým, lámavým, došlo ke změně barvy (z průhledné fólie se stala neprůhledná, mléčně zakalená).



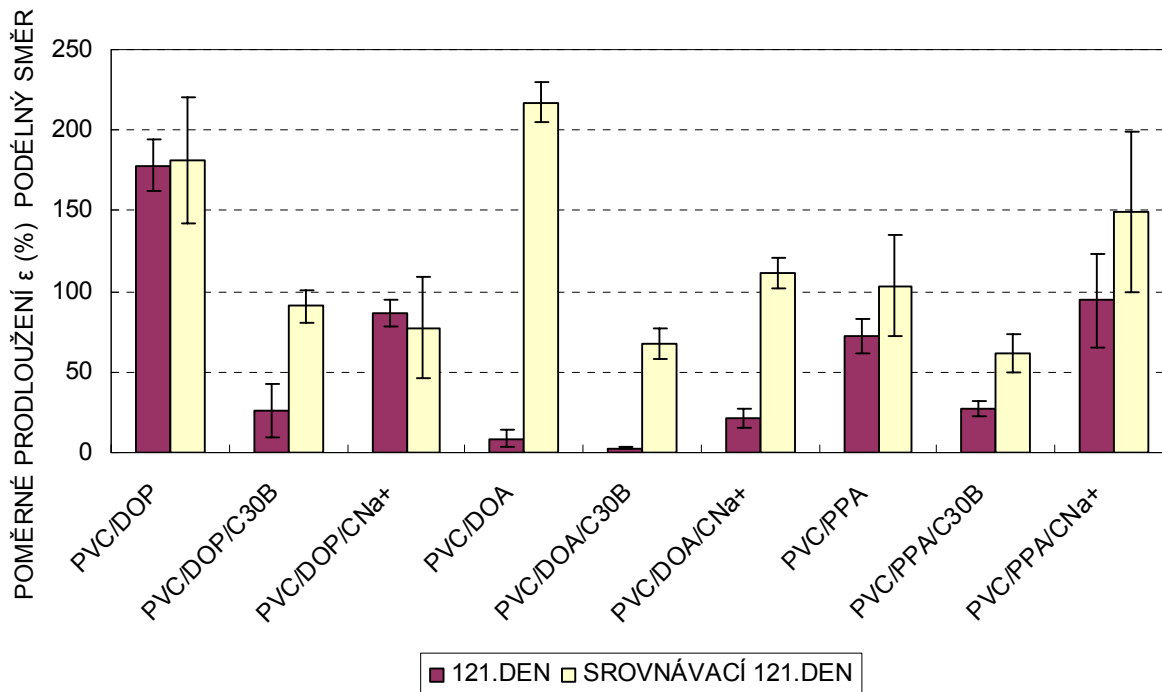
Obr.č. 26 Pevnost v tahu pro testované materiály – podélný směr



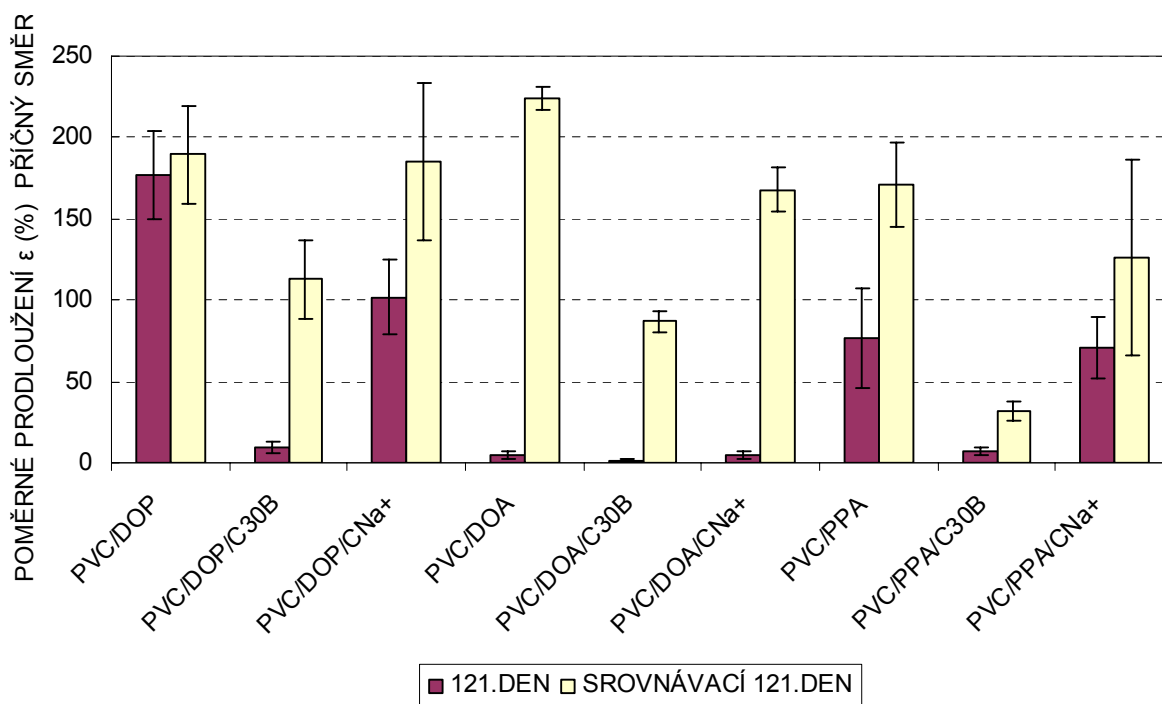
Obr.č. 27 Pevnost v tahu pro testované materiály – příčný směr

