

Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí

Stability of the composite materials
in the biotic environment

Jaromír Kratina

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2004/2005

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jaromír KRATINA**
Studijní program: **M 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie životního prostředí**

Téma práce: **Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma se zaměřením na polyethylen a polyvinylchlorid.**
- 2. U zadaných vzorků proveďte testy biologické rozložitelnosti v aerobním biotickém prostředí. Jako vzorky použijte kompozity na bázi polyethylenu a polyvinylchloridu. Pro hodnocení stability polymeru se zaměřte na testy sledující změnu koncentrace substrátu, produkci oxidu uhličitého a biochemickou spotřebu kyslíku.**
- 3. Stanovené výsledky vyhodnoťte a proveďte vzájemné srovnání jednotlivých vzorků.**
- 4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

7. února 2005

Termín odevzdání diplomové práce:

27. května 2005

Ve Zlíně dne 1. února 2005


prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan




doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.
ředitel ústavu

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. 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 přátelům za důvěru a podporu při studiu.

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

Ve Zlíně, 18. 05. 2005

.....

podpis diplomanta

Abstrakt

Stabilita nanokompozitních materiálů – fólií na bázi PE/Jíl a PVC/Jíl byla studována v biotickém prostředí. Jako nanoplňiva byly použity organicky modifikované jíly Cloisite 20A a Cloisite 30B. Použité metody byly zaměřeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK), dále na zjišťování produkce oxidu uhličitého a změn koncentrace substrátu. V první části byly testovány organicky modifikované jíly a změkčovaadlo dioktylfthalát (DOP) ve vodném aerobním prostředí. U Cloisite 20A nebyl pozorován biologický rozklad, kdežto u Cloisite 30B byla částečná biodegradace organického podílu dokázána (BSK, FTIR). Změkčovaadlo DOP bylo pohotově biologicky rozkládáno. V druhé části byla zkoumána stabilita fólií ve vodném aerobním prostředí, PVC fólie také v půdě. Během testů nebylo pozorováno narušení stability PE a PE/Jíl fólií. U PE a PE/Jíl fólií byl pozorován nárůst hmotnosti vlivem zachytu prvků z biomédia. Na druhé straně stabilita PVC fólií byla značně zhoršena. Snížená stabilita byla způsobena biologickým odstraněním DOP. Po dvou měsících testů byly ztráty DOP až 40%, navíc z plněného PVC byly ztráty změkčovadel o 10 % vyšší než z PVC neplněného.

Summary

Stability of the nanocomposite materials – foils based on PE/clay and PVC/clay was being studied in a biotic environment. As nanofillers were used organically modified clays Cloisite 20A and Cloisite 30B. The methods used were aimed on determination of biological oxygen demand (BOD). Additional goals were determination of carbon dioxide production and changes of substrate concentration. Firstly, organically modified clays and the plastizer Dioctylphtalate (DOP) were tested in aerobic aqueous environment. No biological breakdown in the Cloisite 20A was observed, whereas partial biodegradation of the organic part of Cloisite 30B could be confirmed. Plasticizer DOP was promptly biologically breakdown. Secondly, the stability of PE and PVC foils was examined in aerobic aqueous environment, as well as PVC foils were tested in the soil. No PE and PE/clay stability disturbances were observed during the tests. On the other hand, the stability of PVC foil considerably decreased. The lower stability was caused by the biological removal of DOP. After a two months testing period were the DOP losses around 40 %, in addition the loss of the filler PVC foils were as much as about 10 % higher than the non-filler PVC foils.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1 Charakteristika testovaných polymerů a plniv.....	9
1.1.1 Polyethylen – Surlyn (PE – S)	9
1.1.2 Polyvinylchlorid (PVC)	9
1.1.3 Nanoplniva na bázi jílu	10
1.1.4 Cloisite®	11
1.2 Stabilita polyethylenu	12
1.2.1 Oxidace polyethylenu	12
1.2.2 Biodegradace polyethylenu.....	14
1.2.3 Biodegradace směsi polyethylenu a škrobu	19
1.3 Stabilita polyvinylchloridu	21
1.4 Biodegradace dalších polymerů plněných nanoplnivy	23
1.5 Shrnutí.....	24
2 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 Chemikálie a roztoky	26
3.2 Biologický materiál	27
3.3 Testované materiály	28
3.4 Přístrojové vybavení	30
3.5 Metody pro hodnocení stability	30
3.5.1 Stanovení biochemické spotřeby kyslíku ve vodném aerobním prostředí [39]	30
3.5.2 Metoda sledování produkce CO ₂ ve vodném aerobním prostředí [40].....	33
3.5.3 Sledování stability ve vodném prostředí: variace Zahn-Wellensova testu	36
3.5.4 Sledování stability kompozitů v půdním prostředí	37
3.5.5 Abiotické testy	39
3.6 Laboratorní postupy a analýzy	39
3.7 Praktické provedení pokusů	43
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST	46
5 DISKUSNÍ ČÁST	66
5.1 Biologická stabilita nanoplniv a rozložitelnost změkčovadla DOP	66
5.2 Biologická stabilita surlynových fólií	69
5.3 Biologická stabilita PVC fólií.....	70
ZÁVĚR	79
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	81
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	85
SEZNAM OBRÁZKŮ	87
SEZNAM TABULEK.....	89

ÚVOD

Každým rokem je na světě vyprodukovááno velké množství syntetických polymerů. Číselně vyjádřeno je to více než 100 miliónů tun ročně. Navíc se zvyšujícími možnostmi využití roste i jejich produkce. Z hlediska stability v biotickém prostředí můžeme polymery rozdělit na biologicky rozložitelné a nerozložitelné. První skupina nepředstavuje z environmentálního hlediska problém. Materiály tak setrvávají v prostředí jen velmi krátkou dobu a poté jsou pomocí mikrobů a dalších vlivů mineralizovány. Odolnost druhé skupiny materiálů proti mikroorganismům vyplývá zejména ze strukturálních odlišností od přírodních polymerů.

Neustálý vývoj nových materiálů a jejich kombinací je doprovázen výzkumem jejich vlastností. Převážná většina materiálů bývá podrobena testům zaměřeným především na odolnost vůči fyzikálním a chemickým vlivům. Avšak již mnohem méně plastů bývá vystaveno biologickým faktorům. Navíc tyto testy jsou většinou aplikovány u těch polymerů, u nichž se očekává alespoň částečná biologická rozložitelnost. Na druhé straně u většiny materiálů se tyto testy neprovádějí, i když výsledky v některých případech by mohly být přinejmenším překvapující. Řada polymerů obsahuje mimo jiné i různé příměsi jako jsou například plniva, stabilizátory, změkčovadla a podobně. Ty by mohly být v biotickém prostředí ovlivněny i když za jiných podmínek odolávají chemickým či fyzikálním vlivům.

Z výše uvedených skutečností vyplývá závěr, že i nově vyvíjené materiály by měly být podrobeny vždy i biologickým účinkům. Účelem by mělo být zjištění nejen vlivu mikroorganismů na daný materiál a jeho komponenty, ale z druhého pohledu také vlivu polymerů na mikroorganismy, v globálním měřítku na celý environment.

Jedny z nejvíce produkováných syntetických polymerů jsou polyvinylchlorid (PVC), polyethylen (PE) a jeho kopolymery. Jsou využívány na obalové materiály, agromateriály, odpadní a tlakové trubky, fólie, PVC také na podlahoviny a elektroizolační materiály. Z jejich aplikace vyplývá skutečnost, že tyto materiály vždy přijdou do kontaktu s biologicky aktivním prostředím. Z hlediska stability v biotickém prostředí se jedná o materiály rezistentní, i když na druhé straně v některých případech by bylo žádoucí zhoršení stability. A to hlavně v případě odpadních plastů, jež nelze dále recyklovat jiným způsobem a u nichž by degradace v biotickém prostředí byla pozitivním výsledkem.

V posledních letech se mnoho vědeckých skupin zabývá výše jmenovanými polymery. Cílem vědců v této oblasti není, jak by se na první pohled zdálo, zvýšení stability polymerů, ale pravý opak. Řada badatelů se snaží najít způsoby, jakými lze snížit odolnost materiálů a umožnit či urychlit tak následnou biodegradaci. Záměr výzkumu je nasnadě, protože značné množství odpadních polymerů se ocitne po ukončení použitelnosti na skládkách odpadů, kde setrvávají mnoho desetiletí.

Cílem této práce je posoudit stabilitu fólií z kopolymeru PE + kyselina metakrylová (Surlyn) a polyvinylchloridu, neplněných a plněných nanoplňivy na bázi organicky modifikovaných jílu v aerobním biotickém prostředí.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Charakteristika testovaných polymerů a plniv

1.1.1 Polyethylen – Surlyn (PE – S)

Surlyn je kopolymer polyethylenu s kyselinou metakrylovou. Přesněji vyjádřeno se jedná o ionomer. Tímto termínem jsou označovány kopolymery skládající se z uhlovodíkových řetězců polyethylenu, jenž obsahují visící skupiny organických kyselin (karboxylové kyseliny), které jsou částečně nebo zcela neutralizovány. K neutralizaci je použito kovových iontů Na^+ , Zn^{2+} , Li^+ . Obsah kyseliny je nízký (<15 mol. %). Podle obsahu kyseliny metakrylové, typu použitého kovového kationtu a stupně neutralizace je nabízeno několik druhů Surlynů s odlišnými vlastnostmi.

Použití Surlynu je různorodé. Především je to na obalové materiály, a to jak pro všeobecné použití, tak i pro potravinářské účely. Dále se používá na výrobu fólií, profilů apod. Zlepšení vlastností se dosáhne pomocí některých plniv. V posledních letech jsou středem pozornosti plniva na bázi neupravených nebo organicky upravených jíílů (bližší popis jíílů v kapitole 1.1.3). Výhoda spočívá v použitém množství. Na rozdíl od jiných plněných termoplastických kompozitů, kde je obsah plniva řádově v desítkách procent, je obsah těchto jíílů menší než 7 % při zachování podobných vlastností. Z toho vyplývají nižší energetické nároky na zpracování těchto kompozitů.

1.1.2 Polyvinylchlorid (PVC)

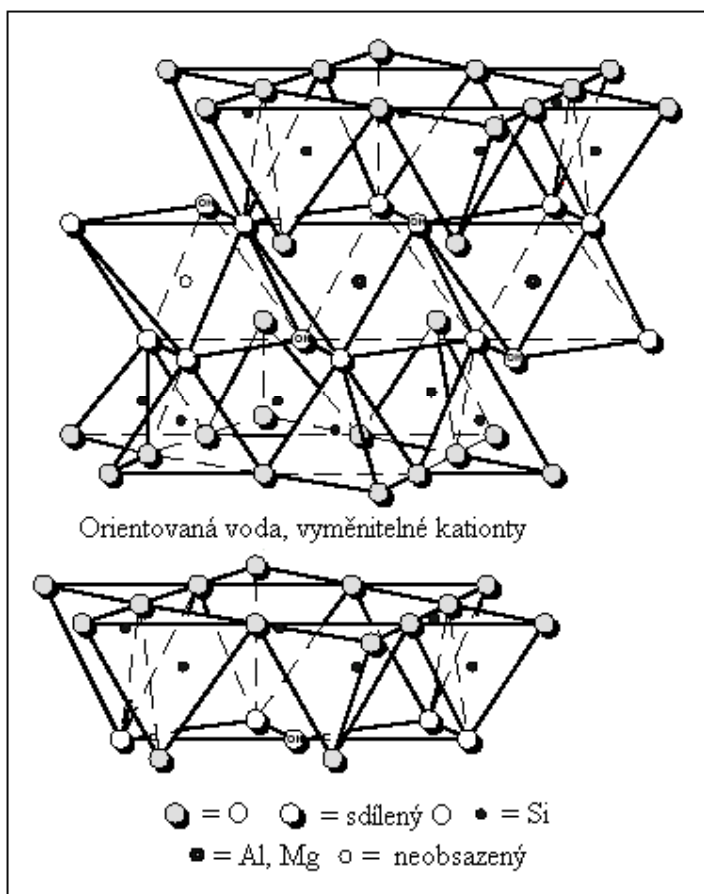
PVC je lineární polymer vznikající polymerací vinylchloridu. Výsledný polymer má v hlavním řetězci uhlíkové atomy, kdy na každém druhém atomu je navázaný chlór. Struktura polymeru je amorfni se stupněm krystalinity maximálně 10 %. Podle množství použitého změkčovadla rozlišujeme dva základní typy: tvrzený typ a měkčený typ.

Použití PVC je na fólie, desky, tlakové a odpadní trubky z tvrzeného typu. Měkčený typ se používá na fólie, profily, hadice, izolace kabelů, impregnace textilu a papíru, ve velkém měřítku také na podlahoviny.

Použitím vhodných plniv lze dosáhnout zlepšení vlastností. Podobně jako u PE se i u PVC vytváří směsi s různými typy jíílů o velikosti částic řádově v nanometrech.

1.1.3 Nanoplniva na bázi jílu

V poslední době přitahuje velkou pozornost využití nanokompozitů na bázi polymer – organicky modifikovaný jíl. Výchozí surovinou pro přípravu organicky modifikovaných jílu je přírodní zeolit Montmorillonit (MMT). MMT je vrstvený hlinitokřemičitan [1]. Vrstva je tvořena dvěma základními stavebními jednotkami: osmistěnným oxidem hlinitým a čtyřstěnným oxidem křemičitým v poměru 1:2. Nahrazením trojmocného hliníku Mg^{2+} popřípadě Fe^{2+} vznikne v Montmorillonitu nábojová nerovnováha, která je vyrovnávána výměnným kladným iontem Na^+ , popřípadě K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . K těmto párovým iontům jsou orientovány molekuly vody vyskytující se v interlamelárním prostoru (prostoru mezi dvěma vrstvami). Tloušťka jednotlivých vrstev je řádově v nanometrech. Struktura montmorillonitu je znázorněna na Obr. 1. MMT je značně hydrofilní. Ve vodě dochází k překonání mezimolekulárních sil působících mezi jednotlivými vrstvami a dojde tak k rozptýlení vrstev. K tomu, aby došlo k rozvrstvení jílu v polymerní matici, modifikuje se jíl organickou látkou.



Obr. 1. Struktura Montmorillonitu

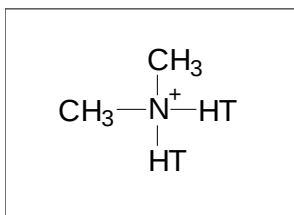
Typické komerční nanoplivo je organicky modifikovaný montmorillonit (MMT) s obchodním označením Cloisite®.

1.1.4 Cloisite®

Organickými modifikátory jsou kvartérní amoniové soli. Tyto soli jsou iontově vyměněny za sodík, který slouží v MMT jako vnější kompenzátor nábojové nerovnováhy. Podle druhu organického modifikátoru je nabízeno několik typů modifikovaných jílu: Cloisite® Na⁺, Cloisite® 10A, Cloisite® 15A, Cloisite® 20A, Cloisite® 25A, Cloisite® 30B, Cloisite® 93A. Testované materiály jsou nanokompozity na bázi jílem plněných polymerů PVC/Jíl a PE/Jíl. Typ použitých jílu je Cloisite® 20A a Cloisite® 30B.

Cloisite® 20A

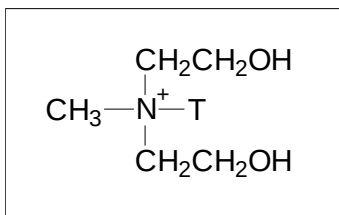
Cloisite® 20A [2] je modifikovaný typ MMT. Jako organický modifikátor je použit dimethyl dihydrogen „tallow“ kvartérní chlorid amonný (2M2HT), kde „tallow“ (T) označuje alifatický uhlovodík se zastoupením řetězců (~65 % C18, ~30 % C16, ~5 % C14). Struktura je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2. Struktura 2M2HT

Cloisite® 30B

Cloisite® 30B [3] je modifikovaný typ MMT. Zde je modifikátorem metyl „tallow“ bis-2-hydroxyethyl kvartérní chlorid amonný (MT2EtOH). Struktura je znázorněna na Obr. 3.



Obr. 3. Struktura MT2EtOH

1.2 Stabilita polyethylenu

I když materiál, který bude testován, je kopolymer PE s kyselinou metakrylovou s obchodním označením Surlyn, budu se v teoretické části zabývat polyethyleny obecně kvůli nedostatku dat týkajících se stability surlynových kopolymerů v biotickém prostředí.

V posledních letech se stabilitou a možnostmi biologické degradace PE zabývala řada autorů. Cílem jejich výzkumu však není zlepšení stability materiálů ale právě opak, tedy možnost biologické degradace. Snahy vědců o zvýšenou biodegradaci PE vyplývají z použití těchto termoplastů. Značná část PE a nejen jich je používána na obalové materiály, které poté, co jsou upotřebeny, končí na skládkách odpadů. Zde by byla jejich biodegradace velmi žádoucí. Z tohoto důvodu se budu v dalším textu zabývat spíše biologickou degradací než stabilitou těchto polymerů.

Převážná část publikovaných prací je založena na sledování změn, probíhajících v materiálech, které jsou vystaveny biotickým činitelům. Všeobecně bylo navrženo, že vzorky z HDPE a LDPE jsou lépe biodegradovány poté, co jsou abioticky předupraveny. Abiotická úprava zahrnuje buď tepelnou oxidaci nebo oxidaci pomocí ultrafialového záření popřípadě jiné úpravy vzorků. Cílem oxidací je zvýšení obsahu reaktivních skupin v PE, které by mohly být v biotických podmínkách vystaveny atakům mikroorganismů. Zmenšení molekulové hmotnosti a zavedení reaktivních skupin ($\text{C}=\text{O}$, OH , COOH) do polymerního řetězce se jeví jako nevyhnutelná podmínka pro urychlení biodegradace.

1.2.1 Oxidace polyethylenu

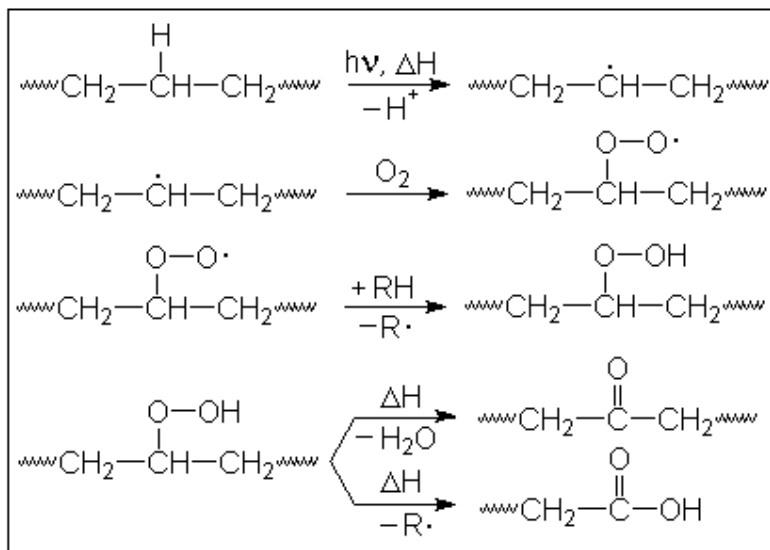
Změnami, které probíhají v materiálech při fotooxidacích se zabývali Khabbaz a kol. [4]. Jejich cílem nebylo jen určit změny ve struktuře, ale hlavně analyzovat nízkomolekulární produkty, které vznikají a migrují z polymerní matrice při působení UV záření. Zkoumanými vzorky byly LDPE obsahující různé přísady jako fotoiniciátor, škrob a prooxidant (stearan manganatý + styrenbutadienový kopolymer). Čistý LDPE byl použit jako kontrolní vzorek. Fotodegradace probíhala při vlnové délce 280 – 350 nm po dobu 300 hodin. V průběhu ozařování vznikaly nízkomolekulární frakce, které opouštěly matici polymeru. Jako hlavní produkty byly identifikovány ketony, lineární a rozvětvené alkyly, alkeny, karboxylové kyseliny, alkoholy a estery. Měřením molekulových hmotností (MH) bylo zjištěno postupné snižování molekulových hmotností. U některých vzorků bylo

zpočátku pozorováno mírné zvýšení MH pravděpodobně vlivem začlenění kyslíku do řetězců. Během ozáření vznikaly hydroperoxy, které se vlivem UV záření rozpadly na radikály. Ty mohly rekombinovat mnoha způsoby a zapříčinit tak prodloužení řetězců. Po 300 hodinách došlo k nejvyššímu snížení molekulových hmotností u vzorků obsahující fotoiniciátor, dále pak u LDPE se směsí prooxidantu (PO) a škrobu, nižší snížení bylo u PE obsahující jen PO, a u vzorku obsahující jen škrob. Nejnižší snížení MH bylo u kontrolních vzorků. Z výsledků vyplývá, že hlavní příčinou degradace je řetězové štěpení což je doprovázeno formací velkého množství nízkomolekulárních produktů. Měřením FTIR spekter se potvrdilo formování karbonylových skupin zvýšením absorpce v odpovídajících vlnových délkách. Největší zvýšení bylo podobně jako v předešlém případě u LDPE obsahující fotoiniciátor, dále pak u LDPE obsahující PO + škrob a čistě PO. U kontrolního LDPE a u LDPE obsahující škrob jsou změny nepatrné. V poslední řadě měření krystaličnosti byly stanoveny vyšší hodnoty krystalického podílu na konci UV degradace než na začátku.

Stejní autoři se ve své další práci [5] zabývali tepelnou oxidací LDPE. Složení jednotlivých vzorků bylo analogické jako v předcházejícím studiu. Vzorky byly oxidovány při teplotách 60 a 100 °C po dobu 14 dnů. Analýzou těkavých nízkomolekulárních produktů dospěli ke stejným závěrům jak je uvedeno výše. Hlavními produkty, uvolňujícími se při 100 °C, jsou ketony, lineární a rozvětvené alkany, alkeny, karboxylové kyseliny, alkoholy a estery. Největší změny v molekulových hmotnostech nastaly u vzorků obsahující PO a směs PO se škrobem a to se vzrůstající teplotou. U těchto vzorků bylo analyzováno také největší množství těkavých produktů. FTIR spektra potvrdila trend zvyšování absorpce v karbonylové oblasti zejména u vzorků obsahující PO a směs PO + škrob. Tento vzrůst absorpce byl detekován hlavně u vzorků oxidovaných při 100 °C. Při 60 °C byly změny minimální. Krystaličnost všech vzorků byla zvýšena při oxidaci za nižší teploty. Jev byl vysvětlen rozštěpením mezilamelárních tzv. „tie“ molekul jež uvolnilo vnitřní pnutí materiálu a přispělo tak k lepšímu uspořádání řetězců. LDPE obsahující PO a PO + škrob vykazovaly snížení molekulových hmotností při vyšších teplotách.

Z výsledků těchto prací [4, 5] vyplývá, že jak fotooxidace tak teplotní oxidace probíhá výhradně radikálovým mechanismem. Začleněním prooxidantu nebo fotoiniciátoru do matrice polymeru má za následek vznik volných radikálů, které reagují s kyslíkem.

Hlavními produkty oxidace jsou peroxidy a hydroperoxidy, které se účinkem světla a tepla rozpadají na volné radikály. Ty poté působí jako iniciátoři autooxidace PE. Takto vzniklé radikály se účastní oxidačního mechanismu který vede od volných radikálů až k degradačním produktům jako jsou karboxylové kyseliny, ketony apod. Možný průběh radikálových reakcí je znázorněn v Obr. 4.



Obr. 4. Průběh oxidačních reakcí v PE

Albertsson a kol. [6] vystavili oxidované vzorky LDPE (viz výše) působení bakterie *Arthrobacter paraffineus* za účelem zjistit, zda měřením stupně krystalinity a FTIR spekter lze odlišit abiotickou oxidaci a biotickou degradaci. Z výsledů vyplývá, že opravdu při abiotické degradaci se zvyšuje krystalický podíl a tloušťka lamelárních struktur, kdežto během biologického působení se krystaličnost, i tloušťka lamel snižuje. Stejně tak FTIR spektra potvrdila postupné zvyšování obsahu karbonylových skupin během abiotické degradace a při biodegradacích docházelo ke snižování množství těchto skupin. V biotickém prostředí bylo pozorováno kompletní odstranění karboxylových kyselin s krátkými řetězci. Degradace těchto kyselin se uskutečňuje β -oxidací mastných kyselin odstraněním dvojuhlikatého zlomku.

1.2.2 Biodegradace polyethylenu

Yamada-Onodera a kol. ve své práci [7] izolovali druh plísně *Penicillium simplicissimum* YK, která využívala PE jako jediný zdroj uhlíku pro svůj růst. Polyethylen byl před kultivací foto-oxidován a následně oxidován roztokem kyseliny dusičné. Bylo zjištěno, že houba rostla lépe na foto a chemicky upraveném PE než na neupraveném

polymeru. Navíc bylo potvrzeno, že na miskách s vyšším obsahem plastu byl pozorován lepší růst. Výsledky prokázaly, že oxidace plastu před biologickými testy má vliv na následnou biodegradaci. Tzn., že produkované oxidované skupiny v polymeru, potvrzeno výzkumem Khabbaze a kol. [4, 5], jsou hlavní faktory začátku biodegradace.

V další práci [8] Yamada-Onodera a kol. studovali dlouhé uhlovodíky s počtem atomů uhlíku 20 – 50 v řetězu po jejich vystavení působení výše zmíněné houby *Penicillium simplicissimum* YK. Bylo zjištěno, že nejlépe jsou degradovány alkany s 26 uhlíky v řetězci. Podle předpokladů, alkany s více uhlíky byly degradovány hůře. V protikladu s tímto tvrzením je překvapivé, že uhlovodíky s 16 – 20 atomy uhlíku v řetězci byly degradovány hůře než ty s 26 uhlíky. Zlepšení degradace bylo dosaženo přidáním jiného substrátu jako doplňkového zdroje uhlíku. Další zajímavý výsledek je, že delší uhlovodíky přispívaly lépe k buněčnému růstu, než kratší alkany.

