

# **Biodeteriorácia PVC/DOP/MMT nanokompozitov vo vodnom a pôdnom prostredí**

Bc. Mária Genčurová

---

Diplomová práca  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Mária GENČUROVÁ**

Osobní číslo: **T090244**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Biodeteriorace PVC/DOP/MMT nanokompozitů ve  
vodném a půdním prostředí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma se zaměřením na biodeterioraci měkčeného polyvinylchloridu ve vodném i půdním prostředí. Pozornost věnujte také biologické rozložitelnosti diethylhexylftalátu (DEHP).
2. U zadaných vzorků proveďte testy biologické rozložitelnosti v aerobním vodném a půdním prostředí. Jako vzorky použijte nanokompozity na bázi polyvinylchloridu měkčeného DOP.
3. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, Science Direct, SciFinder Scholar, Medline aj.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Markéta Julinová, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**14. února 2011**

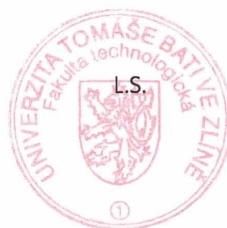
Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2011**

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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



Příjmení a jméno: GENČUROVÁ MARIA

Obor: 102P

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 13.5.2011

Genčurová

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požítovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmožnění.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Opírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## ABSTRAKT

Táto štúdia sa zaoberala stanovením miery poškodenia (biodeteriorácie) nanokompozitných materiálov na báze PVC mäkkčeného DOP spôsobenej mikroorganizmami prítomnými vo vodnom a pôdnom prostredí. Jedenásť testovaných vzoriek PVC obsahovalo v zmesi prídavné látky DOP, ODA, stearát Ca alebo Zn, príp. kyselinu steárovú, nanoplňivá nemodifikovaný prírodný íl Cloisite Na<sup>+</sup> alebo modifikovaný organický íl Cloisite 30B. Použité metódy boli zamerané na sledovanie biologickej rozložiteľnosti v aeróbnom vodnom a pôdnom prostredí. Hodnotiacimi kritériami boli sledovanie zmien mechanických vlastností a zmien hmotností testovaných vzoriek, FTIR analýza. Po 120 dennom pokuse bola u všetkých vzoriek zaznamenaná strata hmotnosti s následnou zmenou technologicko-užívateľských vlastností (predovšetkým pokles pevnosti v ťahu), vo všetkých prípadoch došlo k výraznej zmene sfarbenia vzorky. FTIR analýzou bol nakoniec potvrdený rozklad zmäkčovadla DOP. Závislosť medzi zložením vzorky a mierou biodeteriorácie sa však nepodarilo určiť.

**Kľúčové slová:** dioktylfталát, oktadecylamín, PVC, Cloisite, odolnosť, degradácia, nanokompozity, zmäkčovadlá

## **ABSTRACT**

This study dealt with determining the degree of deterioration (biodegradation) nanocomposite materials based on PVC plasticized DOP caused by microorganisms present in water and soil environments. Eleven tested samples PVC contained a mixture of additives DOP, ODA, Ca or Zn stearate eventually stearic acid, natural nanofiller unmodified clay Cloisite Na + or organic modified clay Cloisite 30B. The methods which was used were aimed at monitoring biological degradation in aerobic soil and aquatic environments. The evaluation criteria have been monitoring changes in mechanical properties and weight changes in test samples, the FTIR analysis. After 120-day experiment for all samples was recorded weight loss with a consequent change in techno-custom properties (in particular the fall in tensile strength), in all cases there was a marked change in color of the sample. FTIR analysis was finally confirmed by the decomposition of DOP plasticizer. Dependence between the composition of the sample and measure biodegradation was not able to determine.

**Keywords:** dioctylphthalate, octadecylamine, PVC, Cloisite, stability, degradation, nanocomposites, plasticizers

Touto cestou by som sa chcela hlavne poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Markéte Julinovej, PhD. za odborné vedenie, rady, trvalý záujem a pripomienky pri vypracovaní diplomovej práce. Ďalej Ústavu inžinierstva polymérov za umožnenie použitia prístroja pre ťahové skúšky. Úprimné ďakujem patrí taktiež Ústavu inžinierstva ochrany životného prostredia za vytvorenie výborných pracovných podmienok pre vypracovanie tejto práce, rovnako moje ďakujem patrí aj celému kolektívu. A nakoniec patrí moje poďakovanie môjmu priateľovi za dôveru a psychickú podporu počas písania tejto práce, rodičom za finančnú pomoc počas štúdia a blízkym priateľom za povzbudenie.

Čestne vyhlasujem, že celú diplomovú prácu som vypracovala samostatne a uviedla som všetku použitú literatúru.

V Zlíne, 13.5.2011

.....

Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ABSTRAKT .....</b>	<b>5</b>
<b>ÚVOD.....</b>	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>11</b>
<b>1 POLYVINYLCHLORID (PVC) .....</b>	<b>12</b>
<b>2 PLNIVÁ.....</b>	<b>14</b>
2.1 ZMÄKČOVADLÁ.....	14
2.2 MONTMORILLONIT (MMT) .....	16
2.3 OKTADECYLAMÍN (ODA).....	18
<b>3 MÄKČENÉ PVC .....</b>	<b>20</b>
<b>4 CIEĽ PRÁCE .....</b>	<b>24</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>25</b>
<b>5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....</b>	<b>26</b>
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A PRÍSTROJE .....	26
5.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL .....	27
5.3 TESTOVANÉ MATERIÁLY .....	28
5.4 HODNOTENIE ODOLNOSTI NANOKOMPOZITOV PROTI MIKROORGANIZMOM .....	30
5.4.1 Respirometrický test – Hodnotenie úplnej aeróbnej biologickej rozložiteľnosti organických látok vo vodnom prostredí v uzavretom respirometre metódou stanovenia biologickej spotreby kyslíka.....	30
5.4.2 Modifikovaný Zahn- Wellensov test.....	33
5.4.3 Soil-burial test – hodnotenie odolnosti materiálov skúškou zahrabania do zeme .....	34
5.4.4 Abiotické testy.....	36
5.4.5 Hodnotiace kritériá miery biodeteriorácie nanokompozitov .....	36
5.5 LABORATÓRNE POSTUPY A ANALÝZY .....	37
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....</b>	<b>41</b>
6.1 STANOVENIE BIOLOGICKEJ ROZLOŽITELNOSTI VYBRANÝCH KOMPONENTOV NANOKOMPOZITOV .....	41
6.2 BIODETERIORÁCIA NANOKOMPOZITOV Z POHLADU ZMENY HMOTNOSTI.....	44
6.3 BIODETERIORÁCIA NANOKOMPOZITOV VO VODNOM A PÔDNOM PROSTREDÍ Z POHLADU ZMIEN MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	48
6.3.1 Biodeteriorácia nanokompozitov vo vodnom aeróbnom prostredí.....	48
6.3.2 Biodeteriorácia nanokompozitov v pôdnom prostredí (Soil Burial test) .....	53
6.4 VIZUÁLNE HODNOTENIE A FTIR ANALÝZA.....	58
<b>ZÁVER .....</b>	<b>62</b>
<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>	<b>64</b>



<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>	<b>68</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>69</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>71</b>
<b>ZOZNAM PRÍLOH.....</b>	<b>72</b>

## ÚVOD

Plasty majú široko použiteľné odvetvie, predovšetkým najviac uplatňujúce v stavebníctve ako izolačné a konštrukčné materiály. Napr. v základoch stavieb sú aplikované najviac stavebné plasty (napr. polyvinylchlorid), ktoré najčastejšie prichádzajú do styku s pôdnou, prípadne s vodnou vlhkosťou. Tento jav je ideálnou podmienkou na začatie biodegradácie [1]. Pri určitých klimatických podmienkach prostredia sa mikroorganizmy môžu usadiť na povrchu plastov a vytvoriť tu kolónie. Účinok mikroorganizmov na plasty môže byť buď priamy alebo nepriamy, ktorý sa môže prejaviť napr. zmenou farby prípadne inými typmi poškodenia. V prípade priameho účinku dochádza k poškodeniu plastov, ktoré slúžia ako živná substancia pre rast mikroorganizmov. Vplyv produktov metabolizmu mikroorganizmov je popisovaná ako nepriamy účinok. Prítomnosť mikroorganizmov alebo produktov ich metabolických pochodov nepoškodzujú len samotný plast, ale znižujú aj použiteľnosť a životnosť stavebných materiálov. Typ a rozsah tohto poškodenia sa môže hodnotiť rôznymi kritériami ako napr. vzhľad, zmena hmotnosti, zmena fyzikálnych vlastností atď. [2].

Cieľom tejto práce je stanovenie miery biodeteriorácie (biologického poškodenia) pôdnymi a vodnými mikroorganizmami novo pripravovaných nanokompozitov na báze DOP mäkkčeného PVC.

## I. TEORETICKÁ ČASŤ

## 1 POLYVINYLCHLORID (PVC)

Do popredia sa dostávajú v dnešnej dobe polymérne materiály zložené z viacerých zložiek, v ktorých sa vlastnosti navzájom dopĺňajú a svojimi fyzikálnymi vlastnosťami vytvárajú výsledný produkt - kompozit. Nanokompozitné materiály sú vytvorené z dvoch alebo viacerých chemických rozdielnych zložiek, v ktorých je jedna označovaná ako matrica a druhá zložka v matrici nazývaná plnivo. Jednotkou veľkostí týchto materiálov je nanometer. Konvenčne stanovená hranica pre najväčší rozmer nanočastice je 100 nm [11]. Pozitívny význam používania nanoplíniv je v zlepšovaní vlastností ako napríklad pevnosť v ťahu, pružnosť, transparentnosť, odolnosť voči priepustnosti kyslíka a termická stabilita materiálu. Najväčší ohlas v poslednom desaťročí predstavujú polyméry na báze ílových minerálov. Tieto mikrokryštalické vrstevnaté hlinitokremičitany sú používané ako plnivo, ktoré svojimi dobrými vlastnosťami už aj pri nízkom množstve plniva vylepšujú mechanické vlastnosti. Vedcami a odborníkmi je čoraz viac skúmaný PVC v závislosti na obsahu plnív na báze ílu [12].

### Polyvinylchlorid (PVC)

Široko použiteľný polymérny materiál polyvinylchlorid je nielen z finančného hľadiska relatívne lacný, ale vyznačuje sa aj veľmi výhodnými vlastnosťami, ktoré už aj v minulosti mali významný dopad vo výrobných technológiách. Je to lineárny polymér, ktorý vzniká polymeráciou vinylchloridu. Vyrobený PVC je biely prášok termoplastického charakteru. Teplota mäknutia je okolo 85°C a zahrievaním nad 100°C sa začne rozkladať prostredníctvom odštepovania chlorovodíku. Nepravidelnosti a slabé miesta v molekule spôsobujú proces degradácie. Pri tejto nestabilite PVC je vhodné používať stabilizátory, ktorých úlohou je brániť odštepovaniu HCl. PVC vyniká taktiež svojou chemickou odolnosťou, ktorá je spôsobená vysokým obsahom chlóru v polymérnom reťazci, čo je tiež príčinou jeho odolnosti proti biologickému pôsobeniu. Na druhej strane PVC podlieha svetelnej a tepelnej degradácii. Tepelná degradácia PVC vedie k vytvoreniu mnohých toxických látok, a to kyseliny chlorovodíkovej a aromatických a prchavých organických uhlíkových pár [4].

Na rozdiel od ostatných plastov, akými sú polyetylén, polystyrén a polypropylén patrí PVC k ťažko spracovateľným materiálom. Z tohto dôvodu sa pri spracovaní PVC používa-

jú aj ďalšie pomocné látky. A to napr. zmäkčovadlá, plnivá a aj svetelné stabilizátory schopné brániť účinku slnečného žiarenia.

Rozoznávame dva druhy PVC a to mäkký a tvrdý PVC. Tvrdý PVC je používaný na výrobu fólií, dosiek, tlakových a odpadových trubiek. Mäkčený PVC je najrozšírenejší vo využívaní svojich výrobkov. Vyrábajú sa z neho fólie, nádoby, hračky, hadice, tapety, tesnenia, izolácie, podlahoviny a aj zo zdravotníckeho priemyslu aj chirurgické rukavice [3].

V nasledujúcich kapitolách je z hľadiska študovanej problematiky venovaná pozornosť zmäkčovadlám a ílovému nanoplňivu montmorillonitu (MMT).

## 2 PLNIVÁ

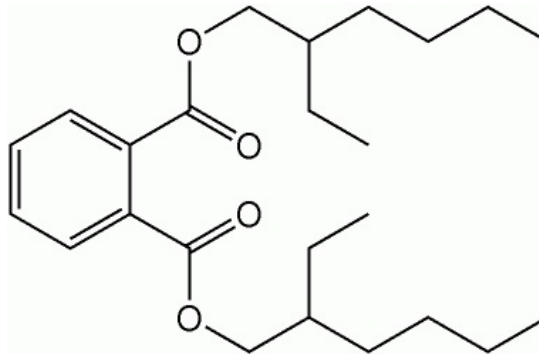
Pod pojmom plnivá rozumieme prídavné látky, ktoré vylepšujú vlastnosti plastov alebo odstraňujú ich nedostatky. Patria tu stabilizátory, farbiace činidlá zabezpečujúce estetické vlastnosti výrobku, antioxidanty, retardéry horenia, zmäkčovadlá upravujúce ohybnosť, spracovateľnosť, mrazuvzdornosť a pod. [5]. Plnivá sa môžu rozdeľovať do niekoľkých skupín. Základným je delenie na anorganické a organické plnivá, podľa pôvodu na prírodné a syntetické a podľa tvaru častíc na vláknité a nevláknité [6].

### 2.1 Zmäkčovadlá

Ide o skupinu látok organického pôvodu, s vysokou teplotou varu, znášateľné s polymérom. Úlohou zmäkčovadla je znížiť príťažlivé sily medzi makromolekulami preniknutím medzi reťazce a zväčšiť tým vzdialenosť medzi nimi. Takto uvoľnené makromolekuly môžu začať v určitých úsekoch vykonávať tepelný pohyb a tým prejsť zo sklovitého stavu do elastického. Dochádza k zníženiu teploty sklovitého prechodu  $T_g$  a týmto sa materiál stáva elastickejší, mrazuvzdornejší a húževnatejší. Najviac je rozšírenie zmäkčovanie PVC vďaka svojej vysokej teplote sklovitého prechodu. Zo zmäkčovadiel pre PVC najviac prevládajú estery kyseliny ftalovej: dimetylftalát, dibutylftalát, dihexylftalát, ale najrozšírenejšie je používanie dioktylftalátu (DOP). Teplota varu DOP je  $230^{\circ}\text{C}$  a jeho dávkovanie do PVC je v rozpätí 25-40 %. Okrem ftalátov sa pre PVC používajú aj estery alifatických dikarboxylových kyselín, najmä adipovej (dibutyladipát, dioktyladipát) a estery kyseliny fosforečnej (trialkylfosfáty a triarylfosfáty) [6].

Ftaláty majú kvapalinový charakter bez zápachu a bez farebného zafarbenia. DOP bol na výrobnom trhu prvýkrát zavedený v roku 1933 [7]. Chemický názov je di-(2-ethylhexylftalát) označovaný aj ako DEHP alebo DOP a štruktúrny vzorec je  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ . Jeho vykreslená štruktúra je znázornená na obrázku č.1. DOP je bezfarebná a olejovitá kvapalina s nepatrným zápachom, je miešateľný s minerálnymi olejmi a hexánom, rozpustný v organických rozpúšťadlách, ale vo vode je nerozpustný. Zmäkčovadlá ako také sú použité v stavebných materiáloch, domácom vybavení, doprave, v oblečení a v obmedzenom množstve aj v potravinárskom priemysle (obalové materiály) a zdravotníckom priemysle. Ftaláty sa ľahko uvoľňujú do životného prostredia hlavne z výroby, akumulujú sa v pôde, aj v podzemných vodách, riekach, jazerách, pitnej vode

a v otvorených oceánoch a morských sedimentoch. Úroveň ich zhromažďovania závisí na ich rozpustnosti. Niektoré môžu mať mutagénny a karcinogénny účinok [8].



Obr. č. 1 Štruktúrny vzorec DOP [30]

Štúdiu biologického rozkladu ftalátov bola venovaná celá rada vedeckých prác. Napr. :

Wang Jianlong a kolektív [9] skúmali degradáciu štyroch esterov kyseliny ftalovej, a to dimetylftalát (DMP), dietylftalát (DEP), dibutylftalát (DBP) a dioktylftalát (DOP) v pôde inokulované aktivovaným kalom. Výsledky poukazujú na zníženie rýchlosti degradácie esterov kyseliny ftalovej so zvyšujúcou sa dĺžkou alkylových reťazcov. DEP bol v pôde degradovaný najrýchlejšie, s 90% odstránením a to do 10 až 15 dní, avšak DBP a DOP mal rýchlosť najpomalšiu. DOP bol degradovaný po 30 dňoch kultivácie s odstránením menej ako 50%.

Biodegradáciu zmäkčovadiel bis 2-etylhexyl adipátu (BEHA), dioktylftalátu (DOP) a dioktyltereftalát (DOTP) pomocou baktérií *Rhodococcus rhodochrous* študovali Nali a kol. [7]. BEHA bol degradovaný kompletne a nižší stupeň biorozkladu bol zaznamenaný u DOP. V priebehu biodegradácie bol v degradačnom prostredí identifikovaný medziprodukt 2-etylhexánová kyselina, vyskytujúca sa pri rozklade všetkých testovaných zmäkčovadiel. Ďalším identifikovateľným medziproduktom je 2-etylhexanol spozorovaný v prítomnosti BEHA. 2-etylhexanol sa zistil iba na začiatku degradácie BEHA a na konci experimentu už nebol detekovaný. U oboch meziproduktov bola preukázaná toxicita.

Biodegradáciu troch ftalátov (DMP, DBP a DOP) študovali Jianlong Wang a kol. [10]. Aktivovaný kal z čistiarní odpadových vôd mal koncentráciu 6 g/l. Počas experimentálneho procesu sa sledovala koncentrácia biomasy. Koncentrácia esterov kyseliny ftalovej (PAEs) sa analyzovala pomocou plynovej chromatografie s plameňovým ionizačným detektorom.

Časový priebeh biodegradácie preukázal, že DMP degraduje rýchlo, takmer 90 % počas troch dní a do piatich dní degraduje úplne. DBP môže byť tiež degradovaný do ôsmich dní až 90 %. Avšak rýchlosť degradácie DOP bola pomalá, len 20 % degradovalo po ôsmich dňoch. Miera rozkladu DOP je nízka. Aktivovaný kal bol schopný degradovať aktívne iba do 100 mg/l.

Výsledkom štúdia Wu XL a kol. [14] bolo zistenie degradácie DOP v prítomnosti rôznych mikroorganizmov izolovaných z aktivovaného kalu. Bakteriálne kmene (prvý *sp. Gordonii* kmeň JDC-2 a druhý *Arthrobacter sp.* kmeň JDC-32) boli izolované z aktivovaného kalu použitím zmesi esterov kyseliny ftalovej (PAEs). Zmes bola jediným zdrojom energie a uhlíka. *Gordonii sp.* kmeň JDC-2 degradoval DOP za vzniku kyseliny ftalovej, zatiaľ čo *Arthrobacter sp.* kmeň JDC-32 degradoval kyselinou ftalovou (PA) ale nie však samotný DOP. Z výsledkov tejto štúdie vyplynulo, že DOP je kompletne degradovaný vzájomným pôsobením oboch bakteriálnych kmeňov.

V štúdiu Baek JH a kol. [19] bola študovaná schopnosť baktérií *Luteus Micrococcus* rozkladať DOP. Baktérie boli izolované z kontaminovanej pôdy DOP v priemyselnom areáli výrobou mäkkého PVC. Mikroorganizmy degradovali DOP najprv na mono-2-etylhexyl ftalát (MEHP), ktorý bol následne metabolizovaný na kyselinu ftalovú (PA). Produkty vzniknuté degradáciou DOP, MEHP alebo PA boli identifikované pomocou plynovej chromatografie (GC-MS) a následne kvalifikované ako toxické. Avšak baktérie *Micrococcus luteus* boli schopné degradovať takmer 90 % pôvodnej DOP do 12 dní.

V štúdiu Lu Y [20] bol bakteriálny kmeň *Rhodococcus sp.* L4 využitý k biodegradácii esterov DMP, DEP a DBP s koncentráciou 450 mg/l. Aeróbne baktérie boli izolované z aktivovaného kalu. Optimálna hodnota pH počas doby testu bola 7.0-8.0 a teplota 30-37 °C. Degradácia bola vykonaná pri rôznych počiatočných koncentráciách. Čas degradácie bol cca 1,30 dní, s koncentráciou PAEs nižšou ako 300 mg/l.

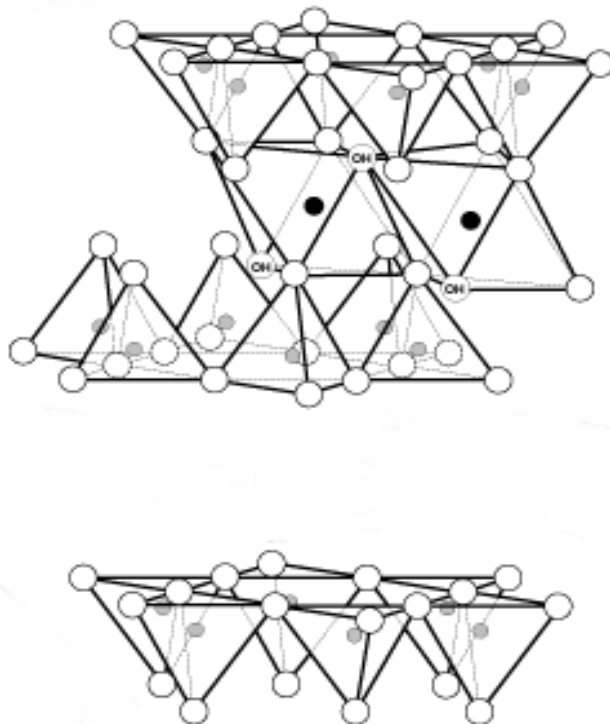
## 2.2 Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit zaraďujeme medzi ílové materiály patriace do skupiny smektitov. Je hlavným minerálom horniny nazývanej bentonit [15]. Môže sa vyskytovať vo formách  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  [13]. Farba MMT môže byť obvykle biela, šedá prípadne ružová so žltými alebo zelenými odtieňmi. Kryštály sú priesvitné a kusový montmorillonit býva neprie-



hl'adný a matný. Na dotyk býva mastný [16]. Využitie MMT ma veľký význam pri výrobe plastov, gummy a keramických materiálov. Kompozity plnené povrchovo upravovaným MMT majú dobré mechanické vlastnosti a tepelnú odolnosť [13].