Na obr.č 28,29 je porovnání tažností u testovaných těles. Došlo ke snížení tažnosti u všech materiálů PVC plněných C30B, jak v podélném, tak i v příčném směru. U neplněných PVC fólií bylo po 121 dnech půdního vystavení pozorováno vysoké snížení tažnosti u PVC měkčeným DOA v podélném i příčném směru. Naproti tomu tažnost u neplněné fólie

DOP se vůbec nezměnila nebo je v rámci chybové úsečky měření. A tažnost u PVC/PPA neplněné se snížila jen v příčném směru. Všechny tyto změny jsou způsobeny snížením obsahu změkčovadla, které bylo odstraněno jako substrát pro půdní bakterie.

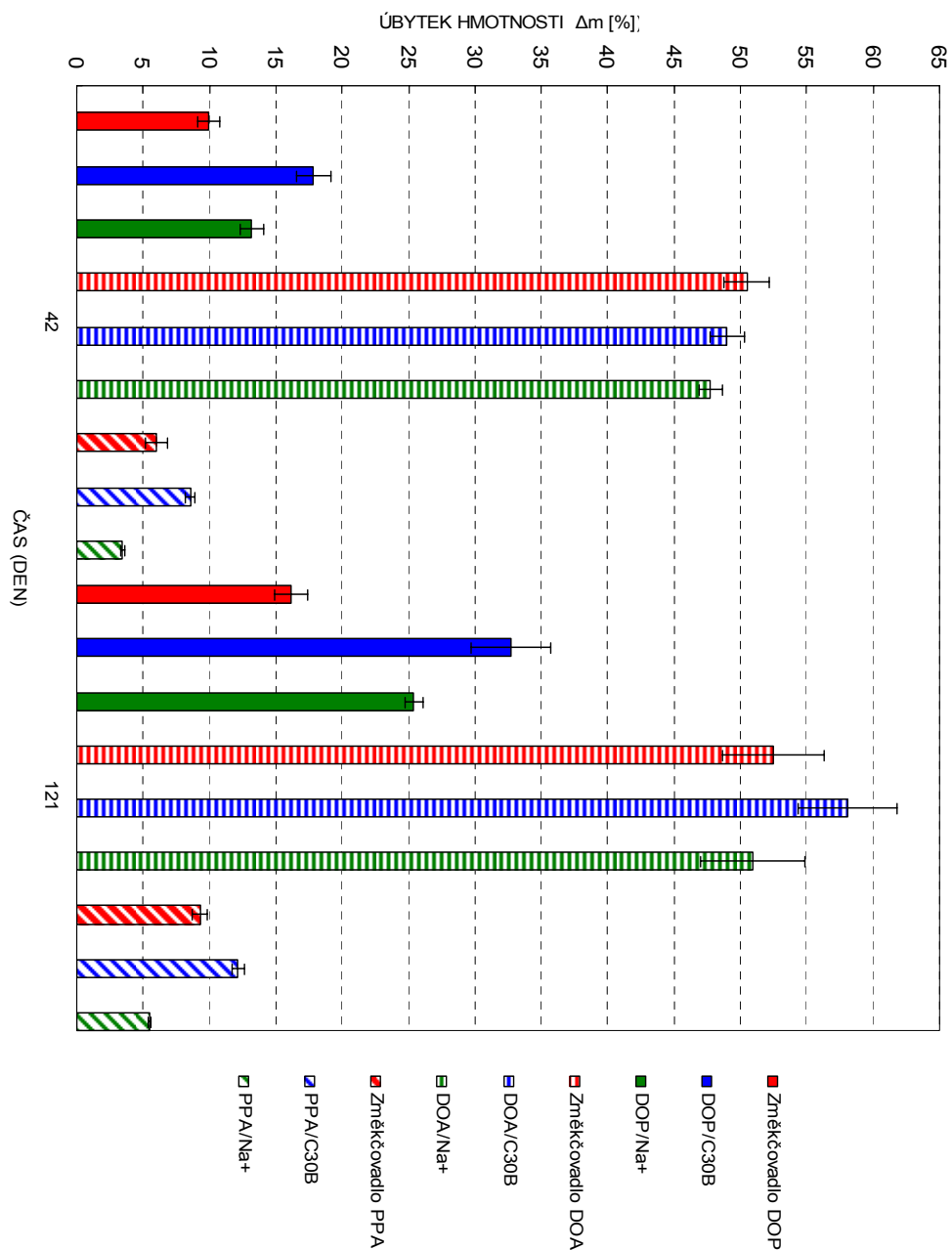


Obr.č. 28 Tažnost - podélný směr



Obr.č. 29 Tažnost - příčný směr

Na obr. č. 30 je zřejmé, že po 121 dnech došlo u měkčených PVC fólií plněných organicky modifikovaným jílem k nejvyšším ztrátám změkčovadel oproti přírodnímu jílu a neplněným fóliím vůbec. Nejlepší odolnost vykazuje PVC měkčené PPA – má nejnižší hodnoty hmotnostních úbytků při působení půdních mikroorganismů. Tyto nejnižší hodnoty jsou u všech PVC fólií měkčených PPA – plněných i neplněných, které jsou porovnávány s ostatními PVC materiály (plněnými či neplněnými PVC/DOP, PVC/DOA).



Obr.č. 30 Hmotnostní úbytky materiálů plněných a neplněných fólií

Posouzení odolnosti PVC fólií v abiotickém prostředí

V dalším pokusu bylo testováno jak se materiály budou chovat v abiotickém prostředí. Výsledky k porovnání uvádí následující tabulka. Při abiotických testech byl sledován migrace změkčovadel z jílem neplněných a plněných PVC fólií ve vodném prostředí. Všechny typy fólií vykazovaly mírné snížení hmotností způsobené pravděpodobně migrací změkčovadla do vodného prostředí. Hodnoty se změkčovadly DOP, DOA jsou převzaty z předešlých diplomových prací J.Kratiny a J.Pokorné. Navazováno je tedy měřením změkčovadla PPA.