Vliv obsahu kyslíku na teplotní oxidaci PE studoval Jakubowicz [9]. Vzorky PE obsahující prooxidant (stearan manganatý) byly vystaveny třem teplotám 50, 60 a 70 °C. Podle předpokladů rychlost degradace se zvyšovala s rostoucí teplotou. Obsah kyslíku, přinejmenším mezi 5 až 20 %, neměl na degradaci vliv. Jakubowicz podrobil oxidované vzorky (70 °C, 4 týdny) testům biologické rozložitelnosti v aktivované půdě. Nízkomolekulární produkty tepelné oxidace byly okamžitě bioasimilovány. Hodnoty mineralizace po 160 dnech byly kolem 60 % a i po této době se zvyšovaly.

Bonhomme a kol. ve svém studiu [10] vystavili tepelně oxidovaný polyethylen působení dvěma bakterií *Rhodococcus rhodochrous*, *Nocardia asteroides* a houbě *Cladosporium cladosporoides*. FTIR spektra potvrdila trend zvyšování obsahu oxidovaných skupin. Stejně tak molekulové hmotnosti vykazovaly snížení s výjimkou vzorků oxidovaných při vyšší teplotě. Zde bylo znatelné zvýšení, které však po inkubaci s mikroorganismy zmizelo a distribuce molekulové hmotnosti byla podobná vzorkům oxidovaných při nižších teplotách. Povrchové studie pomocí scanovací elektronové mikroskopie (SEM) potvrdily tvorbu biofilmu na povrchu PE. Mikroorganismy se shlukují na povrchu, odkud odstraňují nízkomolekulární oxidační produkty ve svůj prospěch.

Podobně Arnaud a kol. [11] pozorovali změny, které probíhají na povrchu tepelně a foto oxidovaných vzorků polyethylenu. Po šestiměsíční kultivaci byla pozorována značná eroze povrchu způsobená biologickými účinky mikroorganismů. Arnaud byl přesvědčen tím, že mikrobiální extracelulární enzymy jsou schopny rozpoznat a odstranit z povrchu

relativně vysokomolekulární karboxylové kyseliny, které nejsou vyluhovatelné ve vodě. Kromě rozsáhlé bioeroze bylo pozorováno také zmenšování tloušťky PE filmů.

Možnostmi biologického rozkladu tepelně oxidovaného LDPE (TO-LDPE) se ve své práci [12] zabývali Volke-Sepúlveda a kol. TO-LDPE byl vystaven působení dvou hub *Penicillium pinophilum* a *Aspergillus niger*. Sledováním stupně krystalinity (K) se potvrdil mikrobiální rozklad. Z počátku docházelo ke zvyšování, posléze ke snižování. Zvyšování K bylo vysvětleno počátečním útokem mikroorganismů na amorfni části řetězců, což mělo za následek zvýšení obsahu lamelárních struktur. Pozdější snížení bylo způsobeno útokem na krystaly s menší velikostí vyskytujících se na amorfne – krystalickém rozhraní a tím došlo ke zvýšení amorfniho podílu. Bylo také zjištěno, že přidání etanolu jako kosubstrátu, mělo vliv na konečnou krystalinitu. V přítomnosti etanolu bylo snížení K větší než bez něj, zejména v přítomnosti *Penicillium pinophilum*. Jev byl vysvětlen tím, že etanol indukoval vznik nespecifického extracelulárního enzymu, jež se podílel na mineralizaci oxidovaného polymerního řetězce. Snímky z elektronového mikroskopu potvrdily povrchovou kolonizaci TO-LDPE oběma rody. Sledováním produkce CO₂ bylo posuzováno konečné procento odbourání TO-LDPE. V případě *Penicillium pinophilum* měl vliv na konečnou hodnotu přídavek etanolu. Jeho přítomnost způsobila téměř dvojnásobnou hodnotu konečného odstranění PE. V případě houby *Aspergillus niger* přídavek etanolu neměl vliv na množství mineralizovaného substrátu.

Stejný autor se ve své dřívější práci [13] zabýval změnami TO-LDPE, který byl oxidován při teplotě vyšší než je teplota tání PE. Oxidace v tavenině umožňuje oxidaci i těch řetězců, které se v polymeru nacházejí v krystalické struktuře, protože ty mají malou propustnost ke kyslíku a jsou tedy necitlivé k oxidaci pod bodem tání. Oxidace pod bodem tání je omezena pouze na interlamelární amorfni fáze. Takto tepelně ošetřený PE byl rychle zchlazen, aby byl v polymeru zachován co možná největší amorfni podíl. Poté byl vystaven působení houby *Phanerochaete chrysosporium* po dobu tří měsíců. Stupeň krystalinity byl určen změnami v skupenském teple tání, které je úměrné krystalinitě. Pro vzorky tepelně oxidované (150 °C, 120 h) po tříměsíční kultivaci tam bylo významné (až 30%) snížení skupenského tepla tání. Toto pozoruhodné snížení krystalické úrovně bylo zapříčiněno vybranou teplotou oxidace. Termogravimetrickou analýzou bylo potvrzeno snižování velikosti molekulárních řetězců v důsledku tepelného a biologického ošetření PE. Infračervenou spektroskopií (FTIR) bylo potvrzeno formování karbonylových

skupin jako příčina tepelné oxidace. V průběhu kultivace nedocházelo vzhledem ke krátké době k výrazným změnám v množství těchto skupin.

Tepelnou oxidací PE se zabýval Weiland [14]. Porovnával oxidaci v peci (56 – 70 °C, 5 dnů) a v kompostech různého typu, zastoupeny kompostem z domácího odpadu, kompostem z dřevního odpadu a kompostem ze zemědělského odpadu. Každý z nich představuje různě dlouhou dobu kompostovacího cyklu. Chemické kroky oxidace požadují přítomnost aktivních katalyzátorů, kyslíku a přiměřeně vysokou teplotu. Weiland ve své práci potvrdil, že tyto tři podmínky nemohou být splněny za obvyklých kompostovacích podmínek. Vzorky byly PE fólie zhotovené z LDPE a LLDPE. Fólie obsahovaly oxidační katalyzátory na bázi organických solí Co^{2+} a Mn^{2+} . Pomocí FTIR bylo stanovováno množství karbonylových skupin jako přímá míra oxidace PE fólií. Weiland zjistil, že pokud byly PE fólie oxidovány v peci, došlo ke zvýšení obsahu karbonylových skupin, kdežto při tepelné oxidaci ve všech třech kompostovacích jednotkách, v nichž byla teplota přibližně stejná jako v peci, nedošlo ke zvýšení těchto skupin. To bylo vysvětleno tím, že oxidační katalyzátory ztratily v kompostech aktivitu. Ztráta aktivity byla potvrzena následnou oxidací fólie (dříve vystavenou působení kompostu) v peci. Při následné oxidaci se již nezvyšoval obsah karbonylových skupin. Další příčinou nízké míry oxidace je nízký parciální tlak kyslíku v kompostech.

Na základě předcházejících výsledků se Weiland ve své další práci [15] zabýval degradací těchto fólií obsahujících oxidační katalyzátory v biotickém prostředí. Fólie byly podrobeny tepelné oxidaci v peci při 70 °C. Studie byla provedena v různých podmínkách: na pevném agaru v přítomnosti suspenze výtrusů čtyř hub *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotii* a *Gliocladium virens*, dále pak v třech kompostech lišící se povahou materiálů [14] a v kapalném prostředí obsahující suspenzi mikroorganismů získaných z kompostů. V první části byl zkoumán růst mikroorganismů na povrchu tepelně oxidovaných filmů z PE kultivovaných na pevném agaru po dobu pěti týdnů. Růst mikroorganismů se zvyšoval se snižující se molekulovou hmotností a dosáhl 60% pokrytí pro M_n 600 – 1500. Povrchy velmi oxidovaných filmů (M_n 550 – 900) byly před a po inkubaci trvající 8 měsíců prozkoumávány scanovacím elektronovým mikroskopem. SEM snímky potvrdily výraznou povrchovou bioerozi a orientované trhliny v jednom směru. Stanovením molekulové hmotnosti po 150 dnech kultivace na GPC (gelová permeační chromatografie) bylo pozorováno výrazné zvýšení hodnot

molekulových hmotností. Tento trend byl pozorován během oxidačních reakcí i jinými autory [4, 5, 10]. To je důkazem eliminace nízkomolekulových řetězců. Navíc křivkami GPC bylo demonstrováno formování řetězců delších než na počátku kultivace. Měření krystalového zlomku svým zvýšením potvrdilo eliminaci velmi oxidovaných krátkých řetězců nacházejících se v amorfních částech polymeru. IR spektra ukázala snižování karbonylových skupin, které byly kompenzovány zvýšením množství karboxylových skupin. To bylo potvrzeno jak pro kultivaci na agaru, tak pro inkubaci v kompostech. Navíc FTIR spektra vzorků inkubovaných v kompostech potvrdily utváření primárních alkoholů. Weiland navrhoval, že tyto primární alkoholy vznikají mikrobiální oxidací konečných metylových skupin. Podobně jako u vzorků kultivovaných na pevném agaru, tak i u vzorků inkubovaných v kompostech, GPC analýza potvrdila bioasimilaci nízkomolekulárních řetězců. Na druhé straně byla potvrzena tvorba delších řetězců, než na začátku inkubace pravděpodobně vlivem řetězové kondenzace v nízkém parciálním tlaku kyslíku v kompostech. Respirometrickými měřeními v přítomnosti výluhu z kompostu byla potvrzena bioasimilace silně oxidovaných nízkomolekulárních fragmentů ($M_n < 1000$).

Biodegradaci PE vosku se zabýval Kawai a kol. [16]. PE vosk je nízkomolekulární polyetylen s hmotnostním průměrem molekulové váhy M_w 1100 – 1300. Po třítydenní kultivaci s mikrobiálním společenstvím *KH-12*, bylo snížení hmotnosti větší než 30 %. GPC analýzou se potvrdil trend zvyšování molekulové hmotnosti vlivem odstranění kratších řetězců. Kawai vytvořil matematický model biodegradace PE. Vycházel ze základních předpokladů počáteční oxidace metylových skupin na konci řetězců. Ty jsou oxidovány na alkoholy, dále přes aldehydy až na karboxylové kyseliny. Ty jsou strukturálně podobné mastným kyselinám a následně podléhají β -oxidaci. Tím, že experimentální a matematické výsledky byly ve shodě, jsou předpoklady o oxidaci koncových metylových skupin a následné β -oxidaci správné a představují hlavní procesy pro mikrobiální degradaci PE.

V současné době je publikováno málo prací zabývajících se degradací PE ve směsi s nanoplínou. Bylo nalezeno [17], že při foto a termooxidacích jsou kompozity na bázi PE/Jíl více oxidovány, což bylo potvrzeno větším zvýšením karbonylových skupin, než u nemodifikovaného PE. Podobně bylo zjištěno [18] že nanokompozity mají zpočátku vyšší odolnost vůči zvětrávání, ale s postupujícím časem se snižuje a v konečném měřítku je trvanlivost horší než u čistého PE. Navíc odolnost vůči mikroorganismům se snižuje, pokud je kompozit předtím abioticky degradován.

1.2.3 Biodegradace směsí polyethylenu a škrobu

Kompozitní materiály na bázi PE/škrob byly vyvinuty za účelem získat materiály, které by mohly být lehce biorozložitelné poté, co přestanou být používány. Velké množství polyalkanů, hlavně PE, je používáno v zemědělských aplikacích [19]. Od těchto materiálů je požadováno, aby byly stabilní po dobu jejich využití a po uplynutí této doby aby byly degradovány působením buď UV záření nebo mikroorganismů.

Účelem směsic polyethylenu se škrobem, popřípadě jinými biologicky odbouratelnými polymery, je získat materiál, ve kterém je plnivo rozptýleno ve formě částic. Pokud je takový materiál vystaven biologickým účinkům, dochází nejprve k odbourávání plniva [20]. Tím vzniknou v polymerní matici volné prostory (póry), které mají za následek zvyšování aktivního povrchu materiálu. Pokud je plocha povrchu zvětšená, PE film se stává více náchylný všem typům degradace, včetně biodegradace [21].

Řada vědeckých skupin se zapojila do výzkumu těchto kompozitních materiálů. Podobně jako v předchozí kapitole i zde je část výzkumu zaměřena na aktivaci polyethylenu. Různými druhy aktivace PE se zabývala Surdia a kol. [22]. V této práci byla aktivace polyethylenu prováděna před smícháním se škrobem, buď UV ozařováním, aktivací ve směsi kyseliny sírové nebo přidáním komplexu čtyřmocného ceru (Ce^{4+}) jako fotoiniciátoru. Z PE, který obsahoval fotoiniciátor, byly namíchané směsi (PE:škrob – 2:1). Směsi byly vystaveny působení UV záření, které by v reálných aplikacích představovalo přirozenou složku slunečního záření. Z výsledků vyplývá, že aktivace PE použitím Ce^{4+} soli jako fotoiniciátoru, je narozdíl od zbývajících dvou možností efektivnější. Tímto způsobem aktivace došlo k výraznému snížení pevnosti a ke snížení stupně krystalinity. Navíc tato aktivace je nejbližší reálným podmínkám.

Taky z výsledků Khabbaze a kol. [4, 5] vyplývá, že směsi PE se škrobem jsou více náchylné k degradacím než samotné plasty. Citlivost je ještě více zvýšená, pokud kompozity obsahují prooxidant.

Z polyethylenu s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMW-PE) byly vytvořeny směsi se škrobem [23]. Filmy z těchto směsic byly umístěny do půdy. SEM snímky byly pozorovány významné morfologické změny, které se vyskytly nejen ve škrobové fázi, ale i v PE fázi. Tyto změny byly potvrzeny i snížením bodu tání PE. V čistém polymeru nedocházelo k žádným změnám, z čehož vyplývá pozitivní vliv škrobu na degradaci.

Vzhledem k tomu, že škrob je špatně slučitelný s polymerní matricí, což má za následek zhoršené zpracovatelské a mechanické vlastnosti, bylo vyvinuto několik technologií, jak slučitelnost zvýšit. Žuchowska a kol. [24] zkoumali směs LDPE s plastifikovaným škrobem. Plastifikace škrobu byla vykonána pomocí glycerínu. Takto připravené směsi, které navíc obsahovaly kompaktibilizér, byly vystaveny dvěma prostředím. V první řadě to byly půdní testy, v druhém případě se jednalo o mikrobiologický test pomocí houby *Phanerochaete chrysosporium*. Podle očekávání rychlost biodegradace, měřena hmotnostními úbytky, byla vyšší s rostoucím obsahem škrobu. Měřením viskozity PE fáze extrahované ze směsi se zjistilo, že její hodnoty mají převážně klesající charakter, což bylo způsobeno snižováním molekulové váhy PE. Nicméně větvení a tvorba sítě mezi řetězci vedla v některých případech ke zvýšení viskozity. Z výsledků vyplývá, že mikroorganismy přispěly svou aktivitou k degradaci nejen škrobu, ale i PE fáze ve směsích.

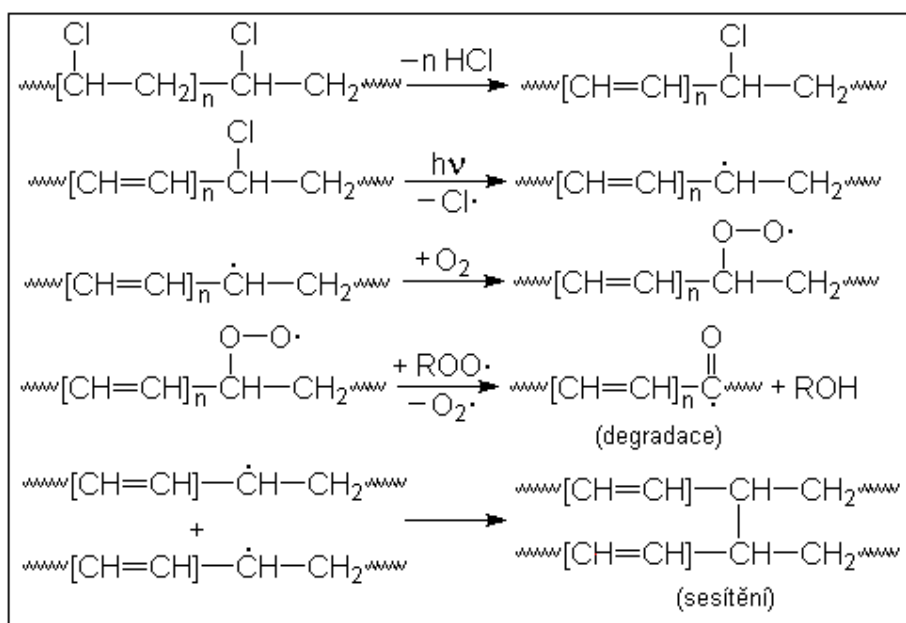
Biodegradaci lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE), roubovaného malein-anhydridem, ve směsích se škrobem, se zabývali Chandra a Rustgi [25]. Takto připravené kompozity podrobili půdním testům a testům působení směsice čtyř hub. Navíc provedli testy na absorpci vody. Roubované kompozity vykazovaly nižší absorpci vody než neroubované směsi, přičemž absorpce vody rostla se zvyšujícím se obsahem škrobu. Při biodegradacích v půdě bylo zjištěno, že pokud byl obsah škrobu nižší než 30 %, pak degradace probíhala pomalu. Až při vyšším obsahu škrobu tam byla vyšší účinnost v jeho odstranění. Podobných výsledků bylo dosaženo i při testech s houbami. Až při obsahu škrobu nad 30 % bylo výrazné zvýšení růstu hub na povrchu. Při nižším obsahu je škrob zapouzdřený v polymerní matrici a je proto těžce přístupný mikroorganismům. Měřením stupně krystaličnosti po biodegradaci se zjistilo jeho zvyšování, což bylo pozorováno i v jiné studii [12]. Během degradace byl amorfní podíl vystaven útoku mikroorganismů a z tohoto důvodu zůstává v polymerní matrici více lamelárních struktur.

Bikiaris a kol. ve své studii [26] zkoumali, zda má kopolymerace PE s malein-anhydridem vliv na biodegradaci škrobu z kompozitu. Z jejich výzkumu vyplynulo, že směsice MA-PE/škrob vykazují nižší degradaci než směsi neroubovaného PE/škrob. Avšak z jejich výzkumu vyvstala otázka, zdali je nižší schopnost biodegradace způsobena kopolymerací MA s PE a nebo skutečností, že díky lepšímu rozptýlu škrobu v matrici polymeru je jeho obsah na povrchu nižší, protože počáteční degradace škrobu nastane právě na povrchu polymeru.

1.3 Stabilita polyvinylchloridu

PVC je polymer, který je velmi odolný vůči biologickému působení. Jeho odolnost vyplývá z vysokého obsahu chlóru, který dává polymeru ochranu před mikroorganismy. V této oblasti je publikováno málo prací týkajících se dané problematiky. Většina z nich se zabývá osudem přísad, které jsou součástí polymeru. PVC obsahuje různá změkčovadla, stabilizátory a jiné látky. Ty mohou migrovat z polymerní matrice a následně mohou být degradovány mikroorganismy (zejména změkčovadla). Zbylý homopolymer zůstává tak nedotčený během biologického působení, ale může být posléze degradován světelnou nebo tepelnou energií, protože postrádá výše zmíněné stabilizující přísady [27].

Je známo, že při zvýšené teplotě se z PVC uvolňuje chlorovodík. Tím začíná primární degradace polymeru. Ztráta HCl vede k formaci polyenových sekvencí, které jsou snadno oxidovatelné radikálovou peroxidací [28]. Formace konjugovaných dvojných vazeb byla taky potvrzena po ozáření polymerů UV zářením [29]. Z FTIR spekter bylo zjištěno zvýšení absorpance ve vlnových délkách odpovídajících karbonylovým skupinám. Dvojně vazby a karbonylové skupiny pohlcují UV záření. Tím se makromolekuly PVC dostanou do excitovaného stavu (stav molekuly s vyšší energií) a produkují volné radikály. Tyto volné radikály vedou buď k degradaci nebo k sesítnění polymeru. Průběh degradačních reakcí je znázorněn na Obr. 5.



Obr. 5. Degradace PVC

Jedno z hojně používaných změkčovadel v PVC je dioktylfthalát (DOP). DOP spolu s dalšími změkčovadly byl podroben působení bakterie *Rhodococcus rhodochrous* [30]. Bylo zjištěno, že DOP byl degradován lépe v přítomnosti jiného uhlíkatého zdroje jako kosubstrátu. Jako kosubstrát byl použit hexadekan. Bylo taky zjištěno, že v průběhu fermentace došlo ke zvýšení toxicity. Plynovou chromatografií se potvrdila přítomnost metabolitů, jež byly příčinou zmíněné zvýšené toxicity. V případě DOP zvýšenou toxicitu způsobovala kyselina 2-etyl hexanová. Bakterie nebyly schopny kyselinu dále metabolizovat a ta zůstávala v reaktorech až do konce experimentů. DOP byl však degradován nejhůře ze tří testovaných změkčovadel.

Osudem změkčovadel z podlahovin a izolací kabelů se zabývali Mersiowsky a kol. [31]. Pro testy použili laboratorní model skládky odpadů. Zjistili, že kabelové izolace vykazovaly ztrátu změkčovadel až 40 %, zatímco podlahoviny vykazaly ztrátu změkčovadel maximálně 5 %. Obecně řečeno, ztráty změkčovadel z polymerů mohou být způsobeny jejich těkavostí, extrakcí, migrací a pod. Na povrchu polymerů pak může probíhat jejich biodegradace. Vzhledem k tomu, že obsahy změkčovadel ve výluhu byly minimální, pak biodegradace je hlavní příčinou jejich úbytku.

Podobně jako v předešlém případě i Bartha a kol. [32] se zabývali osudem změkčovadel z PVC (původně použit jako balicí materiál) v půdním prostředí. Zjistili, že více než 50 % změkčovadla DOA (dioktyladipat) bylo degradováno během prvního měsíce půdního testu. Rychlost ztrát DOP byla nižší, však konečný rozsah biodegradace byl podobný. Na druhé straně značné množství změkčovadel zůstalo nedegradované.

Studovaný byl také vliv biodegradace na difuzi a desorpci dioktylfthalátu (DOP) z PVC [33]. Bylo zjištěno, že desorpční rychlost v biotickém prostředí se řádově zvýšila. Z výsledků vyplývá, že v přítomnosti mikroorganismů dochází k vyšším ztrátám změkčovadla z polymeru pravděpodobně tím, že ony přispívají k odstranění DOP z povrchu PVC biodegradací.

Vliv jílu na degradaci PVC byl studován zatím málo. Dosavadní studie byly zaměřeny na tepelnou stabilitu těchto nanokompozitů. Bylo zjištěno [34], že přítomnost jílu v polymerní matrici je odpovědná za urychlení rozkladu polymeru v počátečním stupni degradace. Na druhé straně jíl vytváří na povrchu krycí vrstvu a zabraňuje tak na určitou dobu úniku těkavých degradačních produktů a izoluje polymer od zdroje tepla. Navíc přítomnost jílu stabilizuje dvojné vazby vznikající při tepelné degradaci [17].

1.4 Biodegradace dalších polymerů plněných nanoplnivy

Lehce biologicky rozložitelné polymery mají řadu nevýhod, ze kterých vyplývá jejich omezené použití. Mechanické vlastnosti a propustnost pro různé látky, zejména pro vodu, lze i u těchto polymerů zlepšit přidáním nanoplniv na bázi organicky modifikovaných jíků.

Vliv jíků na vlastnosti termoplastického škrobu (TPS) byl studován v práci Hwan-Mana [35]. Bylo prokázáno výrazné zvýšení pevnostních vlastností. Zároveň se snížila propustnost pro vodní páru.

V další práci [36] byl studován vliv nanoplniv na biologickou rozložitelnost alifatického polyesteru (APES). Tento typ polyesteru je kopolymer připravený polykondenzací alifatických glykolů (etylenglykol, 1,4-butandiol) a alifatických dikarboxylových kyselin (kyselina jantarová a adipová). Byly použity dva druhy komerčních plniv Cloisite 10A a Cloisite 30B. U obou bylo pozorováno zvýšení mechanických vlastností. Při testech biorozložitelnosti v půdě bylo zjištěno, že obsah jíků má na biodegradaci negativní vliv. Při zvyšujícím se množství organicky modifikovaného jíku docházelo ke snižování rychlosti odbourávání plastu. Navíc, Cloisite 30B měl na biodegradaci větší vliv než Cloisite 10 A. Jev byl vysvětlen tím, že Cloisite 30B byl lépe rozvrstven v polymerní matici než Cloisite 10A. Vzájemná interakce mezi APES a Cloisite 30B byla vysvětlena vznikem vodíkového můstku mezi hydroxylovými skupinami v jíku a karbonylovou skupinou v polyesteru. Vznik vodíkové vazby mezi tímto typem jíku a jiným polymerem byl taky prokázán [37]. Snížená schopnost biodegradace byla vysvětlena tím, že jíl brání průniku mikroorganismů a extracelulárních enzymů do matrice polymeru. Navíc podobně jako v předešlém případě [35] došlo ke snížení propustnosti pro vodu. Ta byla další příčinou snížené schopnosti mikrobiální degradace. Docházelo tak k nižší rychlosti průniku vody do kompozitu a tím k omezení hydrolýzy, která je závislá na množství vody.

V protikladu s předchozími výsledky je skutečnost, že nanoplniva na bázi jíků mají pozitivní účinek na biodegradaci lineárního termoplastického polyesteru polylaktidu (PLA) [17]. Stejně tak při biodegradaci kyseliny polyhydroxymáselné byla zaznamenána vyšší schopnost biodegradability [17]. Pravděpodobně hliník, který je přítomen ve struktuře nanoplniva, katalyzoval hydrolýzu esterových vazeb.