Montmorillonit je teda vrstevnatý hlinítkremičitan zložený z trojvrstvovej štruktúry (obr. č.2) v pomere 2:1. Minerál sa skladá z dvoch vrstiev s tetraédrami  $\text{SiO}_4$  a jednej vrstvy oktaédrov  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  v sendvičovom usporiadaní. Medzi opakujúcimi sa trojvrstvami je medzivrstevný priestor vyplnený vodou a hydratovanými iónmi alkalických kovov a kovov alkalických zemín [17]. V montmorillonite vznikne vplyvom nahradenia trojmocného hliníka  $\text{Mg}^{2+}$  prípadne  $\text{Fe}^{2+}$  nábojová nerovnováha. Táto zmena je vyrovnávaná výmenným kladným iónom  $\text{Na}^+$ , eventuálne  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . K týmto párovým iónom sú orientované molekuly vody vyskytujúce sa už vo vyššie spomenutom medzimolekulovom priestore [18]. Väzby medzi vrstvami sú viazané Van der Waalsovými silami [15]. MMT je hydrofílny. Prítomná voda zohráva dôležitú rolu. Voda umožňuje prekonať medzimolekulárne sily pôsobiace medzi jednotlivými vrstvami a tým dôjde ku rozptýleniu vrstiev. Aby došlo k rozvrstveniu ílu v polymérnej matici, tak sa íl modifikuje organickou látkou [18].



Obr. č. 2 Štruktúra MMT,

kde:  $\text{OH}$  hydroxylová skupina,  $\bullet$  Al, príp. Mg,  $\circ$   $\text{O}_2$ ,  $\cdot$  Si [29]

V súčasnosti najpoužívanejším komerčným nanoplňivom na báze organicky modifikovaného ílu je práve opísaný prírodný zeolit Montmorillonit s obchodným označením Cloisite®. Organickými modifikátormi sú kvartérne amóniové soli. Tieto soli sú iónovo vymenené za sodík, ktorý v MMT zohráva úlohu vnútorného kompenzátora nábojovej nerovnováhy. Podľa druhu organického modifikátora poskytuje trh niekoľko typov modifikovaných ílov: Cloisite® Na<sup>+</sup>, Cloisite® 10A, Cloisite®15A, Cloisite® 20A, Cloisite® 25A, Cloisite® 30B, Cloisite® 93B [18]. Typy ílov Cloisite® Na<sup>+</sup> a Cloisite® 30B boli použité na výrobu testovaných vzoriek v tejto diplomovej práci.

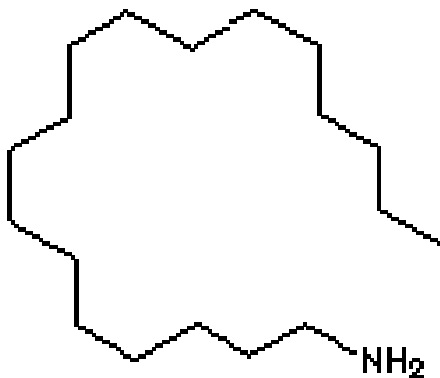
Biorozklad organického podielu u modifikovaných MMT (nanoplňivá Cloisite® Na<sup>+</sup>, Cloisite® 20A a Cloisite® 30B) vo vodnom aeróbnom prostredí študoval Kratina J. [18] za prítomnosti zmesnej mikrobiálnej kultúry v podobe aktivovaného kalu z čistiarne komunálnych odpadových vôd [18]. Íl Cloisite® 20A nepreukazoval rozklad organického podielu. Tento rozklad bol dokázaný iba u ílu Cloisite® 30B, hodnota pomerov medzi biologickou spotrebou kyslíka a chemickou spotrebou kyslíka (BSK/CHSK<sub>Cr</sub>) bola nižšia ako 0,2. Podľa očakávania neboli zaznamenané žiadne hodnoty BSK u čisto prírodného Cloisite® Na<sup>+</sup>.

Príprave nanokompozitov na báze Montmorillonitu a mäččeného PVC bola venovaná pozornosť vo viacerých odborných publikáciách. Napr. V práci Yongsheng Zhao a kol. [25] sa študoval prídavok organicky modifikovaného montmorillonitu (OMMT) do zmesi mäččeného PVC a drevitej múčky (výroba podlahovín). FTIR a X-XPS spektroskopia boli využité na popísanie stupňov modifikácie MMT pomocou cetylalkohol trimetyl amín bromidu. Pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie a elektrónovej mikroskopie sa pozorovala interkalácia OMMT. Mechanické testy preukázali, že pridaním OMMT sa zlepšili vlastnosti študovaného materiálu a zároveň bolo zistené, že s vyšším prídavkom OMMT došlo ku zníženiu horľavosti materiálu.

### 2.3 Oktadecylamín (ODA)

Oktadecylamín patrí medzi pevné látky voskovitého charakteru s bielou farbou. Jeho chemický vzorec je C<sub>18</sub>-H<sub>39</sub>-N. Rozpoznali by sme ho podľa amoniakálneho zápachu. Táto látka nemá preukázané toxické, karcinogénne prípadne mutagénne účinky. Môže byť horľavý pri vyšších teplotách a produktmi horenia sú CO a CO<sub>2</sub>. Výrobok je stabilný, reaguje s oxidačnými činidlami a kyselinami. Je výnimočný rozpustnosťou v éteri, alkohole

a benzéne. Ľahko rozpustný v chloroforme. Mieša sa s acetónom. Avšak nerozpustný je v studenej vode. Krátkodobej biodegradácii nepodlieha, zatiaľ čo dlhodobým rozkladom vznikajú produkty, ktoré nie sú toxické [27].



Obr. č. 3 Štruktúra ODA [28]

Biologický rozklad oktadecylamínu bol študovaný v rámci práce Guang- Jun a kolektívu [21]. Autormi práce bolo zistené podľa hodnôt BSK/CHSK<sub>Cr</sub>, že oktadecylamín patrí do skupiny ťažko biologicky rozložiteľných látok. Ku zvýšeniu jeho biologického rozkladu je podľa autorov nutné previesť preddegradáciu pomocou pokročilých oxidačných techník.

### 3 MÄKČENÉ PVC

Stretávame sa s ním dennodenne. Je najrozšírenejším a svojimi vlastnosťami najpoužívanejším plastom. PVC sa nespracováva samostatne [12]. Predstavuje zmes prášku PVC so zmäkčovadlami, stabilizátormi, prípadne s pigmentmi. Zmäkčovadlo zlepšuje spracovateľnosť. Zmes sa zahrieva na teplotu 160 až 180°C, pričom dochádza k procesu želatinácia. Polymér sa vtedy za pôsobenia tepla homogenizuje so zmäkčovadlami, prípadne inými látkami [22]. Mnoho štúdií a výskumov je venovaných práve tejto problematike. Väčšina z nich sa zaoberá prísadami, ktoré sú súčasťou polyméru.

Jedným z výskumov je biodegradácia Haliny Kaczmarek a Krzysztofa Bajera [23], ktorí študovali zmeny vlastností komerčného mäkčeného PVC v zmesi s celulózu pri laboratórnych podmienkach po dobu 1-6 mesiacov. Biodegradácia v pôde sa zrýchlila v prípade mäkčeného polyvinylchloridu (PVC-P) v zmesi s celulózu (PVC-P/cell). PVC-P a jeho zmes s celulózu boli testované na biologický rozklad v lesnej pôde a v pôde zaočkované mikroorganizmami získanými z biologického rozkladu celulózy. Mikroorganizmami boli vypestované počas jedného týždňa pri 25°C teplote na extrakte Agar (*Trichoderma Koning*, *Penicillium sp.*, *Streptomyces sp.*). Vzorky na testovanie boli pripravené z prísad dioktylftalát (DOP), Ca-Mg stereát (CP-51), epoxidovaný sójový olej (ES) a stabilizátory 3-aminopropyltrimethoxysilán. Vzorky sa umiestnili v pôde v hĺbke 5cm, odparená voda z pôdy sa pravidelne doplňala a kontrolovala sa pôdna vlhkosť a pH pôdy. Po uplynutí testu sa vzorky vybrali z pôdy, premyli sa destilovanou vodou, vysušili sa vo vákuovej sušiarňi a ďalej sa analyzovali. Po biodegradácii sa pod mikroskopom pozorovali na povrchu materiálu vyššie rastúce kolónie mikroorganizmov. Na sledovanie degradačných procesov prebiehajúcich na povrchu vzorky sa použila infračervená spektroskopia (ATR- FTIR) a na sledovanie zmien povrchovej morfológie skenovaná elektrónová mikroskopia (SEM). V priebehu testu došlo ku zakaleniu a bledožltému sfarbeniu materiálu spôsobeného nemišateľnosťou jej zložiek aj napriek prídavným látkam. Tieto sledované zmeny sa na povrchu vzorky ukázali ako významné. Záverečné výsledky poukázali na úbytok váhy desaťkrát väčší u PVC-P/cell ako u mäkčeného PVC. Zaznamenané boli aj zmeny priemernej molekulovej hmotnosti po šiestich mesiacoch kompostovania študovaných vzoriek. Vzorky sú charakterizované pomerne slabo podliehať biodegradácii vplyvom mikroorganizmom. Podľa očakávania prítomnosť biopolymérov v PVC matrici urýchľuje biologický rozklad výsledného materiálu, nie však samotného PVC.

Ďalším skúmaním biologickej rozložiteľnosti bola štúdia PVC mäččeného ľanovým (epoxidovým) olejom (LOE) podľa Ufana Riaz a kol. [24]. Príprava fólií LOE/PVC zmesi obsahovala hmotnostné pomery 85/15, 65/35, 55/45, 45/55, 35/65 a 15/85. Fyzikálne a chemické vlastnosti závisia hlavne na stupni miešateľnosti zmesí oboch zložiek. Biologická odbúrateľnosť sa skúmala v mierne kyslej pôde s hodnotou pH 6,7 a s pôdnou vlhkosťou 30 %. Pripravené vzorky sa umiestnili do pôdy na dobu šesť mesiacov. Degradáciu polymérov v pôde spôsobovali mikróby a plesne. Vyššia degradácia zmesi LOE/PVC odpovedá vyššiemu obsahu epoxidovaného oleja v zmesi. Vysokú odbúrateľnosť spôsobuje zvyšovanie sa LOE obsahu. Epoxidový ľanový olej sa ukazuje ako biologicky rozložiteľný materiál aj pri nižšom obsahu PVC. Výsledkom degradácie LOE/PVC 15/85 je 12% rozklad, čo značí, že PVC nie je degradovaný pôdnymi mikroorganizmami a iba LOE je biologicky odbúrateľný v tejto zmesi. Morfológickou analýzou povrchu filmov zmesi LOE/PVC, pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) v rôznych zväčšeniach sa zistila nemiešateľnosť dvoch zložiek v pevnej fáze. Zmes LOE/PVC určuje dobrú mechanickú pevnosť a s ľanovým epoxidovým olejom a s 85% PVC je možné získať pevný a pružný film.

Cieľom štúdia L. Coulthwaite a kol. [26] bolo zistiť dlhodobý účinok voľných a uzavretých biocídov 2-n-oktyl-4-isothiazolin-3-on (OIT) začlenených do mäččeného PVC na vlastnosti plastov. Účinný biocíd je schopný migrovať na povrchu polyméru, ktorý zároveň pôsobí na citlivé bunky kolónií. Pridaním biocídov sa síce zvýšia náklady na výrobu z plastov, ale môžu zabrániť fyzickému poškodeniu a zafarbeniu, čo výrazne znižuje náklady na údržbu, opravy a výmeny v dôsledku predčasného zlyhania výrobku pôsobením mikroorganizmami. Biocídy sú zvyčajne pridávané do PVC matrice pred spracovaním, kvôli nadmernému vyplavovaniu pri styku s vodou. Uzavretie biocídov v rámci nanopórovej štruktúry umožňuje dlhodobú ochranu povrchu. Veľkosť pórov (2nm) môže viesť k uvoľňovaniu na povrch. OIT sa používa prevažne ako fungicíd na ochranu povrchových úprav, celulózy a papiera. OIT je schopný svojou tepelnou stabilitou odolávať degradácii počas spracovania PVC. Test prebiehal 20 mesiacov v aktívnej mikrobiálnej pôde v hĺbke 1m. Vzorky obsahujúce OIT boli podrobené biodegradácii. Vzorky na testovanie boli pripravené z prísad dioktylfthalát (DOP), stearát vápenatý a zinočnatý. Ako najspôľahlivejšie „púzdra“ pre biocídy boli vyhodnotené kremeň a zeolit. Po ukončení testu sa vizuálne hodnotilo sfarbenie vzoriek PVC. Vzorky boli skúmané pod svetelným mikroskopom. Ružové

sfarbenie bolo najrozšírenejšie, čo charakterizuje vzorky obsahujúce zeolit a oxid kremičitý. Vzorky boli zvažované s presnosťou na 0,1 mg pred a po Soil burial testoch. K žiadnej strate hmotnosti v dôsledku biodegradácie mäkkého PVC nedošlo. Vzorka obsahujúca kremeň (s a bez OIT) mala najväčšie straty v hmotnostných percentách, čo znamená, že udržala najmenšie množstvo zmäkčovadla pri dobe pokusu. HPLC analýzou vody sa dokázalo, že počas celého pokusu zostali vo vzorkách veľmi nízke koncentrácie OIT. Počty mikroorganizmov húb sa menej vyskytovali na vzorkách obsahujúcich biocíd. Baktérie sa vyskytovali v malom obsahu na PVC obsahujúce biocíd s oxidom kremičitým, ale nevyskytovali sa na PVC obsahujúce biocíd so zeolitom. Baktérie sú odolnejšie voči OIT ako huby. Najvyššie plesňové a bakteriálne kolónie boli zaznamenané u vzoriek obsahujúcich oxid kremičitý v PVC. Kolónie húb *Trichoderma sp.*, *Fusarium sp.*, *Scopulariopsis sp.* a *Verticillium sp.* boli schopné využiť DOA zmäkčovadlá, a zároveň iba *Trichoderma sp.* bola schopná využiť aj DOP. Počas 20 mesiacov došlo k potlačeniu rastu z OIT huby *A. pullulans*. Príčina je v používaní vysokých teplôt pri spracovaní PVC, ktorá môže znížiť obsah OIT prítomného v konečnom výrobku.

Biodeterioráciu mäkkého PVC študoval v práci Jeremy Webb a kol. [31]. Vzorky PVC sa pripravili s obsahom zmäkčovadiel DOP a DOA (dioktyladipát), ktoré boli vystavené atmosfére po dobu dvoch rokov. Po ukončení testu sa spočítali populácie baktérií húb. Na identifikáciu kolonizujúcich húb sa použila rRNA génová sekvenčná analýza. Medzi 25 a 40 týždňom pokusu bola identifikovaná huba *Aureobasidium pullulans* ako hlavný kolonizátor mäkkého PVC. Až po 80 týždni objavili *Rhodotorula aurantiaca* a *Kluyveromyces sp.* patriace do skupiny kvasiniek a húb. Kolónia *Aureobasidium pullulans* prevládala na vzorkách PVC po 95 týždňoch testu a ďalej neboli spozorované ďalšie bakteriálne kolónie. Všetkými testami sa dokázalo, že *A. pullulans* produkuje extracelulárne esterázy schopné degradovať DOA. Výsledkom je úbytok hmotnosti mäkkého PVC.

V práci Gumagarlieva [32] študoval vplyv biodegradácie na difúziu a desorpciu dioktylftalátom (DOP) z PVC. Zistilo sa, že desorpčná rýchlosť sa radovo zvýšila v biotickom prostredí. Straty zmäkčovadla z polyméru spôsobujú prítomné mikroorganizmy. Majú hlavný podiel na odstránení DOP z povrchu PVC.

Tepelnej degradácii bola podrobená zmes PVC/AAC (biodegradabilný alifatický aromatický kopolyester), ktorú študoval Andričič a kol. [33]. Tepelná degradácia zmesi PVC/AAC prebiehala v rozmedzí teplôt 50-650°C. Výsledkom merania DSC (diferenciál-

na snímacia kalorimetria) bola zistená úplná miešateľnosť zmesi PVC/AAC. AAC môže byť použitý ako zmäkčovadlo pre PVC vďaka svojim tepelným a mechanickým vlastnostiam. Miešateľnosť je spôsobená prepojením vodíka medzi C=O v AAC a  $\alpha$ -vodíkom v PVC zistená pomocou metódy FTIR. Zmes s čistým obsahom PVC v zmesi PVC/AAC sa tepelná degradácia dosiahla vo vzduchu pri teplote 240°C. Tepelnou degradáciou v zmesi PVC/AAC došlo ku kroku dehydrochlorácie z PVC a to pri najvyšších maximálnych teplotách. Biologická rozložiteľnosť týchto zmesí bola študovaná v práci Andričič a kol. [34]. Biodegradácia bola študovaná za prítomnosti lipáz *Rhizopus arrhizus* alebo *Candida cylindracea*. Prítomnosť lipáz *Rhizopus arrhizus* a *Candida cylindracea* nespôsobila hydrolýzu esterových väzieb AAC, výsledná zmes tak nepodliehala biologickému rozkladu aj napriek tomu, že jednou zo zložiek bol biodegradabilný AAC.

## 4 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto diplomovej práce je štúdium miery degradácie spôsobenej mikroorganizmami (biodeteriorácie) novodobých nanokompozitných materiálov na báze PVC/MMT v pôdnom a vodnom prostredí počas štvormesačného pokusu. Testom bola podrobená séria jedenástich vzoriek PVC obsahuje zmäkčovadlo dioktylfталát (DOP), plnivá stearát Ca alebo Zn a oktadecylamín (ODA). PVC vzorky sú plnené nanoími s obchodným názvom Cloisite Na<sup>+</sup> alebo Cloisitte 30B. Hlavným cieľom je zistiť vplyv mikroorganizmov na materiál. Stabilita materiálov sa bude hodnotiť bežne používanými metódami na stanovenie biologickej rozložiteľnosti látok. Hodnotenie vplyvu mikroorganizmov na pevnosť v ťahu a predĺženie materiálu sa stanoví ťahovými skúškami.



## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 5 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

### 5.1 Použité chemikálie, roztoky a prístroje

#### *Chemikálie*

Pri laboratórnych pokusoch boli použité chemikálie čistoty p.a. od firmy Penta, Fluka a.s. a Sigma-Aldrich s.r.o.

síran horečnatý heptahydrát, chlorid vápenatý, chlorid železitý hexahydrát, síran amónny, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, kyselina boritá, síran železnatý heptahydrát, síran zinočnatý heptahydrát, síran manganatý tetrahydrát, síran meďnatý pentahydrát, síran kobaltnatý heptahydrát, molybdénan amónny tetrahydrát, chlorid draselný, chlorid ortuťnatý, kyselina chlorovodíková, hydroxid draselný, dichróman draselný, ferroín, síran ortuťnatý, kyselina sírová

#### *Roztok biomédia*

Na prípravu biomédia boli použité zásobné roztoky, pripravené rozpustením nasledujúcich chemikálií v 1 litri destilovanej vody. V biomédiu je zachovaný pomer nutričných prvkov C : N : P = 100 : 10 : 1

- |    |   |  |
|----|---|--|
| a) | fosfátový pufr pH= 7,5                                      |  |
|    | 8,2g $\text{KH}_2\text{PO}_4$                               | dihydrogenfosforečnan draselný         |
|    | 21,75g $\text{K}_2\text{HPO}_4$                             | 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 amónny                           |
| c) | 27,5g $\text{CaCl}_2$                                       | 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 horečnatý heptahydrát            |

f)	roztok stopových prvkov		
0,75g	$\text{H}_3\text{BO}_3$		kyselina boritá
0,05g	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		molybdénan amónny 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 meďnatý pentahydrát
0,1g	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		síran zinočnatý heptahydrát
3g	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$		síran železnatý heptahydrát

Do litrovej odmernej banky bolo nadávkované 800 ml destilovanej vody a po 1 ml zásobných roztokov c), d), e), f). Ďalej sa pridalo 20 ml zásobného roztoku a) a 5 ml zásobného roztoku b). Všetko sa premiešalo a doplnilo sa destilovanou vodou po rysku [18].

### *Prístroje*

V tejto diplomovej práci boli použité nasledujúce prístroje a zariadenia: analytické váhy R 180, Sartorius GmbH, SRN; analyzátor celkového organického uhlíka TOC- 5000 A, Shimadzu corp. Japonsko; digitálny fotoaparát Sony DSC- W55, China; elektrochemický respirometer BI- 2000, Bioscience inc., USA; infračervený spektrometer Nicolet IS10, Thermoscience, USA; prístroj na ťahové skúšky TENSOMETER 2000, Alpha Technologies; elektromagnetická miešačka MR 1000 Heidolph, SRN; laboratórna trepačka Laboratory shaker typ 358 S, Poľsko; centrifuga typ MPW-340, Poľsko; vzduchovací motorček MP1, Chemoprojekt Praha- Satalice, ČR; sušiareň Memmert model 100, SRN; bežné laboratórne sklo a vybavenie

## **5.2 Biologický materiál**

### *Aktivovaný kal*

Aktivovaný kal z mestskej čistiarne komunálnych odpadových vôd v Malenoviciach, zbavený hrubých nečistôt filtráciou cez sito, trikrát dekantovaný pitnou vodou, prevzdušňovaný 24 hodín. Predchádzajúca adaptácia kalu nebola prevádzaná. Pred začatím pokusu

bola biomasa odstredená pri otáčkach 4000 ot.min<sup>-1</sup> po dobu 12 minút. Po odstránení supernatantu bola biomasa suspendovaná v biomédiu [18].