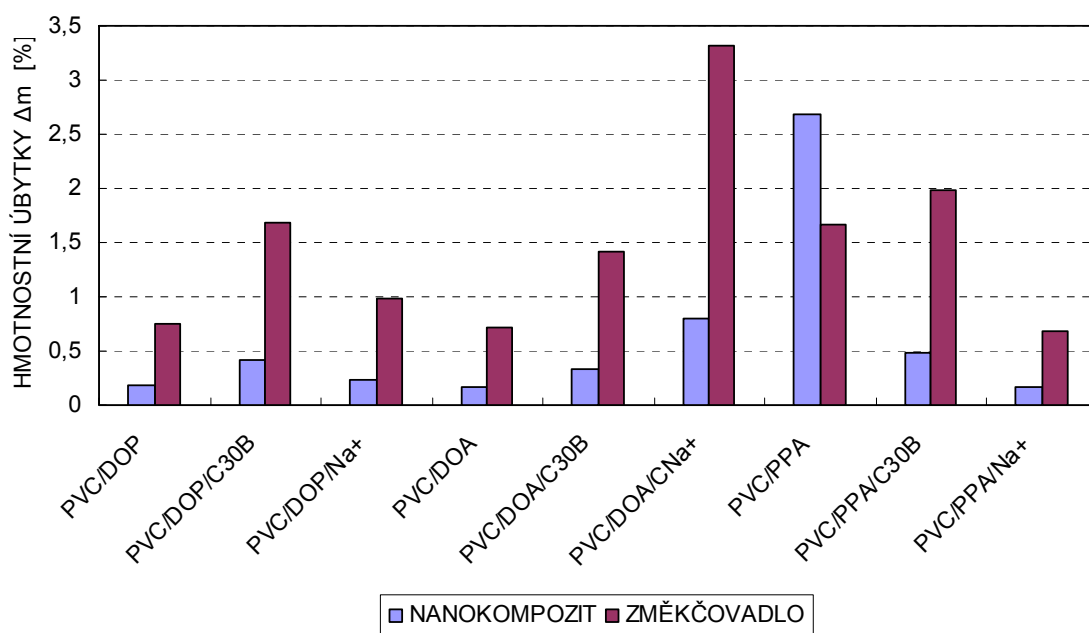
V Tab. XIII jsou porovnány všechny materiály, které byly vystaveny abiotickému prostředí. Z obr.č. 31 je patrné, jak vysokých hmotnostních ztrát změkčovadel dosahovaly jednotlivé materiály. Úbytky se pohybovaly do 3 % u neplněných a do 3,5 % u plněných PVC fólií.

Z výsledků abiotických testů vyplývá závěr, že ztráty změkčovadel v abiotickém prostředí jsou skutečně způsobeny mikrobiálním rozkladem změkčovadla.

Pokud jsou výsledky předcházejícího testu porovnány s daty uváděnými v práci J. Kratiny a J. Pokorné lze konstatovat, že největší migrace byla způsobena u PVC měkčeného Dioktyladipátem s nanoplňivem přírodního jílu Na⁺. Lze také pozorovat to, že organicky modifikovaný jíl C30B může zvyšovat migraci změkčovadel z nanokompozitů PVC/jíl oproti neplněným fóliím.

Tab. XIII Hmotnostní úbytky materiálů v abiotickém prostředí

| VZOREK | D _{HM} [%] | D _{ZM} [%] |
|--------------------------|---------------------|---------------------|
| PVC/DOP | 0,18 | 0,75 |
| PVC/DOP/C30B | 0,41 | 1,68 |
| PVC/DOP/Na ⁺ | 0,24 | 0,98 |
| PVC/DOA | 0,17 | 0,71 |
| PVC/DOA/C30B | 0,34 | 1,41 |
| PVC/DOA/CNa ⁺ | 0,8 | 3,31 |
| PVC/PPA | 2,69 | 1,67 |
| PVC/PPA/C30B | 0,48 | 1,99 |
| PVC/PPA/Na ⁺ | 0,17 | 0,69 |



Obr.č. 31 Hmotnostní úbytky změkčovadel z PVC fólií v abiotickém prostředí

Posouzení odolnosti PVC fólií proti plísním

Další pokus byl zaměřen na to jak materiály obstojí proti plísním normy ČSN EN 846 – Plasty - odolnost proti mikroorganismům. Jedná se o hodnocení povrchu materiálu mikroskopem a okem.

Z tohoto testu nejlépe vyšel materiál se změkčovadlem DOP s oběma druhy nanopl-
niv. Podle hodnocení materiál obsahuje málo živných složek nebo je jen tak znečištěný, že nepatrně podporuje růst mikroorganismů.

U materiálu PVC měkčeným DOA měl nejlepší výsledky materiál s plnivem C30B, jeho povrch nebyl porostlý vůbec. Jen o trochu hůře dopadl materiál s plnivem Na+. Část vzorků měla plochu pokrytou kolem 25%.

Vůbec nejhůře dopadl materiál PVC se změkčovadlem PPA a to i s plnivy Na+ a C30B. Povrch byl z velké části pokryt kulturami a tím pádem se dá usuzovat, že materiál s tímto změkčovadlem není odolný vůči působení plísní, jelikož obsahuje živné složky pro vývoj mikroorganismů. Ale u předešlých testů výsledky těchto materiálů se změkčovadlem PPA vypovídaly o opaku.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posoudit odolnost nanokompozitních materiálů PVC/jíl proti mikroorganismům. Jednalo se o PVC fólie měkčené pomocí Dioktylfthalátu, Dioktyladipátu a Polypropylen adipátu. Jako plniva byly použity přírodní jíl Na⁺ a organicky modifikovaný jíl C30B.