1.5 Shrnutí

Vzhledem k tomu, že PVC a PE jsou polymery velmi odolnými vůči mikrobiálním účinkům, je v této oblasti publikováno málo prací zabývajících se jejich biologickou rozložitelností. Převážná část publikací se zabývá změnami, které probíhají v upravených polymerech po vystavení biologickým účinkům mikroorganismů. Další část prací se zabývá právě těmito úpravami polymerů, zejména PE, jejichž výsledkem je oxidovaný plast. Ten by mohl být v biotickém prostředí lépe rozložitelný než neupravený polymer [4, 5].

V praktických aplikacích se používá několik způsobů oxidace. Jedná se buď o tepelnou úpravu polymeru, popřípadě oxidaci pomocí UV záření. Méně často se používá oxidace ve směsích kyselin. Cílem úprav je zavedení okysličených skupin ($C=O$, OH , $COOH$) do polymerních materiálů.

Obecně můžeme říci, že biologická rozložitelnost plastů závisí na mnoha faktorech. Kromě vnějších faktorů (teplota, pH, vlhkost, kyslík, přítomnost katalyzujících nebo inhibujících látek apod.), jsou rozhodující i faktory vyplývající ze struktury plastů [27].

Důležité faktory biologické rozložitelnosti, závisících na struktuře polymeru, můžeme shrnout do několika bodů.

- pokud polymery obsahují strukturálně podobné skupiny jako přirozené biopolymery, je u nich vyšší pravděpodobnost mikrobiální degradace
- polymery s nižší molekulovou hmotností (MH) jsou lépe rozložitelné než polymery s vyšší MH – se zvyšující se molekulovou váhou se snižuje rychlost biodegradace
- amorfni části polymerů jsou přednostně degradované než krystalický podíl – krystaly mohou být degradovány jen na povrchu lamel protože enzymy nemohou proniknout do struktury krystalické fáze
- řetězová ohebnost zvyšuje pravděpodobnost biodegradace díky lepší možnosti formace komplexu enzym – substrát
- obsah reaktivních skupin, zejména hydrofilních zvyšuje pravděpodobnost enzymatických reakcí
- póry ve struktuře zvětšují aktivní plochu a tím se zvyšuje pravděpodobnost kontaktu

2 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE

Cílem této diplomové práce je posoudit stabilitu nanokompozitních materiálů na bázi PE/Jíl ve vodném aerobním prostředí, PVC/Jíl ve vodném a půdním aerobním prostředí. Účelem práce je zjistit nejen vliv mikroorganismů na materiál, ale z druhého pohledu také vliv materiálů a jeho komponent na životní prostředí.

Stabilita materiálů bude hodnocena metodami běžně používanými k hodnocení biologické rozložitelnosti látek. Metody jsou založeny na principu sledování spotřeby kyslíku manometrickým měřením, dále pak na sledování produkce oxidu uhličitého. Současně budou měřeny změny koncentrace substrátu stanoveny pomocí hmotnostních úbytků materiálů.

V další řadě bude stabilita nanokompozitů posuzována změnami povrchů materiálů pomocí optického mikroskopu. Možné změny v molekulární struktuře materiálu budou pozorovány FTIR spektroskopií. U některých vzorků budou stanoveny tahové zkoušky s cílem zjistit vliv biotického prostředí na pevnost v tahu a poměrné prodloužení materiálu.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a roztoky

Chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p. a. od firmy Lachema a. s., Česká republika, Penta a Fluka

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 sodný, hydroxid draselný, hydroxid barnatý, chlorid barnatý, kyselina chlorovodíková, hydrogenuhličitan draselný, 1% roztok fenolftaleinu, methyloranž, agroperlit, živné půdy pro mikrobiologický rozbor půdy [38].

Roztok biomédia

K přípravě biomédia bylo použito zásobních roztoků, připravených rozpuštěním následujících chemikálií v 1 litru destilované vody. V biomédii 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

Příprava biomédia:

Do litrové odměrné baňky bylo nadávkováno 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.

3.2 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 3000 ot.min^{-1} po dobu 10 minut. Po odstranění supernatantu byla biomasa suspendována v biomédii.

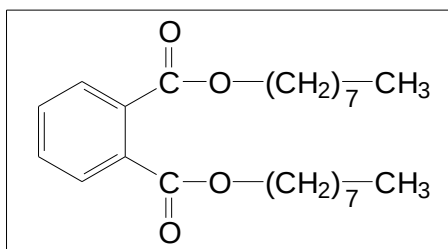
Půda

Biologicky aktivní půda dřevního původu, zbavena hrubých frakcí přesíváním přes síto. Vlhkost půdy byla ~54 %. Vodní výluh měl hodnotu pH 6,9. Mikrobiologickým rozbořením půdy [38] bylo charakterizováno následující mikrobiální osídlení (vyjádřeno v jednotkách CFU – Colony Forming Units „počet jednotek tvořící kolonie“, vztaženo na gram suché půdy). Celkový počet bakterií: $5,5 \cdot 10^6 \text{ CFU.g}^{-1}$, počet gramnegativních bakterií: $6,3 \cdot 10^5 \text{ CFU.g}^{-1}$, celkový počet půdních plísní: $6 \cdot 10^3 \text{ CFU.g}^{-1}$, aktinomycéty: $5 \cdot 10^5 \text{ CFU.g}^{-1}$. Celkový uhlík půdy TC 13,6 %.

Gramnegativní bakterie a Aktinomycéty představují skupiny mikroorganismů, které jsou schopny rozkládat organické látky.

3.3 Testované materiály

Dioktylfthalát (DOP) – změkčovadlo PVC, ester kyseliny o-ftalové, (schéma na Obr. 6)



Obr. 6. Dioktylfthalát

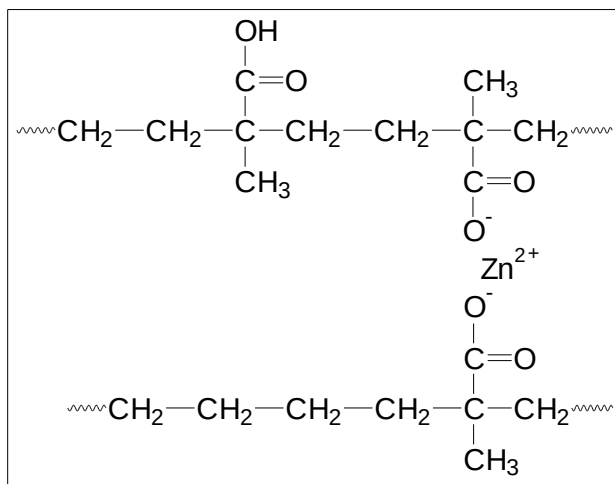
Cloisite® Na⁺ – přírodní nemodifikovaný montmorillonit (viz kapitola 1.1.3). Výrobce Southern Clay Products Inc, USA

Cloisite® 20A, Cloisite® 30B – organicky modifikované jíly (viz kapitola 1.1.4). Výrobce Southern Clay Products Inc, USA

Ve spolupráci s Ústavem inženýrství polymerů byly připraveny neplněné a organicky modifikovanými jíly plněné fólie z PE a PVC.

Surlyn 9721 – kopolymer PE vznikající radikálovou kopolymerací ethylenu s kyselinou metakrylovou. Poté je část COOH skupin neutralizována Zn²⁺ ionty. Teplota tání je 92 °C, struktura surlynu je znázorněna na Obr. 7. Výrobce DuPont, USA

Surlyn 9721/Cloisite® 20A – směs surlynu 9721 a 7% nanopltniva Cloisite® 20A



Obr. 7. Surlyn 9721

PVC BUSS 38 – PVC obsahující 24,2 % změkčovadla DOP.

Složení:

- 735 g suspenzní PVC (Neralit 652)
- 242 g změkčovadlo DOP
- 13 g Stabilizátor (Lankromark LZB 968)
- 10 g epoxidový sojový olej (Drapex 31)

PVC BUSS 39 – směs PVC a 10 % nanoplniva Cloisite® 30B (přepočítáno na čistý nemodifikovaný jíł). Obsah DOP je 24,2 %.

Složení:

- 603 g suspenzní PVC (Neralit 652)
- 242 g změkčovadlo DOP
- 132 g plnivo Cloisite 30 B
- 13 g Stabilizátor (Lankromark LZB 968)
- 10 g epoxidový sojový olej (Drapex 31)

Tabulka I. Hodnoty CHSK_{Cr} a celkového uhlíku vybraných testovaných materiálů

Vzorek	CHSK _{Cr} [mg O ₂ .g ⁻¹]	Celkový uhlík [%]
Dioktylfthalát	2410	73,8
Cloisite® Na ⁺	<5	0
Cloisite® 20B	1110	25,9
Cloisite® 30B	660	15,3
PVC BUSS 38	-	38,5
PVC BUSS 39	-	38,1

3.4 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

Optický mikroskop Olympus CX 41 RF, Olympus optical Co., LTD., Filipíny

Fotoaparát Olympus CAMEDIA C-3040 ZOOM, Olympus optical Co., LTD., Japonsko

Infračervený spektrometr MATTSON 3000 FTIR spectrometer, Velká Británie

UV-VIS spektrometr UNICAM UV 500, Thermo Spectronic, Anglie

X-Ray Fluorescence Spectrometer, Elvatech Ltd., Ukrajina

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

Ultrazvuková vana TESLA, Česká Republika

Vzduchovací motorek MP1, Chemoprojekt Praha – Satalice, ČR

Sušárna Memmert model 100, SRN

Běžné laboratorní sklo a vybavení

3.5 Metody pro hodnocení stability

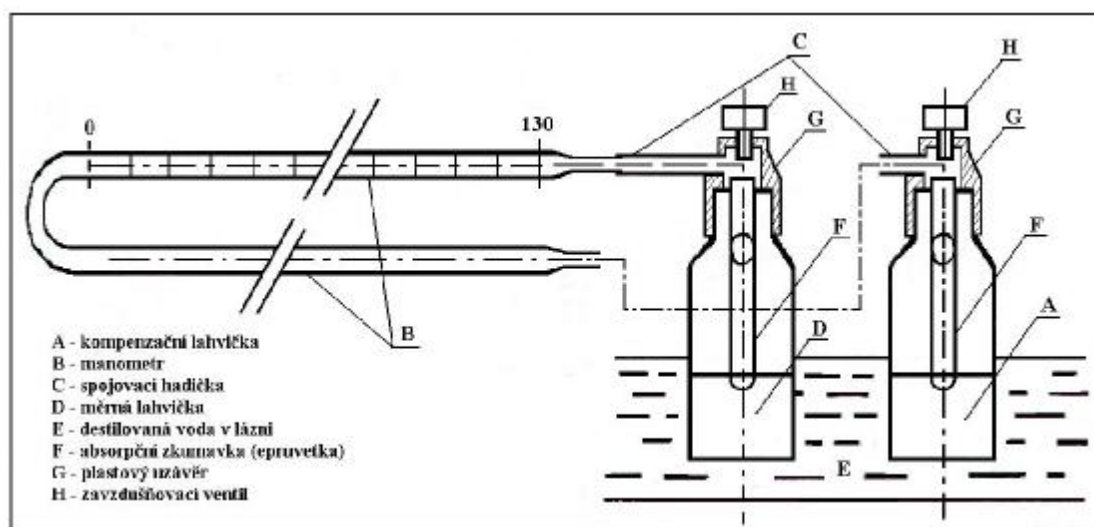
K posouzení stability nanokompozitů bylo využito standardních testů pro sledování biologické rozložitelnosti látek ve vodném aerobním prostředí a modifikované metody stanovení biologické rozložitelnosti v půdním prostředí – Soil Burial Test (zkouška zahrabání do zeminy).

3.5.1 Stanovení biochemické spotřeby kyslíku ve vodném aerobním prostředí [39]

Přístroj pro měření biologické spotřeby kyslíku (BSK)

Jedná se o přístroj umožňující sledovat biochemickou (biologickou) spotřebu kyslíku podle ČSN [39]. Princip je založen na sledování změny tlaku plynné fáze, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku do respirující kapalné fáze. Měření se provádí pomocí přístroje BIAL BOD 10. Základní částí je deset dvoučlenných měřících jednotek, skládajících se vždy ze dvou cca 150ml lahviček (měrné a kompenzační), které pracují za konstantního objemu kapalné i plynné fáze. Lahvičky jsou umístěny na roštu, který umožňuje

promíchávání obsahu lahviček třepáním a tím snadnější přechod kyslíku z plynné do kapalné 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 lahviček 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 lahvičce. Do gumového těsnícího kroužku plastového uzávěru je zasunuta skleněná zkumavka s otvory (epruventka), která obsahuje absorpční roztok pro sorpci vznikajícího CO_2 . Schéma měřicí jednotky je znázorněno na Obr. 8.



Obr. 8. Schéma měřicí jednotky přístroje BIAL BOD 10

Postup měření

Celkový objem lahviček je 50 ml. Do měrných baňek se dávkuje testovaný vzorek, inokulum a na celkový objem 50 ml se doplní minerálním médiem (kapitola 3.1.2). Minerální médium se připravuje z destilované vody nasycené O_2 provzdušňováním 24 hodin předem. Kompenzační lahvičky se obvykle plní 49 ml provzdušňované destilované vody a 1 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$) pro zajištění abiotických podmínek. Rozpustný substrát se dávkoval ze zásobního roztoku. Koncentrace substrátu byla 100 mg.l^{-1} . Nerozpustný substrát se navažoval přímo do lahvičky. Z nerozpustných fólií byly vystřiženy zkušební tělíska $20 \times 25 \text{ mm}$ a umístěny po jedné do lahvičky. V předem stanovených časových intervalech byly vzorky z lahviček vyjmuty, umyty destilovanou vodou a vysušeny. Poté byly podrobeny dalším analýzám. Po 60 až 70 dnech bylo inokulum v lahvičce regenerované přidáním čerstvého aktivovaného kalu.

Do těsnění plastových uzávěrů se zasunou absorpční zkumavky se 2 – 3 pecičkami KOH. Poté se uzávěry našroubují na lahvičky a pevně dotáhnou. Měrné lahvičky se umísťují do předních pozic roštu, kompenzační do zadních. Pomocí silikonových hadiček se lahvičky propojí s U-manometrem tak, že měrná lahvička je propojena s levým děleným ramenem manometru. Kompenzační lahvička je propojena s pravým ramenem U-manometru. Po propojení všech lahviček se nechá přístroj temperovat. Poté se nastaví kapalina v manometrech do výchozí polohy a uzavřou se zavzdušňovací ventily lahviček. Pokud se hodnoty nemění, odečte se nulová hodnota. V dalších zvolených intervalech se pak odečítají průběžné hodnoty BSK. Pokud se kapalina v manometru posune až ke 130 dílku, je třeba systém zavzdušnit.

Výpočty BSK

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

$$BSK_t = (N - N_0) \cdot k \quad (3.1)$$

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), vzhledem k různým navážkám v baňce je nutno výsledek přepočíst na jednotky mg.g^{-1}

$$BSK_t = \left[(N - N_0) - (N_{Sl} - N_{Sl_0}) \right] \cdot k \cdot \frac{V}{m} \quad (3.2)$$

kde:

BSK_t	biochemická spotřeba kyslíku v čase t [mg.g^{-1}]
N	počet dílků manometrické stupnice v čase t
N_0	počet dílků manometrické stupnice na počátku pokusu
N_{Sl}	počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase t
N_{Sl_0}	počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku
k	přepočtový koeficient podle ředění
V	objem obsahu lahvičky [l]
m	navážka vzorku [g]

3.5.2 Metoda sledování produkce CO₂ ve vodném aerobním prostředí [40]

Měřicí aparatura

Jedná se o aparaturu umožňující sledovat biodegradaci ve vodném prostředí na základě sledování produkce CO₂ ČSN [40]. Je složena ze tří částí, kdy na počátku je vzduchovací motorek. První část představuje čistící větev, kde se odstraňuje vzdušný oxid uhličitý. Ta je tvořena čtyřmi promývacími láhvemi. První a poslední jsou prázdné tedy pojistné láhve. Druhá láhev byla čistící a obsahovala 200 ml 5M NaOH. Třetí byla indikační a obsahovala 200 ml 0,05M Ba(OH)₂.

Odtud byl vzduch, zbavený CO₂, vháněn do rozvodné láhve, která umožňovala rozvod vzduchu přes regulační kohouty až do reaktorů. Kohouty sloužily k regulaci proudění vzduchu na rychlost přibližně 50 – 100 ml.min⁻¹ pro každý rektor. Reaktory byly tvořeny pěti třilitrovými Erlenmayerovými baňkami v nichž probíhala biodegradace. Celkový objem reakční směsi činil 2,5 l.

Třetí, detekční část, byla tvořena sadou tří absorbérů pro každý reaktor. První byl pojistný, další dva obsahovaly absorpční roztok 0,5M NaOH v nichž se zachytával vyprodukovaný CO₂. Konečným prvkem byla pojistná láhev, do které ústil vzduch z jednotlivých absorbérů.

Součástí každého reaktoru byl třicestný kohout, který díky svému pravoúhlému profilu umožňoval přívod vzduchu do reaktoru a změnou polohy odběr reakční suspenze z reaktoru za stálého míchání. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 9.

Postup měření

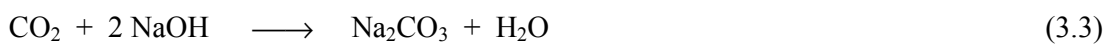
Do suspenze aktivovaného kalu v reaktorech byly umístěny testované materiály. Vzorky byly pomocí inertního materiálu zavěšeny tak, aby je bylo možno v průběhu testu vyjmout. V předem stanovených časových intervalech byly zkušební tělíska vyjímány, vysušeny a podrobeny dalším analýzám.

Princip stanovení spočíval ve zjišťování produkce CO₂ vyprodukovaného mikrobiální kulturou při rozkladu. Vzorek byl jediným zdrojem organického uhlíku a energie. Do reaktorů byl vháněn vzduch prostý CO₂. Kyslík obsažený ve vzduchu byl částečně spotřebován. Přebytek vzduchu sebou unášel vyprodukovaný oxid uhličitý. CO₂ byl poté zachytáván v absorbérech které obsahovaly 30 ml 0,5M NaOH. Tyto byly ve stanovených

časových intervalech měněny a množství vyprodukovaného oxidu uhličitého bylo stanoveno titrační metodou.

Z absorbérů bylo odebráno 5 ml částečně vyčerpaného roztoku NaOH. K němu byly přidány 3 ml 0,5M BaCl₂ za účelem vysrážení uhličitanu barnatého. Nezreagovaný NaOH byl následně titrován cca 0,2M HCl na indikátor fenolftalein do odbarvení. Množství CO₂ bylo vypočítáno podle rovnice (3.7). Přesná koncentrace HCl byla stanovena standardizací na roztok 1M KHCO₃ na indikátor methylooranž.

Probíhající reakce



Výpočty produkce CO₂

- teoretické množství oxidu uhličitého uvolněného úplnou oxidací organického uhlíku obsaženého ve vzorku – bylo stanoveno z hodnot celkového uhlíku pevného vzorku (TC) na počátku pokusu

$$Th_{\text{CO}_2} = \frac{TC_{\text{vz. poč}}}{Mh_{\text{uhlík}}} \quad (3.6)$$

kde:

Th_{CO₂}..... teoretické množství CO₂ vzniklé úplnou oxidací [mol.g⁻¹]

TC_{vz.poč}..... celkový uhlík pevného vzorku na počátku [g.g⁻¹]

Mh_{uhlík}..... molární hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

- množství vyprodukovaného oxidu uhličitého

$$n_{CO_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} - \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot V_{NaOH}}{V_{NaOH_{titr}}} \right) \quad (3.7)$$

kde:

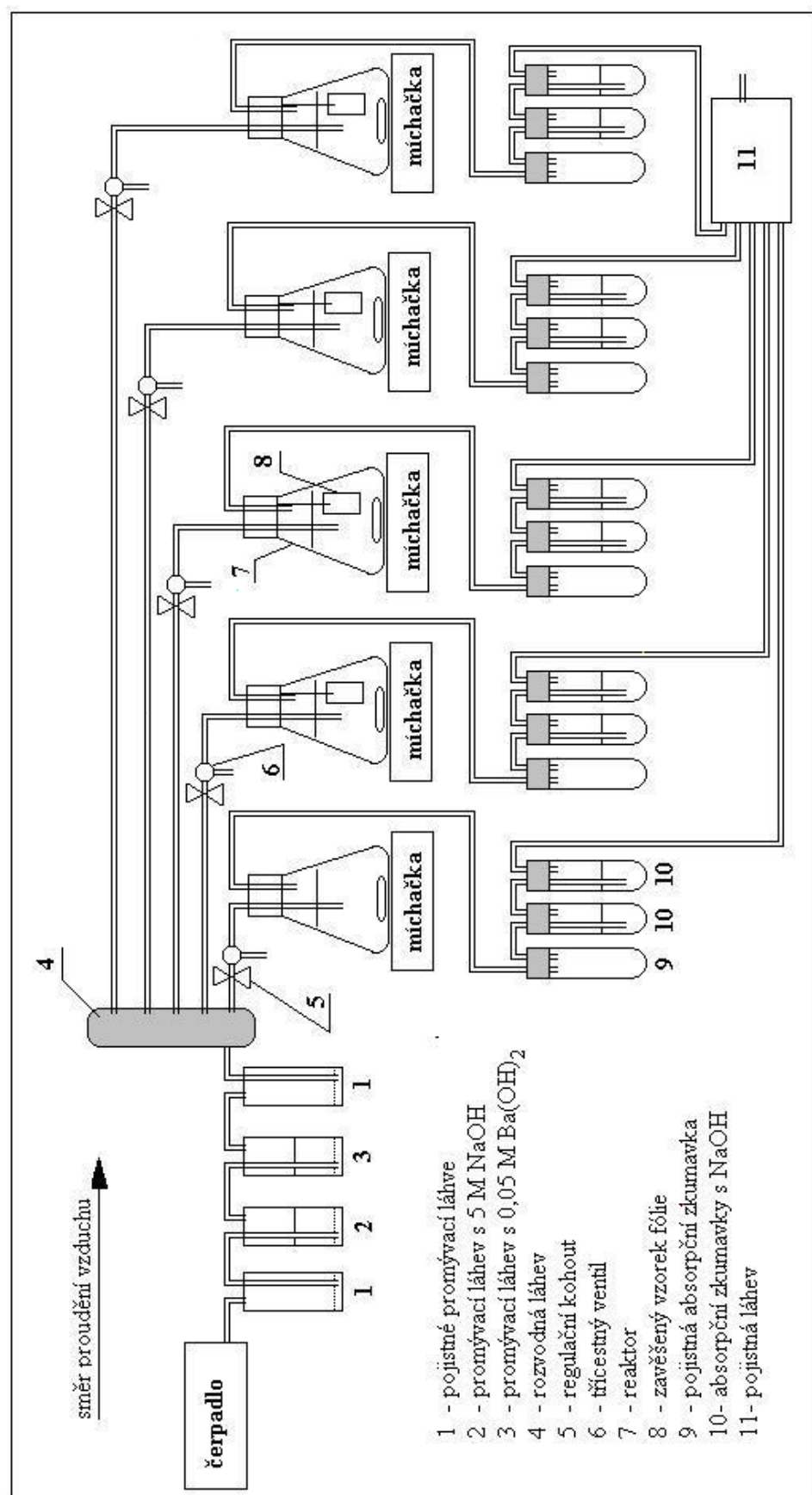
n_{CO_2}	látkové množství zachyceného CO_2 [mol]
V_{NaOH}	objem NaOH v absorbéru [l]
c_{NaOH}	koncentrace NaOH v absorbéru [$mol.l^{-1}$]
V_{HCl}	spotřeba odměrného roztoku HCl při titraci [l]
c_{HCl}	koncentrace odměrného roztoku HCl [$mol.l^{-1}$]
$V_{NaOH \text{ titr}}$	objem NaOH odebraný k titraci [l]

- procento rozkladu substrátu z hlediska bilance CO_2

$$D_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2 \text{ vzorek}} - n_{CO_2 \text{ sl. pokus}})}{Th_{CO_2} \cdot m} \cdot 100 \quad (3.8)$$

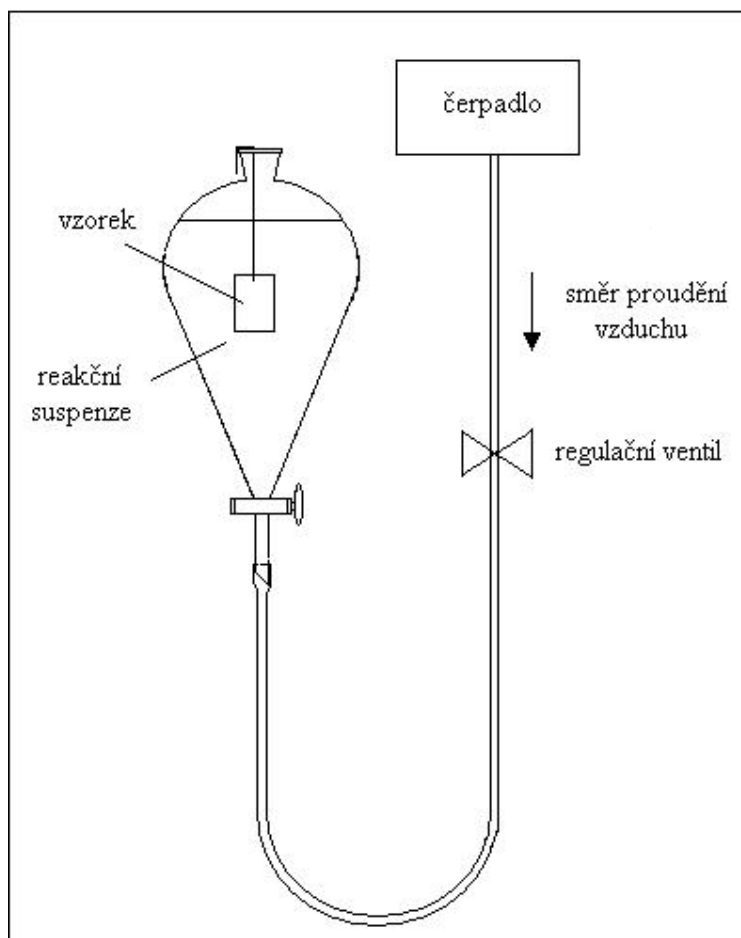
kde:

D_{CO_2}	procento rozkladu z hlediska bilance CO_2 [%]
$n_{CO_2 \text{ vzorek}}$	množství CO_2 vyprodukované mineralizací substrátu [mol]
$n_{CO_2 \text{ sl. pokus}}$	množství CO_2 vyprodukované slepým pokusem [mol]
Th_{CO_2}	teoretická produkce CO_2 [$mol.g^{-1}$]
m	navážka vzorku v reaktoru [g]

Obr. 9. Aparatura pro stanovení stability kompozitů ve vodném aerobním prostředí pomocí sledování produkce CO₂

3.5.4 Sledování stability ve vodném prostředí: variace Zahn-Welensova testu

Jedná se o metodu, která se běžně používá ke sledování biodegradace ve vodném prostředí podle normy [41]. Aparatura pro sledování je složena ze šesti dvoulitrových dělicích nádob. Ty byly provzdušňovány zespodu vzduchovými čerpadly. Proudění vzduchu zároveň promíchávalo suspenzi aktivovaného kalu. Vzorky byly v nádobách zavěšeny pomocí inertního materiálu a v časových intervalech vyjímány pro stanovení dalších analýz (viz kapitola 3.6). Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 10.