### ***Pôda***

Biologicky aktívna pôda drevného charakteru (odber jeseň 2010 – Prlov, okr. Vsetín), ktorá bola pred vlastnými testami zbavená hrubých nečistôt, prípadne tvrdej horniny a prítomných živých organizmov máloštetinavcov (viditeľným okom počet približne 50 ks) a preosiata cez sito o veľkosti ôk 2 mm. Vlhkosť pôdy bola cca 66,7 %; pH<sub>KCl</sub> pôdy (vid' kap. 5.5) malo hodnotu 7,030. Percentuálne zastúpenie prvkov v pôde sa stanovilo elementárnou analýzou: C = 26,37 ± 1,07 %; H = 3,21 ± 0,16 %; N = 2,27 ± 0,09 %; S = 0,37 ± 0,05 %.

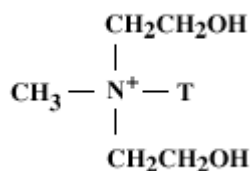
## **5.3 Testované materiály**

### ***Charakteristika jednotlivých komponentov nanokompozitov***

*Polyvinylchlorid (PVC)* - Neralit 652, Spolana Neratovice, CZ

*Cloisite® Na<sup>+</sup>* - prírodný nemodifikovaný montmorillonit, výrobca Southern Clay Products Inc, USA.

*Cloisite® 30B* - organicky modifikovaný íl 30% metyl „tallow“ bis-2-hydroxyetyl kvartérnym chloridom amónnym (MT2EtOH) – viz. obr.4, výrobca Southern Clay Products Inc, USA [18]; CHSK<sub>Ct</sub>= 660 mg.g<sup>-1</sup>



Obr. č. 4 Štruktúra MT2EtOH [18]

Ďalej boli použité nasledujúce plnivá: *stabilizátor*- Lankromark LZB 968, Akcros Chemicals Inc., US; *epoxidový sójový olej*- Drapex 31, Chemtura Inc., US; *dioktylfthalát (DOP)*- ester kyseliny ftalovej, Deza a.s, Valašské Meziříčí, CZ,  $CHSK_{Cr} = 2585 \text{ mg.g}^{-1}$ ; *oktadecylamin (ODA)*- 95% čistota Fluka a.s., CZ; *kyselina steárová*  $C_{17}H_{35}COOH$ - Sigma- Aldrich s.r.o., CZ; *stearát vápenatý*  $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ , TSK = 2714  $\text{mg.g}^{-1}$ , Mr = 607,02  $\text{g.mol}^{-1}$ , Fluka a.s., CZ; *stearát zinočnatý*  $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$ , TSK = 2606  $\text{mg.g}^{-1}$ , Mr = 632,35  $\text{g.mol}^{-1}$ , Sigma- Aldrich s.r.o., CZ.

### *Príprava nanokompozitov PVC/MMT mäkkčených DOP vo forme fólií*

Testované vzorky boli pripravené v spolupráci s ústavom inžinierstva polymérov FT UTB. Zloženie jednotlivých typov PVC fólií je znázornené v tabuľke I [18, 30]. Jednotlivé granuláty zmesí boli pripravené vytláčovaním na jednozávitovom stroji KO-hnetic Buss. Z týchto zmesí boli potom pripravované filmy valcovaním na laboratórnom dvojvalci firmy Collin. Vzorky obsahujú 24 % DOP, 10 % nanoplňiva.

Tab. I. Popis zloženia testovaných materiálov- fólie s hrúbkou 0,1- 0,5 mm

Označenie vzorky	Polymérna matrica	Plnivo Cloisite	Zmäkčovadlo	Interkalačné činidlo	Tepelný stabilizátor
PVC 38	PVC	-	DOP	-	-
PVC 57	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	-	kyselina steárová
PVC 58	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	-	Ca stearát
PVC 59	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	-	Zn stearát
PVC 66	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	ODA	kyselina steárová
PVC 67	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	ODA	Ca stearát
PVC 68	PVC	Na <sup>+</sup>	DOP	ODA	Zn stearát
PVC 73	PVC	30B	DOP	-	kyselina steárová
PVC 74	PVC	30B	DOP	-	Ca stearát
PVC 75	PVC	30B	DOP	-	Zn stearát
PVC 76	PVC	30B	DOP	ODA	kyselina steárová

\* zmes obsahuje vždy 13 g stabilizátora a 10 g epoxidového sójového oleja

## 5.4 Hodnotenie odolnosti nanokompozitov proti mikroorganizmom

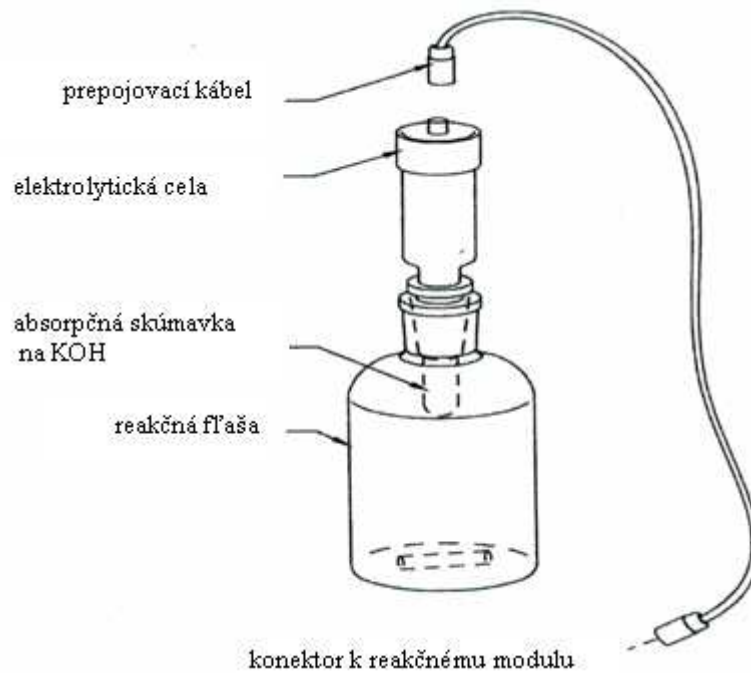
Na posúdenie odolnosti nanokompozitov voči pôsobeniu mikroorganizmov boli využité štandardné testy na sledovanie biologickej rozložiteľnosti látok vo vodnom prostredí a modifikované metódy stanovenia biologickej rozložiteľnosti v pôdnom prostredí- Soil Burial Test (skúška zahrabania do zeminy).

### 5.4.1 Respirometrický test – Hodnotenie úplnej aeróbnej biologickej rozložiteľnosti organických látok vo vodnom prostredí v uzavretom respirometre metódou stanovenia biologickej spotreby kyslíka

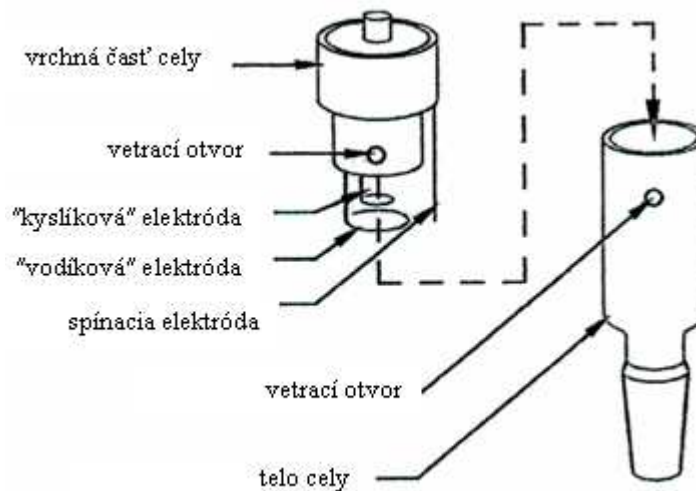
Tieto metódy boli využité na sledovanie biologického rozkladu v pôdnom prostredí vybraných komponentov študovaných nanokompozitných materiálov. Študovaný bol tak biologický rozklad DOP, Cloisite Na<sup>+</sup>, Cloisite 30B, stearátu Ca a Zn.

Na sledovanie biologickej rozložiteľnosti organických látok na základe spotreby kyslíka, prebiehajúcich v aeróbných podmienkach bol využitý elektrochemický respirometer BI-2000 [37], ktorý sa skladá z dvoch reakčných modulov po 8 reakčných jedolitrových nádobách s elektrolytickými celami a temperovaného vodného kúpeľa. Reakčný modul obsahuje elektronický hardware, ktorý je dôležitý na vyvíjanie kyslíka, na snímanie teploty, barometrického tlaku a reguláciu teploty. Reakčné nádoby a elektrolytické cely tvoria spolu s absorpčnými skúmavkami na KOH reaktor (obr. č.5), ktorý zabezpečuje vhodné podmienky na experimenty. Všetky časti reaktora sú vyrobené z borosilikátového skla so zábrusmi. Pri experimente sú jednotlivé nádoby ponorené do vodného kúpeľa.

Elektrolytické cely (obr. č.6) sa skladajú z hlavnej časti, tzv. telo cely, ktoré je rozdelené na vonkajšiu a vnútornú časť. Cela je pomocou zábrusu napojená na absorpčnú skúmavku, na hornú časť tela cely je rovnakým spôsobom zavedená vrchná časť cely. Vrchná časť cely obsahuje tri druhy elektród a to kyslíkovú, vodíkovú a spínaciu elektródu. Spínacia a vodíková elektróda sú umiestnené vo vonkajšej časti cely, kyslíková elektróda je vložená do vnútornej časti cely.



Obr. č. 5 Reaktor respirometra BI- 2000 [37]



Obr. č. 6 Elektrolytická cela [37]

### ***Princíp merania***

Mikroorganizmy prítomné v reakčnej nádobe potrebujú na premenu chemických látok neustály prísun kyslíka z plynné fáze. Vyprodukovaný oxid uhličitý je absorbovaný v absorpčných skúmavkách hydroxidom draselným. Vzniká tak mierny podtlak, ktorý spôsobí pokles hladiny elektrolytu (1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) vo vonkajšej elektrolytickej cele. Ako náhle

hladina elektrolytu poklesne, dôjde k prerušeniu kontaktu medzi spínacou elektródou a elektrolytom. To spôsobí aktiváciu cely, takže medzi dvoma elektródami ponorenými do elektrolytu začne prechádzať elektrický prúd. Po ustálení tlaku vo vnútri cely začne hladina elektrolytu vo vonkajšej časti cely stúpať. Tým sa preruší elektrolytická reakcia. Množstvo vyprodukovaného kyslíka je tak vyjadrená v mg.

### **Podmienky testu**

Pri príprave experimentu bol zvolený celkový objem pôdy v každej reakčnej nádoby 500 ml. Najprv bolo odmerané 250 ml pôdy, potom bola pridaná priamou navážkou testovaná vzorka (cca 1 g) a reakčná nádoba bola doplnená ďalšími 250 ml pôdy. Tento postup bol zvolený na základe špecifických vlastností respirometra a predchádzajúcich testov so štandardnou látkou (glukózou), kde bola dosiahnutá za týchto podmienok uspokojivá reprodukovateľnosť. Jednotlivé reaktory boli ponorené do vodného kúpeľa ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Po nasadení všetkých potrebných častí na reakčnú nádobu sa uskutočnil test tesnosti a v konečnej fáze spustený pokus. [37]. Všetky testy prebiehali v tme a boli prevádzkané štyri krát vedľa seba. Na začiatku a na konci experimentu bola vždy stanovená sušina pôdy a zmerané  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  pôdy. Na začiatku respirometrického testu, t.j. nultý deň bola vlhkosť pôdy cca 70 % a  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  pôdy 7,1. Po ukončení testu (30 dní) sa stanovila cca 65 % vlhkosť pôdy a  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  pôdy 6,8.

Percento biologického rozkladu bolo vypočítané z rovnice 2 alebo 3 podľa typu vzorky, kde substrátová BSK bola vypočítaná podľa rovnice 1.

$$BSK = \frac{BSK_L - BSK_{SL}}{m} \quad /1/$$

Kde:

BSK.....substrátová biologická spotreba kyslíka testovanej vzorky [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

$BSK_L$  .....nameraná biologická spotreba kyslíka testovanej vzorky v čase t [mg]

$BSK_{SL}$ .....nameraná biologická spotreba kyslíka slepého pokusu v čase t [mg]

m .....navážka testovanej vzorky do reaktora [g]



Percento biologického rozkladu  $\%_{TSK}$  resp.  $\%_{CHSK_{Cr}}$  vyjadrenej ako pomer biologickej spotreby kyslíka ku teoretickej resp. chemickej spotrebe kyslíka:

$$\%_{TSK} = \frac{BSK}{TSK} \cdot 100 \quad /2/$$

$$\%_{CHSK_{Cr}} = \frac{BSK}{CHSK_{Cr}} \cdot 100 \quad /3/$$

Kde:

BSK..... substrátová spotreba kyslíka testovanej vzorky [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

TSK..... teoretická spotreba kyslíka testovanej vzorky vypočítaná podľa rovnice 4  
[ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

CHSK<sub>Cr</sub>..... chemická spotreba kyslíka testovanej vzorky [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

*Teoretická spotreba kyslíka* je daná rovnicou podľa normy ČSN EN ISO 9408 [38]:

$$TSK = \frac{16 \cdot \left( 2a + \frac{1}{2}b - c \right)}{Mr} \quad /4/$$

Kde:

TSK..... teoretická spotreba kyslíka v TSK [ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]

a.. ..... počet atómov uhlíka

b ..... počet atómov vodíka

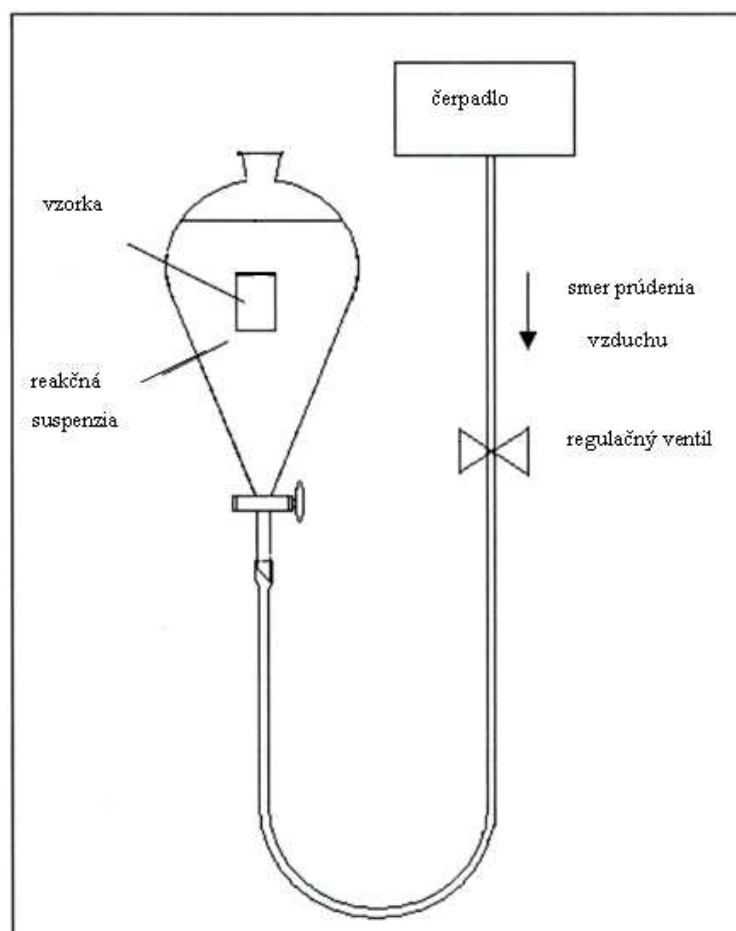
c ..... počet atómov kyslíka

M<sub>r</sub>..... relatívna molekulová hmotnosť látky [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

#### 5.4.2 Modifikovaný Zahn- Wellensov test

Táto metóda sa využíva na sledovanie biodegradácie vo vodnom aeróbnom prostredí podľa normy ČSN EN 29888 [36]. Okrem sledovania zmien hmotnosti materiálov je v tomto prípade hlavnou metódou sledovanie ťahových vlastností materiálov, vizuálne posúdenie znehodnotenia materiálu a FTIR analýza. Aparatúra [18] na sledovanie je zložená

z jedenástich dvojlitrových deliacich nádob (obr. č.7). Tie boli prevzdušňované zdola vzduchovými čerpadlami. Prúdenie vzduchu zároveň premiešavalo suspenziu aktivovaného kalu. Vzorky boli v nádobách voľne ponorené a po uplynutí doby pokusu boli vybraté na stanovenie ďalších analýz (viď kapitola 5.5). Suspenzia sa pripravila z aktivovaného kalu tak, aby sušina v reaktore bola  $1 \text{ g.l}^{-1}$ . Koncentrácia skúšaných materiálov (vo forme skúšobných teliesok – obojstranná lopatka, 16 ks) po prepočítaní bola približne  $8 \text{ g.l}^{-1}$ , čo odpovedá cca  $2 \text{ g.l}^{-1}$  látok podliehajúcim biologickému rozkladu (plniva nanokompozitu).



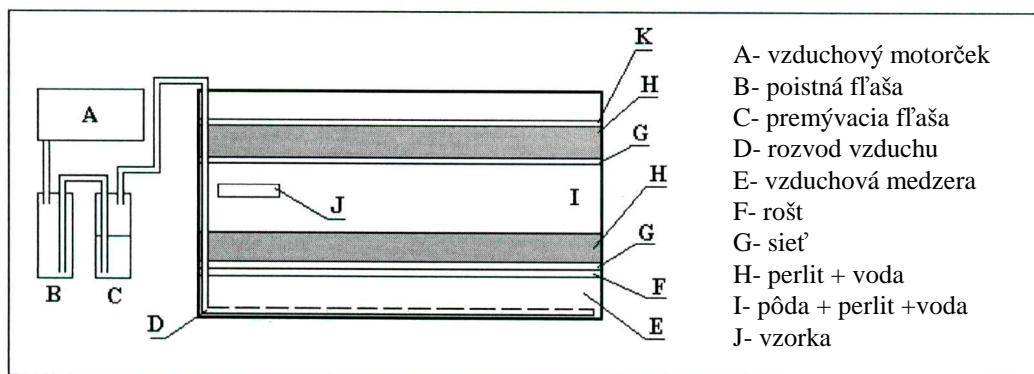
Obr. č. 7 Aparatúra na sledovanie biodegradácie vo vodnom prostredí [18]

### 5.4.3 Soil-burial test – hodnotenie odolnosti materiálov skúškou zahrabania do zeme

Na posúdenie vplyvu pôdných mikroorganizmov na testované vzorky bol využitý pôdny reaktor, ktorého zloženie bolo rovnaké ako v prácach [5,18,30]. Tak ako u testov vo vodnom aeróbnom prostredí je okrem sledovania zmien hmotnosti materiálov aj v tomto prí-

pade hlavnou metódou sledovanie ťahových vlastností materiálov, vizuálne posúdenie znehodnotenia materiálu a FTIR analýza.

Pôdny reaktor (obr. č.8) sa skladá z niekoľkých vrstiev. Spodnú vrstvu predstavuje prázdny priestor (vzduchová medzera), ktorá umožňuje rozvod vzduchu pod celou plochou reaktora. Ďalej nasleduje rošt z inertného materiálu, ktorý slúži ako nosný prvok. Na rošte je sieťka, ktorá bráni prepadávaní vyšších vrstiev. Prvou sypanou vrstvou je zmes perlitu a vody v pomere 1:2. Ďalšou vrstvou je zmes pôdy (8 kg) a drveného perlitu s vodou (1:1). Pôda je prekrytá sieťkou. Poslednou, treťou sypanou vrstvou je opäť zmes perlitu s destilovanou vodou v pomere 1:2. Pôdny reaktor je prikrytý fóliou z inertného materiálu, ktorá bráni nadmernému vyparovaniu vody. Perlit slúži na udržiavanie vlhkosti a na lepšie prevzdušňovanie pôdy.



Obr. č. 8 Schéma pôdneho reaktora [18]

Prevzdušňovanie pôdy je zabezpečené vzduchovým motorčekom. Vzduch je vháňaný do reaktora cez vodnú premývačku, kde sa zvlhčuje. Pôda je prevzdušňovaná v dvojhodinových intervaloch po pätnástich minútach. Horná vrstva perlitu sa pravidelne (cca 1x za týždeň) zvlhčuje stričkou s destilovanou vodou (cca 200 ml), aby sa tak zabránilo strate vody odvetraním. Pôdne testy prebiehali pri teplote  $25 \pm 1$  °C.

Do strednej vrstvy zmesi pôdy s perlitom boli uložené vzorky PVC. Vzorky mali podobu skúšobných teliesok určených na ťahové skúšky [35]. Vzorky boli umiestnené tak, aby vrstva pôdy pod a nad vzorkou bola minimálne 4 cm. Horizontálna vzdialenosť medzi jednotlivými telieskami bola minimálne 1 cm.

Na konci testu boli vzorky umyté destilovanou vodou a vysušené do konštantnej hmotnosti. Potom boli podrobené ďalším analýzám.

#### 5.4.4 Abiotické testy

Na sledovanie migrácie plnív obsiahnutých v polymérnej matrici do vodného prostredia boli prevádzané abiotické testy všetkých vzoriek PVC nanokompozitov. Testy sa prevádzali v destilovanej vode s prídavkom chloridu ortuťnatého. Do 250 ml Erlenmayerových baniek bolo nadávkované 200 ml destilovanej vody s pridaním 3 ml roztoku  $\text{HgCl}_2$  ( $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ ). Do každej Erlenmayerovej banky sa vložila vzorka PVC. Banky sa umiestnili na trepačku s kontinuálnym prevozom. Po ukončení abiotických testov boli vzorky z Erlenmayerových baniek vytiahnuté, vysušené do konštantnej hmotnosti a ďalej prebiehalo gravimetrické meranie (kontrola úbytku hmotnosti) [18].