Metody pro sledování odolnosti byly založeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK). Další metody byly zaměřeny na gravimetrickém sledování úbytku substrátu (změkčovadel) z nanokompozitu. Doplňující metodou bylo stanovení odolnosti proti plísním.

Vliv odstranění změkčovadel z měkčených fólií na hmotnost v pokusu Bial byl porovnání všech materiálů následující. Nejvyšší stupeň rozkladu měla PVC fólie se změkčovadlem DOA, a to až 70 % s plnivem Na⁺. Dále se zvýšil i hmotnostní úbytek u fólií s DOP a PPA plněných C30B.

Dalším testem na stanovení odolnosti byla variace Zahn-Wellensenův testu. I v tomto testu měly nejvyšší hmotnostní úbytky plněné i neplněné fólie PVC změkčené pomocí DOA. Úbytky byly až 45 % u neplněné fólie, tak i v případě fólie plněné pomocí C30B. V porovnání s ostatními typy materiálů (DOP, PPA) vykazovaly materiály s dalšími změkčovadly velmi nízké hmotnostní úbytky, které nepřesáhly 5 %.

Po cca 4 měsíční (121denní) kultivaci vzorků v půdě a následném srovnání lze opět konstatovat, že nejvyššího odstranění změkčovadla z polymerní matrice dosáhly plněné i neplněné fólie PVC/DOA. Následkem bylo to, že se zvýšila pevnost v tahu. To bylo zapříčiněno odstraněním změkčovadla a částečným vytvrzením PVC materiálu. U dalších materiálů (DOP,PPA) měl organicky modifikovaný jíl C 30B také vliv na odstranění změkčovadla pryč z PVC. Pevnost v tahu se také zvýšila. Následně s tím se také snížila tažnost materiálů, které byly plněny C 30B a to jak v podélném tak i v příčném směru.

Další posouzení metody odolnosti plastů proti mikroorganismům bylo vystavit testované materiály účinku plísní [3]. Výsledkem bylo, že velmi vysokou odolnost prokázal materiál se změkčovadlem DOP s oběma druhy nanoplňiv.

U materiálu PVC měkčeným DOA měl nejlepší výsledky materiál s plnivem C30B, jeho povrch nebyl porostlý vůbec. Jen o trochu hůře dopadl materiál s plnivem Na⁺. Část vzorků měla plochu pokrytou kolem 25%.

Nejméně odolný byl materiál PVC se změkčovadlem PPA a to i s plnivou Na⁺ a C30B. Povrch byl z velké části pokryt kulturami a tím pádem se dá usuzovat, že podle normy testovaný materiál s tímto změkčovadlem není odolný vůči působení plísní, jelikož obsahuje živné složky pro vývoj mikroorganismů. Ale u předešlých testů výsledky tohoto plněného, neplněného materiálu se změkčovadlem PPA vypovídaly o opaku.

Z těchto dosažených a převzatých výsledků lze usuzovat na to, že nanoplnivo C 30B zlepšuje mechanické vlastnosti daných materiálů, ale při působení biologických činitelů snižuje odolnost a užité vlastnosti tím, že ještě napomáhá k odstranění změkčovadel z polymerní matrice. A to daleko více než přírodní jíl Na⁺. Pokud bychom porovnávali vliv nanoplniva na použité změkčovadlo, tak jak je vidět z obr.č.30 nejnižší hmotnostní úbytky má změkčovadlo PPA.