Obr. 10. Aparatura pro sledování stability ve vodném prostředí

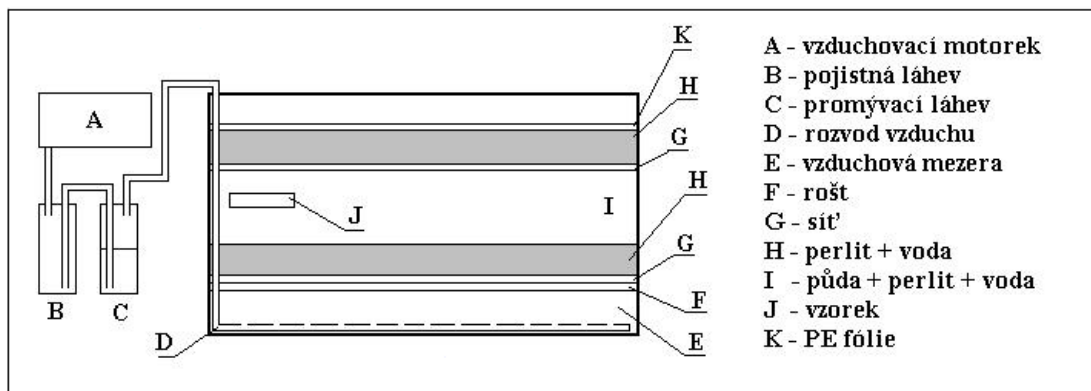
3.5.5 Sledování stability kompozitů v půdním prostředí

K posouzení stability materiálů v přítomnosti půdních mikroorganismů slouží půdní reaktor. Skladba reaktoru byla navržena podle Rizzarelliho a kol. [42]. Kromě sledování změn hmotností materiálů a FTIR spekter je stěžejní metodou v tomto případě sledování tahových vlastností materiálů.

Půdní reaktor se skládá 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 sypnou vrstvou je směs perlitu a vody. Další vrstvou je směs půdy a dreného perlitu s vodou. Půda je překryta sítkou. Poslední, třetí sypnou 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. 11.

Provzdušňování půdy je zabezpečeno vzduchovacím motorkem. Vzduch je vháněn 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 [43]. Na konci testů byly vzorky umyty destilovanou vodou a vysušeny (viz kapitola 3.6). Poté byly podrobeny analýzám.



Obr. 11. Schéma půdního reaktoru

Složení vrstev reaktoru

Spodní a vrchní vrstva perlitu (na obrázku vrstva H) byla tvořena 650 g perlitu, pro každou vrstvu, který byl smíchán s vodou v poměru perlit:voda – 1:2. Vrstva směsi půdy s perlitem byla tvořena 8 kg půdy (bližší popis kapitola 3.2.2) 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

3.5.6 Abiotické testy

Abiotické testy byly provedeny za účelem sledování abiotického rozkladu neplněných a jílů naplněných fólií z PE a PVC. Testy byly provedeny v destilované vodě a v suspenzi mrtvého aktivovaného kalu. U PVC fólií byl test hlavně zaměřen na zjištění vlivu neživého prostředí na migraci změkčovadel z filmů. Test byl proveden ve 250ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 200 ml příslušného média (destilovaná voda, suspenze mrtvého kalu). Suspenze mrtvého kalu byla připravena tak, že ke 200 ml suspenze o sušině $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ byly přidány 3 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$). Do každé Erlenmayerovy baňky byl vložen vzorek $30 \times 35 \text{ mm}$. Baňky byly umístěny na třepačce s kontinuálním provozem. Z Erlenmayerových baňek, v nichž probíhal abiotický test PVC fólií, bylo v předem stanovených časových intervalech odebíráno 10 ml výluhu pro spektrometrickou analýzu v UV-VIS oblasti.

3.6 Laboratorní postupy a analýzy

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

Stanovení se provádí vakuovou filtrací 10 ml suspenze aktivovaného kalu (AK) přes předem zvážený filtrační papír (o plošné hmotnosti 85 g.m^2) 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} .

Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou CHSK_{Cr} :

Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku dichromanem draselným v prostředí kyseliny sírové při dvouhodinovém varu. Oxidace je katalyzována stříbrnými ionty a probíhá v nadbytku oxidačního činidla. Množství dichromanu draselného, který byl spotřebován na oxidaci organických látek, se stanoví odměrnou analýzou – titrací odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin.

Stanovení organického uhlíku v kapalném vzorku

Pro stanovení celkového a organického 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 CO₂ 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 CO₂. Detekční koncovka je shodná jako u stanovení celkového uhlíku.

Stanovení celkového uhlíku v pevném vzorku

Obsah celkového uhlíku (TC) v pevném vzorku byl stanoven na přídavném zařízení SSM 5000A (Solid Sample Modul). Na keramickou lodičku bylo naváženo 50 – 100 mg vzorku. Vzorek byl spálen v proudu kyslíku v žíhací trubici při 900 °C (katalyzátor Co₃O₄ +Pt). Vznikající CO₂ byl detekován na NDIR. Výsledky jsou uvedeny v % TC ve vysušeném vzorku.

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 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[38]

Mikrobiologický rozbor půdy byl stanovován ve výluhu půdy do sterilního suspenzačního 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.

Sušení testovaných tělísek

Testované fólie byly v předem stanovených časových intervalech vyjímány z reakčního prostředí, umyty destilovanou vodou a vysušeny v exikátoru při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.

Měření infračervených spekter

Infračervená spektra vzorků byla měřena pomocí infračerveného spektrometru MATTSON 3000 při vlnočtech $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Princip je založen na absorpci energie infračerveného záření látkami ve vlnových délkách odpovídajících rotačně vibračnímu chvění vazeb přítomných v dané látce.

Měření UV-VIS spekter

Spektra v ultrafialové a viditelné oblasti záření byla měřena pomocí UV-VIS spektrometru UNICAM UV 500 ve vlnových délkách $200 - 900 \text{ nm}$. Podobně jako v předchozím případě je princip založen na absorpci záření charakterickými skupinami a vazbami v příslušných vlnových délkách v UV oblasti. Ve viditelné oblasti spektra absorbují zbarvené látky v odpovídajících vlnových délkách.

Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Jedná se o metodu, která umožňuje elementární analýzu vzorků. Spektra byly pořízeny pomocí přístroje X-Ray Fluorescence Spectrometer. Princip: atomy jsou zasaženy fotony nebo vysokoenergetickými elektrony. Dochází tak k vyrazení elektronů z vnitřních slupek a následně k sérii elektronových přechodů provázených emisí X-fotonů, které jsou charakteristické pro jednotlivé prvky.

Povrchová mikroskopie

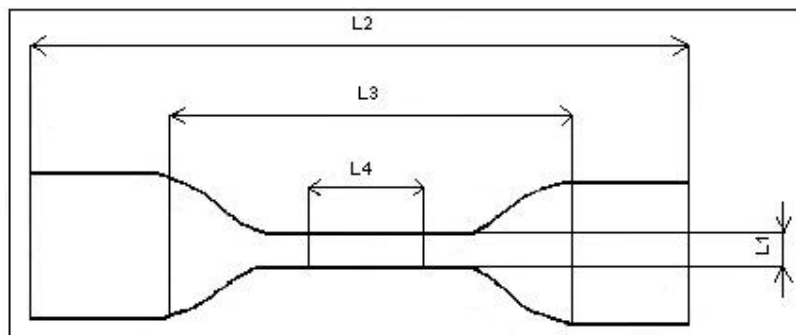
Snímky povrchů materiálů byly pořízeny pomocí optické mikroskopu Olympus CX 41 RF a digitálního fotoaparátu Olympus Camedia C-3040 ZOOM. Použité zvětšení bylo 200krát. Vzorek byl umístěn na počítačací komůrku Cyrus II, která má ve střední části vyryty zářezy, jež lze využít jako měřítko. Základní linie je po $200 \mu\text{m}$ a pomocné linie po $50 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$.

Měření tahových vlastností materiálů

Zkoušky byly provedeny podle normy [43]. Podstata spočívá v tom, že těleso definovaného tvaru (Obr. 12.) 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 je maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky. Vyjadřuje se v Pascalech [MPa].

Poměrné prodloužení při přetržení ε_B je zvětšení délky vztažené na počáteční měřenou délku při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení. Vyjadřuje se v procentech.



Obr. 12. Tvar zkušebního tělesa – typ 5

Rozměry zkušebního tělesa:

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

Z PVC fólií byly vyseknuty v podélném a příčném směru vždy po šestnácti kusech zkušebních tělísek. Osm tělísek bylo podrobeno půdním testům a osm tělísek 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 tělíska. Od každého druhu materiálu bylo tahovým testům podrobena pět zkušebních těles. Výsledky byly po pěti měřeních vyhodnoceny automaticky pomocí softwaru stroje.

3.7 Praktické provedení pokusů

Pokusy Bial I – Bial III byly zaměřeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK) nanoplniv a změkčovadla. Pokusy probíhaly na přístroji Bial BOD 10, kdy do měrných lahviček bylo dávkováno biomédium, aktivovaný kal a substrát. Suspenze aktivovaného kalu byla dávkována ze zásobní suspenze. Celkový objem lahviček je 50 ml, přičemž se dávkuje 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 přímo do lahvičky a dávkuje se 45 ml biomédia.

Na analytických vahách bylo navaženo 5 – 7 mg sypkých jíílů přímo do lahviček. Pak se dávkovalo biomédium a zásobní suspenze aktivovaného kalu. Změkčovadlo DOP bylo naváženo na kruhové míchadlo a vloženo do lahvičky. Poté se nadávkovalo 45 ml biomédia a lahvička se vložila na deset minut do UZ-vany. Díky ultrazvuku dojde k dokonalé dispergaci olejové látky. Po této době se lahvička vyndá a provede se inokulace aktivovaným kalem.

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. V tomto případě se jednalo o benzoan sodný. Ten slouží ke kontrole aktivity kalu.

Koncentrace substrátu byla $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, u navážek je nutno koncentraci přepočítat na aktuální hmotnost testované látky v baňce. Sušina aktivovaného kalu v lahvičkách byla 50 – 100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. U pokusu Bial III byla koncentrace jíílů desetinásobná.

U pokusu Bial IV – Bial VI byla příprava analogická jako v předchozím případě, jen s rozdílem, že z fólií byly vystřiženy testovací vzorky o rozměrech 20 x 25 mm. Tato tělíska byla vložena po jednom do měrné lahvičky. Při pokusech Bial IV – Bial VI byly kromě hodnot BSK zaznamenávány i hmotnostní úbytky jednotlivých fólií. Každá fólie byla testována 4krát vedle sebe (u pokusu Bial VI 3krát vedle sebe), přičemž k analýzám byla otvírána vždy jen jedna lahvička s danou fólií. V průběhu měření byly lahvičky

v přibližně čtrnáctidenních intervalech otvírány, fólie byly vysušeny a zváženy, zároveň byly pořízeny povrchové snímky a infračervená spektra. Při pokusu Bial VI byly testované fólie před vlastním stanovení vystaveny tepelné oxidaci v peci při 50 °C po dobu 180 hodin [5, 9, 14]. U pokusu Bial IV a Bial V bylo po 70 dnech inokulum regenerované přidáním čerstvého aktivovaného kalu. Jednotlivé lahvičky byly otevřeny, a bylo odebráno 5 ml suspenze. Ze zásobní suspenze připravené v biomédiiu bylo nazpět pipetováno 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu. Sušina AK v zásobní suspenzi byla cca 500 mg.l⁻¹. Podobně u pokusu Bial VI bylo inokulum regenerované po 60 dnech.

Pokus VII byl zaměřen na sledování produkce oxidu uhličitého vznikajícího při mikrobiálním rozkladu testovaných látek. PVC fólie byly před vlastním pokusem chemicky oxidovány luhováním ve 200 ml kyseliny sírové pH 3 a hydroxidu sodném pH 10 po dobu 100 hodin. Poté byl výluh vpraven spolu se vzorky do jednotlivých reaktorů. Experiment probíhal v pěti třílitrových Erlenmayerových baňkách (kapitola 3.5.2). Celkový objem suspenze aktivovaného kalu činil 2,5 l. Do reaktorů bylo dávkováno 2200 ml minerálního biomédia, 200 ml výluhu a 100 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (AK). Zásobní suspenze aktivovaného kalu byla připravena z odstředěného AK následně dispergováném v minerálním biomédiiu. První reaktor byl bez substrátu a představoval slepý pokus (endogenní respiraci). Místo 200 ml výluhu se dávkovalo 200 ml biomédia. Do dalších reaktorů byly pomocí inertního materiálů zavěšeny vždy tři testovací tělesa z PVC fólií o rozměru 30 x 35 mm. Sušina aktivovaného kalu v reaktorech činila 100 mg.l⁻¹. Koncentrace substrátu je dána vahou zkušebních tělísek cca 150 mg.l⁻¹.

V týdenních intervalech byly měněny absorpční roztoky NaOH a množství zachyceného CO₂ bylo stanoveno titrační metodou. Přibližně jednou za dva týdny byly vzorky z reaktorů vyjmuty, vysušeny, zváženy a podrobeny dalším analýzám. (povrchová mikroskopie, FTIR spektra).

Pokus VIII byl zaměřen na sledování stability PE fólií v aerobním vodném prostředí. Sledování stability PE bylo prováděno v šesti dělicích nádobách (kapitola 3.5.3) o celkovém objemu suspenze aktivovaného kalu 2 litry. Do dělicích nádob bylo dávkováno 1900 ml minerálního média, 100 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (centrifugován a dispergován v biomédiiu). Sušina v reaktoru byla 0,5 g.l⁻¹. Z PE fólií byly vystřiženy testovací tělíska o rozměru 30 x 35 mm a umístěny po třech do reaktorů. Vzorky byly zavěšeny pomocí inertního materiálu. Před vlastním zahájením experimentu byla jedna

sada testovacích tělísek tepelně oxidována při 50 °C po dobu 330 hodin (sada představuje čtyři vzorky neplněné a čtyři vzorky jílem naplněné fólie). Zbylé dvě sady byly podrobeny chemické oxidaci v kyselině a zásadě, podobně jako v předešlém případě, po dobu 280 hodin. Jedno tělísko každého materiálu bylo uloženo na vzduchu při laboratorní teplotě jako srovnávací vzorek. V průběhu pokusu byly vzorky z reaktorů vyjímány, vysušeny a podrobeny dalším analýzám.

Cílem pokusu IX bylo zjištění stability materiálů z PVC v půdním prostředí (kapitola 3.5.4). Do půdy byly uloženy tři sady tělísek ve tvaru oboustranné lopatky (Obr. 12.). Jedna sada představovala 16 tělísek neplněné 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 a spolu 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.

Veškeré hodnoty 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.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Součástí výsledkové části jsou tabulky vstupních a výstupních parametrů, grafy popisující časovou závislost průměrných hodnot biologické spotřeby kyslíku, produkce oxidu uhličitého, procentuální odstranění podle CO_2 . Dále výsledková část obsahuje grafy procentuálního odstranění hmotnosti substrátu a procentuálního odstranění hmotnosti dioktylfthalátu (DOP). Dále jsou součástí této kapitoly výsledky tahových zkoušek, FTIR spektra a povrchové snímky fólií. Legenda k tabulkám a vysvětlivky ke grafům a zkratkám jsou uvedeny na začátku výsledkové části popřípadě v poznámkách pod tabulkami.

Legenda k tabulkám pro vstupní a výstupní hodnoty

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 _{kon}	hodnota pH na konci pokusu
Sušina _{poč}	hodnota sušiny inokula na počátku pokusu [mg.l^{-1}]
Sušina _{kon}	hodnota sušiny inokula na konci pokusu [mg.l^{-1}]
CHSK _{Cr}	hodnota chemické spotřeby kyslíku [mg.g^{-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 [%]
ΣCO_2	kumulativní produkce CO_2 na konci pokusu [mmol]
Th _{CO2}	teoretická produkce CO_2 [mmol]
D _{CO2}	procento rozkladu na základě produkce CO_2 [%]
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
BS.....	Benzoan sodný
C 30B.....	Cloisite 30B
DOP.....	Dioktylftalát
C 20A.....	Cloisite 20A
C Na ⁺	Cloisite Na ⁺
PE – S.....	Kopolymer Surlyn 9721
PE – S C20A.....	Kopolymer Surlyn 9721 + 7 % Cloisite 20A
PVC.....	Polyvinylchlorid (PVC BUSS 38)
PVC C30B.....	Polyvinylchlorid + 10 % Cloisite 30B (PVC BUSS 39)
pH 3.....	chemická oxidace v kyselině sírové pH 3
pH 10.....	chemická oxidace v hydroxidu sodném pH 10
TO.....	tepelná oxidace při 50 °C

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

Pokus Bial I – Biologická stabilita nanoplňiva Cloisite 30B a biologická rozložitelnost změkčovadla DOP ve vodném aerobním prostředí

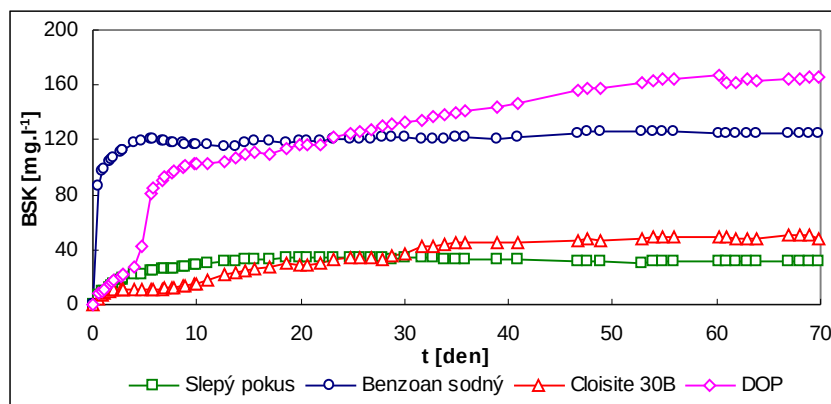
Tabulka II. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial I

Parametry	Sl.p.	Sl.p.	BS	BS	C30B	C30B	C30B	DOP	DOP	DOP
Délka testu [den]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Hmotnost [mg]	-	-	103,6 ¹⁾	103,6 ¹⁾	6,5	5,3	5,2	5,8	5,6	5,3
TOC _{poč} [mg.l ⁻¹]	6,78	6,78	63,48	63,48	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon} [mg.l ⁻¹]	11,69	7,01	7,69	4,93	-	-	-	-	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
pH _{kon}	7,17	7,17	7,38	7,39	7,11	7,13	7,61	7,37	7,35	7,36
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2
Sušina _{kon} [mg.l ⁻¹]	24	20	29	27	-	-	-	26,5	29,1	28,9
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	-	-	1965 ²⁾	1965 ²⁾	660	660	660	2410	2410	2410
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	-	-	908	960	186	166	-	940	1609	1091
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	-	-	0,46 ³⁾	0,49 ³⁾	0,28	0,25	-	0,39	0,67	0,45
t _{lag} [den]	-	-	0	0	14,6	30	-	3,75	3,75	3,75

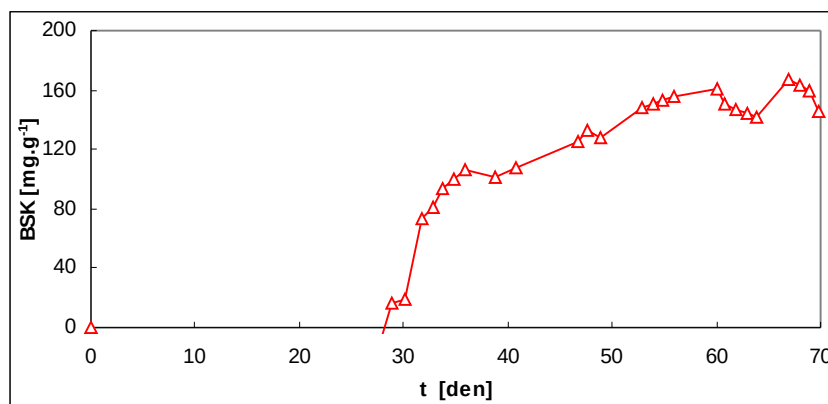
¹⁾ koncentrace benzoanu sodného v lahvičce [mg.l⁻¹]

²⁾ teoretická spotřeba kyslíku TSK [mg.g⁻¹]

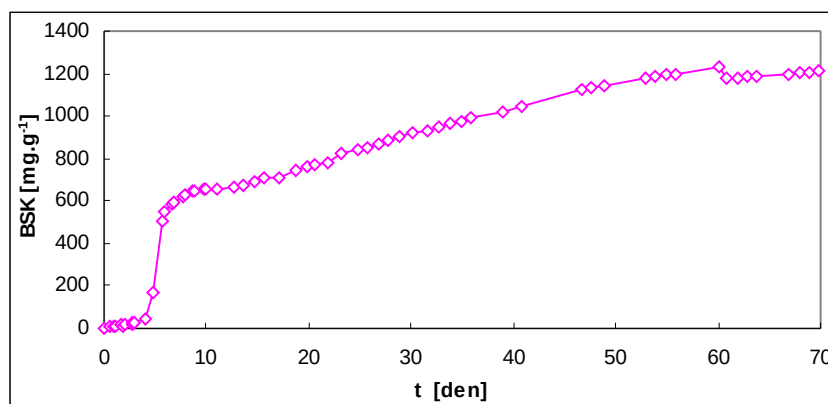
³⁾ BSK_{max}/TSK



Obr. 13. Ø celková BSK – pokus Bial I



Obr. 14. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 30B



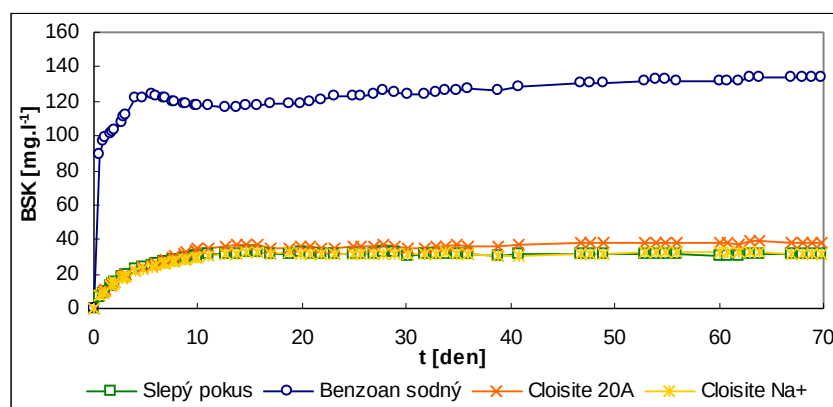
Obr. 15. Ø substrátová BSK změkčovadla dioktylfthalátu

U pozice č. 5 – 7 (Cloisite 30B) nebyla stanovena konečná sušina kvůli zbytkovému obsahu organicky modifikovaného jílu v baňkách. Z tohoto důvodu nebyla konečná sušina stanovovaná ani u dalších pokusů s jílovým substrátem.

Pokus Bial II – Biologická stabilita nanoplniv Cloisite 20A a Cloisite Na⁺ ve vodném aerobním prostředí

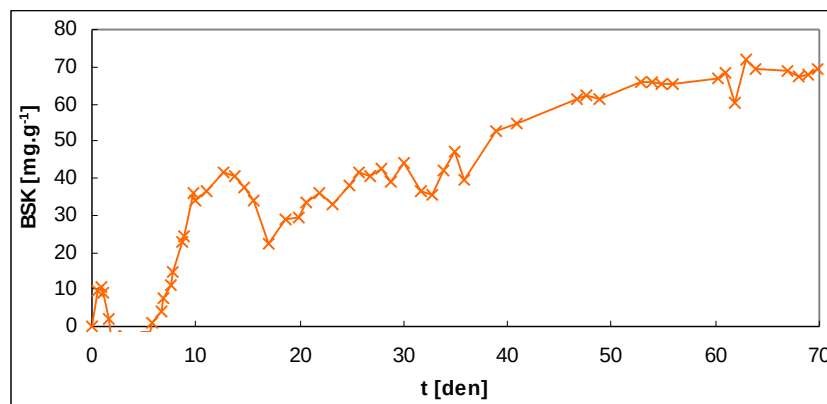
Tabulka III. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial II

Parametry	Sl.p.	Sl.p.	BS	BS	C20A	C20A	C20A	CNa ⁺	CNa ⁺	CNa ⁺
Délka testu [den]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Hmotnost [mg]	-	-	103,6 ¹⁾	103,6 ¹⁾	5,5	5,3	5,5	6,4	5,7	5,4
TOC _{poč} [mg.l ⁻¹]	6,85	6,85	62,95	62,98	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon} [mg.l ⁻¹]	6,15	5,66	4,44	5,48	-	-	-	-	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
pH _{kon}	7,18	7,17	7,32	7,31	7,19	8,07	7,35	7,17	7,13	7,14
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2
Sušina _{kon} [mg.l ⁻¹]	21	25	28	26	-	-	-	-	-	-
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	-	-	1965 ²⁾	1965 ²⁾	1110	1110	1110	<5	<5	<5
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	-	-	954	949	53	63	98	0	0	0
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	-	-	0,49 ³⁾	0,48 ³⁾	0,05	0,06	0,09	-	-	-
t _{lag} [den]	-	-	0	0	7,6	4,7	4,7	-	-	-



Obr. 16. Ø celková BSK – pokus Bial II

V dalším textu nejsou uváděny vysvětlivky k indexům v tabulkách – jsou totožné jako v Tabulce II.