#### 5.4.5 Hodnotiace kritériá miery biodeteriorácie nanokompozitov

Zmena hmotnosti –  $\Delta m$  (%) podľa rovnice 5:

$$\Delta m = 100 - \left( \frac{m_{120D} \cdot 100}{m_{0D}} \right) \quad /5/$$

Kde:

$m_{120D}$  .....hmotnosť vzoriek po 120 dennej expozícii mikroorganizmami

$m_{0D}$  .....hmotnosť vzoriek nultý deň experimentu

Zmena pevnosti v ťahu -  $\Delta \sigma$  (%) podľa rovnice 6:

$$\Delta \sigma(\%) = 100 - \left( \frac{\sigma_{120D} \cdot 100}{\sigma_{0D}} \right) \quad /6/$$

Kde:

$\sigma_{120D}$  .....pevnosť v ťahu vzoriek po 120 dennej expozícii mikroorganizmami [MPa]

$\sigma_{0D}$  .....pevnosť v ťahu vzoriek na začiatku experimentu [MPa]

Zmena maximálneho predĺženia (ťažnosť) -  $\Delta\varepsilon$  (%) podľa rovnice 7:

$$\Delta\varepsilon(\%) = 100 - \left( \frac{\varepsilon_{120D} \cdot 100}{\varepsilon_{0D}} \right) \quad /7/$$

Kde:

$\varepsilon_{120D}$ .....ťažnosť vzoriek po 120 dennej expozícii mikroorganizmami [%]

$\varepsilon_{0D}$  .....ťažnosť vzoriek na začiatku experimentu [%]

## 5.5 Laboratórne postupy a analýzy

### *Stanovenie sušiny aktivovaného kalu*

Stanovenie sa prevádza vákuovou filtráciou 5-10 min suspenziou aktívneho kalu (AK) dopredu zväženým filtračným papierom (s plošnou hmotnosťou  $85\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) a to trikrát vedľa seba. Potom bol vysušený pri teplote  $105^\circ\text{C}$  do konštantnej hmotnosti a po vychladnutí v exikátore zväžený na analytických váhach. Sušina AK bola vyjadrená rozdielom hmotností v  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  [18].

### *Stanovení sušiny pôdy*

Na dopredu zväžené Petriho misky bolo na analytických váhach navážených 2 g pôdy s presnosťou  $\pm 0,0001$  g. Sušenie prebiehalo v elektrickej sušiarňi pri  $105^\circ\text{C}$  do konštantnej hmotnosti. Po ochladení v exikátore na laboratórnu teplotu boli misky zväžené. Stanovenie sa prevádzalo 3x vedľa seba. Od konštantnej hmotnosti bola odčítaná hmotnosť prázdnej misky a potom sa z pôvodnej a konečnej hmotnosti pôdy vyjadrila sušina v percentách.

### *Stanovenie chemickej spotreby kyslíka dichrómanovou metódou $\text{CHSK}_C$*

Metóda je založená na oxidácií organických látok obsiahnutých vo vzorkách dichrómanom draselným v prostredí kyseliny sírovej pri dvojhodinovom varení. Oxidácia je katalyzovaná striebornými iónmi a prebieha v nadbytku oxidačného činidla. Množstvo dichrómanu draselného, ktorý bol spotrebovaný na oxidáciu organických látok sa stanoví odmernou

analýzou- titráciou odmerným roztokom síranu diamónno- železnateho na indikátor ferroín [18].

### ***Stanovenie organického uhlíka v kvapalnej vzorke***

Na stanovenie celkového a organického uhlíka bol použitý analyzátor uhlíka Shimadzu TOC 5000A. Množstvo celkového organického uhlíka (TOC) je dané rozdielom celkového uhlíka (TC) a anorganického uhlíka (IC). Princíp stanovenia TC je založený na oxidácií všetkého uhlíka vo vzorke v spaľovacej trubici s platinovým katalyzátorom pri 670°C v prúde kyslíka. Vzniknutý CO<sub>2</sub> je vedený do NDR detektora (Non- disperse infrared detector), kde signál vznikajúci absorpciou príslušnej vlnovej dĺžky je registrovaný ako plocha píku priamo úmerná koncentrácií TC vo vzorke. Pri stanovení IC je vzorka dávkovaná v prúde kyslíka na inertnom nosiči s kyselinou fosforečnou, kde dochádza k vytesneniu CO<sub>2</sub>. Detekčná koncovka je zhodná ako pri stanovení celkového uhlíka [18].

### ***Meranie pH***

Po kalibrácií pH metra, s použitím dvoch tlmivých roztokov s hodnotou pH nižšou a vyššou ako je pH meranej vzorky, bola za stáleho miešania stanovená hodnota pH vzorky.

### ***Stanovenie pH pôdy - výmenná pôdna reakcia pH<sub>KCl</sub>*** [39]

Do Erlenmayerovej banky sa naváži približne 20g pôdy, pridá sa 50 ml roztoku 0,2M KCl a rozmieša sa sklenenou tyčinkou. Za 24 hodín sa suspenzia prefiltruje cez riedky filtračný papier a zmeria sa hodnota pH.

### ***Sušenie testovaných teliesok***

Testované skúšobné telieska nanokompozitov PVC boli po skončení doby pokusu vyňaté z reakčného prostredia, umyté destilovanou vodou a vysušené v exikátore nad silikagélom pri laboratórnej teplote do konštantnej hmotnosti.

### *Meranie infračervených spektier*

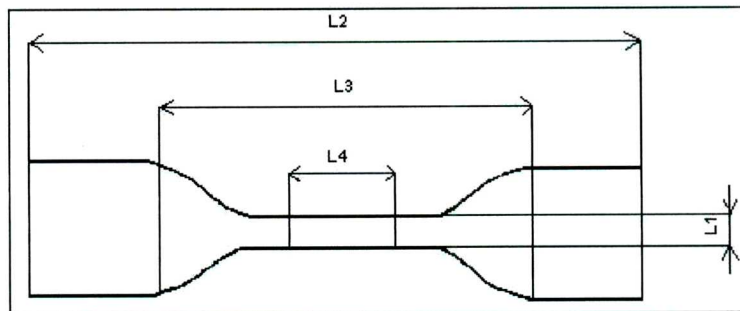
Infračervené spektrá vzoriek boli merané pomocou infračerveného spektrometra Nicolet IS10 s ATR nadstavcom na diamantovom krištále pri vlnočtoch  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Princíp je založený na absorpcii energie infračerveného žiarenia látkami vo vlnových dĺžkach zodpovedajúcim rotačnému vibračnému chveniu väzieb prítomných v danej látke [18]. Spektrá boli vyhodnotené pomocou programu Omnic verzia 8.0.

### *Meranie ťahových vlastností materiálov*

Skúšky boli prevádzané podľa normy [35]. Podstata spočíva v tom, že teleso definovaného tvaru (obr. č.8) je preťahovaný v smere pozdĺžnej osy konštantnou rýchlosťou do okamžiku, kde dôjde k porušeniu telesa, prípadne keď sú dosiahnuté zvolené hodnoty napätia v ťahu alebo preťaženia (pomerné predĺženie).

Medza pevnosti v ťahu  $\sigma_M$  [MPa] je maximálne napätie v ťahu, pôsobiace na skúšobné teleso behom skúšky.

Pomerné predĺženie pri pretrhnutí  $\varepsilon_B$  [%] je zväčšenie dĺžky vzťahujúcej sa na počiatočnú mernú dĺžku pri zodpovedajúcom napätí v ťahu pri pretrhnutí.



Obr. č. 9 Tvar skúšobného telesa- typ 5 [18]

*Rozmery skúšobného telesa:*

L1	- šírka zúženej rovnobežnej časti	$6 \pm 0,4 \text{ mm}$
L2	- celková dĺžka	$115 \text{ mm}$
L3	- počiatočná vzdialenosť čel'ustí	$80 \pm 5 \text{ mm}$
L4	- počiatočná merná dĺžka	$25 \pm 0,25 \text{ mm}$

Z PVC fólií boli vyseknuté v pozdĺžnom a priečnom smere vždy po šesťnástich kusoch skúšobné telieska. Pred vlastnou ťahovou skúškou bola na digitálnom hrúbkometri zmeraná trikrát hrúbka vzorky. Ich priemer bol podkladom pre automatické vyhodnotenie dát.

Skúšobné teliesko bolo umiestnené do čelústí stroja (TENSOMETER 2000 od firmy Alpha Technologies). K teliesku bol pripnutý extensiometer, ktorý slúži na meranie pomerného predĺženia. Základná vzdialenosť čelústí extensiometra bola 25 mm. Rýchlosť skúšky bola  $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , skúška prebiehala po pretrhnutí telieska. Od každého druhu materiálu boli ťahovým testom podrobené päť skúšobných vzoriek. Výsledky boli po piatich meraniach vyhodnotené automaticky pomocou softwaru stroja [18].

Všetky hodnoty a dáta boli spracované tabelárne a graficky pomocou počítačových programov Word a Excel. V elektronickej forme sú všetky vstupné dáta archivované na ústave Inžinierstva ochrany životného prostredia, FT, UTB v Zlíne.



## 6 VÝSLEDKY A DISKUSIA

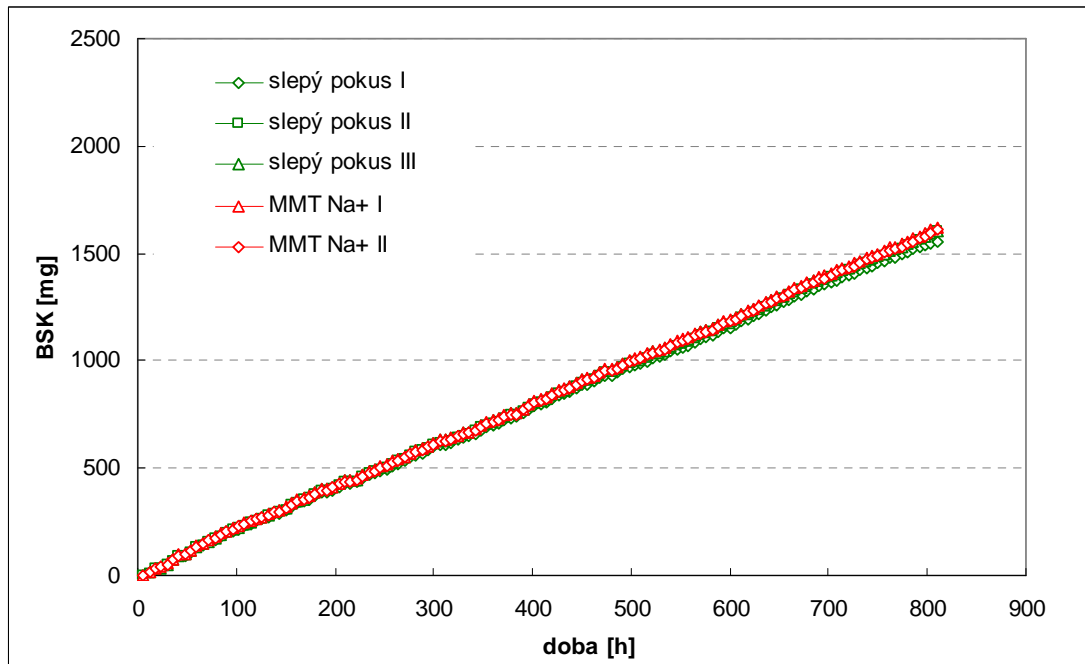
Cieľom tejto diplomovej práce bolo štúdium biologického poškodenia (biodeteriorácie) nanokompozitných materiálov na báze DOP mäččeného PVC. Štúdium bolo prevádzané v pôdnom a vodnom prostredí. Ako testované vzorky boli použité PVC fólie obsahujúce prídavné látky, a to interkalačné činidlo ODA, tepelené stabilizátory stearát vápenatý, zinočnatý alebo kys. steárovú, nanoplňivá čisto prírodný íl  $\text{Na}^+$  a organicky modifikovaný íl 30B s obchodným označeným Cloisite. Najprv bol v práci študovaný biologický rozklad vybraných plnív nanokompozitov a potom sa pristúpilo ku štúdiu biodeteriorácie samotných nanokompozitov. Vplyv mikroorganizmov na sériu jedenástich vzoriek sa testoval najpoužívanejšími metódami na stanovenie biologickej rozložiteľnosti látok počas 120 dní. Hodnotiacimi kritériami boli sledovanie zmien mechanických vlastností a zmien hmotností testovaných vzoriek, FTIR analýza a vizuálne hodnotenie poškodenia materiálu. Jedným z cieľov práce bolo posúdenie vplyvu biodeteriorácie na priepustnosť plynov materiálom, avšak z časových dôvodov sa neuskutočnilo. Vyhodnotený výsledky sú uvádzané v tabuľkách. Najskôr nasleduje vyhodnotenie pre vodné biotické prostredie s najvýraznejšími zmenami vyjadrenými graficky, a potom taktiež pre pôdne prostredie.

### 6.1 Stanovenie biologickej rozložiteľnosti vybraných komponentov nanokompozitov

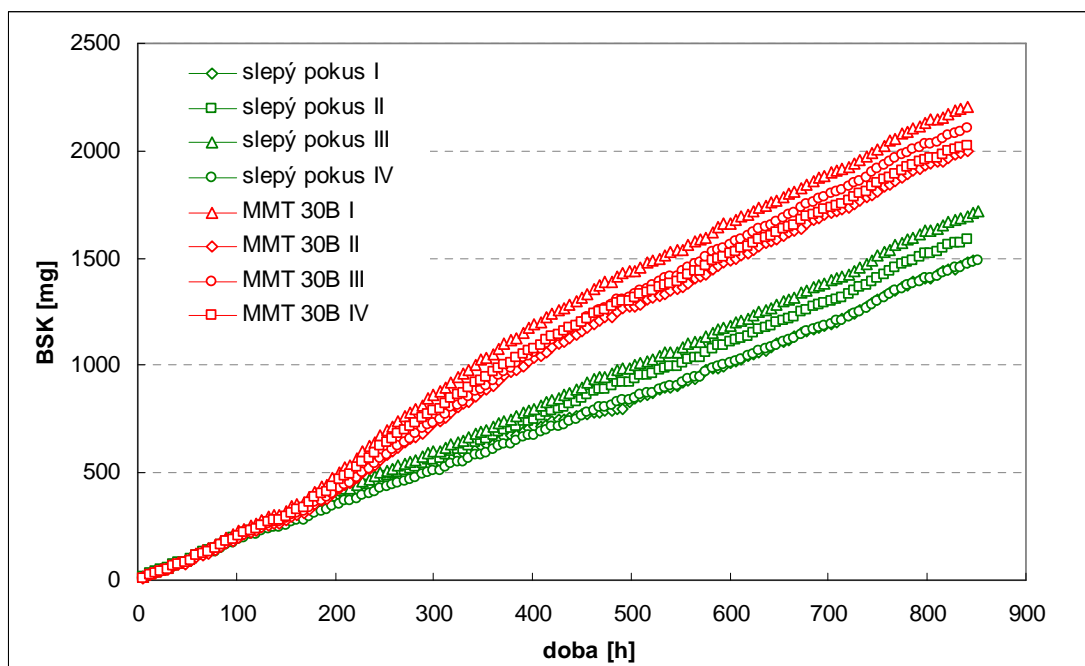
Biorozklad plnív vo vodnom aeróbnom prostredí v prítomnosti zmesnej mikrobiálnej kultúry v podobe aktivovaného kalu z čistiare komunálnych odpadových vôd študoval Kratina J. [18], preto bol v tejto diplomovej práci študovaný iba biologický rozklad v pôdnom prostredí. Stanovenie bolo prevádzané pomocou respirometra BI-2000. Vlastný test prebiehal po dobu približne 30 dní. Biologická rozložiteľnosť v aeróbných podmienkach bola študovaná u DOP, Cloisite  $\text{Na}^+$ , Cloisite 30B, stearátu Ca a Zn.

Priebeh biologického rozkladu montmorillonitov znázorňujú obr. č. 10 a 11. Na obr. č.10 je znázornená respirácia pôdných mikroorganizmov za prítomnosti prírodného nemoifikovaného komerčného Cloisite  $\text{Na}^+$ , ktorá prebieha zároveň s kontrolným pokusom. Z toho vyplýva, že prírodný nemoifikovaný MMT podľa očakávania (anorganická látka,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  je nulová) nepodlieha biologickým zmenám a žiadnym spôsobom neovplyvňuje

mikroorganizmy přítomné v pôde. Naopak, na obr. č.11 je druhý typ použitého ílu a to organicky modifikovaný íl Cloisite 30B, kde je zřejmé, že dochádza k rozkladu. V prípade Cloisite 30B podlieha biologickému rozkladu iba použitý organický modifikátor, ktorými sú kvartérne amóniové soli.

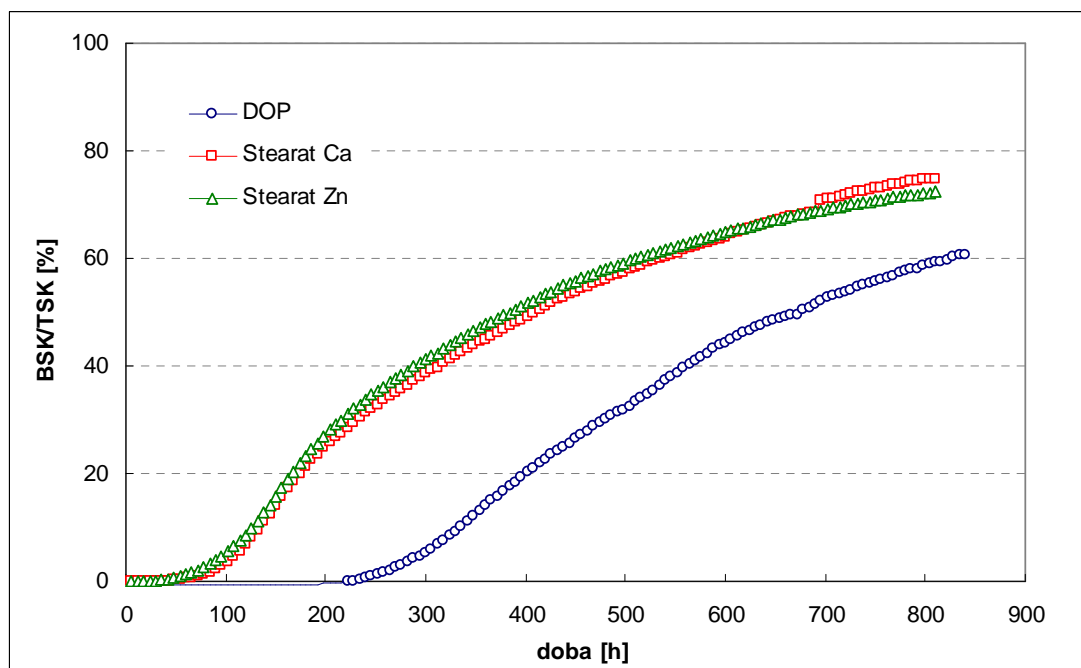


Obr. č. 10 Celková BSK prírodného nemodifikovaného ílu Cloisite Na<sup>+</sup>

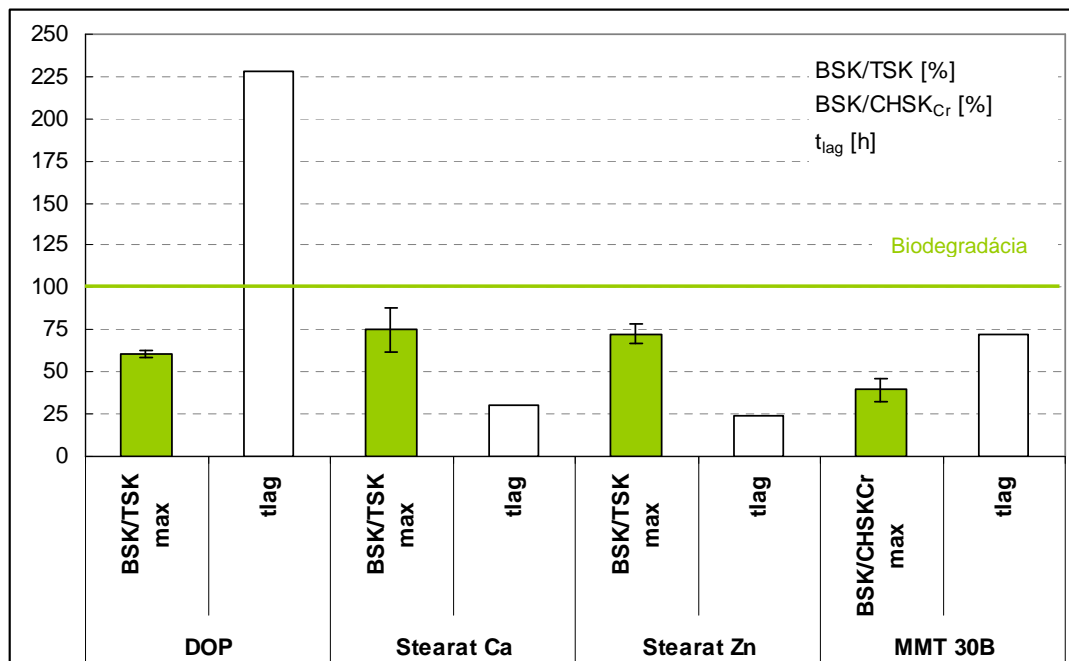


Obr. č. 11 Celková BSK organicky modifikovaného ílu Cloisite 30B

Na obr. 12 je znázornený priebeh biologického rozkladu DOP, stearátu Ca a Zn. Limitné hodnoty biologického rozkladu sú následne sumarizované v obr. 13. Zmäkčovadlo dioktylfthalát zaznamenal 50% biologický rozklad v pôdnom prostredí s lagovou fázou 9 dní. Krivka (obr.12) má na konci testu stúpajúci charakter, takže je pravdepodobné, že jeho rozklad by pokračoval ďalej. Organický modifikovaný íl Cloisite 30B s lagovou fázou cca 3 dni sa rozkladá na 45 % ( $BSK/CHSK_{Cr}$ ). Spotreba kyslíka sa prejavila aj u prídavných látok stearátu sodného a vápenatého, v oboch prípadoch bol dosiahnutý približne 75% biologický rozklad s lagovou fázou do jedného dňa.