Závěrem lze říci, že odolnost PVC fólií v biotickém prostředí je značně narušována.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČSN 72 4310 Zkoušení odolnosti stavebních výrobků a materiálů proti plísním, (srpen 1998)
- [2] ČSN 91 7825 Zkoušení podlahovin. Stanovení odolnosti podlahových krytin proti napadení plísněmi. Část 1 až 6
- [3] ČSN EN ISO 846 - Plasty - Hodnocení působení mikroorganismů, srpen 1998
- [4] Wasserbauer Richard, Biologické znehodnocení staveb. 2000, s. 82,83, 140. ISBN 80-86165-30-2
- [5] PVC fórum, [Online]. [cit.2008-02-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.pvcforum.org/>>.
- [6] Kult Tomáš, Povrchové úpravy a kompletační konstrukce - Podlahy v mokřém prostředí, seminární práce 2005, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební
- [7] Kotlík Petr, Kotlíková Olga, Zpravodaj STOP - časopis Společnosti pro technologie ochrany památek, Svazek 6, č. 2 (2004) ISSN 1212-4168
- [8] Plasty, [Online]. [cit.2008-01-29] Dostupný z WWW: <<http://www.ateam.zcu.cz/plasty.pdf>>
- [9] Yanabannavar Av., Bartha R.,: APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Článek, Biotechnology & Applied Microbiology; Microbiology IDS, Number: PK266 ISSN: 0099-2240
- [10] Wasserbauer Richard, Vymazalová Z., Chemické listy 89, 501, 1995
- [11] Webb Jeremy S. and col., Plasticizers Increase Adhesion of the Deteriogenic Fungus Aureobasidium pullulans to Polyvinyl Chloride, Applied and environmental microbiology, Aug. 1999, p. 3575–3581
- [12] Marcilla A., Garcia S, Garcia-Quesada J.C., Migrability of PVC plasticizers, abstrakt, [Online]. [cit.2008-04-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/>>

- [13] Technické materiály
- HARCROS, Chemical group, Polymer plasticizers - Lankroflex[®]
 - AKCROS, Chemicals, Polymer plasticizers - Lankroflex[®]
- [14] Jíly – Jíly slouží v nových technologiích, Hospodářské noviny, str. 27, 1999
- [15] Yalcin B. , Cakmak M., The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study, abstrakt, [Online]. [cit.2008-04-29]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/>
- [16] SIROVÝ MARTIN, Experimentální a výpočtová analýza mechanických spojů ve vláknových kompozitech, ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, Fakulta strojní, 2006
- [17] Kalendová Alena, Advantages of Nanocomposites Based on Polyvinylchloride/Organoclay. Disertační práce, FT UTB ve Zlíně, 2005
- [18] Ducháček, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vysoká škola chemicko – technologická Praha, 2.vydání, 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [19] Kratina Jaromír, Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí. Diplomová práce, FT UTB ve Zlíně 2005
- [20] Pokorná Jana, Biostabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí. Diplomová práce, FT UTB ve Zlíně 2006
- [21] Růžička, J. *Mikrobiologická cvičení*, první vydání, UTB ve Zlíně 2001, s. 32-35, 59-66, ISSN 80-7318-017-0
- [22] ČSN EN ISO 527-1;3. Plasty – stanovení tahových vlastností, 1997
- [23] Houser, Josef, Novotný, Ladislav: Laboratorní cvičení ze speciálních metod instrumentální analýzy II., 1. vydání, UTB ve Zlíně, Zlín 2002, ISSN 80-7318-052-9
- [24] Veleba, Stanislav : Environmentální transformace a ochrana přírodního prostředí Jižního Altaje, Diplomová práce, FT UTB ve Zlíně, Zlín 2006
- [25] ČSN EN 29888. Jakost vod. Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Statická zkouška. (Zahn – Wellensův test), 1993