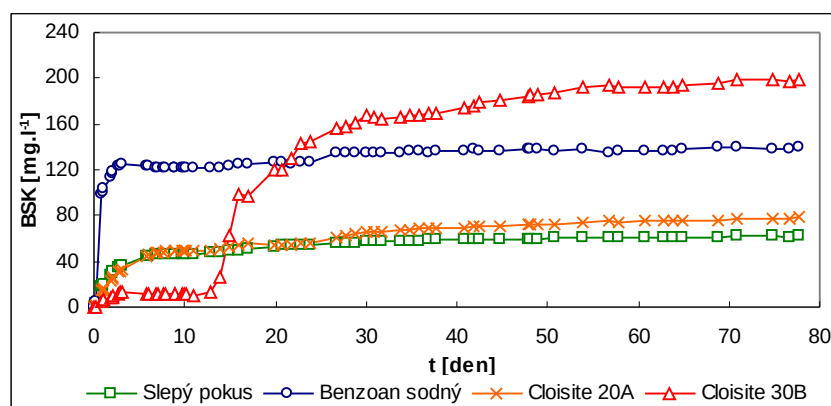


Obr. 17. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 20A

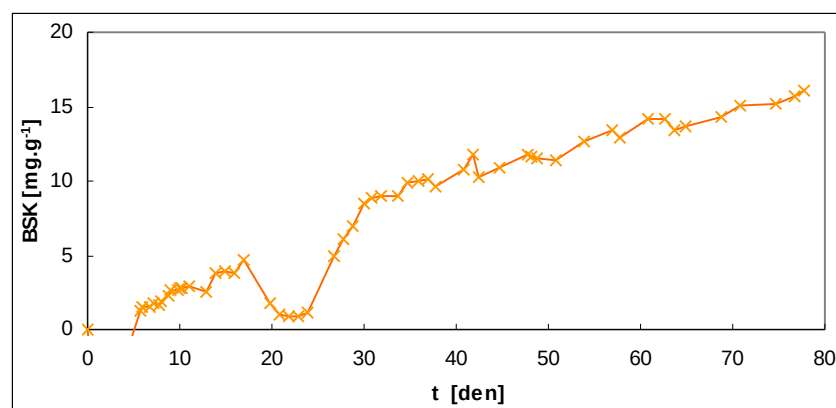
Pokus Bial III – Biologická stabilita nanoplňiv Cloisite 20A a Cloisite 30B v aerobním vodném prostředí – desetinásobná koncentrace substrátu

Tabulka IV. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial III

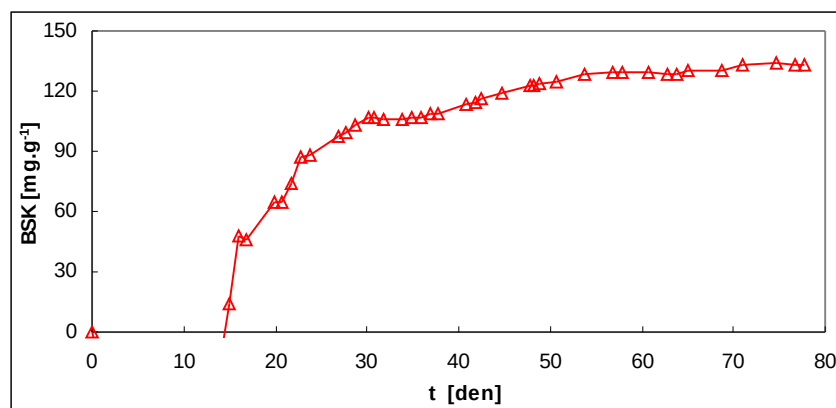
Parametry	Sl.p.	Sl.p.	BS	BS	C20A	C20A	C20A	C30B	C30B	C30B
Délka testu [den]	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78
Hmotnost [mg]	-	-	98,6 ¹⁾	98,6 ¹⁾	52,4	53,3	50,5	51,1	52,1	49,3
TOC _{poč} [mg.l ⁻¹]	6,59	6,59	62,8	62,8	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon} [mg.l ⁻¹]	5,54	5,16	4,91	4,88	-	-	-	-	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
pH _{kon}	7,05	7,15	7,41	7,39	7,15	7,15	7,1	7,61	7,64	10,4
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2	66,2
Sušina _{kon} [mg.l ⁻¹]	39	43	54	51	-	-	-	-	-	-
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	-	-	1965 ²⁾	1965 ²⁾	1110	1110	1110	660	660	660
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	-	-	890	910	11	16	21	133	127	-
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	-	-	0,45 ³⁾	0,46 ³⁾	0,01	0,01	0,02	0,2	0,19	-
t _{lag} [den]	-	-	0	0	21	5,7	5,5	14	15	-



Obr. 18. Ø celková BSK – pokus Bial III



Obr. 19. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 20A (10x)



Obr. 20. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 30B (10x)

Pokus Bial IV + V – Stabilita PE a PVC fólií ve vodném aerobním prostředí

Tabulka V. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial IV

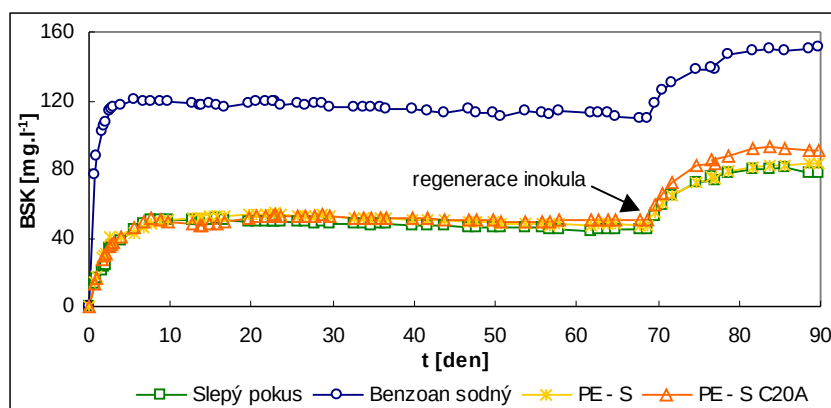
Parametry	Sl.p.	Sl.p.	PE - S	PE - S	PE - S	PE - S	PE - S C20A	PE - S C20A	PE - S C20A	PE - S C20A
Délka testu [den]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Hmotnost _{poč} [mg]	-	-	24,05	25,85	24,27	24,57	56,54	52,58	51,88	57,31
Hmotnost _{kon} [mg]	-	-	24,04	-	-	-	56,66	-	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	-	-	98	16	5	-	62	13	4	19
D _{HM} [%]	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-

Tabulka VI. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial V

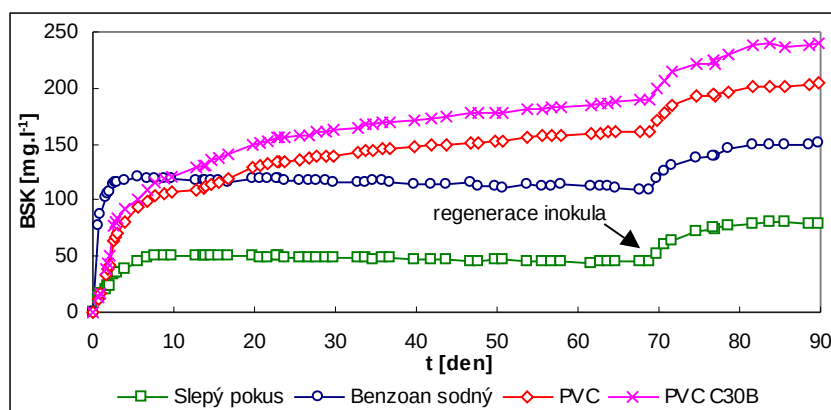
Parametry	BS	BS	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC C30B	PVC C30B	PVC C30B	PVC C30B
Délka testu [den]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Hmotnost _{poč} [mg]	97,2 ¹⁾	97,2 ¹⁾	55,25	52,99	53,58	57,88	61,22	63,08	58,99	60,66
Hmotnost _{kon} [mg]	-	-	50,35	-	-	-	54,41	-	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6	100,6
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	816	869	127	106	115	111	133	97	115	154
D _{HM} [%]	-	-	8,87	-	-	-	11,12	-	-	-
D _{DOP} [%]	-	-	36,65	-	-	-	45,97	-	-	-
t _{lag} [den]	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1

Pokusy Bial IV a Bial V byly prováděny současně. Z tohoto důvodu byly u Bialu IV dvě pozice obsazeny slepým pokusem a u Bialu V byly dvě pozice obsazeny srovnávací látkou benzoanem sodným. Pozice 3 a 7 byly pravidelně otvírány a u vzorků byly stanovovány hmotnostní úbytky. Kvůli vysokým hodnotám BSK u pokusu Bial IV nebyly hodnoty pozic 3 a 7 počítány do průměru.

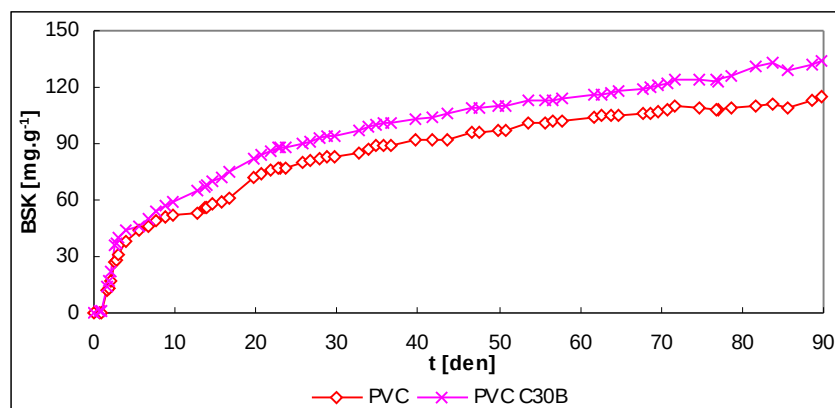
Vzhledem k tomu, že pokusy stále probíhají, nebyla proto stanovena konečná sušina a hodnota pH. Po 70 dnech bylo inokulum regenerované přidáním čerstvého aktivovaného kalu.



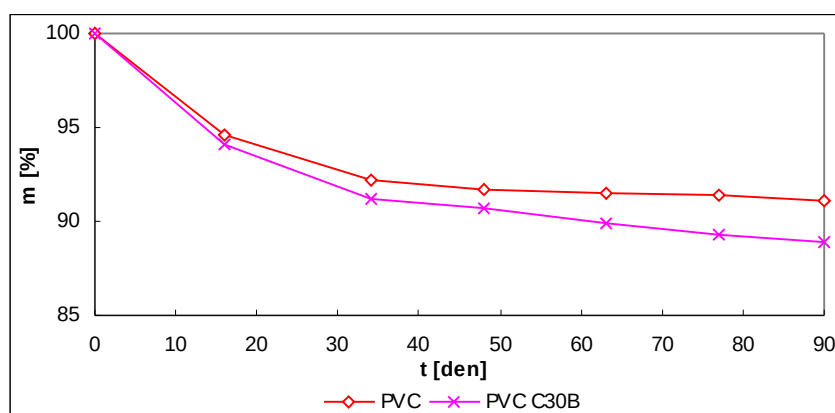
Obr. 21. Ø celková BSK – pokus Bial IV



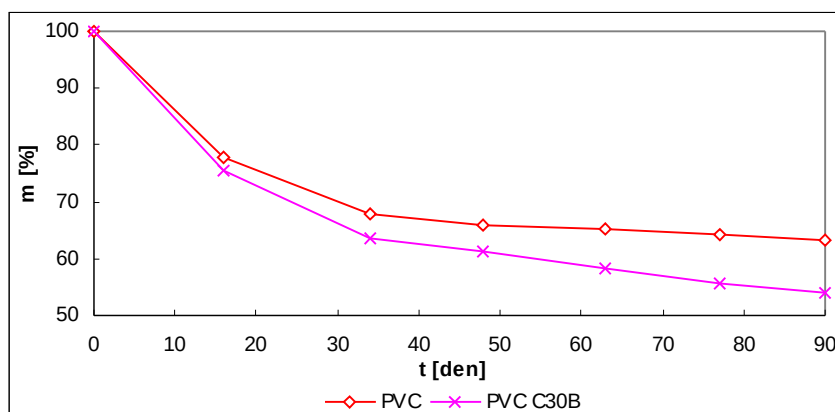
Obr. 22. Ø celková BSK – pokus Bial V



Obr. 23. Ø substrátová BSK PVC fólií



Obr. 24. Úbytek hmotnosti PVC fólií



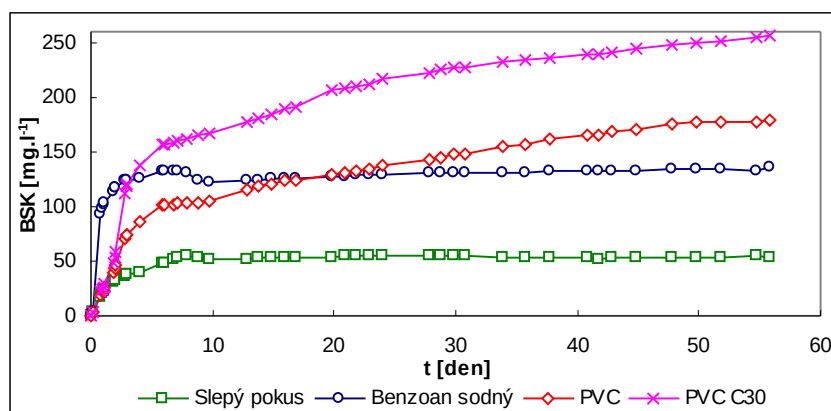
Obr. 25. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOP z PVC fólií

Pokus Bial VI – Stabilita PVC fólií ve vodném aerobním prostředí – předcházející tepelná oxidace PVC fólií (50 °C, 180 hodin)

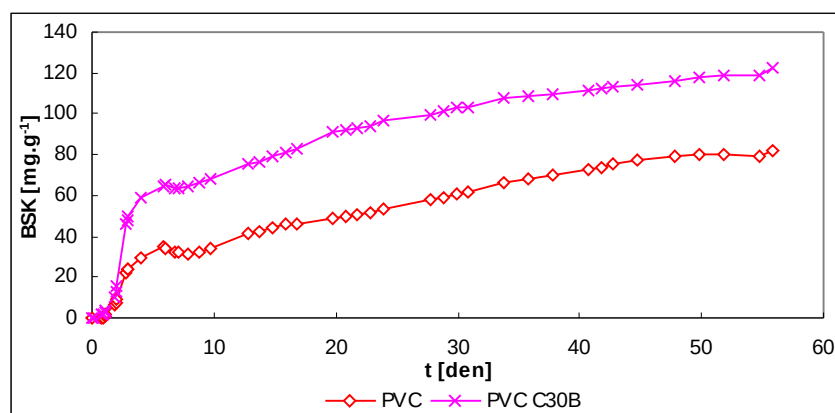
Tabulka VII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial VI

Parametry	Sl.p.	Sl.p.	BS	BS	PVC	PVC	PVC	PVC C30B	PVC C30B	PVC C30B
Délka testu [den]	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
Hmotnost _{poč} [mg]	-	-	97,74 ¹⁾	97,74 ¹⁾	77,87	77,51	74,81	77,83	82,98	89,90
Hmotnost _{kon} [mg]	-	-	-	-	72,93	-	-	70,54	-	-
pH _{poč}	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6	107,6
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	-	-	907	902	91	78	78	125	123	118
D _{HM} [%]	-	-	-	-	6,34	-	-	9,37	-	-
D _{DOP} [%]	-	-	-	-	26,21	-	-	38,7	-	-
t _{lag} [den]	-	-	0	0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

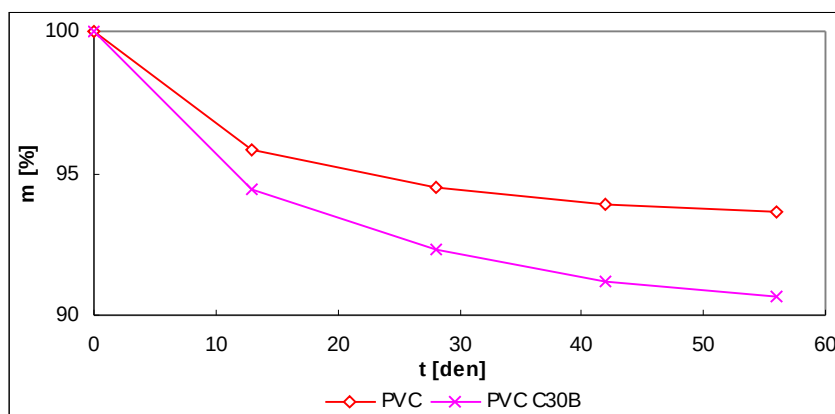
Podobně jako u pokusů Bial IV a Bial V i zde probíhá experiment nadále a proto nebyla stanovena konečná sušina a konečná hodnota pH.



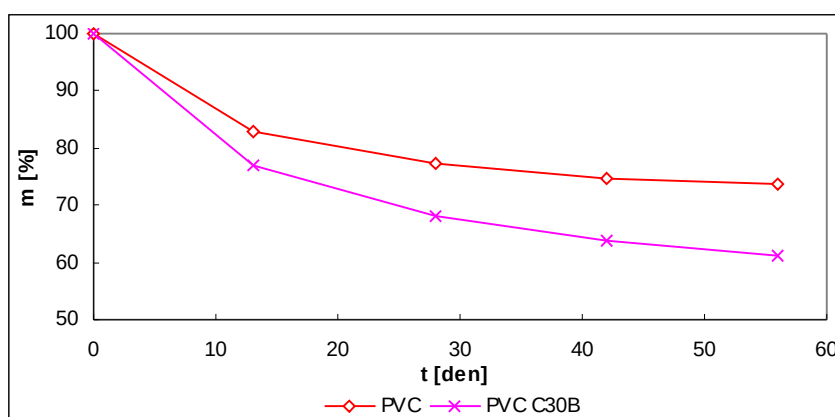
Obr. 26. Ø celková BSK – pokus Bial VI



Obr. 27. Ø substrátová BSK tepelně oxidovaných PVC fólií



Obr. 28. Úbytek hmotnosti tepelně oxidovaných PVC fólií

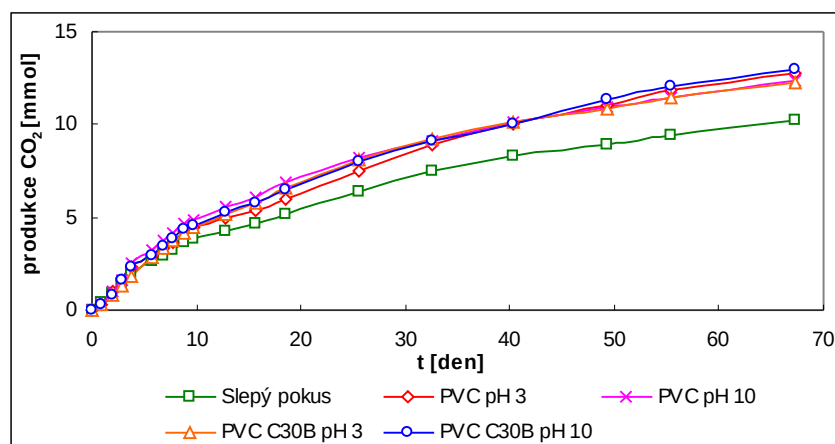


Obr. 29. Úbytek hmotnosti DOP z tepelně oxidovaných PVC fólií

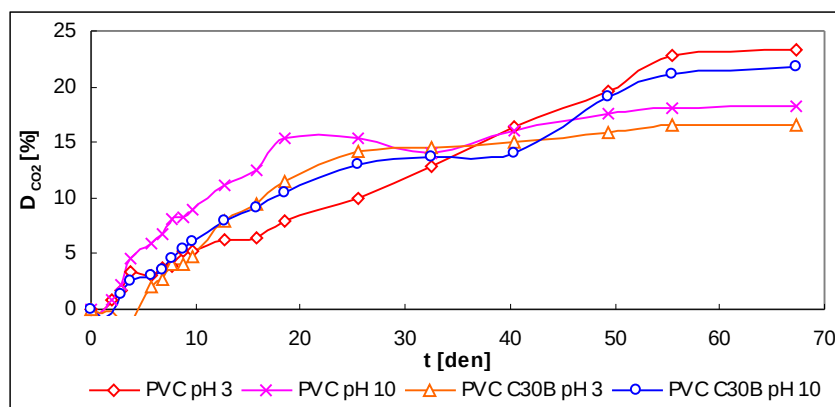
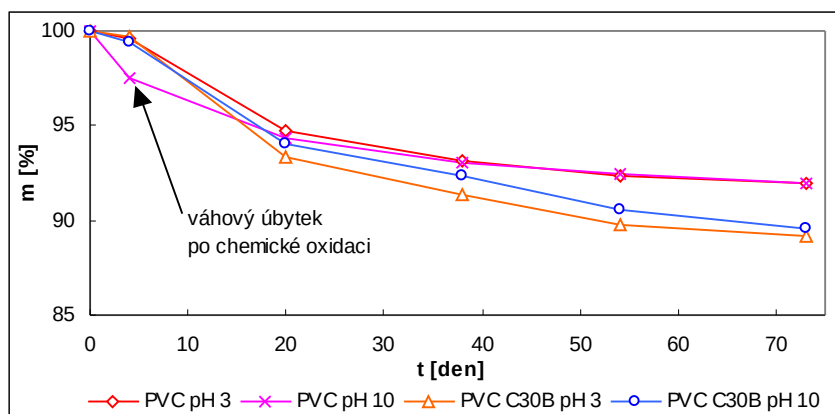
Pokus VII – Posouzení stability PVC fólií na základě produkce CO_2 – předcházející chemická oxidace fólií v kyselém a zásaditém prostředí

Tabulka VIII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus VII

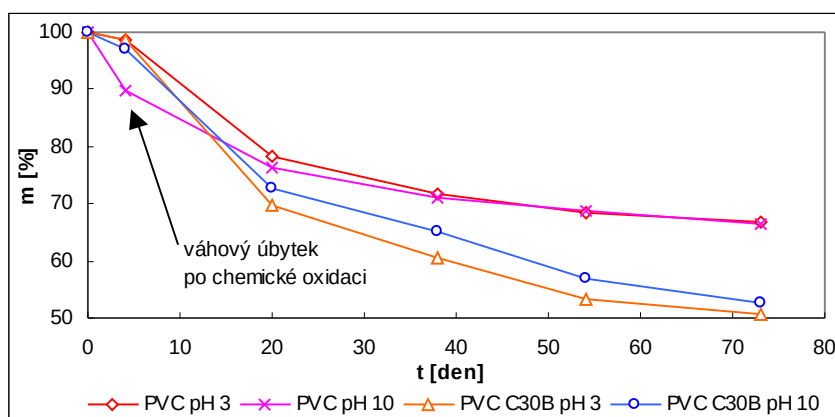
Sledované parametry	Slepý pokus	PVC pH 3	PVC pH 10	PVC C30B pH 3	PVC C30B pH 10
Délka testu [den]	68	68	68	68	68
Σn_{CO_2} [mmol]	-	2,53	2,09	1,99	2,68
Th_{CO_2} [mmol]	-	10,81	11,50	12,09	12,35
D_{CO_2} [%]	-	23,35	18,19	16,51	21,74
$\text{pH}_{\text{poč}}$	7,54	7,52	7,54	7,51	7,56
pH_{kon}	7,26	7,18	7,24	7,35	7,12
$\text{Sušina}_{\text{poč}}$ [mg.l^{-1}]	98,6	98,6	98,6	98,6	98,6
$\text{Hmotnost}_{\text{poč}}$ [mg]	-	337,6	359,1	381,4	389,5
$\text{Hmotnost}_{\text{kon}}$ [mg]	-	310,34	330,04	339,97	348,98
D_{HM} [%]	-	8,07	8,09	10,86	10,4
D_{DOP} [%]	-	33,37	33,44	49,38	47,29
t_{lag} [den]	-	2	2	4,5	2,5



Obr. 30. Kumulativní produkce CO_2

Obr. 31. Procentuální odstranění podle D_{CO_2} 

Obr. 32. Úbytek hmotnosti chemicky oxidovaných PVC fólií



Obr. 33. Úbytek hmotnosti DOP z chemicky oxidovaných PVC fólií

Na Obr. 32. a 33. je do doby pokusu zahrnuta i chemická oxidace 100 hodin, kdy byly vzorky luhovány v kyselině a zásadě.