Obr. č. 12 Priebeh biologického rozkladu dioktylfthalátu, stearátu Ca a Zn v pôdnom prostredí



Obr. č. 13 Limitné hodnoty biologického rozkladu vybraných testovaných látok

Obdobných výsledkov bolo dosiahnutých pri štúdiu biodegradácie plnív vo vodnom prostredí v práci J. Kratiny [18]. Tak ako v pôdnom prostredí, tak aj vo vodnom prostredí sa DOP preukázal v testovaných koncentráciách behom 90 denného testu za biologicky rozložiteľný (50 % BSK/CHSK<sub>Cr</sub>) s lagovou fázou cca 4 dni. Rozklad organického podielu ílu vo vodnom aeróbnom prostredí bol preukázaný u ílu Closite 30B s lagovou fázou 22 dní, dosiahnutých bolo 26,5 % biologického rozkladu podľa BSK/CHSK<sub>Cr</sub>. U čisto prírodného Cloisite® Na<sup>+</sup> podľa predpokladu nebola pozorovaná spotreba kyslíka.

## 6.2 Biodeteriorácia nanokompozitov z pohľadu zmeny hmotnosti

Hlavnými hodnotiacimi kritériami bolo posúdenie zmeny hmotnosti ( $\Delta m$ ) u vzoriek vystavených pôsobeniu mikroorganizmov oproti vzorkám neexponovaným. Hmotnostný úbytok jednotlivých PVC vzoriek je uvedený v tab. II. Vzorky boli vyhodnotené trikrát vedľa seba, uvedený je priemer s príslušnou smerodajnou odchýlkou.

Tab. II Zmena hmotností -  $\Delta m$  (%); priemerná hodnota  $\pm$  SD

VZORKA	PÔDNE	VODNÉ	
		BIOTICKÉ	ABIOTICKÉ
PVC 38	2,54 $\pm$ 0,22	2,50 $\pm$ 0,34	0,28
PVC 57	2,19 $\pm$ 0,41	2,12 $\pm$ 0,43	0,13
PVC 58	1,66 $\pm$ 0,09	1,83 $\pm$ 1,07	0,56
PVC 59	1,74 $\pm$ 0,03	1,95 $\pm$ 0,18	0,58
PVC 66	2,91 $\pm$ 0,20	3,54 $\pm$ 0,65	0,08
PVC 67	2,39 $\pm$ 0,03	2,02 $\pm$ 0,62	>0,05
PVC 68	2,64 $\pm$ 0,14	1,81 $\pm$ 0,19	0,58
PVC 73	3,32 $\pm$ 0,23	4,46 $\pm$ 0,61	0,02
PVC 74	2,63 $\pm$ 0,03	2,36 $\pm$ 0,68	0,16
PVC 75	1,95 $\pm$ 0,33	3,27 $\pm$ 1,34	0,06
PVC 76	3,16 $\pm$ 0,08	1,76 $\pm$ 0,41	0,095

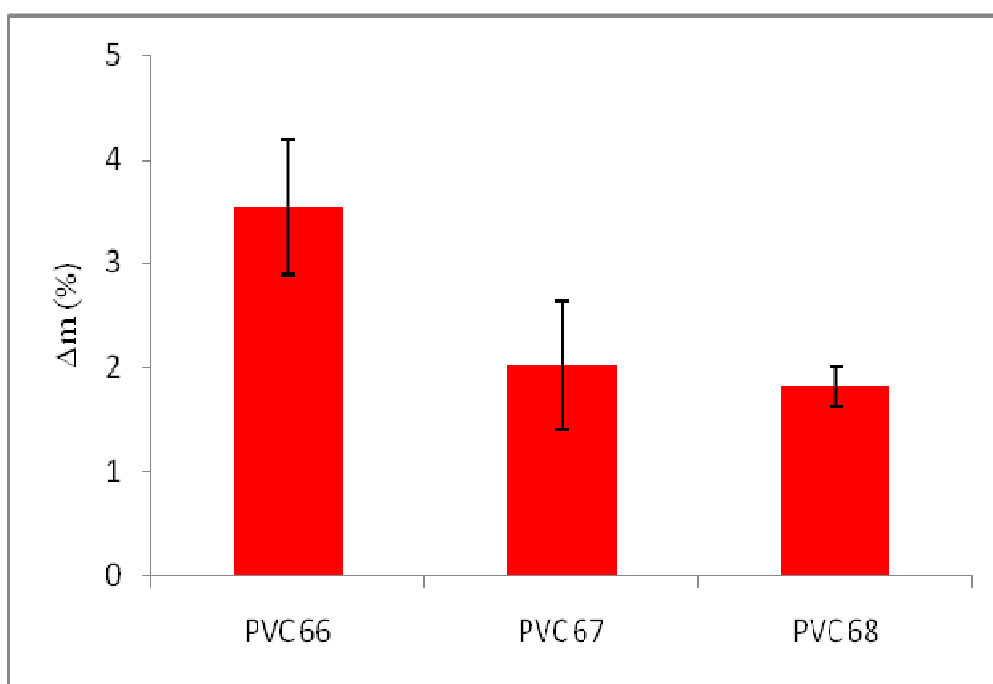
Z výsledkov abiotických testov je vidieť, že migrácia vodorozpustných komponentov a taktiež DOP a MMT je vo vodnom prostredí minimálna. Zmena hmotností sa pohybuje okolo 0,5 %. Po ukončení abiotických testov neboli spozorované vizuálne zmeny sfarbenia vzoriek. Z toho vyplýva, že všetky zmeny zaznamenané u vzoriek podrobených pôsobeniu mikroorganizmov, sú s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené mikrobiálnymi pochodmi.

Viditeľné zmeny môžeme pozorovať u vzoriek testovaných v pôdnom prostredí, ktoré sú spôsobené pôsobením mikroorganizmov. U vzoriek PVC 73 (v zmesi so zmäkčovadlom, organicky modifikovaným ílom 30B a kyselinou steárovou) a PVC 76 (obsahujúca rovnaké zloženie v zmesi ako PVC 73, ale navyše s prídavkom ODA) je zmena hmotnosti po 120 dňoch najväčšia a to v pôdnom prostredí. Tieto vzorky zaznamenali najväčší úbytok plnív po 120 dňoch s hodnotami 3,32  $\pm$  0,23 % (PVC 73) a 3,16  $\pm$  0,08 % (PVC 76). Najmenší úbytok plnív bol zaznamenaný u vzorky PVC 59 (1,74  $\pm$  0,03 %) obsahujúca prírodne nanoplňivo Cloisite Na<sup>+</sup> so stearátom zinočnatým a u vzorky PVC 75 (1,95  $\pm$  0,33 %) s obsahom organicky modifikovaného nanoplňiva Cloisite 30B so stearátom zinočnatým.

Výsledky u vzoriek testovaných vo vodnom prostredí poukazujú na viditeľné zmeny hlavne u vzoriek PVC 73 (najväčší úbytok plnív so 4,46  $\pm$  0,61 %) obsahuje organické mo-

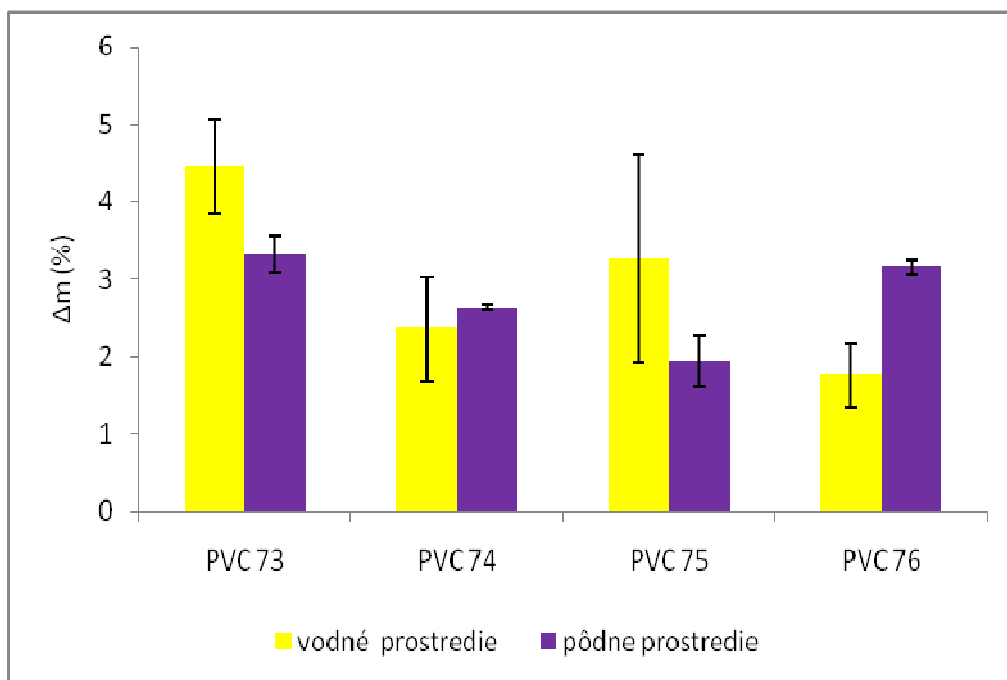
difikované nanoplnivo 30B a kyselinu steárovú. Naopak u vzorky PVC 76 bol zaznamenaný najmenší úbytok plnív a to  $1,76 \pm 0,41 \%$ , ktorý oproti vzorke PVC 73 obsahuje najviac ODA. Vo vodnom prostredí zo série vzoriek PVC (obr. č.14) obsahujúcich interkalačné činidlo ODA - PVC 66 (obsah v zmesi čisto prírodného ílu  $\text{Na}^+$ , DOP, ODA a kyselina steárová), PVC 67 (zmes Cloisite  $\text{Na}^+$ , DOP, ODA stearát vápenatý) a PVC 68 (rovnaké zloženie v zmesi, rozdiel je v stearáte zinočnatom) má najväčší úbytok vzorka PVC 66 ( $3,54 \pm 0,65 \%$ ).

Séria vzoriek PVC 57, 58 a 59 testovaná vo vodnom prostredí obsahujúca v zmesi prírodný nemodifikovaný íl  $\text{Na}^+$  a zmäkčovadlo DOP. Testovaná vzorka PVC 57 (v zmesi je navyše kyselina steárová), PVC 58 (stearát vápenatý) a PVC 59 (stearát zinočnatý) zaznamenali najmenší úbytok hmotností z celej série vzoriek aj s najmenším rozdielom medzi sebou.



Obr. č. 14 Zmena hmotností vybraných vzoriek obsahujúcich MMT  $\text{Na}^+$ , DOP, ODA a PVC 66- kys. steárovú, PVC 67- stearát Ca a PVC 68- stearát Zn vystavených pôsobeniu vodných mikroorganizmov (120 dní);  
priemer  $\pm$  smerodajná odchýlka

Pozoruhodnú zmenu hmotnosti zaznamenala posledná séria vzoriek PVC 73, 74, 75 a PVC 76 (obr. č.15). Všetky obsahujú modifikované organické plnivo Cloisite 30B a zmäkčovadlo DOP. Navyše každá vzorka má v zmesi ešte prídavnú látku a to: PVC 73- kyselinu steárovú, PVC 74- stearát vápenatý, PVC 75- stearát zinočnatý a PVC 76- ODA a kyselina steárová. Vo vodnom aj v pôdnom prostredí najväčší úbytok predstavuje vzorka PVC 73. Najmenší úbytok hmotnosti vo vodnom prostredí vzorka PVC 76, ale v pôdnom prostredí je to vzorka PVC 75. Z tohto pohľadu by sa mohlo javiť, že najmenej odolné voči pôsobeniu mikroorganizmov sú nanokompozity obsahujúce ako tepelný stabilizátor kys. steárovú.



Obr. č. 15 Zmena hmotností vybraných vzoriek obsahujúcich MMT 30B, DOP a PVC 73- kys. steárovú, PVC 74- stearát Ca a PVC 75- stearát Zn vystavených pôsobeniu pôdných a vodných mikroorganizmov (120 dní); priemer ± smerodajná odchýlka

Z výsledkov uvedených v tab. II vyplýva, že typ mikroorganizmov má významný vplyv na stupeň biodeteriorácie jednotlivých materiálov. Z nameraných dát, ale nemožno jednoznačne určiť trend medzi zložením vzorky a stupňom biodeteriorácie.

### 6.3 Biodeteriorácia nanokompozitov vo vodnom a pôdnom prostredí z pohľadu zmien mechanických vlastností

V nasledujúcich tabuľkách sú uvedené namerané priemerné hodnoty ( $\pm$  smerodajná odchýlka, kde  $n=5$ ) výsledkov z ťahových skúšok, zvlášť pre biotické vodné prostredie a pre pôdne prostredie. Zo všetkých vzoriek sa prevádzalo meranie mechanických vlastností priečnym a pozdĺžnym smerom na začiatku pokusu a po ukončení 120 denného experimentu. Základnými parametrami merania boli pevnosť v ťahu  $\sigma$  (MPa), udávané ako  $\Delta\sigma$  (%), maximálne relatívne predĺženie nazývané v praxi taktiež ťažnosť  $\varepsilon$  (%), výsledky sú udávané ako  $\Delta\varepsilon$  (%) a Youngov modul pružnosti  $E$  (MPa) vyhodnotený ako  $\Delta E$  (MPa), hodnotiacia tuhosť materiálu.

#### 6.3.1 Biodeteriorácia nanokompozitov vo vodnom aeróbnom prostredí

V tabuľkách III a IV sú udané výsledky ťahových skúšok - pevnosti v ťahu  $\Delta\sigma$  (%) a ťažnosti  $\Delta\varepsilon$  (%) vzoriek vystavených pôsobeniu mikroorganizmov aktivovaného kalu.

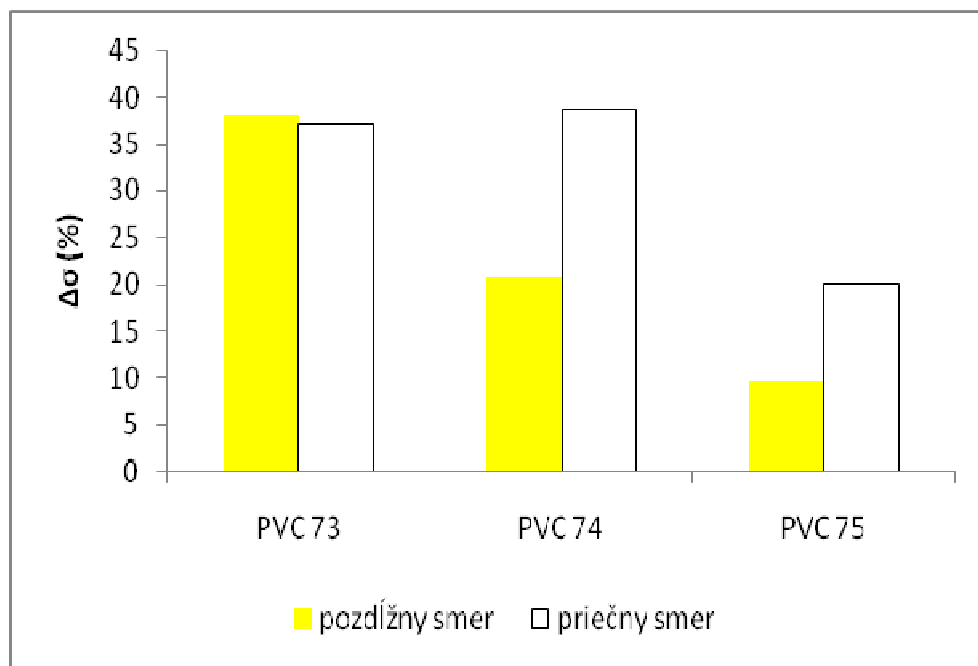
Tab. III Pevnosť v ťahu  $\sigma$  (MPa) priemerná hodnota  $\pm$  SD; vodné prostredie

VODNÉ PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĹŽNY SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta\sigma$ (%)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta\sigma$ (%)
<b>PVC 38</b>	19,43 $\pm$ 2,6	17,34 $\pm$ 2,32	<b>10,75</b>	20,65 $\pm$ 2,01	14,05 $\pm$ 0,87	<b>31,97</b>
<b>PVC 57</b>	22,60 $\pm$ 0,43	22,03 $\pm$ 0,56	<b>2,52</b>	21,84 $\pm$ 1,17	18,43 $\pm$ 1,32	<b>15,59</b>
<b>PVC 58</b>	23,01 $\pm$ 0,88	20,58 $\pm$ 1,65	<b>10,59</b>	20,79 $\pm$ 0,71	18,38 $\pm$ 0,78	<b>11,59</b>
<b>PVC 59</b>	19,65 $\pm$ 2,65	17,15 $\pm$ 3,50	<b>12,70</b>	19,96 $\pm$ 0,43	16,12 $\pm$ 1,62	<b>19,23</b>
<b>PVC 66</b>	24,95 $\pm$ 0,77	22,73 $\pm$ 2,15	<b>8,88</b>	21,11 $\pm$ 1,37	15,46 $\pm$ 2,72	<b>26,79</b>
<b>PVC 67</b>	23,13 $\pm$ 2,42	22,72 $\pm$ 2,13	<b>1,76</b>	21,77 $\pm$ 1,94	16,60 $\pm$ 2,34	<b>23,75</b>
<b>PVC 68</b>	24,87 $\pm$ 2,82	21,54 $\pm$ 1,52	<b>13,36</b>	20,60 $\pm$ 3,78	19,89 $\pm$ 2,33	<b>3,47</b>
<b>PVC 73</b>	21,60 $\pm$ 1,02	13,37 $\pm$ 2,66	<b>38,10</b>	18,89 $\pm$ 0,79	11,89 $\pm$ 0,94	<b>37,10</b>
<b>PVC 74</b>	22,59 $\pm$ 1,60	17,88 $\pm$ 1,96	<b>20,84</b>	20,36 $\pm$ 1,07	12,46 $\pm$ 1,82	<b>38,84</b>
<b>PVC 75</b>	23,84 $\pm$ 0,98	21,52 $\pm$ 0,99	<b>9,73</b>	19,57 $\pm$ 1,62	15,62 $\pm$ 0,85	<b>20,21</b>
<b>PVC 76</b>	24,45 $\pm$ 1,11	21,87 $\pm$ 3,44	<b>10,54</b>	20,24 $\pm$ 0,73	19,81 $\pm$ 0,81	<b>2,13</b>



Ku zmene pevnosti v ťahu došlo u všetkých typoch vzoriek. Avšak najväčšie zmeny vykazuje vzorka PVC 73 aj v priečnom (o 37,1 %) aj v pozdĺžnom smere (38,1 %), ktorá v zmesi obsahuje organicky modifikovaný íl 30B, DOP a kyselinu steárovú. Na základe výsledkov respirometrických testov sú straty spôsobené mikrobiálnym rozkladom prítomných plnív v komponentoch. Najmenšie zmeny boli zaznamenané u vzorky PVC 67 (o 1,76 %) v pozdĺžnom smere a v priečnom smere bola najmenšia zmena u vzorky PVC 76 (o 2,13 %). Vzorky sa líšia zložením, obidve vzorky obsahujú zmäkčovadlo dioktylfталát a ODA, ale vzorka PVC 67 obsahuje navyše v zmesi čisto prírodný íl  $\text{Na}^+$  a stearát  $\text{Ca}$ . Vzorka PVC 76 organicky modifikovaný íl 30B a kyselinu steárovú.

Na zrovnanie sú na obr. č. 16 najvýznamnejšie zmeny pevnosti v ťahu testovaných vzoriek PVC. Vzorky z tejto série majú spoločné to, že vo svojej zmesi obsahujú organicky modifikované plnivo Cloisite 30B, zmäkčovadlo dioktylfталát a navyše vzorka PVC 73- kyselinu steárovú, PVC74- stearát vápenatý a PVC 75 stearát zinočnatý.



Obr. č. 16 Porovnanie zmien pevnosti v ťahu vybraných nanokompozitov PVC 73, PVC 74 a PVC 75; vodné prostredie

Ako je z obr. 16 zrejmé u vzorky PVC 73 je vidieť takmer rovnaké hodnoty ako v priečnom, tak aj v pozdĺžnom smere. Ide o pokles pevnosti v ťahu. Vzorky, ktoré boli

vystavené pôsobeniu vodných mikroorganizmov, sa stali krehkejšími a lámavejšími a zmena sa prejavila aj na vizuálnom hodnotení. Z porovnávacej priehľadnej fólie sa po skončení 120 denného experimentu premenila fólia na mliečne zakalenú (viď kap. 6.4). U vzoriek PVC 74 a PVC 75 je zrejme, že rozdiel je v priečnom smere v poklese pevnosti ťahu. Z tohto pohľadu je opäť vidieť, že kys. steárová nie je vhodným tepelným stabilizátorom.