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | | |
|------------|---|--|
| ČSN | Česká státní norma | |
| DOA | Dioktyladipát | |
| DOP | Dioktylftalát | |
| PPA | Polypropylenadipát | |
| pPVC | Měkčený PVC | |
| PLA | Lankroflex PLA – změkčovadlo PPA – Polypropylen adipát | |
| Na+ | Přírodní jíł | |
| WVT | Water vapor transmission – propustnost pro vodní páru | |
| GPC | Gel – permeation chromatography - gelová permeační chromatografie | |
| SEM/ESEM | Elektronový rastrovací mikroskop | |
| DTA | Diferenční termická analýza | |
| CCA | Konvenční chemická analýza | |
| IRS/FTIR | Infračervená spektroskopie | |
| EDX, XDR-X | Paprsková difrakční analýza | |
| EPR | Elektronová paramagnetická rezonance | |
| PP | Polypropylen | |
| PE | Polyethylen | |
| E* | Modul pružnosti | |
| RH | Vlhkost | |
| CFU | Colony Forming Units (počet jednotek tvořící kolonie) | |
| BSK | Biologická (biochemická) spotřeba kyslíku | [mg.l ⁻¹ , mg.g ⁻¹] |
| TOC | Koncentrace organického uhlíku | [mg.l ⁻¹] |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|--|---|----|
| Obr.č. 1 Typy vlhkostí, které mohou působit na podlahovinu | 15 | |
| Obr.č. 2 Odolnost vůči oděru pro studované materiály [17] | 23 | |
| Obr.č. 3 Mechanické vlastnosti – modul pružnosti [17]..... | 23 | |
| Obr.č. 4 Odolnost PVC vůči hoření [17] | 23 | |
| Obr.č. 5 Paropropustnost (tzv. propustnost pro vodní páru) [17]..... | 24 | |
| Obr.č. 6 Migrace změkčovadel hodnocená gravimetricky [17]..... | 24 | |
| Obr.č. 7 Schéma půdního reaktoru [19]..... | 38 | |
| Obr.č. 8 Tvar zkušebního tělesa – typ 5 | 43 | |
| Obr.č. 9 Celková BSK PVC/PPA | Obr.č. 10 Celková BSK PVC/PPA/C30B | 46 |
| Obr.č. 11 Celková BSK PVC/PPA/C Na+ | 46 | |
| Obr.č. 12 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/PPA vztažený na změkčovadlo PPA ... | 48 | |
| Obr.č. 13 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/DOP vztažený na změkčovadlo DOP | 49 | |
| Obr.č. 14 Úbytek hmotnosti nanokompozitu PVC/DOA vztažený na změkčovadlo DOA | 49 | |
| Obr.č. 15 TESTOVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr | 51 | |
| Obr.č. 16 SROVNÁVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr | 51 | |
| Obr.č. 17 Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase | 52 | |
| Obr.č. 18 SROVNÁVACÍ - Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase..... | 52 | |
| Obr.č. 19 Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr v závislosti na čase | 54 | |
| Obr.č. 20 SROVNÁVACÍ - Pevnost v tahu (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase | 54 | |
| Obr.č. 21 Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr v závislosti na čase | 55 | |
| Obr.č. 22 SROVNÁVACÍ - Poměrné prodloužení (\pm směrodatná odchylka) pro podélný a příčný směr na čase..... | 55 | |

| | |
|--|----|
| Obr.č. 23 Migrace změkčovadla PPA z nanokompozitu v abiotickém vodném prostředí..... | 56 |
| Obr.č. 24 Hmotnostní úbytky materiálů v pokusu Bial | 62 |
| Obr.č. 25 Hmotnostní úbytky změkčovadel z testovaných materiálů - variace Zahn – Wellensova testu..... | 63 |
| Obr.č. 26 Pevnost v tahu pro testované materiály – podélný směr..... | 65 |
| Obr.č. 27 Pevnost v tahu pro testované materiály – příčný směr | 65 |
| Obr.č. 28 Tažnost - podélný směr..... | 66 |
| Obr.č. 29 Tažnost - příčný směr | 66 |
| Obr.č. 30 Hmotnostní úbytky materiálů plněných a neplněných fólií..... | 67 |
| Obr.č. 31 Hmotnostní úbytky změkčovadel z PVC fólií v abiotickém prostředí | 69 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. I - Vliv mikroorganismů na různé typy stavebních materiálů [4] | 12 |
| Tab. II - Pracovní označení a složení testovaných vzorků [%] | 33 |
| Tab. III - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus I..... | 47 |
| Tab. IV - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu | 48 |
| Tab. V - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu..... | 50 |
| Tab. VI - Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus III..... | 53 |
| Tab. VII - Sledované parametry migrace změkčovadla PPA | 56 |
| Tab. VIII – Hodnocení růstu plísní na povrchu vzorku..... | 57 |
| Tab. IX – Hodnocení testovaných materiálů | 57 |
| Tab. X - Vyhodnocení testovaných materiálů | 57 |
| Tab. XI - Hmotnostní úbytky v pokusu Bial | 61 |
| Tab. XII – Hmotnostní úbytky změkčovadel pomocí variace Zahn – Wellensova testu ... | 63 |
| Tab. XIII Hmotnostní úbytky materiálů v abiotickém prostředí | 68 |