Pokus VIII – Posouzení stability PE fólií ve vodném aerobním prostředí – předcházející tepelná a chemická oxidace PE fólií

Tabulka IX. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus VIII

Sledované parametry	PE – S TO	PE – S C20A TO	PE – S pH 3	PE – S pH 10	PE – S C20A pH 3	PE – S C20A pH 10
Délka testu [den]	42	42	42	42	42	42
pH _{poč}	7,52	7,53	7,51	7,52	7,56	7,51
Sušina _{poč} [mg.l ⁻¹]	453,5	453,5	453,5	453,5	453,5	453,5
Hmotnost _{poč} [mg]	117,39	281,05	119,39	110,76	274,88	289,82
Hmotnost _{kon} [mg]	117,68	282,43	119,32	110,83	274,99	289,98

Pokus IX – Posouzení stability PVC fólií v půdním prostředí (Sada I)

Tabulka X. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus IX

Sledované parametry	PVC _{pod}	PVC _{příč}	PVC C30B _{pod}	PVC C30B _{příč}
Délka testu [den]	42	42	42	42
$\sigma_{Mpoč} \pm sd$ [MPa]	24,37 $\pm$ 1,43	20,59 $\pm$ 2,74	24,74 $\pm$ 3,16	20,34 $\pm$ 1,12
$\epsilon_{Bpoč} \pm sd$ [%]	165,68 $\pm$ 24,35	146,46 $\pm$ 25,18	78,00 $\pm$ 12,32	104,64 $\pm$ 22,51
$\sigma_{Mkon} \pm sd$ [MPa]	25,38 $\pm$ 1,20	21,35 $\pm$ 1,15	29,02 $\pm$ 2,96	22,99 $\pm$ 2,15
$\epsilon_{Bkon} \pm sd$ [%]	190,34 $\pm$ 13,75	155,96 $\pm$ 22,46	64,94 $\pm$ 13,96	89,98 $\pm$ 21,51
Hmotnost _{poč} [g]	5,58250		4,78742	
Hmotnost _{kon} [g]	5,44874		4,57936	
D _{HM} [%]	2,40		4,35	
D _{DOP} [%]	9,90		17,96	

Tabulka XI. Tahové vlastnosti srovnávacích těles (abiotické podmínky) – pokus IX

Sledované parametry	PVC _{pod}	PVC _{příč}	PVC C30B _{pod}	PVC C30B _{příč}
Délka testu [den]	42	42	42	42
$\sigma_{\text{Mpoč}} \pm \text{sd}$ [MPa]	24,37 $\pm$ 1,43	20,59 $\pm$ 2,74	24,74 $\pm$ 3,16	20,34 $\pm$ 1,12
$\epsilon_{\text{Bpoč}} \pm \text{sd}$ [%]	165,68 $\pm$ 24,35	146,46 $\pm$ 25,18	78,00 $\pm$ 12,32	104,64 $\pm$ 22,51
$\sigma_{\text{Mkon}} \pm \text{sd}$ [MPa]	22,93 $\pm$ 0,89	22,12 $\pm$ 1,49	23,94 $\pm$ 1,43	19,78 $\pm$ 0,50
$\epsilon_{\text{Bkon}} \pm \text{sd}$ [%]	165,38 $\pm$ 12,94	171,80 $\pm$ 18,03	71,52 $\pm$ 9,81	124,98 $\pm$ 16,78

Pokus X – Posouzení stability PE a PVC fólií v abiotickém prostředí

Tabulka XII. Sledované parametry abiotického rozkladu v destilované vodě

Sledované parametry	PE – S	PE – S C20A	PVC	PVC C30B
Délka testu [den]	35	35	35	35
Hmotnost _{poč} [mg]	40,85	92,87	88,00	110,52
Hmotnost _{kon} [mg]	40,82	92,88	87,84	110,07
D _{HM} [%]	-	-	0,18	0,41
D _{DOP} [%]	-	-	0,75	1,68

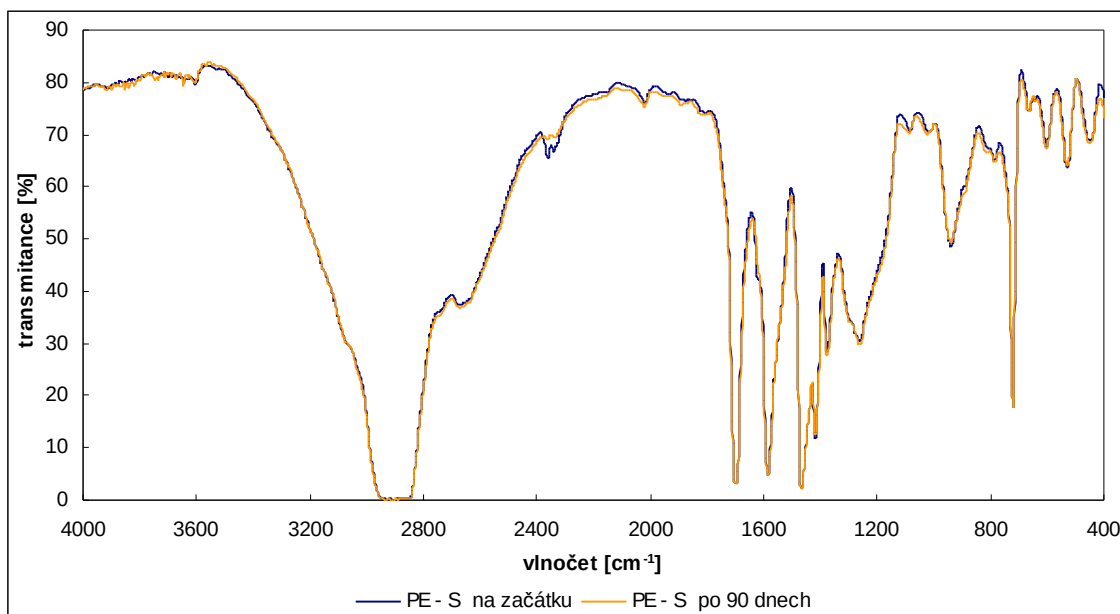
Tabulka XIII. Sledované parametry abiotického rozkladu v suspenzi mrtvého kalu

Sledované parametry	PE – S	PE – S C20A	PVC	PVC C30B
Délka testu [den]	35	35	35	35
Hmotnost _{poč} [mg]	36,57	107,49	88,07	115,15
Hmotnost _{kon} [mg]	36,71	107,65	87,64	114,12
D _{HM} [%]	-	-	0,49	0,89
D _{DOP} [%]	-	-	2,02	3,69

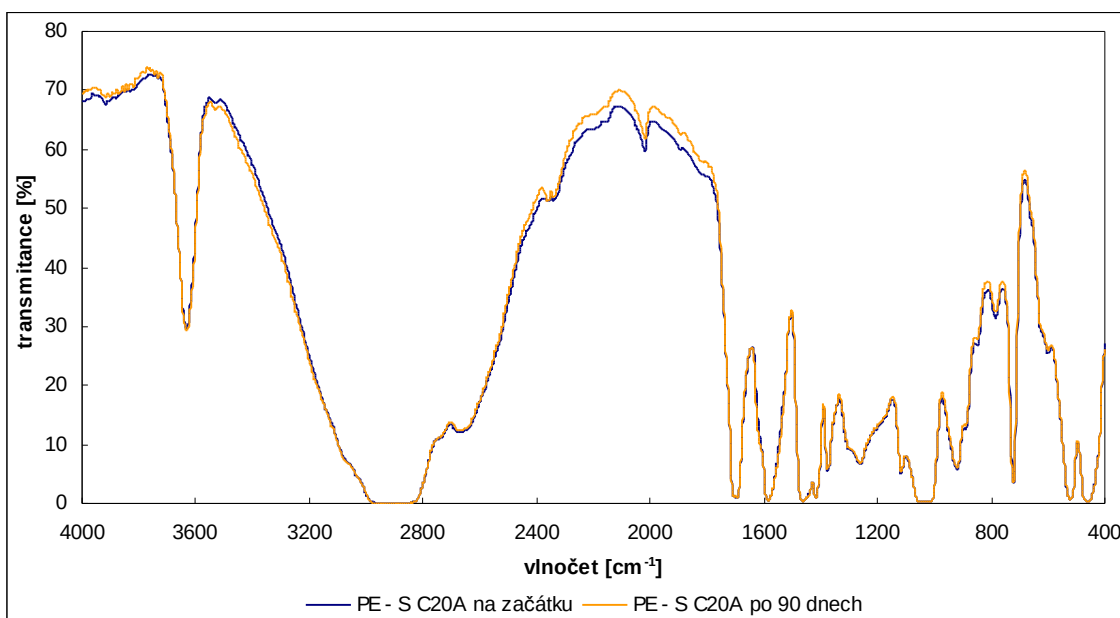
FTIR spektra

Vzhledem ke skutečnosti, že spektra materiálů (PE, PVC) vykazovala stejné charakteristické rysy při všech pokusech, jsou ukázky spektrů zařazeny na konec výsledkové části.

Surlynové fólie na začátku a v průběhu testů stability v aerobním vodním prostředí

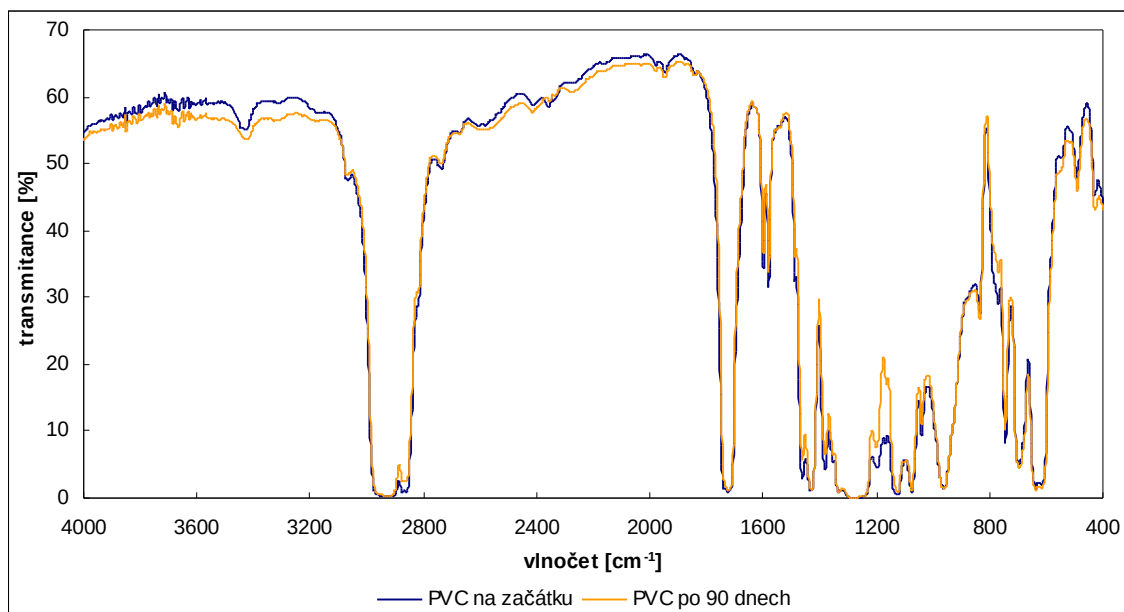


Obr. 34. FTIR spektra PE – S fólie

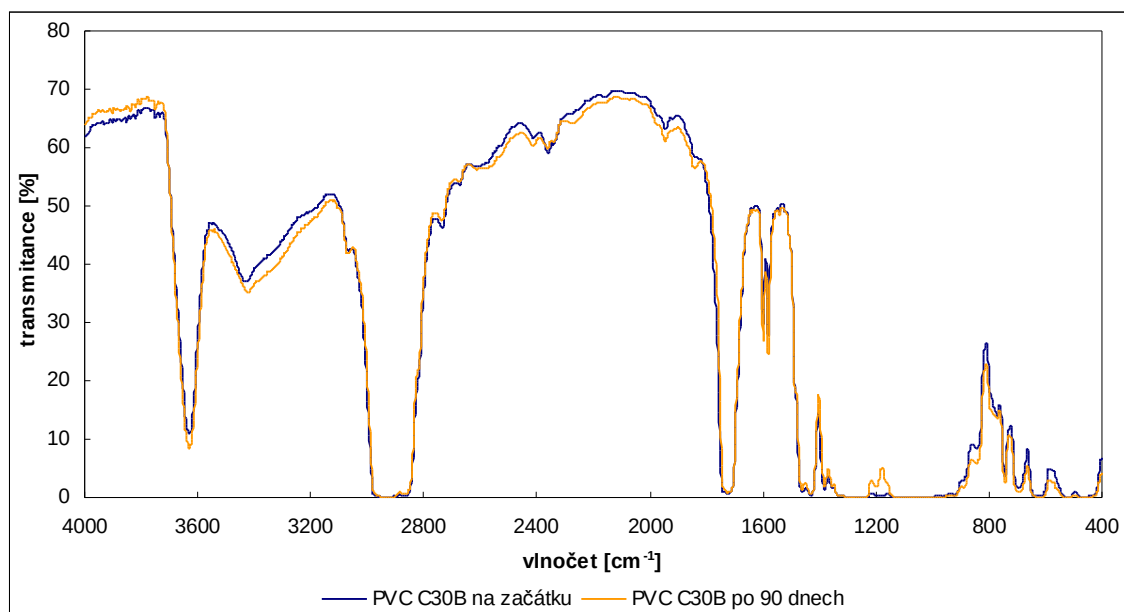


Obr. 35. FTIR spektra PE – S C20A fólie

PVC fólie na začátku a v průběhu testů stability v aerobním vodním prostředí



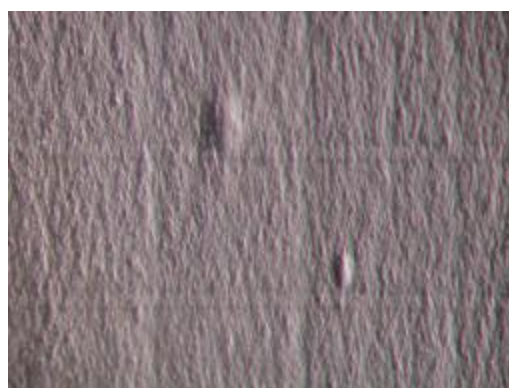
Obr. 36. FTIR spektra PVC fólie



Obr. 37. FTIR spektra PVC C30B fólie

Tabulka XIV. Absorpční oblasti charakteristických skupin

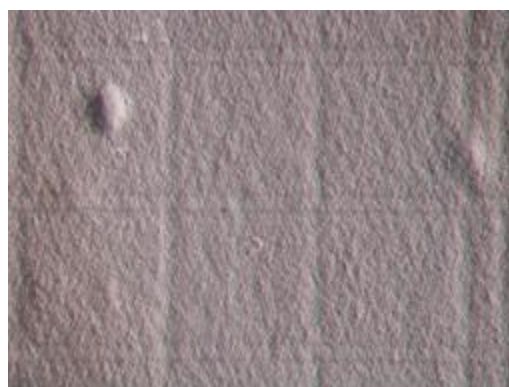
vlnočet [cm^{-1}]	skupina	vlnočet [cm^{-1}]	skupina	vlnočet [cm^{-1}]	skupina
3650-3100	O–H	1700-1500	C=C	1465-1455	CH ₂
2950-285	C–H	1780-1680	C=O	1445-1325	C–H
2420-2300	vzdušný CO ₂	1650-1640	O–H (H ₂ O)	1280-1200	C–O

Povrchová mikroskopie

Obr. 38. PE – S na začátku testu



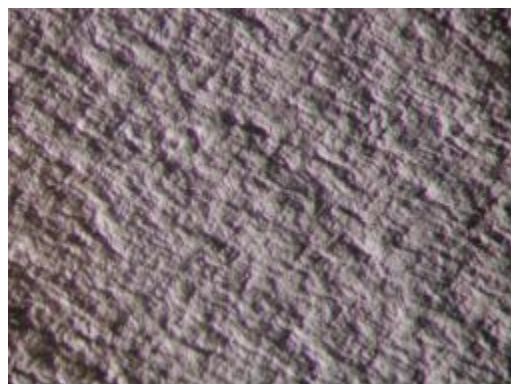
Obr. 39. PE – S po 90 dnech testu



Obr. 40. PE – S C20A na začátku testu



Obr. 41. PE – S C20A po 90 dnech testu



Obr. 42. PVC na začátku testu



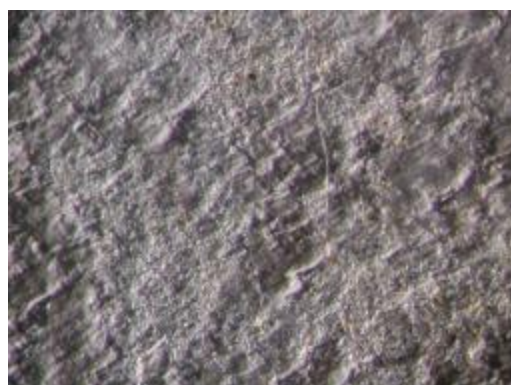
Obr. 43. PVC po 90 dnech testu



Obr. 44. PVC C30B na začátku testu



Obr. 45. PVC C30B po 90 dnech testu



Obr. 46. PVC v průběhu testu



Obr. 47. PVC C30B v průběhu testu

5 DISKUSNÍ ČÁST

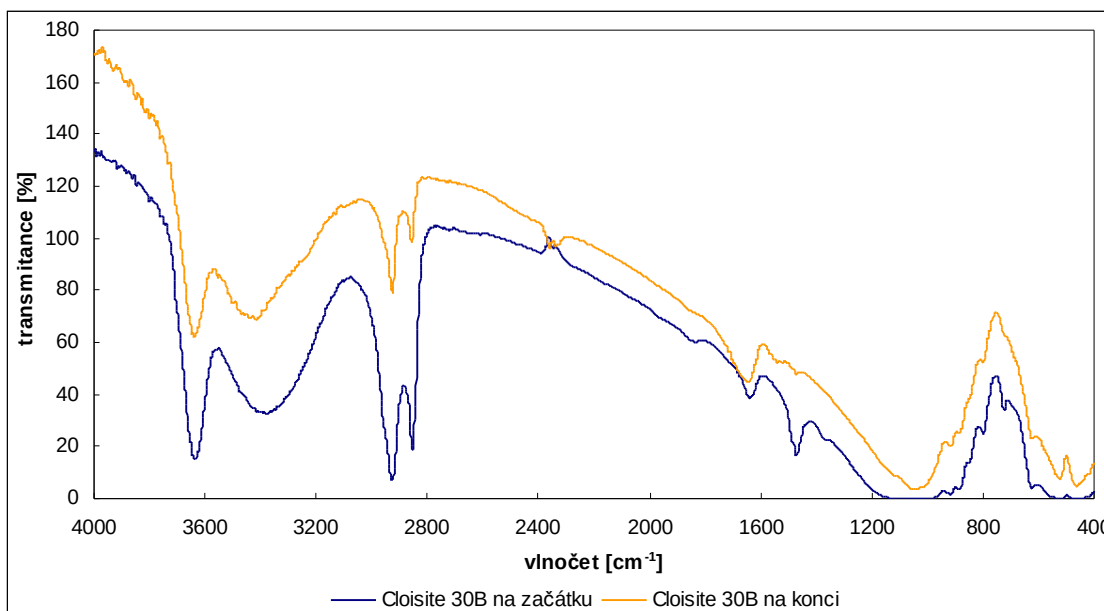
5.1 Biologická stabilita nanoplniv a rozložitelnost změkčovačů DOP

Pokusy Bial I – Bial III byly zaměřeny na sledování stability nanoplniv Cloisite Na⁺, Cloisite 20A, Cloisite 30B a biologické rozložitelnosti změkčovačů dioktylfthalátu (DOP) ve vodném aerobním prostředí na základě sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK).

Cloisite 30B je organicky modifikovaný jílu. Tento jílu je značně hydrofóbní což je způsobeno právě organickým podílem. Cloisite 30B obsahuje 30 % modifikátoru metyl „tallow“ bis-2-hydroxyethyl kvartérní chlorid amonný (MT2EtOH). Struktura je znázorněna na Obr. 3. Z této skutečnosti vyplývá špatná dispergace jílu ve vodném prostředí. Během 70denního testu byla pozorována spotřeba kyslíku, která se pohybovala kolem 160 mg.g⁻¹ (Obr. 14.). Poměr BSK_{max}/CHSK_{Cr} byl cca 0,25 z čehož můžeme vyvodit závěr, že organický modifikátor MT2EtOH byl částečně rozkládán. Na Obr. 13. je znázorněna celková BSK. Za povšimnutí stojí skutečnost, že křivka celkové BSK u jílu Cloisite 30B se dlouhou dobu, až 28 dnů, pohybuje pod křivkou BSK endogenní respirace. Tento jev může být způsoben inhibičním či dokonce toxickým vlivem organického modifikátoru MT2EtOH jež je obsažen v jílu Cloisite 30B. Použitými modifikátory jsou kvartérní amoniové soli, které jsou pro mikroorganismy toxické. I když v tomto případě nejsou tyto soli ve vodě rozpustné, může být jejich částečná hydrofilita způsobena OH skupinami, které se vyskytují ve struktuře modifikátoru použitým v jílu Cloisite 30B.

Vzhledem ke skutečnosti, že hodnoty celkové BSK jílu Cloisite 30B se pohybovaly téměř na úrovni endogenní respirace, byly při pokusu Bial III použity desetinásobné koncentrace jílu. Na Obr. 20. vidíme σ substrátovou BSK. Po 78 dnech byla hodnota substrátové BSK 130 mg.g⁻¹. Poměr BSK_{max}/CHSK_{Cr} byl 0,2. Navíc i na konci testu vykazovala křivka BSK stále rostoucí tendenci. Prvních 15 dnů testu se projevil podobně jako u pokusu Bial I toxický účinek jílu Cloisite 30B. Vzhledem k tomu, že hodnoty BSK a BSK_{max}/CHSK_{Cr} jílu Cloisite 30B nabývaly u pokusu Bial I a Bial III podobných hodnot, můžeme konstatovat, že organický modifikátor, použitý v tomto druhu jílu, je opravdu částečně biologicky rozkládán. Na Obr. 49. je porovnání BSK pokusů Bial I – Bial III. Je patrné, že u obou dvou se projevila lagová fáze, ale jinak nemá rostoucí koncentrace pravděpodobně výrazný vliv na průběh BSK.

Biologický rozklad organického podílu byl také prokázán FTIR spektroskopií. Na Obr. 48. je spektrum jílu Cloisite 30B před a po testu stability. Na obrázku je vidět výrazné zvýšení transmitance v oblasti $2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, což můžeme přiřadit C–H vazbám. K další změně došlo v oblasti kolem 1460 cm^{-1} , která odpovídá snížení obsahu CH_2 skupin.



Obr. 48. FTIR spektra plniva Cloisite 30B

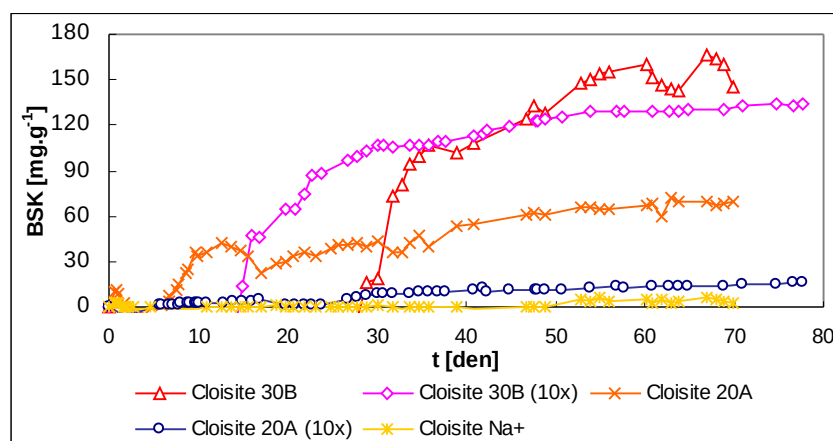
U jílu Cloisite 20A byla zaznamenána u pokusu Bial I po 70 dnech testu průměrná substrátová BSK 70 mg.g^{-1} . Poměr $\text{BSK}_{\text{max}}/\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ byl 0,06. Z výsledků vyplývá, že organický modifikátor použit v jílu Cloisite 20A je látkou biologicky rezistentní. Výsledky mohou být značně zkresleny, protože křivka celkové BSK (Obr. 16.) se pohybovala slabě nad úrovní endogenní respirace, což mohlo být v rámci chyby stanovení.

Při pokusu Bial III byly podobně jako u jílu Cloisite 30B použity desetinásobné koncentrace jílu Cloisite 20A. Na Obr. 18. je znázorněna celková BSK jílu. Celková BSK jílu Cloisite 20A se i v tomto případě pohybovala nad úrovní endogenní respirace. Průměrná substrátová BSK byla po 78 dnech testu 15 mg.g^{-1} , poměr $\text{BSK}_{\text{max}}/\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ je 0,01. Z výsledků můžeme vyvodit závěr, že organický podíl v jílu Cloisite 20A (2M2HT Obr. 2.) je velmi stabilní ve vodném aerobním prostředí. Na Obr. 49. je porovnání substrátových BSK obou typů jílu při pokusech Bial I – Bial III. Z obrázku je patrné, že zvyšující se koncentrace jílu Cloisite 20A má vliv na maximální hodnoty substrátové BSK. Se zvyšující se koncentrací klesají hodnoty BSK_{max} . Tento jev může být způsoben inhibičním účinkem jílu Cloisite 20A.

U jílu Cloisite Na⁺ nebyla podle předpokladu pozorována spotřeba kyslíku, vzhledem k tomu, že se jedná o nemodifikovaný jíl. Jíl byl testován zejména hlavně kvůli zjištění vlivu jílu na mikroorganismy. V průběhu testu nebyl pozorován žádný vliv jílu Cloisite Na⁺ na inokulum aktivovaného kalu. Z tohoto výsledku můžeme usoudit, že pozorované hodnoty substrátové BSK u modifikovaných jíků jsou skutečně příčinou částečného biologického rozkladu organického podílu jílu, zejména v případě jílu Cloisite 30B. Stejně tak toxický účinek tohoto jílu je způsoben modifikátorem MT2EtOH.