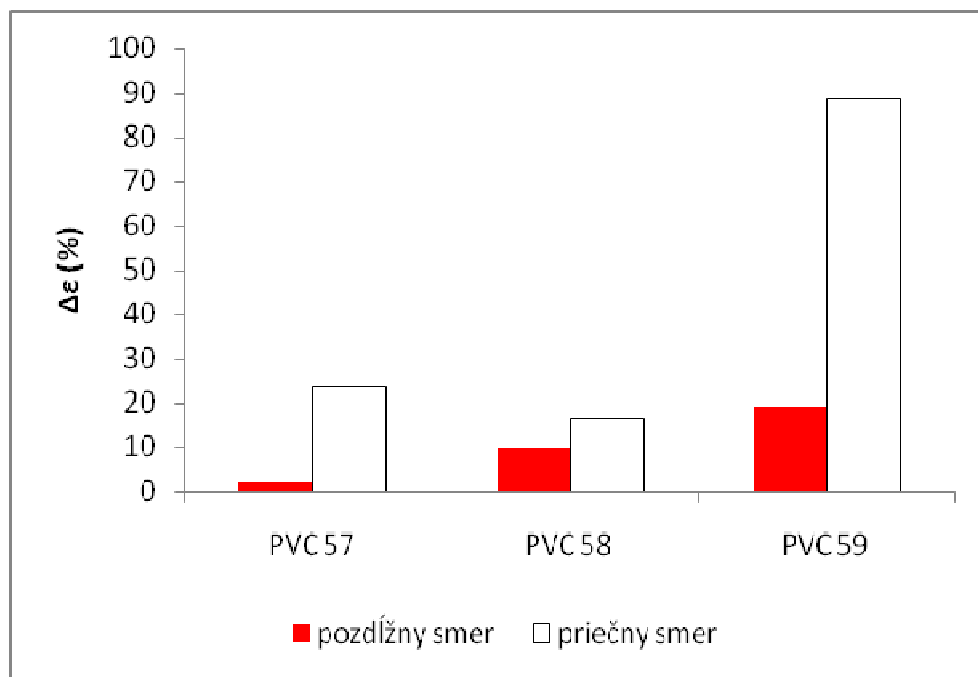
Tab. IV Ťažnosť  $\epsilon$  (%) priemerná hodnota  $\pm$  SD, vodné prostredie; označenie „-“ znamená pokles ťažnosti a „+“ nárast ťažnosti

VODNÉ PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĹŽNY SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \epsilon$ (%)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \epsilon$ (%)
<b>PVC 38</b>	292,8 $\pm$ 41,7	260,3 $\pm$ 28,9	<b>-11,1</b>	329,5 $\pm$ 37,3	209,1 $\pm$ 19,0	<b>-36,6</b>
<b>PVC 57</b>	352,9 $\pm$ 23,8	344,8 $\pm$ 21,1	<b>-2,3</b>	349,7 $\pm$ 40,5	267,1 $\pm$ 53,1	<b>-23,6</b>
<b>PVC 58</b>	324,8 $\pm$ 27,1	293,1 $\pm$ 27,6	<b>-9,8</b>	319,9 $\pm$ 28,0	266,5 $\pm$ 20,5	<b>-16,7</b>
<b>PVC 59</b>	303,3 $\pm$ 54,9	245,2 $\pm$ 37,3	<b>-19,2</b>	295,9 $\pm$ 14,8	32,3 $\pm$ 5,4	<b>-89,1</b>
<b>PVC 66</b>	310,5 $\pm$ 38,9	265,5 $\pm$ 26,2	<b>-14,5</b>	319,6 $\pm$ 20,5	217,7 $\pm$ 39,9	<b>-31,9</b>
<b>PVC 67</b>	280,4 $\pm$ 56,0	317,3 $\pm$ 26,3	<b>+13,2</b>	312,9 $\pm$ 32,8	246,5 $\pm$ 35,7	<b>-21,2</b>
<b>PVC 68</b>	295,5 $\pm$ 43,1	272,7 $\pm$ 24,4	<b>-7,7</b>	282,9 $\pm$ 37,0	307,6 $\pm$ 29,1	<b>+8,7</b>
<b>PVC 73</b>	249,5 $\pm$ 15,5	199,0 $\pm$ 84,3	<b>-20,3</b>	272,0 $\pm$ 11,5	164,1 $\pm$ 42,1	<b>-39,7</b>
<b>PVC 74</b>	252,4 $\pm$ 32,8	230,0 $\pm$ 36,1	<b>-8,9</b>	253,1 $\pm$ 28,6	186,8 $\pm$ 7,0	<b>-26,2</b>
<b>PVC 75</b>	283,5 $\pm$ 12,7	251,5 $\pm$ 14,6	<b>-11,3</b>	263,5 $\pm$ 28,7	222,1 $\pm$ 11,0	<b>-15,7</b>
<b>PVC 76</b>	275,6 $\pm$ 14,1	277,0 $\pm$ 40,7	<b>+0,5</b>	276,9 $\pm$ 32,4	296,2 $\pm$ 42,6	<b>+7,0</b>

Zmena ťažnosti testovaných vzoriek bola zaznamenaná u všetkých typov vzoriek v prostredí s vodnými mikroorganizmami v oboch smeroch. Najvýraznejší nárast ťažnosti bol zaznamenaný iba u dvoch vzoriek priečného smeru- PVC 68 (o 8,7 %) a PVC 76 (o 7 %). Vzorka PVC 68 obsahuje v zmesi DOP, ODA, nemodifikovaný íl Na<sup>+</sup> a stearát Zn. Vzorka PVC 76 obsahuje tiež DOP a ODA, ale organicky modifikovaný íl 30B a kyselinu steárovú. V pozdĺžnom smere bol zaznamenaný nárast o 13,2 % u vzorky PVC 67 (zmes DOP, ODA, prírodný nemodifikovaný íl Na<sup>+</sup> a stearát Ca).

Najnižšie zaznamenaný pokles ťažnosti vykazuje vzorka PVC 59 (obsahuje v zmesi DOP, stearát Zn a čisto prírodný íl Cloisite Na<sup>+</sup>) o 89,1 % v priečnom smere, v pozdĺžnom smere klesla ťažnosť o 20,3 % u vzorky PVC 73, obsahujúca DOP, kys. steárovú a organicky modifikované nanoplivo Cloisite 30B.

Na porovnanie sú na obr. č. 17 najvýznamnejšie zmeny ťažnosti testovaných vzoriek PVC.



Obr. č. 17 Porovnanie zmien ťažnosti vybraných nanokompozitov PVC 57, PVC 58 a PVC 59; vodné prostredie

Prítomnosť čisto prírodného plniva Na<sup>+</sup> a zmäkčovadla dioktylfthalátu sú hlavným obsahom vo vzorkách PVC 57, 58 a 59 a navyše vo svojej zmesi obsahujú ešte kyselinu steárovú (u PVC 57), stearát Ca (u PVC 58) a stearát Zn (u PVC 59). Vzorka PVC 59 vykazuje v priečnom smere z tejto série najväčší pokles ťažností nad 80 %, avšak v pozdĺžnom smere cca 20% pokles ťažnosti. Ako je vidieť vzorka PVC 59 aj v priečnom aj v pozdĺžnom smere vykazuje najvyššie hodnoty, v porovnaní s ostatnými vzorkami z tejto série. Zníženie ťažnosti vzorky je spôsobené stratami interkalačných činidiel v zmesi vo vodnom biotickom prostredí. Zmenu je vidieť aj v zafarbení vzorky pred začiatkom pokusu Zahn-Welkensoveho testu a po ukončení testu (120 dní). Priehľadná fólia zmenila sfarbenie do mliečneho zafarbenia (viď kap. 6.4). Ak by sme chceli brať ako hlavné hodnotiace krité-

rium zmenu ťažnosti materiálu pri posudzovaní miery biodeteriorácie, preukázal by sa z tohto pohľadu ako najmenej vhodný tepelný stabilizátor stearát Zn (obr. 17).

Posledným sledovaným parametrom merania ťahových skúšok, u testovaných vzoriek prebiehajúcich v prítomnosti vodných organizmov je modul pružnosti E.

Tab. V Modul pružnosti - E (MPa) priemerná hodnota  $\pm$  SD, vodné prostredie; označenie „-“ znamená pokles E (MPa) a „+“ nárast E (MPa)

VODNÉ PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĚLNÝ SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta E$ (MPa)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta E$ (MPa)
<b>PVC 38</b>	25,5 $\pm$ 4,6	188,1 $\pm$ 21,27	<b>-162,6</b>	9,9 $\pm$ 1,3	53,7 $\pm$ 2,5	<b>-43,8</b>
<b>PVC 57</b>	34,0 $\pm$ 15,5	88,9 $\pm$ 4,84	<b>-54,9</b>	44,2 $\pm$ 30,3	348,6 $\pm$ 28,1	<b>-304,4</b>
<b>PVC 58</b>	155,2 $\pm$ 46,6	90,3 $\pm$ 25,88	<b>+64,9</b>	196,4 $\pm$ 39,7	483,6 $\pm$ 80,7	<b>-287,1</b>
<b>PVC 59</b>	226,5 $\pm$ 44,6	472,1 $\pm$ 130,0	<b>-245,6</b>	178,0 $\pm$ 56,7	520,1 $\pm$ 141,0	<b>-342,1</b>
<b>PVC 66</b>	139,1 $\pm$ 37,0	347,2 $\pm$ 138,4	<b>-208,1</b>	209,9 $\pm$ 82,1	113,9 $\pm$ 31,9	<b>+96,0</b>
<b>PVC 67</b>	29,5 $\pm$ 12,0	51,5 $\pm$ 24,4	<b>-22,0</b>	200,8 $\pm$ 132,1	92,5 $\pm$ 16,7	<b>+108,2</b>
<b>PVC 68</b>	290,2 $\pm$ 42,5	49,2 $\pm$ 15,1	<b>+240,9</b>	230,3 $\pm$ 133,0	438,5 $\pm$ 62,8	<b>-208,1</b>
<b>PVC 73</b>	24,6 $\pm$ 8,5	201,7 $\pm$ 19,7	<b>-177,1</b>	219,5 $\pm$ 105,6	615,0 $\pm$ 63,6	<b>-395,6</b>
<b>PVC 74</b>	263,6 $\pm$ 116,7	75,5 $\pm$ 23,2	<b>+188,1</b>	43,6 $\pm$ 22,8	387,8 $\pm$ 26,5	<b>-344,2</b>
<b>PVC 75</b>	353,3 $\pm$ 103,4	315,9 $\pm$ 153,2	<b>+37,4</b>	22,8 $\pm$ 2,7	345,9 $\pm$ 14,2	<b>-323,0</b>
<b>PVC 76</b>	251,7 $\pm$ 43,3	44,8 $\pm$ 19,8	<b>+206,9</b>	39,4 $\pm$ 3,9	103,3 $\pm$ 44,0	<b>-63,9</b>

Zmena modulu pružnosti bola zaznamenaná u všetkých vzoriek v oboch smeroch. Z výsledkov z tab. V je jasne vidieť, že najväčší pokles modulu pružnosti s hodnotou -395,6 MPa bol zaznamenaný v priečnom smere u vzorky PVC 73, ktorá v zmesi obsahuje DOP, kys. steárovú a organicky modifikovaný íl 30B. V pozdĺžnom smere klesol modul pružnosti u vzorky PVC 59 obsahujúcej DOP, stearát Zn a čisto prírodný íl Na<sup>+</sup> o -245,6 MPa.

Naopak najväčší nárast hodnoty E sa prejavil iba u vzoriek PVC 66 (+96,0 MPa) a PVC 67 (+108,2 MPa) v priečnom smere a v pozdĺžnom smere u vzorky PVC 68 (+240,9 MPa). Tieto vzorky, u ktorých sa prejavil najväčší a jediný nárast hodnoty E, obsahujú v zmesi nemodifikovaný prírodný íl Na<sup>+</sup>, DOP a ODA a navyše vzorka PVC 66- kys. steárovú, PVC 67- stearát Ca a PVC 68- stearát Zn. Čím je najvyššia hodnota modulu, tým je materiál tuhší (húževnatejší), preto pôsobením mikroorganizmov dochádza k odstráneniu zmäkčovadla (DOP) a materiál sa tak stáva tuhším.

### 6.3.2 Biodeteriorácia nanokompozitov v pôdnom prostredí (Soil Burial test)

V tab. VI a VII sú vyjadrené výsledky ťahových skúšok v pevnosti v ťahu a ťažnosti pred a po vystavení pôsobenia pôdných organizmov vyjadrených ako priemer a smerodajná odchýlka.

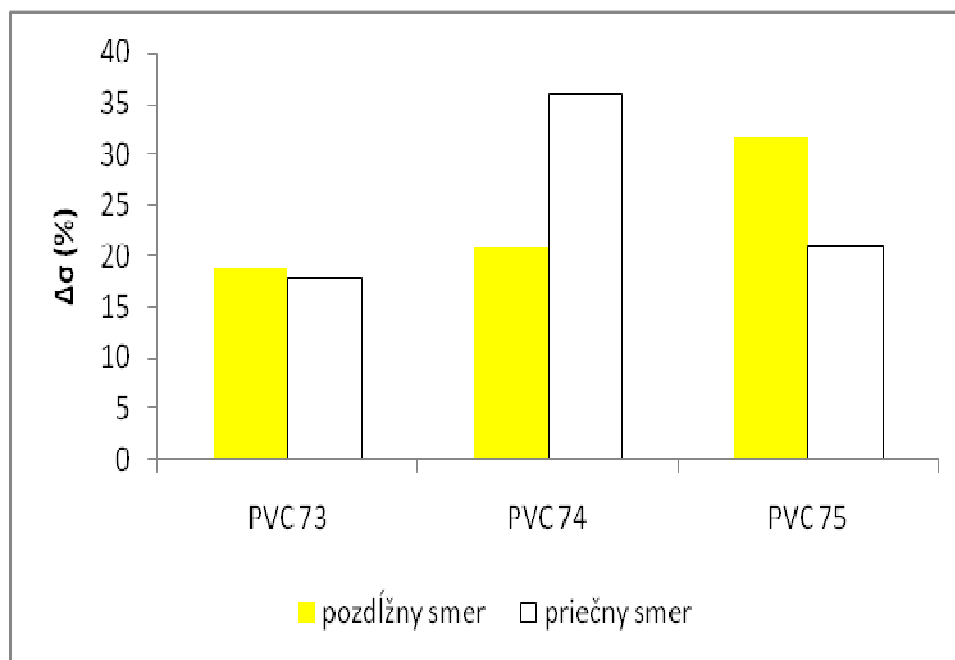
Tab. VI Pevnosť v ťahu  $\sigma$  (MPa) priemerná hodnota  $\pm$  SD; pôdne prostredie

PODNE PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĹŽNY SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \sigma$ (%)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \sigma$ (%)
<b>PVC 38</b>	19,43 $\pm$ 2,60	18,10 $\pm$ 1,99	<b>6,86</b>	20,649 $\pm$ 2,006	17,44 $\pm$ 2,91	<b>15,55</b>
<b>PVC 57</b>	22,60 $\pm$ 0,43	21,24 $\pm$ 1,22	<b>6,02</b>	21,835 $\pm$ 1,173	16,39 $\pm$ 1,76	<b>24,92</b>
<b>PVC 58</b>	23,01 $\pm$ 0,88	19,72 $\pm$ 1,16	<b>14,33</b>	20,791 $\pm$ 0,712	17,13 $\pm$ 1,0	<b>17,61</b>
<b>PVC 59</b>	19,65 $\pm$ 2,65	19,58 $\pm$ 1,84	<b>0,33</b>	19,961 $\pm$ 0,429	15,96 $\pm$ 1,78	<b>20,05</b>
<b>PVC 66</b>	24,95 $\pm$ 0,77	18,07 $\pm$ 2,06	<b>27,59</b>	21,113 $\pm$ 1,368	13,45 $\pm$ 2,30	<b>36,29</b>
<b>PVC 67</b>	23,13 $\pm$ 2,42	19,28 $\pm$ 3,26	<b>16,65</b>	21,774 $\pm$ 1,939	15,13 $\pm$ 2,06	<b>30,51</b>
<b>PVC 68</b>	24,87 $\pm$ 2,82	17,31 $\pm$ 2,60	<b>30,40</b>	20,603 $\pm$ 3,783	13,98 $\pm$ 0,91	<b>32,16</b>
<b>PVC 73</b>	21,60 $\pm$ 1,02	17,57 $\pm$ 3,65	<b>18,68</b>	18,899 $\pm$ 0,792	15,53 $\pm$ 1,18	<b>17,84</b>
<b>PVC 74</b>	22,59 $\pm$ 1,60	17,89 $\pm$ 2,41	<b>20,79</b>	20,364 $\pm$ 1,073	13,025 $\pm$ 2,29	<b>36,04</b>
<b>PVC 75</b>	23,84 $\pm$ 0,98	16,31 $\pm$ 2,94	<b>31,59</b>	19,574 $\pm$ 1,623	15,46 $\pm$ 2,20	<b>21,03</b>
<b>PVC 76</b>	24,45 $\pm$ 1,11	19,44 $\pm$ 1,86	<b>20,50</b>	20,235 $\pm$ 0,731	15,42 $\pm$ 1,66	<b>23,81</b>

Ku zmene pevnosti v ťahu došlo u všetkých typoch vzoriek. Najväčšie zmeny pevnosti v ťahu boli zaznamenané v priečnom smere takmer o 36 % u vzoriek PVC 66 (obsahuje

v zmesi čisto prírodný íl Na<sup>+</sup>, DOP, ODA a kys. steárová) a PVC 74 (obsahuje v zmesi organicky modifikovaný íl 30B, DOP a stearát Ca). V pozdĺžnom smere najväčšie zmeny cca o 31 % zaznamenali vzorky PVC 68 (vzorka obsahujúca čisto prírodný íl Na<sup>+</sup>, DOP, ODA a stearát Zn) a vzorka PVC 75 (obsahujúca organicky modifikované plnivo 30B, DOP, ODA a kys. steárová). Najmenšie zmeny len o 0,33 % boli zaznamenané iba u vzorky PVC 59 v priečnom smere, v pozdĺžnom smere však hodnota zmeny pevnosti je výrazná, t.j o 20 %. Vzorka PVC 59 vo svojej zmesi obsahuje čisto prírodný íl Na<sup>+</sup>, DOP a stearát Zn.

Na ukážku sú na obr. č. 18 znázornené zmeny pevnosti v ťahu testovaných vzoriek PVC obsahujúcich DOP, nanoplivo Cloisite 30B a rôzne typy tepelných stabilizátorov po vystavení pôsobenia pôdných mikroorganizmov.



Obr. č. 18 Porovnanie zmien pevnosti v ťahu vybraných komponentov vzoriek PVC 73 (kys. steárová), PVC 74 (stearát Ca) a PVC 75 (stearát Zn); pôdne prostredie

Z obr. 18 možno konštatovať, že u tejto série vzoriek došlo ku najväčšej zmene u vzorky PVC 74, kde pevnosť materiálu klesla takmer o 36% v priečnom smere. V pozdĺžnom smere došlo k zníženiu pevnosti ťahu u vzorky PVC 75 cca o 31 %. Pôdne mikroorganizmy spôsobili straty alebo zníženie obsahu prídavných látok, tým pádom sa

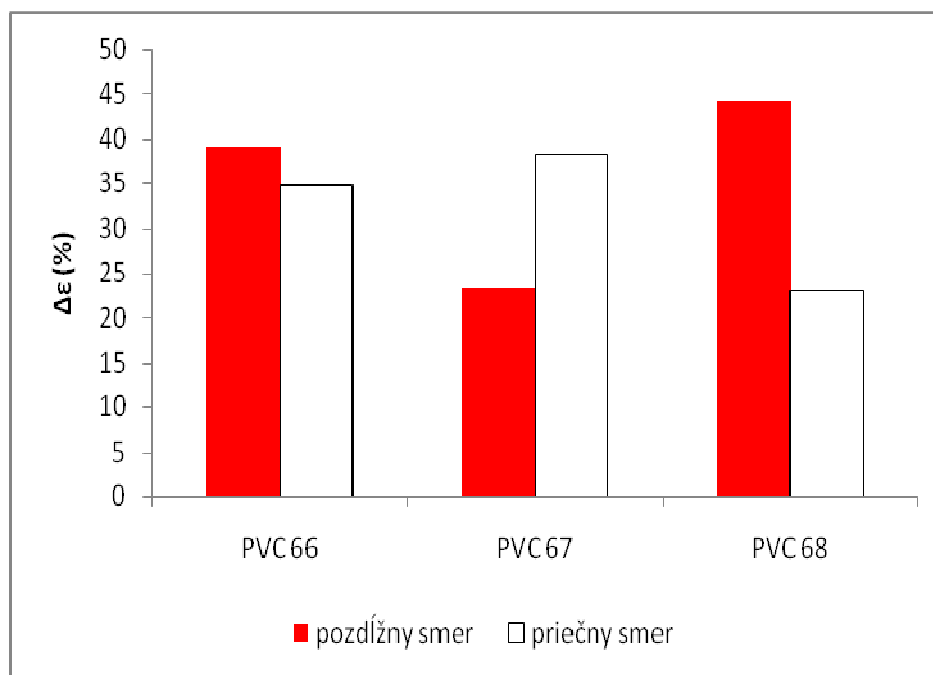
vzorky stali krehké a lámavejšie. U vzorky PVC 73 došlo k zníženiu pevnosti materiálu približne o 18 % ako v priečnom, tak aj v pozdĺžnom smere. Vzorky obsahujú v zmesi organicky modifikované plnivo Cloisite 30B a DOP, pričom vzorka PVC 73 navyše kys. steárovú, PVC 74- stearát Ca a PVC 75 stearát Zn. Z porovnávejacej priehľadnej fólie sa po skončení 120 denného experimentu premenila fólia na nepriehľadnú, mliečne zakalenú (viď kap. 6.4). Z toho možno usúdiť, že použitý typ stabilizátora v tomto prípade má vplyv na mieru biologického poškodenia materiálu, a ako najvhodnejšie by sa tak prejavuje použitie kys. steárovej.

U všetkých vzoriek testovaných v prostredí s pôdnymi mikroorganizmami bol zaznamenaný v oboch smeroch iba pokles ťažnosti viď tab. VII. V priečnom smere došlo k poklesu ťažnosti u vzorky PVC 66 o 42,2 %, ktorej zmes obsahuje zmäkčovadlo DOP, ODA, kys. steárovú a čisto prírodný íl Na<sup>+</sup>. V opačnom smere pokles ťažnosti cca o 50 % bol zaznamenaný u vzorky PVC 75 obsahujúcej organicky modifikovaný íl 30B, DOP a stearát Zn.