Změkčovadlo dioktylfthalát bylo během testu dobře biologicky rozkládáno. Po 70 dnech testu se průměrné hodnoty BSK (Obr. 15.) pohybovaly kolem 1200 mg.g⁻¹. Navíc křivka vykazovala i na konci testu stále rostoucí charakter. Z počátku testu se projevila lagová fáze cca 4 dny. Poměr BSK_{max}/CHSK_{Cr} byl 0,5. Vzhledem k tomu, že u srovnávací látky benzoanu sodného se hodnoty BSK_{max}/TSK pohybovaly také kolem 0,5, můžeme dioktylfthalát zařadit mezi látky dobře biologicky rozložitelné.

V tabulce XV. je porovnání hodnot BSK_{max}, CHSK_{Cr} a jejich vzájemného poměru.



Obr. 49. Ø substrátová BSK jíků při pokusech Bial I – Bial III

Tabulka XV. Porovnání hodnot u pokusů Bial I – Bial III

Sledované parametry	DOP	C 20A	C 20A 10x	C 30B	C 30B 10x
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	1200	70	15	160	130
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	2410	1110	1110	660	660
Lagová fáze [den]	3,7	6	5	28	15
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	0,5	0,06	0,01	0,25	0,2

5.2 Biologická stabilita surlynových fólií

Pokus Bial IV byl zaměřen na sledování stability neupravených PE – S fólií ve vodném aerobním prostředí na základě sledování biologické spotřeby kyslíku.

Po 90 dnech testu nebyla u PE – S a PE – S C20A fólie pozorována biologická spotřeba kyslíku. Hodnoty které byly naměřeny (Obr. 21.) jsou velmi nízké a pohybují se na úrovni endogenní respirace. Zároveň nebyly zaznamenány hmotnostní úbytky jednotlivých fólií. Spíše naopak, u PE – S C20A fólie bylo pozorováno mírné navýšení hmotnosti. Tento jev mohl být způsoben vlivem biomédia (nepatrné navýšení hmotnosti bude diskutováno níže). Z těchto výsledků můžeme prozatím usoudit, že PE – S a PE – S C20A fólie jsou stabilní ve vodném aerobním prostředí. Avšak 90 dnů testu je velmi krátká doba pro testování stability těchto materiálů. Je třeba podotknout, že pokusy probíhají nadále. V průběhu testu byla provedena kontrola aktivity inokula a poté bylo provedeno oživení novou kulturou (regenerace inokula) aktivovaného kalu z ČOV. Tato regenerace se projevila navýšením průměrných hodnot celkové BSK na Obr. 21. V průběhu testů byla měřena FTIR spektra (Obr. 34. a 35.) a zároveň byla prováděna mikroskopie povrchů materiálů (Obr. 38.– 41.). Po 90 dnech nebyly pozorovány žádné změny na povrchu fólií ani v FTIR spektrech.

Při pokusu VIII byla sledována stabilita neplněných a plněných surlynových fólií ve vodném aerobním prostředí, přičemž fólie byly před vlastním testem tepelně a chemicky oxidovány. Po 42 dnech testu nebyly u oxidovaných surlynových fólií pozorovány žádné změny jak v FTIR spektrech, tak na povrchu materiálů. Ve všech testech v biotickém prostředí došlo u PE – S a PE – S C20A fólií k nepatrnému navýšení hmotnosti až o 0,3 %. Ke stejnému navýšení došlo i u pokusu Bial IV. Je známo, že surlynové kopolymery mohou absorbovat vodu, což se projeví v FTIR spektru v oblasti 1620, 1565 a 1536 cm^{-1} [44]. Ve spektrech, které byly měřeny, nebyly žádné změny v této oblasti zaznamenány. Také vzhledem k tomu, že tělesa byla den sušena v exikátoru při laboratorní teplotě, se nedomnívám, že by zvýšení hmotnosti bylo způsobeno vodou. Vzhledem k tomu, že veškeré pokusy probíhají v roztoku biomédia, které je tvořeno mnoha solemi, může být navýšení hmotnosti způsobeno právě biomédiem, respektive některými prvky, které se mohou sorbovat do surlynových fólií. Po vysušení vody mohou vykrystalizovat v matici polymeru a tím nepatrně zvýšit hmotnost testovacích tělísek. Navíc surlynové kopolymery obsahují COOH skupiny. Částečně jsou zneutralizované Zn^{2+} ionty přímo z výroby. Avšak

část jich zůstává nezneutralizovaných. V roztoku biomédia jsou i zinečnaté ionty, které by dále mohly reagovat s COOH skupinami a zvyšovat tak hmotnost polymerů.

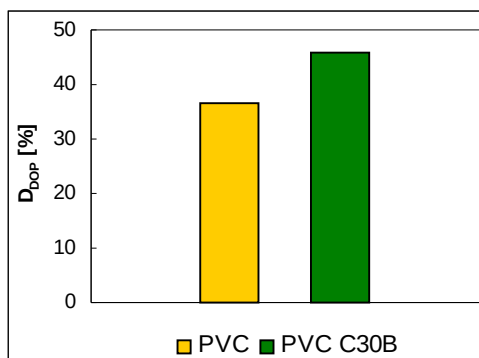
Výsledky abiotických testů bylo potvrzeno, že v prostředí destilované vody nedocházelo ke zvyšování hmotnosti, kdežto v suspenzi mrtvého aktivovaného kalu bylo navýšení hmotností pozorováno. Suspenze mrtvého AK byla připravována také v roztoku biomédia. Rentgenovou fluorescenční spektroskopií byla potvrzena přítomnost zinku v PE – S fóliích a zinku, křemíku, hliníku a železa v PE – S C20A fóliích. Tyto prvky byly ve fóliích přítomny i na začátku testů. Vzhledem ke skutečnosti, že u vzorků v biotickém prostředí nebyla prokázána přítomnost jiných kovů, jež jsou přítomny v biomédii, pak zvýšení hmotnosti je pravděpodobně způsobeno navázáním Zn^{2+} iontů z biomédia. U vzorků z abiotického prostředí byly navíc zjištěny stopy rtuti. Z těchto výsledků můžeme usoudit, že v abiotickém prostředí může být navýšení hmotností způsobeno rtutí, ovšem v biotickém prostředí není rtuť přítomna a zvýšení hmotností bylo taktéž pozorováno. Domníváme se tedy, že nárůst hmotností je pravděpodobně způsobenou neutralizací COOH skupin zinkem. I když tyto závěry jsou vzhledem ke krátkodobosti testů předčasné a je zapotřebí dalších analýz pro jejich potvrzení či vyvrácení.

5.3 Biologická stabilita PVC fólií

Pokusy Bial V a Bial VI byly zaměřeny na sledování stability PVC fólií ve vodném aerobním prostředí na základě biologické spotřeby kyslíku. Při pokusu Bial V byly použity neupravené PVC fólie, u pokusu Bial VI byly použity tepelně oxidované PVC fólie.

Při pokusu Bial V byla pozorována stabilita obou typů PVC fólií. Během testu byla pozorována výrazná spotřeba kyslíku. Na Obr. 23. je znázorněna substrátová BSK PVC fólií. Po 90 dnech testu průměrná BSK dosáhla u PVC fólie 115 mg.g^{-1} ; u PVC C30B fólie 125 mg.g^{-1} . Na Obr. 24. jsou zaznamenány hmotnostní úbytky jednotlivých fólií a na Obr. 25. jsou znázorněny hmotnostní úbytky přepočteny na hmotnost změkčovadla DOP, protože ztráty na hmotnosti jsou s největší pravděpodobností způsobeny právě ztrátou změkčovadla dioktylfthalátu. Z Obr. 23. je patrné, že plněná PVC fólie vykazuje vyšší hodnoty BSK než neplněná PVC fólie. Podobně z Obr. 24. a 25. můžeme vidět, že vyšší hmotnostní úbytky vykazují PVC C30B fólie než PVC fólie. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOP z PVC fólie po 90 dnech byl 36,65 % a z PVC C30B fólie 45,97 %. Porovnání úbytku změkčovadla z neplněné a plněné PVC fólie je znázorněno na Obr. 50. Navíc

křivky úbytků hmotností mají i po 90 dnech stále klesající charakter. Obě fólie vykazovaly lagovou fázi cca 1 den. Podobně jako u pokusu Bial IV bylo i v tomto případě regenerované inokulum, což se projevilo skokovým navýšením hodnot celkových BSK po 70 dnech trvání pokusu. Stejně tak pokus nebyl ukončen a probíhá nadále.

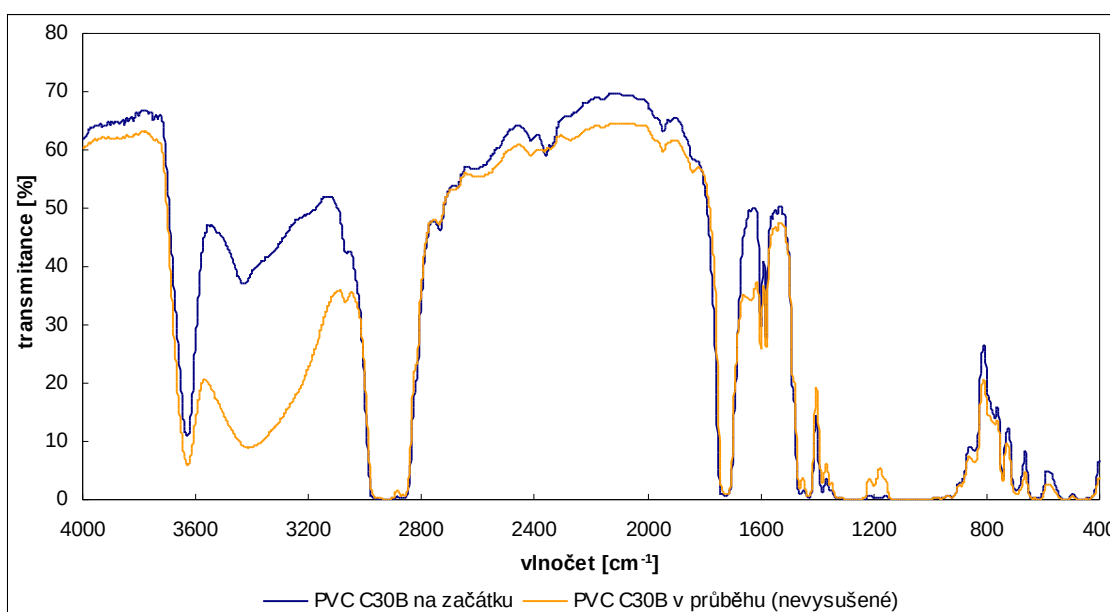


Obr. 50. Úbytky DOP – pokus Bial V

Z výsledků pokusu Bial V vyvstává otázka, zdali vyšší hodnoty BSK a vyšší hmotností úbytky z PVC C30B fólie jsou opravdu způsobeny mikrobiálním odstraněním změkčovadla z PVC matrice a nebo jestli je v průběhu testu mikrobiálně atakováno i nanoplňivo, respektive jeho organická část. Za předpokladu, že by byl mikrobiálně napaden organický podíl nanoplňiva, pak by se na začátku testu pravděpodobně projevil jeho inhibiční účinek, navíc jíl je dokonale rozvrstven v polymerní matrici a tudíž jeho organická část nemůže v polymeru nijakým způsobem migrovat. Pokud by došlo k mikrobiálnímu napadení organického podílu jílu, tak to může být jen na povrchu polymeru.

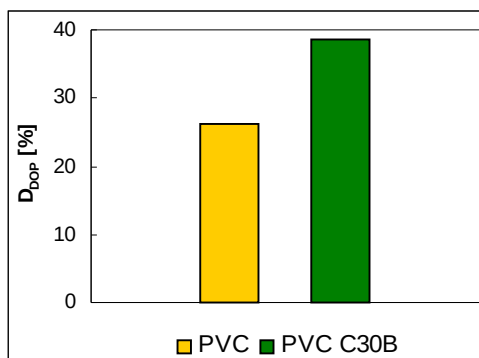
Měření FTIR spekter v průběhu testů se u PVC C30B fólie projevilo snížení transmittance v oblasti $3600 - 3100$ a $1650 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ (Obr. 51.). Absorpce energie v této oblasti náleží O–H skupinám. Po vysušení materiálů nabyly transmittance původních hodnot. Z toho vyplývá, že snížená transmittance byla způsobena vodou, která se nasorbovala do PVC C30B matrice. Také snižování hmotnosti během sušení potvrdilo skutečnost, že se jedná o vodu. Zajímavostí je, že absorpce vody byla pozorována až v okamžiku, kdy byla mikrobiálně odstraněna alespoň část změkčovadla DOP. Navíc u neplněných PVC fólií nebyla absorpce vody v průběhu testu dokázána. Z těchto výsledků vyplývá, že jíl umožňuje absorpci vody do PVC matrice. V okamžiku, kdy je mikrobiálně odstraněna část změkčovadla, zůstávají pravděpodobně ve struktuře póry a rozvrstvený jíl

brání uspořádání řetězců polymeru. Kdežto u neplněných PVC fólií dojde po ztrátě změkčovadla k lepšímu uspořádání řetězců a tím se znemožní absorpce vody. Tento jev je pravděpodobně příčinou zvýšených hmotnostních úbytků a zvýšené BSK u plněných PVC fólií. Díky pórům ve struktuře může změkčovadlo lépe migrovat z vnitřních vrstev polymeru na povrch, kde je pak následně biodegradováno. Další změny v FTIR spektrech (Obr. 36., 37.) byly pozorovány při vlnočtu $1280 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Zvyšování transmittance v této oblasti je způsobeno snižováním obsahu C–O skupin které jsou přítomny ve struktuře dioktylfthalátu (Obr. 6.). Na fotografiích (Obr. 42.– 45.) nebyly v průběhu pokusu zaznamenány změny na povrchu obou druhů PVC fólií.



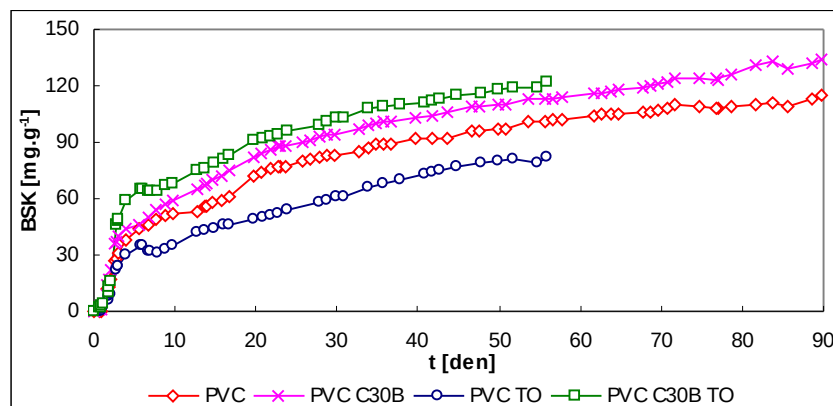
Obr. 51. FTIR spektra PVC C30B fólie v průběhu testů

Na základě průběžných výsledků pokusu Bial V a literární studie byla u dalších PVC a PVC C30B fólií provedena tepelná oxidace v peci při $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 180 hodin. Tato teplota měla simulovat teplotu přímého slunečního záření, která může v environmentu nastat. Na Obr. 27. je znázorněna průměrná substrátová BSK jednotlivých fólií. Po 56 dnech trvání experimentu byla substrátová BSK u PVC fólií 83 mg.g^{-1} , a u PVC C30B fólií 122 mg.g^{-1} . Úbytky hmotnosti změkčovadla DOP bylo 26,21 % u PVC a 38,7 % u PVC C30B fólie. Obě fólie vykazovaly lagovou fázi cca 1 den.



Obr. 52. Úbytky DOP – pokus Bial VI

Na začátku, v průběhu a na konci byly měřeny FTIR spektra a byly pořizovány snímky povrchů fólií. FTIR spektra vykazovala stejné změny jako u pokusu Bial V (Obr. 36.–37.). Podobně na povrchu fólií nebyly zaznamenány žádné změny. Porovnání substrátových BSK pokusu Bial V a Bial VI je znázorněno na Obr. 53.



Obr. 53. Ø substrátová BSK neupravených a oxidovaných PVC fólií

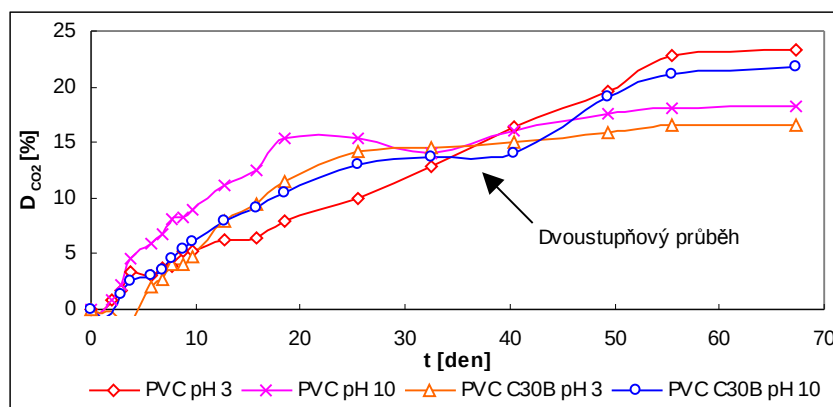
Z obrázku je patrné, že tepelná oxidace měla pravděpodobně vliv na BSK fólií. U PVC fólie byly průměrné hodnoty substrátové BSK nižší, než u PVC fólie tepelně neoxidované. Tento trend nižších BSK tepelně oxidovaných PVC fólií trval po celou dobu pokusu. Otázkou je, zdali nižší hodnoty BSK jsou skutečně způsobeny tepelnou oxidací, vzhledem k tomu, že PVC by mělo být díky stabilizátoru při 50 °C stabilní. A nebo jsou nižší hodnoty BSK zapříčiněny větší tloušťkou fólií. Všechny testovací tělíska měly stejnou plochu povrchu, avšak mohly mít různou tloušťku (i když byla tělesa vystříhována ze stejné vyválnované sady fólií). Tlustší fólie měly i větší hmotnost a tím i vyšší obsah změkčovadla. Protože s nejvyšší pravděpodobností k biodegradaci změkčovadla dochází na povrchu fólií [31], musí toto změkčovadlo z tlustších fólií „projít“ delší vzdálenost

od středu fólie na povrch. Na druhé straně však není vyloučený vliv tepelné oxidace na rychlost migrace změkčovadla uvnitř fólie.

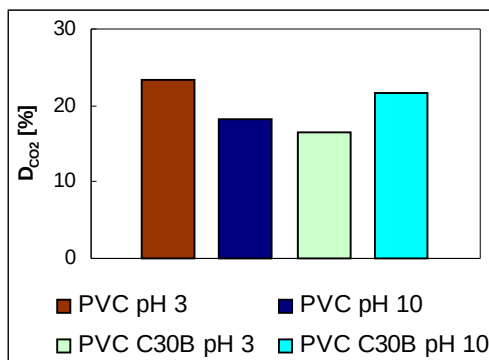
U tepelně oxidovaných plněných PVC fólií jsou hodnoty BSK naopak vyšší než u neoxidovaných fólií. Zejména je tento jev patrný po pěti dnech testu a v dalších dnech se rozdíly mezi oxidovanými a neoxidovanými PVC C30B fóliemi snižují. Bylo dokázáno [34], že jílové plnivo má za následek zrychlenou tepelnou degradaci v počátečním stupni. Díky zrychlené počáteční degradaci může vzniknout více degradačních produktů, které mohly být následně v biotickém prostředí degradovány, což by mělo za následek vyšší hodnoty BSK na počátku testu.

Vzhledem ke krátkodobosti testů však nemůžeme vyslovit konečný závěr, zda tepelná oxidace měla významný vliv na ztrátu změkčovadel z fólií. Testy tepelně oxidovaných fólií nadále pokračují. FTIR spektra, měřená v průběhu testu, vykazovala stejné vlastnosti jako v předcházejících pokusech. Stejně tak na povrchu materiálů nebyly zaznamenány změny.

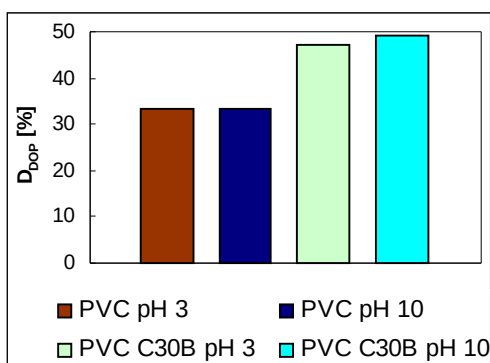
Cílem pokusu VII bylo zjistit vliv chemické oxidace v kyselině sírové pH 3 a hydroxidu sodném pH 10 na neplněné a plněné fólie z PVC. Na Obr. 30. je znázorněna kumulativní produkce oxidu uhličitého. I když křivky produkce CO_2 jsou téměř na stejné úrovni, přesto mohou být vyslovovány následující závěry. Na Obr. 54. jsou průběhy odstranění organického uhlíku podle produkce CO_2 . U jednotlivých fólií můžeme pozorovat lagovou fázi cca 2 dny, u PVC C30B fólie chemicky oxidované při pH 3 je lagová fáze 4,5 dne. Dále můžeme pozorovat u PVC C30B fólie oxidované v zásadě dvoustupňový průběh odstranění organického uhlíku podle D_{CO_2} .



Obr. 54. Procentuální odstranění podle D_{CO_2}

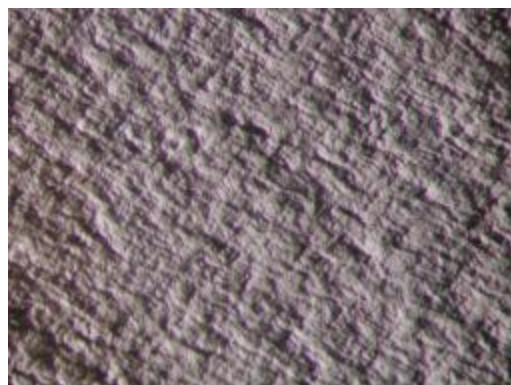
Obr. 55. Maximální hodnoty D_{CO_2}

Na Obr. 32. jsou zaznamenány hmotnostní úbytky fólií, a na Obr. 33. jsou úbytky přepočítány na obsah změkčovadla DOP. Z obrázků je patrné, že vyšší ztráty vykazují PVC C30B fólie, jak je tomu i u pokusu Bial V a VI. Po 72 dnech testu jsou ztráty změkčovadel 33,37 % z PVC fólie chemicky oxidované v kyselině (pH 3), 33,34 % z PVC fólie chemicky oxidované v zásadě (pH 10). Z jilem naplněných fólií jsou ztráty DOP 49,38 % při chemické oxidaci v kyselině a 47,29 % při chemické oxidaci zásadou. Porovnání hodnot úbytků DOP je znázorněno na Obr. 56. Z těchto výsledků vyplývá, že hmotnostní úbytky změkčovadla z neplněných fólií se pohybují přibližně na stejné úrovni. Stejně tak úbytky DOP z plněných fólií jsou přibližně stejné, jen o 10 % vyšší než u neplněných fólií. Na Obr. 32. a 33. je do doby pokusu zahrnuta i chemická oxidace. Je patrné že u většiny fólií byly hmotnostní ztráty způsobené migrací změkčovadla do roztoku nepatrné, kolem 1 – 2 %, jen migrace DOP z neplněných PVC fólií při pH 10 byla téměř 10 % hmotnosti změkčovadla.

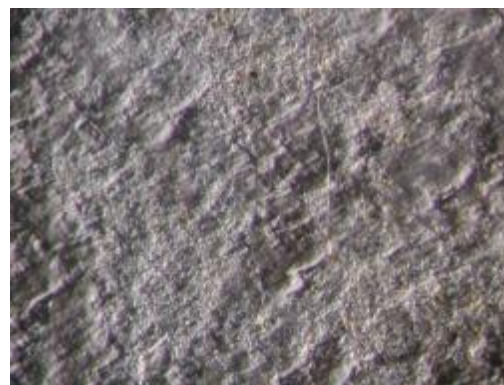


Obr. 56. Úbytky DOP – pokus VII

FTIR spektra, měřena v průběhu pokusu, vykazovala stejné charakteristické rysy jako v předcházejících pokusech. Stejně tak povrchovou mikroskopií nebyly zaznamenány žádné změny povrchů. V průběhu pokusu však byla pozorována výrazná povrchová kolonizace fólií (Obr. 46. a 47.). Na Obr. 57. a 58. jsou povrchové snímky čisté a neumyté PVC fólie. Mikroorganismy využívají fólii jako nosič a zároveň aktivně odstraňují změkčovaadlo z povrchu fólie [33].

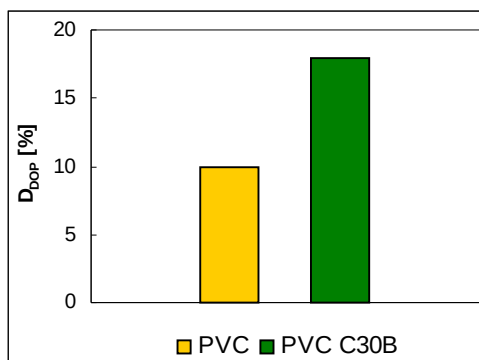


Obr. 57. Čistá PVC fólie

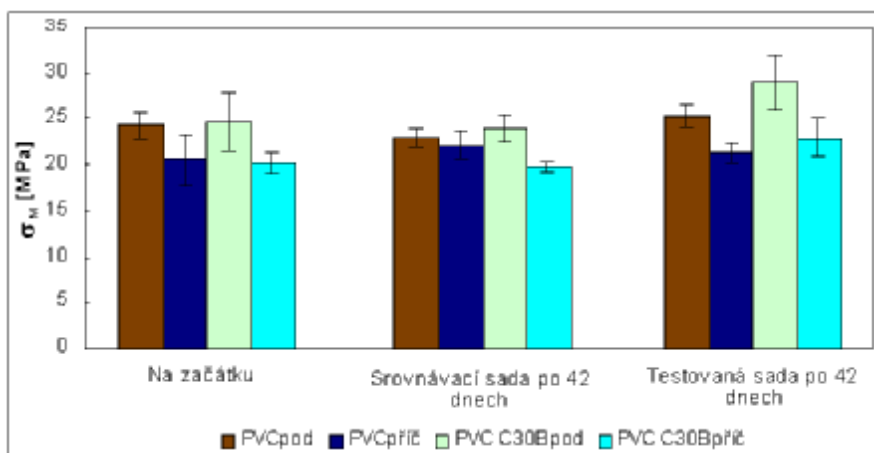


Obr. 58. Neumytá PVC fólie

Stabilita PVC fólií byla testována taky v půdě. Po šesti týdnech testu byla z půdy vyjmuta jedna sada testovacích tělísek a podrobena stanovením. Zbylé dvě sady zůstaly v půdě nadále. Po této době byly hmotnostní úbytky změkčovaadla DOP z neplněné PVC fólie 9,9 % a téměř 18 % z plněné PVC fólie. Porovnání úbytků změkčovaadla je znázorněno na Obr. 59. V tabulce X a XI jsou zaznamenány výsledky tahových zkoušek testovaných materiálů. Srovnání tahových vlastností zkoumaných těles nalezneme na Obr. 60., na Obr. 61. jsou porovnány poměrné prodloužení těles.