Tab. VII Ťažnosť  $\epsilon$  (%) priemerná hodnota  $\pm$  SD, pôdne prostredie; označenie „-“ znamená pokles ťažnosti a „+“ nárast ťažnosti

PODNE PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĹŽNY SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \epsilon$ (%)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta \epsilon$ (%)
<b>PVC 38</b>	292,8 $\pm$ 41,7	229,9 $\pm$ 37,3	<b>-21,5</b>	329,5 $\pm$ 37,3	243,2 $\pm$ 39,9	<b>-26,2</b>
<b>PVC 57</b>	352,9 $\pm$ 23,8	287,2 $\pm$ 28,3	<b>-18,6</b>	349,7 $\pm$ 40,5	261,6 $\pm$ 36,8	<b>-25,2</b>
<b>PVC 58</b>	324,8 $\pm$ 27,1	260,3 $\pm$ 40,2	<b>-19,9</b>	319,9 $\pm$ 28,0	257,9 $\pm$ 20,7	<b>-19,4</b>
<b>PVC 59</b>	303,3 $\pm$ 54,9	248,5 $\pm$ 28,3	<b>-18,1</b>	295,9 $\pm$ 14,8	195,8 $\pm$ 53,1	<b>-33,9</b>
<b>PVC 66</b>	310,5 $\pm$ 38,9	189,0 $\pm$ 26,8	<b>-39,1</b>	319,6 $\pm$ 20,5	184,6 $\pm$ 18,7	<b>-42,2</b>
<b>PVC 67</b>	280,4 $\pm$ 56,0	215,2 $\pm$ 39,2	<b>-23,3</b>	312,9 $\pm$ 32,8	211,7 $\pm$ 23,8	<b>-32,4</b>
<b>PVC 68</b>	295,5 $\pm$ 43,1	164,9 $\pm$ 25,9	<b>-44,2</b>	282,9 $\pm$ 37,0	198,6 $\pm$ 15,6	<b>-29,8</b>
<b>PVC 73</b>	249,5 $\pm$ 15,5	176,2 $\pm$ 18,9	<b>-29,4</b>	272,0 $\pm$ 11,5	177,4 $\pm$ 30,9	<b>-34,8</b>
<b>PVC 74</b>	252,4 $\pm$ 32,8	171,8 $\pm$ 24,7	<b>-32,0</b>	253,1 $\pm$ 28,6	155,8 $\pm$ 23,3	<b>-38,5</b>
<b>PVC 75</b>	283,5 $\pm$ 12,7	143,0 $\pm$ 25,0	<b>-49,6</b>	263,5 $\pm$ 28,7	202,6 $\pm$ 54,0	<b>-23,1</b>
<b>PVC 76</b>	275,6 $\pm$ 14,1	180,5 $\pm$ 35,9	<b>-34,5</b>	276,9 $\pm$ 32,4	164,3 $\pm$ 37,0	<b>-40,7</b>

Na porovnanie sú na obr. č. 19 zobrazené zmeny ťažnosti testovaných vzoriek PVC obsahujúcich zmes prídavných látok - zmäkčovadlo dioktylfthalátu, ODA a čisto prírodného ílu MMT Na<sup>+</sup> tvorí vzorky PVC 66, 67 a 68, ktoré navyše obsahujú ešte kyselinu steárovú v PVC 66, stearát Ca v PVC 67 a stearát Zn v PVC 68.



Obr. č. 19 Porovnanie zmien ťažnosti vybraných komponentov vzoriek PVC 66, PVC 67 a PVC 68; pôdne prostredie

Vzorka PVC 68 vykazuje najväčší pokles ťažnosti z tejto série vzoriek cca o 45 %, tesne pod 40 % je pokles ťažnosti u vzorky PVC 66. Vzorka PVC 67 vykazuje najmenší pokles ťažnosti zo všetkých troch vzoriek v pozdĺžnom smere, no v priečnom smere zaznamenala najväčší pokles ťažnosti cca o 40 %. Zároveň aj vzorka PVC 66 dosiahla 35 % pokles ťažnosti, v porovnaní od vzorky PVC 68, ktorá zaznamenala najmenší pokles ťažnosti. Zvýšená krehkosť vzoriek pôsobením pôdnych mikroorganizmov je spôsobená migráciou plnív na povrch vzorky. Zmenu je vidieť aj v zafarbení vzorky pred začiatkom pokusu Soil Burial testu a po ukončení testu (120 dní). Priehľadná fólia zmenila sfarbenie do mliečneho zafarbenia (viď kap. 6.4). V tomto prípade však nemožno určiť, či má typ tepelného stabilizátoru vplyv na biodeterioráciu hodnotenou z pohľadu zmeny ťažnosti.



Aj v prostredí pôdnych mikroorganizmov bol posledným parametrom vyhodnotený z mechanických vlastností modul pružnosti E, ktorý charakterizuje húževnatosť materiálu, ktorá stúpa so zvyšujúcou sa hodnotou modulu pružnosti. V tab. VIII je vidieť, že zmena modulu pružnosti bola zaznamenaná u všetkých vzoriek v oboch smeroch.

Tab. VIII Modul pružnosti – E (MPa) priemerná hodnota  $\pm$  SD, pôdne prostredie; označenie „-“ znamená zníženie hodnoty E a „+“ nárast hodnoty E

PODNE PROSTREDIE						
Vzorka	POZDĹŽNY SMER			PRIEČNY SMER		
	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta E$ (MPa)	0 DEŇ	120 DEŇ	$\Delta E$ (MPa)
<b>PVC 38</b>	25,5 $\pm$ 4,6	39,0 $\pm$ 15,8	<b>-13,5</b>	9,9 $\pm$ 1,3	90,9 $\pm$ 14,6	<b>-81,0</b>
<b>PVC 57</b>	34,0 $\pm$ 15,5	273,6 $\pm$ 133,7	<b>-239,5</b>	44,2 $\pm$ 30,3	164,1 $\pm$ 113,4	<b>-119,9</b>
<b>PVC 58</b>	155,2 $\pm$ 46,6	328,9 $\pm$ 242,4	<b>-173,7</b>	196,4 $\pm$ 39,7	124,3 $\pm$ 33,2	<b>+72,1</b>
<b>PVC 59</b>	226,5 $\pm$ 44,6	80,1 $\pm$ 45,6	<b>+146,4</b>	178,0 $\pm$ 56,7	303,5 $\pm$ 56,0	<b>-125,5</b>
<b>PVC 66</b>	139,1 $\pm$ 37,0	457,9 $\pm$ 289,3	<b>-318,9</b>	209,9 $\pm$ 82,1	476,1 $\pm$ 240,1	<b>-266,2</b>
<b>PVC 67</b>	29,5 $\pm$ 12,0	146,6 $\pm$ 97,0	<b>-117,1</b>	200,8 $\pm$ 132,1	148,6 $\pm$ 41,6	<b>+52,2</b>
<b>PVC 68</b>	290,2 $\pm$ 42,5	378,1 $\pm$ 152,5	<b>-87,9</b>	230,3 $\pm$ 133,0	207,3 $\pm$ 126,1	<b>+23,1</b>
<b>PVC 73</b>	24,6 $\pm$ 8,5	213,9 $\pm$ 208,2	<b>-189,3</b>	219,5 $\pm$ 105,6	369,8 $\pm$ 156,9	<b>-150,4</b>
<b>PVC 74</b>	263,6 $\pm$ 116,7	691,3 $\pm$ 594,6	<b>-427,8</b>	43,6 $\pm$ 22,8	780,8 $\pm$ 159,3	<b>-737,2</b>
<b>PVC 75</b>	353,3 $\pm$ 103,4	433,4 $\pm$ 257,4	<b>-80,1</b>	22,8 $\pm$ 2,7	334,2 $\pm$ 126,1	<b>-311,4</b>
<b>PVC 76</b>	251,7 $\pm$ 43,3	691,4 $\pm$ 158,8	<b>-439,6</b>	39,4 $\pm$ 3,9	471,1 $\pm$ 323,0	<b>-431,7</b>

Najväčší pokles hodnoty E (tab. VIII) bol zaznamenaný u vzorky PVC 74 a to o 737,2 MPa v priečnom smere a v pozdĺžnom smere u vzorky PVC 76 o 439,6 MPa. Vzorky PVC 74 a PVC 76 obsahujú v zmesi organicky modifikovaný íl 30B a DOP, navyše PVC 74 obsahuje ešte stearát Ca a vzorka PVC 76 kys. steárovú a ODA.

Najväčší nárast hodnoty E sa prejavil u vzorky PVC 58 a to o 72,1 MPa v priečnom smere a v pozdĺžnom smere u vzorky PVC 59 o 146,4 MPa. Základ ich zmesi tvorí DOP a nemodifikovaný prírodný íl Na<sup>+</sup>, ale navyše obsahujú ešte stearát Ca (u PVC 58) a stearát Zn (u PVC 59).

## 6.4 Vizuálne hodnotenie a FTIR analýza

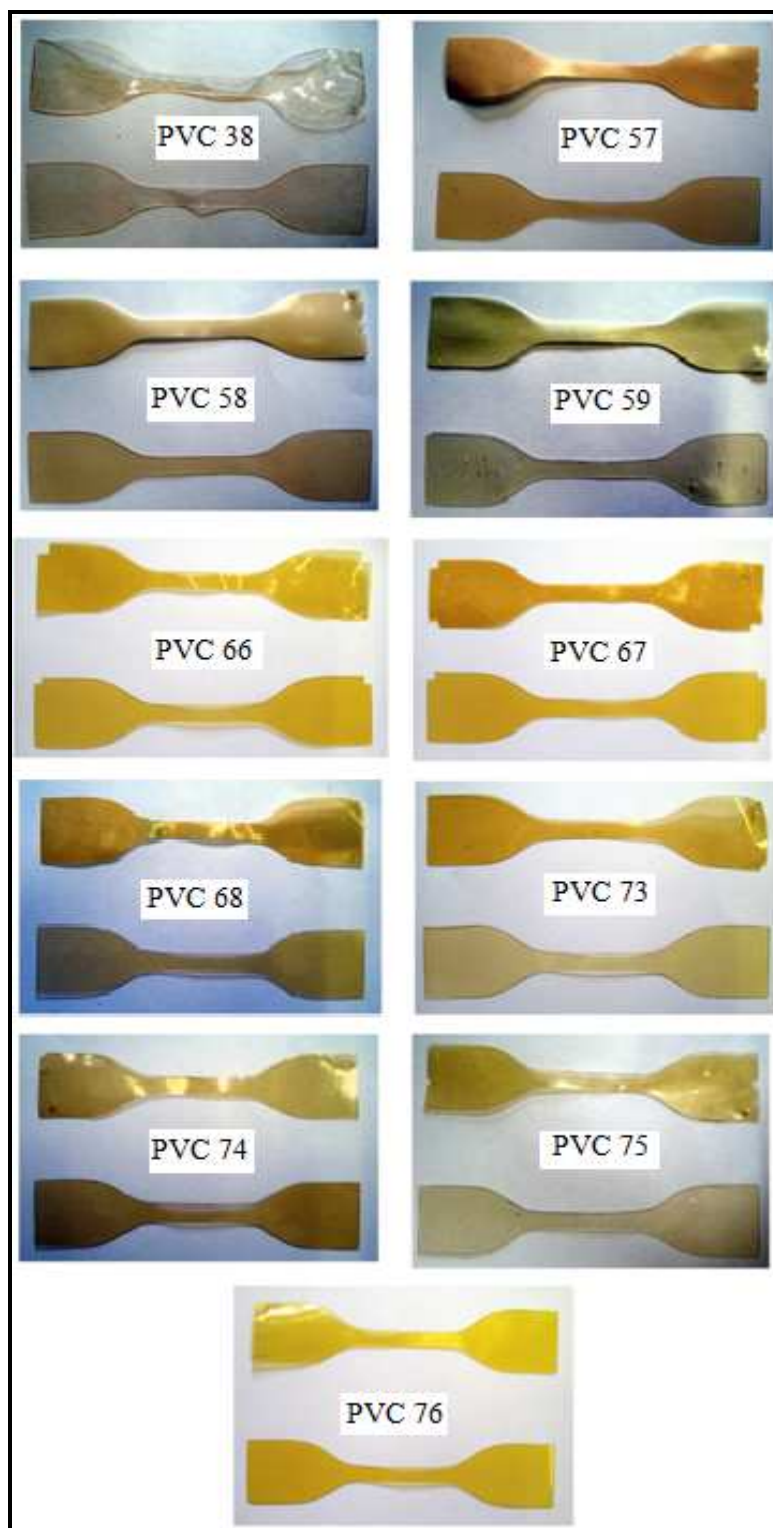
Ako jedným z posledných sledovaných parametrov po ukončení Zahn- Wellensovho testu a Soil Burial testu bolo pozorovanie zmien sfarbenia testovaných vzoriek.

Na obr.20 sú zobrazené snímky vzoriek vystavených pôsobeniu mikroorganizmov aktivovaného kalu (vodné aeróbne prostredie) a na obr.21 snímky vzoriek vystavených pôsobeniu pôdných mikroorganizmov. Na snímke je v dolnej časti zobrazená porovnávacia vzorka pred začiatkom experimentu a v hornej časti vzorka po ukončení pokusu, teda po 120 dňoch.

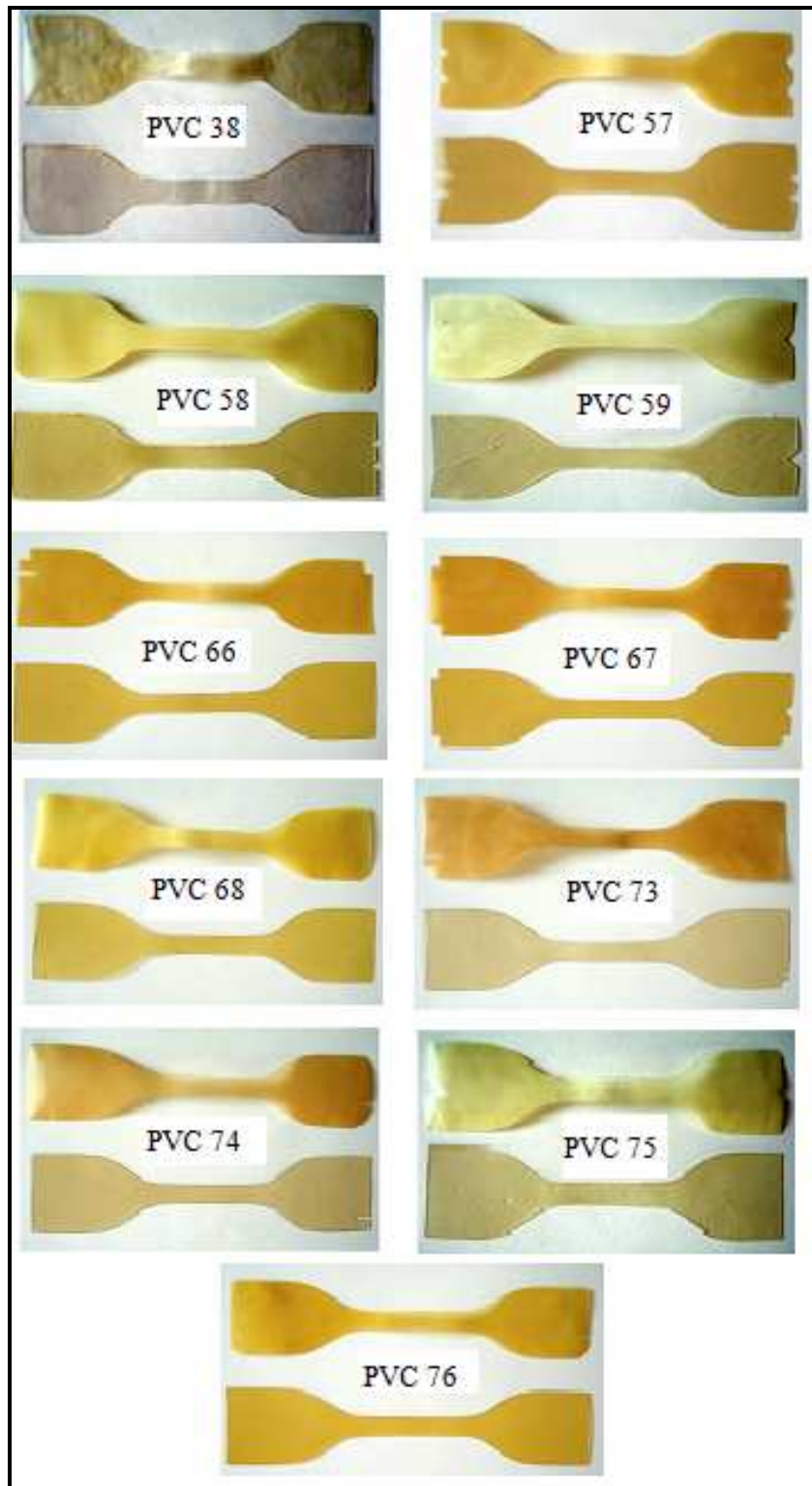
U každého typu vzorky vystaveného pôsobeniu mikroorganizmov aktivovaného kalu je možné spozorovať iný druh sfarbenia a priehľadnosti, niektorý typ vykazuje minimálnu zmenu v odtieni sfarbenia (napr. PVC 66, PVC 67, PVC 76). U vzoriek PVC 57, PVC 58, PVC 59, PVC 68, PVC 73, PVC 74 a PVC 75 je ukázková zmena sfarbenia. Pôvodná vzorka nultého dňa, t.z. na začiatku pokusu je priehľadná až priesvitná. Po ukončení 120 denného testovania je vzorka nepriehľadná sfarbená, buď do mliečneho alebo karamelového sfarbenia.

Všetky testované vzorky z pôdneho prostredia boli podrobené vizuálnemu hodnoteniu. Vzorka PVC 38, podobne ako aj vo vodnom prostredí nepreukázala žiadnu výraznú zmenu sfarbenia alebo zakalenia. Keďže ide o referenčnú vzorku, ktorá v zmesi neobsahuje žiadne prídavné látky. Najväčší rozdiel v sfarbení vzorky je viditeľný u vzorky PVC 57, PVC 58, PVC 59, PVC 67, PVC 68, PVC 73, PVC 75. Tieto vzorky po ukončení 120 denného Soil Burial testu zmenili vzhľad z priesvitnej do nepriesvitnej alebo polo priesvitnej vzorky s miernym mliečnym zakalením alebo do prechodu karamelového sfarbenia. Vzorka PVC 76 a PVC 66 zaznamenala najmenšie zmeny v sfarbení pred začatím experimentu a po skončení testu.

Z vizuálneho zhodnotenia miery biodeteriorácie možno konštatovať, že prídavkom naplnív dochádza vplyvom mikrobiálnych pochodov ku zvýšeniu náchylnosti materiálu k biodegradácii.



Obr. č. 20 Fotografie vzoriek PVC pred a po ukončení experimentu v pôdnom prostredí (hore vzorka pred expozíciou, dole po expozícii mikroorganizmami)

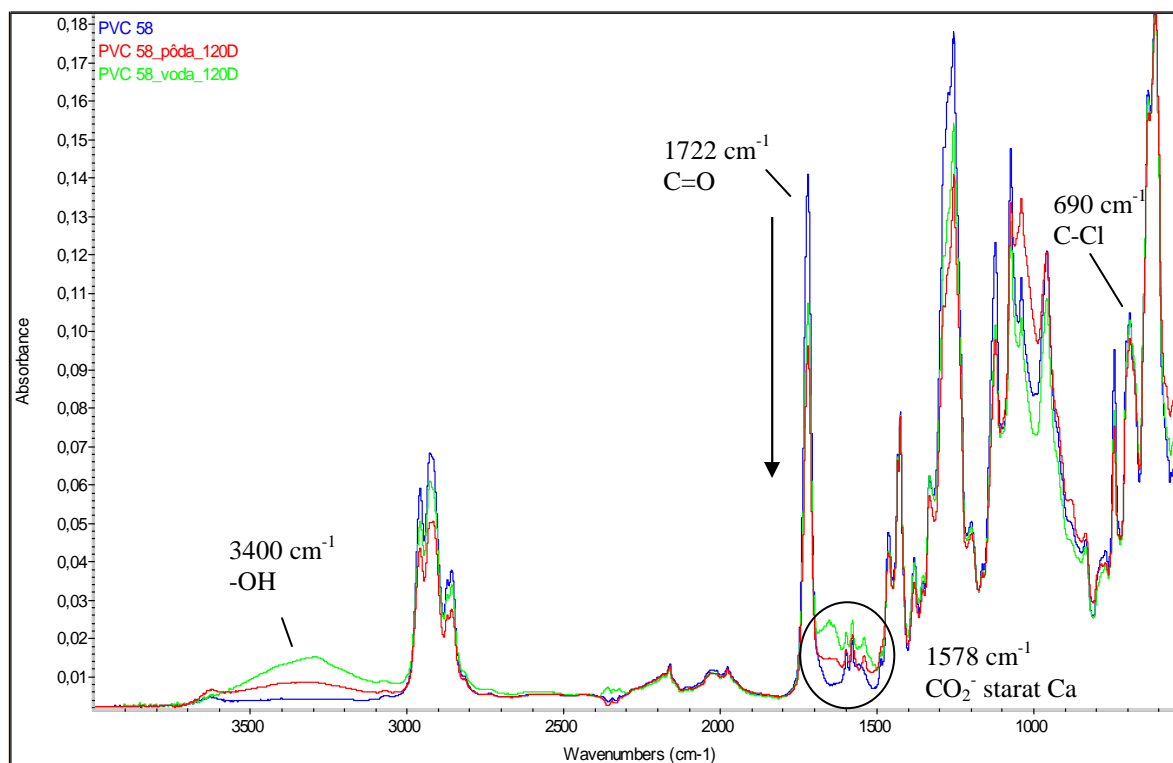


Obr. č. 21 Fotografie vzoriek PVC pred a po ukončení experimentu vo vodnom prostredí (hore vzorka pred expozíciou, dole po expozícii mikroorganizmami)

### FTIR analýza

Na obr. 22 je uvedené ukázkové FTIR spektrum nanokompozitu PVC mäčkeneho DOP (PVC 58), vzhľadom k tomu, že ostatné spektrá majú obdobný charakter, líšia sa iba špeciickými valenčnými vibráciami v oblasti  $1578\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2^-$  stearátu Ca) a  $1537\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2^-$  stearátu Zn) podľa typu použitého tepelného stabilizátora sú FTIR spektrá ostatných vzoriek súčasťou prílohy. Adsorpčný pás v oblasti  $1460\text{ cm}^{-1}$  možno priradiť metylovým skupinám obsiahnutým v DOP a stearátu Zn,  $690\text{ cm}^{-1}$  odpovedá C-Cl väzbe PVC a adsorpčný pás v oblasti  $1722\text{ cm}^{-1}$  odpovedá C=O skupinám v DOP.