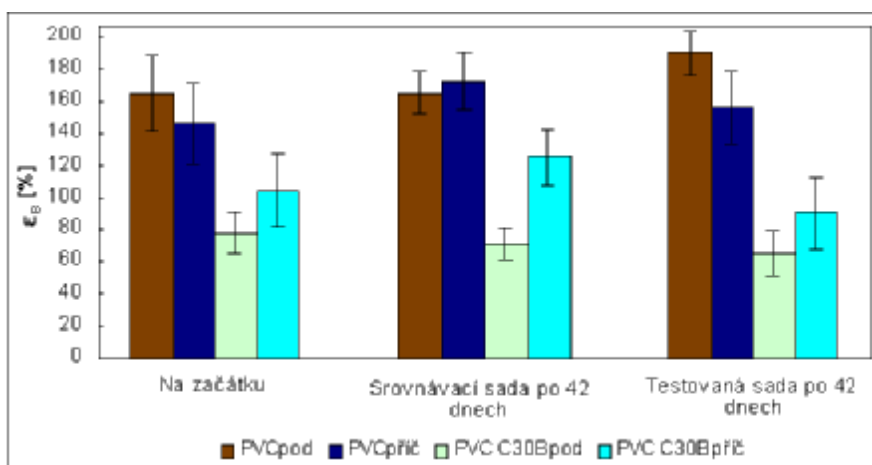


Obr. 59. Úbytky DOP při půdních testech



Obr. 60. Srovnání pevnosti v tahu fólií

Z Obr. 60. můžeme vidět, že k výrazným změnám v pevnosti v tahu během šesti týdnů testu nedošlo. Většina změn je v rámci chyby měření. Na základě výsledků pevnosti v tahu můžeme říct, že po šesti týdnech vystavení působení půdní mikroflóry nebyl pozorován negativní vliv mikroorganismů na pevnost v tahu jednotlivých fólií i přes téměř 10% odstranění DOP z neplněné a 18% odstranění DOP z plněné PVC fólie.



Obr. 61. Srovnání maximálního prodloužení fólií

Na Obr. 61. je porovnání maximálních dosažených prodloužení fólií při přetržení testovaných těles. Je zřejmé, že ke změnám docházelo nejen u testovaných materiálů vystavených půdnímu prostředí, ale i u srovnávací sady, která byla vystavena abiotickým podmínkám na vzduchu. U srovnávací sady vzrostlo prodloužení při přetržení o 10 % u PVC fólie vyseknuté v příčném směru, avšak podle chybových úseček je tato odchylka v rámci chyby stanovení. Podobně došlo ke zvýšení prodloužení při přetržení u PVC C30B

fólie v příčném směru. Další větší rozdíly u srovnávací sady nebyly pozorovány. U neplněných PVC fólií nebylo po 42 dnech půdního vystavení pozorováno výrazné snížení prodloužení při přetržení vlivem snížení obsahu změkčovadla. Jen PVC fólie v příčném směru vykazovala snížení hodnot. Na druhé straně PVC v podélném směru vykazovaly mírný nárůst hodnot poměrného prodloužení. U plněných PVC fólií bylo pozorováno výrazné snížení poměrného prodloužení, téměř o 30 % v příčném směru oproti srovnávací sadě. Snížená tažnost PVC C30B fólií je pravděpodobně způsobena ztrátami změkčovadla v biotickém prostředí. Vzhledem k tomu, že test probíhal krátkou dobu, během které jsou ztráty DOP z neplněných fólií malé, neodrazily se tyto změny v tahových vlastnostech. Na druhé straně u plněných fólií jsou změny hmotností větší, což se projevilo ve zhoršení tahových vlastností, zejména poměrného prodloužení.

Při abiotických testech byl sledován rozklad neplněných a plněných PVC fólií ve vodném prostředí a v přítomnosti mrtvého aktivovaného kalu. Oba typy fólií vykazovaly mírné snížení hmotností (tatulka XII, XIII) způsobené pravděpodobně migrací změkčovadla do vodného prostředí. Tato skutečnost byla potvrzena UV-VIS spektroskopií. Ztráty změkčovadel se pohybovaly do 2 % u neplněných a do 4 % u plněných PVC fólií. Z výsledků abiotických testů vyplývá závěr, že ztráty změkčovadel v biotickém prostředí jsou skutečně způsobeny mikrobiálním rozkladem změkčovadla.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posouzení stability nanokompozitních materiálů na bázi PE/Jíl a PVC/Jíl v biotickém prostředí. Jako plniva byly použity kvartérními amoniovými solemi modifikované jíly. Metody pro sledování stability byly založeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK) a na produkci oxidu uhličitého. Dále na sledování změn koncentrace substrátu. Doplnkové metody byly zaměřeny na sledování možných změn ve struktuře materiálů pomocí FTIR spektroskopie a na možné povrchové změny materiálů pomocí světelné mikroskopie.

V první části byly testovány nanoplniva Cloisite Na⁺, Cloisite 20A, Cloisite 30B a změkčovadlo použité v PVC fóliích dioktylfthalát (DOP). U jílu Cloisite 20A nebyl dokázán částečný rozklad organického podílu. 30% obsah organického modifikátoru použit v jílu Cloisite 30B byl částečně biologicky rozkládán, čemuž odpovídají i hodnoty $BSK_{max}/CHSK_{Cr}$, které byly v tomto případě 0,2. Dioktylfthalát byl velmi dobře biologicky rozkládán o čemž svědčí i poměr $BSK_{max}/CHSK_{Cr}$, jež nabyl hodnot kolem 0,5.

V další části byly testovány PVC a PE (Surllyn 9721) fólie neplněné nebo plněné organicky modifikovanými jíly. U obou typu surllynových fólií nebyl žádnými použitými metodami pozorován biologický rozklad. Spíše naopak. U PE fólií bylo pozorováno mírné zvýšení hmotností pravděpodobně možnou reakcí mezi COOH skupinami přítomnými v kopolymeru a zinečnatými ionty z biomédia. Na druhé straně u neplněných i plněných PVC fólií byla částečná biodegradace dokázána jak BSK tak produkcí CO₂. Snížená stabilita fólií byla způsobena mikrobiálním odstraněním změkčovadla DOP. Změkčovadlo migrovalo z vnitřních vrstev fólií na povrch, kde bylo následně biologicky odstraněno. Navíc z plněných PVC fólií byly ztráty změkčovadel ve všech testech vyšší než z neplněných fólií. Po 90 dnech byly ztráty DOP z plněných fólií až 47 %, kdežto u neplněných fólií byly ztráty DOP kolem 36 %. Podobných výsledků bylo dosaženo i jiných studiích [31, 32]. Z prozatímních výsledků nemůžeme s jistotou říct, jaký vliv má předcházející tepelná oxidace na stabilitu fólií. U tepelně oxidovaných neplněných PVC fólií bylo pozorováno pomalejší odstraňování změkčovadla než u ostatních PVC materiálů. Chemická oxidace neměla pravděpodobně vliv na konečné hodnoty biologického odstranění DOP. Po šesti týdnech půdních testů nebyly pozorovány výrazné změny v tahových vlastnostech materiálů vzhledem k nízkým hodnotám odstranění DOP, které se

pohybovaly kolem 10 % u neplněných a 18 % u plněných PVC fólií. U plněných fólií bylo pozorováno snížení poměrného prodloužení právě vlivem vyššího odstranění DOP.

Pokud bychom měli z opačného hlediska posoudit vliv materiálů na environmet, můžeme říct, že jak u surlynových, tak u PVC fólií nebyl zjištěn žádný inhibiční, či toxický vliv na mikroorganismy. Stejně tak u dioktylfthalátu a nemodifikovaného jílu Cloisite Na⁺ nebyl pozorován negativní vliv na aktivovaný kal (AK). Avšak u modifikovaných jílu byl jistý negativní vliv pozorován. U Cloisite 20A byl pozorován inhibiční účinek na inokulum aktivovaného kalu. Ten se zvyšoval se zvyšující se koncentrací modifikovaného jílu. U jílu Cloisite 30B byl dokonce pozorován toxický vliv na AK. Zvyšující se koncentrace substrátu neměla na zmíněnou toxicitu pravděpodobně výrazný vliv.

Vzhledem k tomu, že většina pokusů nebyla ukončena je vyslovování dalších závěrů předčasné. Z dosavadních výsledků vyplývá, že surlynové (PE) fólie jsou v biotickém prostředí stabilní, kdežto stabilita PVC fólií je značně narušena. Avšak 90 dnů je krátká doba pro stanovení stability tohoto typu materiálů. Z tohoto důvodu bych navrhl dlouhodobější výzkum těchto materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CIULLO, P.A. Silicate structures. *Industrial Minerals and Their Uses –A Handbook and Formulary*. Ciullo, P.A.(editor). William Andrex Publishing/Noyes, 1996. ISBN: 0-8155-1408-5. s. 1-16.
- [2] [online]. URL: <<http://www.nanoclay.com/data/20A.htm>>[cit. 2005-01-13]
- [3] [online]. URL: <<http://www.nanoclay.com/data/30B.htm>>[cit. 2005-01-13]
- [4] KHABBAZ, F. – ALBERTSSON, C.A. – KARLSSON, S. Trapping of volatile low molecular weight photoproducts in inert and enhanced degradable LDPE. *Polymer degradation and Stability*, 1998, Vol. 61, s. 329-342
- [5] KHABBAZ, F. – ALBERTSSON, C.A. – KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer degradation and Stability*, 1999, Vol. 63, s. 127-138
- [6] ALBERTSSON, C.A. *et.al.* Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. *Polymer*, 1995, Vol. 36, s. 3075-3083
- [7] YAMADA-ONODERA, K. *et.al.* Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer degradation and Stability*, 2001, Vol. 72, s. 323-327
- [8] YAMADA-ONODERA, K. *et.al.* Degradation of long-chain alkanes by a polyethylene-degrading fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, Vol. 30, s. 828-831
- [9] JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer degradation and Stability*, 2003, Vol. 80, s. 39-43
- [10] BONHOMME, A. *et.al.* Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer degradation and Stability*, 2003, Vol. 80, s. 441-452
- [11] ARNAUD, R. *et.al.* Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polymer degradation and Stability*, 1994, Vol. 46, s. 211-224

- [12] VOLKE-SEPÚLVEDA, T. *et.al.* Thermally Treated Low Density Polyethylene. Biodegradation By *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, Vol. 83, s. 305-316
- [13] VOLKE-SEPÚLVEDA, T. *et.al.* Microbial Degradation of Thermo-Oxidized Low-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 73, s. 1435-1440
- [14] WEILAND, M. – DAVID, C. Thermal oxidation of polyethylene in compost environment. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, Vol. 45, s. 371-377
- [15] WEILAND, M. – DARO, A. – DAVID, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, Vol. 48, s. 275-289
- [16] KAWAI, F. *et.al.* Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, Vol. 76, s. 129-135
- [17] PANDEY, J.K. *et.al.* An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer degradation and Stability*, 2005, Vol. 88, s. 234-250
- [18] PANDEY, J.K. *et.al.* On the durability of low-density polyethylene nanocomposites. *E-polymers*, 2004, Art. No. 051
- [19] *Commercial Polymer Blends*. Utracki, L.A. Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN:0-412-81020-4. s. 247
- [20] WOOL, R.P. *et.al.* Biodegradation Dynamics of Polymer-Starch Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 77, s. 1643-1657
- [21] ALBERTSSON, C.A. *et.al.* Spectroscopic and mechanical changes in irradiated starch-filled LDPE. *Polymer degradation Stability*, 1994, Vol. 45, s. 173-178
- [22] SURDIA, N. M. *et.al.* Degradation studies of Activated Polyethylene in Polyethylene-Starch Polyblends. *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials-Emerging Technologies and Business Opportunities*. Prasad, N. *et. al.*(editor).Kluwer Academic Publishers,1998. ISBN: 0-306-45820-9 s. 573-579
- [23] NAKASHIMA, T. *et.al.* Biodegradation of biaxially stretched polyethylene-starch composite films. *Polymer journal*, 2002, Vol. 34, s. 234-341

- [24] ŽUCHOWSKA, D. – STELLER, R. – MEISSNER, W. Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends. *Polymer degradation and Stability*, 1998, Vol. 60, s. 471-480
- [25] CHANDRA, R. – RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polymer degradation and Stability*, 1997, Vol. 56, s. 185-202
- [26] BIKIARIS, D. *et.al.* LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polymer degradation and Stability*, 1998, Vol. 59, s. 287-291
- [27] *Handbook of Material Weathering (3rd Edition)*, Wypych, G. ChemTech Publishing, 2003. ISBN: 1-895198-28-3, s. 650-651
- [28] KANN, Y. – BILLINGHAM, N.C. Chemiluminescence is shedding light on degradation and stabilisation of plasticised poly(vinyl chloride). *Polymer degradation and Stability*, 2004, Vol. 85, s. 957-699
- [29] TORIKAI, A. – HASEGAWA, H. Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). *Polymer degradation and Stability*, 1999, Vol. 63, s. 441-445
- [30] NALLI, S. – COOPERL, D.G. – NICELL, J.A. Biodegradation of plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*. *Biodegradation*, 2002, Vol. 13, s. 343-352
- [31] MERSIOWKY, I. – WELLER, M. – EJLERTSSON, J. Fate of plasticised PVC product under Landfill conditions: A laboratory-scale Landfill simulation reactor study. *Water Research*, 2001, Vol. 35, s. 3063-3070
- [32] BARTHA, R. – YABANNAVAR, A. Biodegradability of some Food packaging material in Soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 1993, Vol. 25, s. 1469-1475
- [33] GUMARGALIEVA, K. Z. *et.al.* The influence of biodegradation on the loss of a plasticiser from poly(vinyl chloride). *Polymer degradation and Stability*, 1999, Vol. 63, s. 111-112
- [34] GONG, F. *et.al.* Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer degradation and Stability*, 2004, Vol. 84, s. 289-294
- [35] HWAN-MAN, P. *et.al.* Environmentally friendly polymer hybrids. Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of materials science*, 2003, Vol. 38, s. 909-915

- [36] SANG-ROCK, L. *et.al.* Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, 2002, Vol. 43, s. 2495-2500
- [37] KYUNG MIN, L. – CHANG DAE, H. Effect of hydrogen bonding on rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 2003, Vol. 44, s. 4573-4588
- [38] RŮŽIČKA, J. *Mikrobiologická cvičení*, první vydání, UTB ve Zlíně 2001, s. 32-35, 59-66
- [39] ČSN EN ISO 9408. Jakost vod. Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Metoda stanovení spotřeby kyslíku v respirometru, 1995
- [40] ČSN EN 29439. Jakost vod. Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Metoda stanovení uvolněného CO₂, 1993
- [41] ČSN EN 29888. Jakost vod. Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Statická zkouška. (Zahn – Wellensův test), 1993
- [42] RIZZARELLI, P. – PUGLISI, C. – MONTAUDO, G. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. *Polymer degradation and stability*, 2004, Vol. 85, s. 855-863
- [43] ČSN EN ISO 527-1;3. Plasty – stanovení tahových vlastností, 1997
- [44] ISHIOKA, T. *et.al.* Infrared and XAFS Study on Internal Structural Change of Ion Aggregate in a Zinc Salt of Poly(ethylene-co-methacrylic acid) Ionomer on Water Absorption. *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, s. 2722-2727

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyethylen
PE – S	Polyethylen – Surlyn (kopolymer PE s kyselinou metakrylovou)
PVC	Polyvinylchlorid
K	Stupeň krystalinity polymeru (krystaličnost)
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
UHMW-PE	Polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností
MMT	Montmorillonit
MH	Molekulová hmotnost
UV	Ultrafialové záření
PO	Prooxidant
FTIR	Infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace
SEM	Scanovací elektronová mikroskopie
TO-LDPE	Tepelně oxidovaný nízkohustotní polyethylen
GPC	Gelová permeační chromatografie
M_n	Molekulová hmotnost vypočítaná podle počtu částic
M_w	Molekulová hmotnost vypočítaná podle hmotnosti částic
MA	Maleinanhydrid
DOP	Dioktylfthalát
DOA	Dioktyladipat
TPS	Termoplastický škrob
APES	Alifatický polyester
PLA	Polylaktid

ČSN	Česká státní norma	
AK	Aktivovaný kal	
CFU	Colony Forming Units (počet jednotek tvořící kolonie)	
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku stanovena dichromanovou metodou	[mg.g ⁻¹]
BSK	Biologická (biochemická) spotřeba kyslíku	[mg.l ⁻¹ , mg.g ⁻¹]
TC	Koncentrace celkového uhlíku	[g.g ⁻¹ , %]
IC	Koncentrace anorganického uhlíku	[mg.l ⁻¹]
TOC	Koncentrace organického uhlíku	[mg.l ⁻¹]
NDIR	Nedisperzní infračervený detektor	
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku	[mg.g ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Struktura Montmorillonitu.....	10
Obr. 2. Struktura 2M2HT	11
Obr. 3. Struktura MT2EtOH	11
Obr. 4. Průběh oxidačních reakcí v PE.....	14
Obr. 5. Degradace PVC	21
Obr. 6. Dioktylfthalát.....	28
Obr. 7. Surlyn 9721.....	28
Obr. 8. Schéma měřicí jednotky přístroje BIAL BOD 10.....	31
Obr. 9. Aparatura pro stanovení stability kompozitů ve vodném aerobním prostředí pomocí sledování produkce CO ₂	36
Obr. 10. Aparatura pro sledování stability ve vodném prostředí	37
Obr. 11. Schéma půdního reaktoru	38
Obr. 12. Tvar zkušebního tělesa – typ 5	42
Obr. 13. Ø celková BSK – pokus Bial I.....	48
Obr. 14. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 30B.....	49
Obr. 15. Ø substrátová BSK změkčovadla dioktylfthalátu.....	49
Obr. 16. Ø celková BSK– pokus Bial II.....	50
Obr. 17. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 20A.....	51
Obr. 18. Ø celková BSK – pokus Bial III	52
Obr. 19. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 20A (10x).....	52
Obr. 20. Ø substrátová BSK jílu Cloisite 30B (10x)	52
Obr. 21. Ø celková BSK – pokus Bial IV	54
Obr. 22. Ø celková BSK – pokus Bial V	54
Obr. 23. Ø substrátová BSK PVC fólií.....	55
Obr. 24. Úbytek hmotnosti PVC fólií.....	55
Obr. 25. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOP z PVC fólií	55
Obr. 26. Ø celková BSK – pokus Bial VI.....	56
Obr. 27. Ø substrátová BSK tepelně oxidovaných PVC fólií.....	57
Obr. 28. Úbytek hmotnosti tepelně oxidovaných PVC fólií.....	57
Obr. 29. Úbytek hmotnosti DOP z tepelně oxidovaných PVC fólií	57
Obr. 30. Kumulativní produkce CO ₂	58

Obr. 31. Procentuální odstranění podle D_{CO_2}	59
Obr. 32. Úbytek hmotnosti chemicky oxidovaných PVC fólií.....	59
Obr. 33. Úbytek hmotnosti DOP z chemicky oxidovaných PVC fólií.....	59
Obr. 34. FTIR spektra PE – S fólie.....	62
Obr. 35. FTIR spektra PE – S C20A fólie.....	62
Obr. 36. FTIR spektra PVC fólie.....	63
Obr. 37. FTIR spektra PVC C30B fólie.....	63
Obr. 38. PE – S na začátku testu.....	64
Obr. 39. PE – S po 90 dnech testu.....	64
Obr. 30. PE – S C20A na začátku testu.....	64
Obr. 41. PE – S C20A po 90 dnech testu.....	64
Obr. 42. PVC na začátku testu.....	65
Obr. 43. PVC po 90 dnech testu.....	65
Obr. 44. PVC C30B na začátku testu.....	65
Obr. 45. PVC C30B po 90 dnech testu.....	65
Obr. 46. PVC v průběhu testu.....	65
Obr. 47. PVC C30B v průběhu testu.....	65
Obr. 48. FTIR spektra plniva Cloisite 30B.....	67
Obr. 49. Ø substrátová BSK jílů při pokusech Bial I – Bial III.....	68
Obr. 50. Úbytky DOP – pokus Bial V.....	71
Obr. 51. FTIR spektra PVC C30B fólie v průběhu testů.....	72
Obr. 52. Úbytky DOP – pokus Bial VI.....	73
Obr. 53. Ø substrátová BSK neupravených a oxidovaných PVC fólií.....	73
Obr. 54. Procentuální odstranění podle D_{CO_2}	74
Obr. 55. Maximální hodnoty D_{CO_2}	75
Obr. 56. Úbytky DOP – pokus VII.....	75
Obr. 57. Čistá PVC fólie.....	76
Obr. 58. Neumytá PVC fólie.....	76
Obr. 59. Úbytky DOP při půdních testech.....	76
Obr. 60. Srovnání pevnosti v tahu fólií.....	77
Obr. 61. Srovnání maximálního prodloužení fólií.....	77

SEZNAM TABULEK

Tabulka I. Hodnoty $CHSK_{Cr}$ a celkového uhlíku vybraných testovaných materiálů.....	29
Tabulka II. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial I.....	48
Tabulka III. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial II.....	50
Tabulka IV. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial III.....	51
Tabulka V. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial IV.....	53
Tabulka VI. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial V.....	53
Tabulka VII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus Bial VI.....	56
Tabulka VIII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus VII.....	58
Tabulka IX. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus VIII.....	60
Tabulka X. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – pokus IX.....	60
Tabulka XI. Tahové vlastnosti srovnávacích těles (abiotické podmínky) – pokus IX.....	61
Tabulka XII. Sledované parametry abiotického rozkladu v destilované vodě.....	61
Tabulka XIII. Sledované parametry abiotického rozkladu v suspenzi mrtvého kalu.....	61
Tabulka XIV. Absorpční oblasti charakteristických skupin.....	64
Tabulka XV. Porovnání hodnot u pokusů Bial I – Bial III.....	68

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Místo uložení práce: Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Autor práce: Jaromír Kratina
Název práce: Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí Stability of the composite materials in the biotic environmen
Vedoucí práce: Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
Vysoká škola (název a adresa): Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení práce: 2005
Počet stran, obrázků, tabulek: 91, 61, 15
Předmětová hesla: Stabilita, Biodegradace, PVC, PE, DOP, Cloisite, BSK, Nanokompozity, Surllyn Stability, Biodegradation, PVC, PE, DOP, Cloisite, BOD, Nanocomposites, Surllyn
Souhrn Stabilita nanokompozitních materiálů – fólií na bázi PE/Jíl a PVC/Jíl byla studována v biotickém prostředí. Jako nanoplňiva byly použity organicky modifikované jíly Cloisite 20A a Cloisite 30B. Použité metody byly zaměřeny na sledování biologické spotřeby kyslíku (BSK), dále na zjišťování produkce oxidu uhličitého a změn koncentrace substrátu. V první části byly testovány organicky modifikované jíly a změkčovadlo dioktylfthalát (DOP) ve vodném aerobním prostředí. U Cloisite 20A nebyl pozorován biologický rozklad, kdežto u Cloisite 30B byla částečná biodegradace organického podílu dokázána (BSK, FTIR). Změkčovadlo DOP bylo pohotově biologicky rozkládáno. V druhé části byla zkoumána stabilita fólií ve vodném aerobním prostředí, PVC fólie také v půdě. Během testů nebylo pozorováno narušení stability PE a PE/Jíl fólií. U PE a PE/Jíl fólií byl pozorován nárůst hmotnosti vlivem zachytu prvků z biomédia. Na druhé straně stabilita PVC fólií byla značně zhoršena. Snížená stabilita byla způsobena biologickým odstraněním DOP. Po dvou měsících testů byly ztráty DOP až 40%, navíc z plněného PVC byly ztráty změkčovadel o 10 % vyšší než z PVC neplněného.

Summary

Stability of the nanocomposite materials – foils based on PE/clay and PVC/clay was being studied in a biotic environment. As nanofillers were used organically modified clays Cloisite 20A and Cloisite 30B. The methods used were aimed on determination of biological oxygen demand (BOD). Additional goals were determination of carbon dioxide production and changes of substrate concentration. Firstly, organically modified clays and the plastizer Dioctylphthalate (DOP) were tested in aerobic aqueous environment. No biological breakdown in the Cloisite 20A was observed, whereas partial biodegradation of the organic part of Cloisite 30B could be confirmed. Plasticizer DOP was promptly biologically breakdown. Secondly, the stability of PE and PVC foils was examined in aerobic aqueous environment, as well as PVC foils were tested in the soil. No PE and PE/clay stability disturbances were observed during the tests. On the other hand, the stability of PVC foil considerably decreased. The lower stability was caused by the biological removal of DOP. After a two months testing period were the DOP losses around 40 %, in addition the loss of the filler PVC foils were as much as about 10 % higher than the non-filler PVC foils.