Ako je vidieť z nameraných FTIR spektier, k najvýznamnejšej zmene došlo práve v oblasti  $1722\text{ cm}^{-1}$ , odpovedajúcej C=O skupinám DOP. U vzoriek vystavených pôsobeniu mikroorganizmov dochádza k významnému poklesu adsorbancie, čo signalizuje biodegradáciu DOP obsiahnutého v nanokompozite.



Obr. č. 22 FTIR-ATR spektrá vzorky PVC 58 pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami

## ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo štúdium biologického poškodenia (biodeteriorácie) moderných nanokompozitných materiálov na báze mäkkčeného PVC/DOP, na ktoré pôsobia pôdne a vodné mikroorganizmy. Ako testované vzorky boli použité PVC fólie obsahujúce prídavné látky, a to zmäkčovadlo dioktylfталát, interkalačné činidlo ODA, tepelené stabilizátory stearát vápenatý, zinočnatý alebo kys. steárovú, nanoplňivá čisto prírodný íl Na<sup>+</sup> a organicky modifikovaný íl 30B s obchodným označeným Cloisite. Vplyv mikroorganizmov na sériu jedenástich vzoriek sa testoval najpoužívanejšími metódami na stanovenie biologickej rozložiteľnosti látok počas 120 dní. Hodnotiacimi kritériami boli sledovanie zmien mechanických vlastností a zmien hmotností testovaných vzoriek, FTIR analýza a vizuálne zhodnotenie poškodenia materiálu.

Pomocou respirometrického testu v uzavretom priestore metódou stanovenia BSK bola študovaná biologická rozložiteľnosť u DOP, Cloisite Na<sup>+</sup>, Cloisite 30B, stearátu Ca a Zn v aeróbnych podmienkach. Táto práca študovala biorozklad touto metódou iba v pôdnom prostredí. Degradáciu plnív vo vodnom aeróbnom prostredí študoval Kratina J. [18]. Zmäkčovadlo DOP môžeme v testovanej koncentrácii zaradiť medzi látky dobre biologicky rozložiteľné, avšak s lagovou fázou 225 hodín. Presvedčivý je výsledný pomer BSK/CHSK<sub>Cr</sub>, ktorý zaznamenal viac ako 50% biologický rozklad. U modifikovaného ílu Cloisite 30B bol zaznamenaný rozklad organického podielu v pôdnom prostredí, dosiahnutých bolo 45 % BSK/CHSK<sub>Cr</sub>, zaznamenaná bola 72 hodinová lagová fáza.

Ďalšou časťou práce bolo samotné stanovenie biodeteriorácie nanokompozitných materiálov. Na posúdenie vplyvu mikroorganizmov na materiál bola využitá variácia Zahn-Wellensovho testu (vodné prostredie) a Soil Burial test (pôdne prostredie). Po 120 dennom pokuse bola u všetkých vzorkách vystavených pôsobeniu pôdnych mikroorganizmov a mikroorganizmov aktivovaného kalu zaznamenaná strata hmotnosti s následnou zmenou technologicko- užívateľských vlastností (predovšetkým pokles pevnosti v ťahu), vo všetkých prípadoch došlo k výraznej zmene sfarbenia vzorky. FTIR analýzou bol nakoniec potvrdený rozklad zmäkčovadla DOP.

Z technologicko- užívateľského pohľadu majú všetky prídavné látky použité pri príprave študovaných nanomateriálov z PVC vylepšovať vlastnosti mäkkčeného PVC. Avšak výsledky tejto práce naznačujú opak, prídavkom nanoplív dochádza ku zníženiu odolnosti

materiálu voči pôsobeniu mikroorganizmami. Z tak veľkého počtu nameraných a vyhodnotených dát nie je ale ľahké určiť, ktorá kombinácia plnív je najvýhodnejší pre daný materiál (napr. v stavebníctve), alebo naopak, ktorý patrí medzi najhoršie testované vzorky. Práve testovaním sa zisťujú vhodné vlastnosti a použiteľnosť.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY**

- [1] WASSERBAUER, Richard. *Biologické znehodnotenie stavieb*. 2000, s. 82,83, 140. ISBN 80-86165-30-2.
- [2] ČSN EN ISO 846: 1998, *Plasty- Hodnotenie pôsobenia mikroorganizmov*.
- [3] MLEZIVA, Jozef. *Polymery: struktura, vlastnosti a použítí*. Praha : Sobotáles, 1993. 528 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [4] J.JAFARI, Ahamad ; D.DONALDSON, John. Determination of HCl and VOC Emission from Thermal Degradation of PVC in the Absence and Presence of Copper, Copper (II) Oxide and Copper (II) Chloride. *E-Journal of Chemistry*. 2009, roč. 6, č. 3, s. 685-692.
- [5] ŠMÍDA, Peter. *Odolnosť nanokompozitů PVC/jíl proti mikroorganizmům*. Zlín, 2008. 77 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [6] PORUBSKÁ, Mária. *Termoplastické materiály*. Nitra: 2008, 88 s. ISBN 978- 80-8094- 284-7.
- [7] NALLI, S; COOPER, D.G.; NICELL, J.A. Biodegradation of plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*. *Biodegradation*. 2002, roč. 13, s. 343–352.
- [8] *Di-2-ethylhexyl phthalate (DOP, DEHP) CAS No.117-81-7* [online]. January 2001 [cit.2011-04-07]. Dostupné na internete: <<http://www.mindfully.org/Plastic/DEHP-Carcinogen-EHIS.htm>>.
- [9] JIANLONG, Wang; ZHAO, Zhao; WEIZHONG, Wu. Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge. *Process Biochemistry* 39. 2004, s.1837–1841.
- [10] JIANLONG, Wang; PING, Liu; YI, Qian. Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge. *Environment International*. 1996, roč. 22, č. 6, s. 737-741.
- [11] JESENÁK, Karol. *Polymérne ílové nanokompozity*. Chemické listy. 2007, roč. 101, s. 657–664.
- [12] LIPTÁKOVÁ, Tatiana. *Polymérne technické materiály*. Žilinská univerzita, Žilina 2009, s. 65- 80, 114, 169- 174.



- [13] BLAHA, Jan. *Organická barviva interkalovaná do montmorillonitu*. Zlín, 2007. 54 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [14] XL, Wu; RX, Liang; QY, Dai. Complete degradation of di-n-octyl phthalate by biochemical cooperation between *Gordonia* sp strain JDC-2 and *Arthrobacter* sp strain JDC-32 isolated from activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 176, č. 1-3, s. 262-268.
- [15] HEJL, Matej . *Pojiva na bázi slévarenských jíílů a jejich vlastnosti*. Brno, 2009. 33 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [16] XU, Weibing. *European Polymer Journal*, Elsevier Since, Ltd. 2003, roč. 39, č. 7, s. 1467-1474.
- [17] ČALOVÁ, Lucie. *Chování nanokompozitních materiálů na bázi PVC v anaerobním prostředí*. Zlín, 2006. 98 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [18] KRATINA, Jaromír. *Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí*. Zlín, 2005. 90 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [19] JH, Baek; MB, Gu; BI, Sang. Risk Reduction of Adverse Effects Due to Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) by Utilizing Microbial Degradation. *Journal of Toxicology and Environmental Health-part a- Current Issues*. 2009, roč. 72, č. 21-22, s. 1388-1394.
- [20] Y, Lu; F, Tang; Y, Wang. Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-n-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp L4 isolated from activated sludge. *Journal of Toxicology and Environmental Health-part a- Current Issues*. 2009, roč. 168, č. 2-3, s. 938-943.
- [21] GUANG-JUN, Mei; YING-XUE, Li; YANG, Xia. Photochemical degradation of fatty amine flotation collectors. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2009, roč. 31, č. 9, s. 1100-1105.
- [22] SMETANOVÁ, Eliška. *Vplyv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů*. Zlín, 2006. 127 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- [23] KACZMAREK, Halina; BAJER, Krzysztof. Biodegradation of Plasticized Poly (Vinyl Chloride) Containing Cellulose. *Journal of Polymer Science*. 2007, roč. 45, s. 903–919.
- [24] RIAZ, Ufana, et al. Compatibility and biodegradability studies of linseed oil epoxy and PVC blends. *Biomass and bioenergy* 34. 2010, s. 396 – 401.
- [25] ZHAO, Yongsheng, et al. Properties of poly (vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, roč. 91, s. 2874-2883.
- [26] COULTHWAIT, L., et al. The effect of free and encapsulated OIT on the biodegradation of plasticised PVC during burial in soil for 20 months. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2005, roč. 56, s. 86-93.
- [27] *Material Safety Data Sheet Stearylamine MSDS* [online]. 1997 [cit. 2011-04-07]. Dostupné na internete: <<http://sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925093>>.
- [28] *STEARAMINE* [online]. 2000 [cit. 2011-04-07]. Dostupné na internete: <<http://www.chemicaland21.com/specialtychem/perchem/STEARAMINE.htm>>.
- [29] *Bentonit sodowy Volclay* [online]. 1997 [cit. 2011-04-07]. Dostupné na internete: <<http://www.google.sk/imgres?q=montmorillonit&um=1&hl=sk&tbn=isch&tbnid=hKspGYATQ8RvZM:&imgrefurl=http://www.wibex.pl/volclay.htm&ei=SpKdTZvCA5HLsgaB9OyxBA&zoom=1&iact=hc&vpx=505&vpy=300&dur=85&hovh=183&hovw=275&tx=176&ty=84&oei=JpKdTf2BD8jNtAbMlpyfBA&page=4&tbnh=149&tbnw=204&start=54&ndsp=18&ved=1t:429,r:8,s:54&biw=1280&bih=618>>
- [30] POKORNÁ, Jana. *Biostabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí*. Zlín, 2006. 88 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [31] WEBB, Jeremy S., et al. Fungal Colonization and Biodeterioration of Plasticized Polyvinyl Chloride. *Applied and environmental microbiology*. 2000, roč. 66, č. 8, s. 3194-3200.
- [32] GUMARGALIEVA, K.Z, et al. The influence of biodegradation on the loss of a plasticiser from poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*. 1999, roč. 63, s. 111-112.

- [33] ANDRIČIČ, Branka; KOVAČIČ, Tonka; KLARIČ, Ivka. Miscibility and Thermooxidative Degradation of Poly (vinyl chloride)/Biodegradable Aliphatic–Aromatic Copolyester Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, roč. 100, s. 2158-2163.
- [34] ANDRIČIČ, B.; KOVAČIČ, T.; PERINOVIČ, S. Polymer blends based on poly (vinyl chloride) and biodegradable aliphatic-aromatic copolyester. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, roč. 109, č. 2, s. 1002-1008.
- [35] ČSN EN ISO 527- 1, 3: 1997, *Plasty- stanovenie ťahových vlastností*.
- [36] ČSN EN 29888: 1993, *Akosť vôd. Hodnotenie aeróbnej biologickej rozložiteľnosti organických látok vo vodnom prostredí. Statická skúška (Zahn- Wellensov test)*.
- [37] NEMEČKOVÁ, Táňa. *Ověření respirometru BI- 2000 pro sledování biodegradace organických látek*. Zlín, 2008. 100 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [38] ČSN EN ISO 9408: 1995, *Akosť vôd. Hodnotenie úplnej aeróbnej biologickej rozložiteľnosti organických látok vo vodnom prostredí. Metóda stanovenia spotreby kyslíka v respirometre*.
- [39] HOLIŠOVÁ, Lenka. *Studium biodegradace aromatickoalifatického polyesteru v prostředí půdy*. Zlín, 2010. 76 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

PVC	Polyvinylchlorid
DOP(DEHP)	Dioktylfталát
MMT	Montmorillonit
T <sub>g</sub>	Teplota sklovitého prechodu
DMP	Dimetylfталát
DEP	Dietylfталát
DBP	Dibutyľfталát
PAEs	Estery kyseliny ftalovej
ČSN	Česká štátna norma
UIOŽP	Ústav inžinierstva ochrany životného prostredia
p.a.	Pre analýzu
BSK	Biochemická spotreba kyslíka [mg.l <sup>-1</sup> ]
TOC	Všetok organický uhlík [mg.l <sup>-1</sup> ]
SEM	Scanovacia elektrónová mikroskopia
DSC	Diferenčná scanovacia kalorimetria
GC-MS	Plynová chromatografia- hmotnostná spektroskopia
CHSK <sub>Cr</sub>	Chemická spotreba kyslíka stanovená dichrómanovou metódou [mg.g <sup>-1</sup> ]
FTIR	Infračervená spektroskopia pomocou Fourietovej transformácie
AK	Aktivovaný kal

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr.č. 1	Štruktúrny vzorec DOP [30].....	15
Obr.č. 2	Štruktúra MMT [29].....	17
Obr.č. 3	Štruktúra ODA [28].....	19
Obr.č. 4	Štruktúra MT2EtOH [18].....	28
Obr.č. 5	Reaktor respirometra BI-2000 [37] .....	31
Obr.č. 6	Elektrolytická cela [37] .....	31
Obr.č. 7	Aparatúra na sledovanie biodegradácie vo vodnom prostredí [18].....	34
Obr.č. 8	Schéma pôdneho reaktora [18].....	35
Obr.č. 9	Tvar skúšobného telesa- typ 5 [18] .....	39
Obr.č. 10	Celková BSK prírodného nemodifikovaného ílu Cloisite Na <sup>+</sup> .....	42
Obr.č. 11	Celková BSK organicky modifikovaného ílu Cloisite 30B .....	42
Obr.č. 12	Priebeh biologického rozkladu dioktylfthalátu, stearátu Ca a Zn v pôdnom prostredí.....	43
Obr.č. 13	Limitné hodnoty biologického rozkladu vybraných testovaných látok.....	44
Obr.č. 14	Zmena hmotností vybraných vzoriek obsahujúcich MMT Na <sup>+</sup> , DOP, ODA a PVC 66- kys. steárovú, PVC 67- stearát Ca a PVC 68- stearát Zn vystavených pôsobeniu vodných mikroorganizmov (120 dní); .....	46
Obr.č. 15	Zmena hmotností vybraných vzoriek obsahujúcich MMT 30B, DOP a PVC 73- kys. steárovú, PVC 74- stearát Ca a PVC 75- stearát Zn vystavených pôsobeniu pôdných a vodných mikroorganizmov (120 dní) .....	47
Obr.č. 16	Porovnanie zmien pevnosti v ťahu vybraných nanokompozitov PVC 73, PVC 74 a PVC 75; vodné prostredie .....	49
Obr.č. 17	Porovnanie zmien ťažnosti vybraných nanokompozitov PVC 57, PVC 58 a PVC 59; vodné prostredie.....	51
Obr.č. 18	Porovnanie zmien pevnosti v ťahu vybraných komponentov vzoriek PVC 73, PVC 74 a PVC 75; pôdne prostredie .....	54

---

Obr.č. 19 Porovnanie zmien ťažnosti vybraných komponentov vzoriek PVC 66, PVC 67 a PVC 68; pôdne prostredie .....	56
Obr.č. 20 Fotografie vzoriek PVC pred a po ukončení experimentu v pôdnom prostredí (hore vzorka pred expozíciou, dole po expozícii mikroorganizmami) .....	59
Obr.č. 21 Fotografie vzoriek PVC pred a po ukončení experimentu vo vodnom prostredí (hore vzorka pred expozíciou, dole po expozícii mikroorganizmami) .....	60
Obr.č. 22 FTIR- ATR spektrá vzorky PVC 58 pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami .....	61

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. I	Popis zloženia testovaných materiálov- fólie s hrúbkou 0,1- 0,5 mm.. .....	29
Tab. II	Zmena hmotností - $\Delta m$ (%); priemerná hodnota $\pm$ SD .....	45
Tab. III	Pevnosť v ťahu $\sigma$ (MPa) priemerná hodnota $\pm$ SD; vodné prostredie.. .....	48
Tab. IV	Ťažnosť $\varepsilon$ (%) priemerná hodnota $\pm$ SD; vodné prostredie.....	50
Tab. V	Modul pružnosti- E(MPa) priemerná hodnota $\pm$ SD; vodné prostredie.....	52
Tab. VI	Pevnosť v ťahu $\sigma$ (MPa) priemerná hodnota $\pm$ SD; pôdne prostredie.. .....	53
Tab. VII	Ťažnosť $\varepsilon$ (%) priemerná hodnota $\pm$ SD; pôdne prostredie.....	55
Tab. VIII	Modul pružnosti- E(MPa) priemerná hodnota $\pm$ SD; pôdne prostredie.....	57

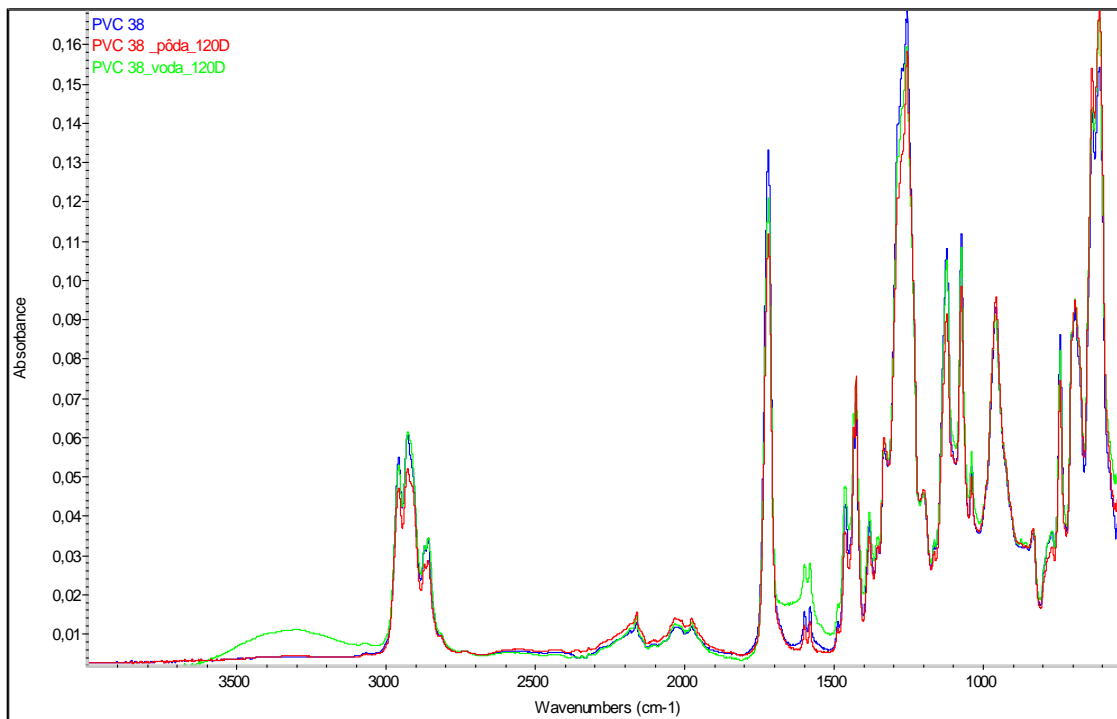
**ZOZNAM PRÍLOH**

- P I FTIR-ATR spektrá vzorky 38 PVC
- P II FTIR-ATR spektrá vzorky 57 PVC
- P III FTIR-ATR spektrá vzorky 58 PVC
- P IV FTIR-ATR spektrá vzorky 59 PVC
- P V FTIR-ATR spektrá vzorky 66 PVC
- P VI FTIR-ATR spektrá vzorky 67 PVC
- P VII FTIR-ATR spektrá vzorky 68 PVC
- P VIII FTIR-ATR spektrá vzorky 73 PVC
- P IX FTIR-ATR spektrá vzorky 74 PVC
- P X FTIR-ATR spektrá vzorky 75 PVC
- P XI FTIR-ATR spektrá vzorky 76 PVC

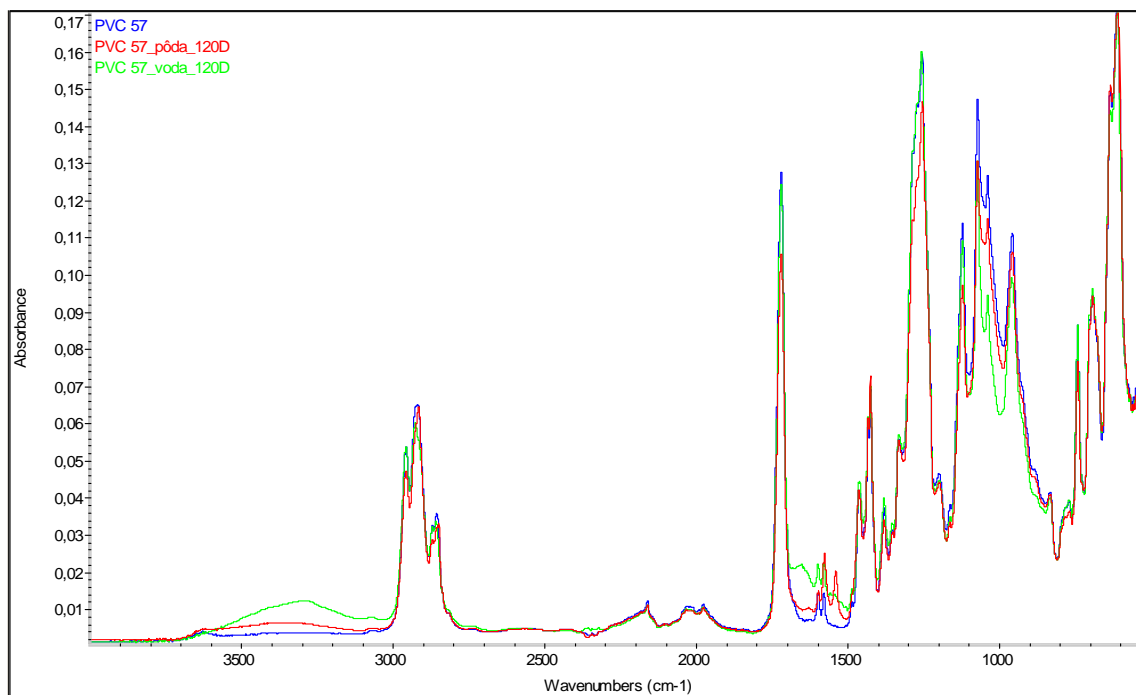


## PRÍLOHY

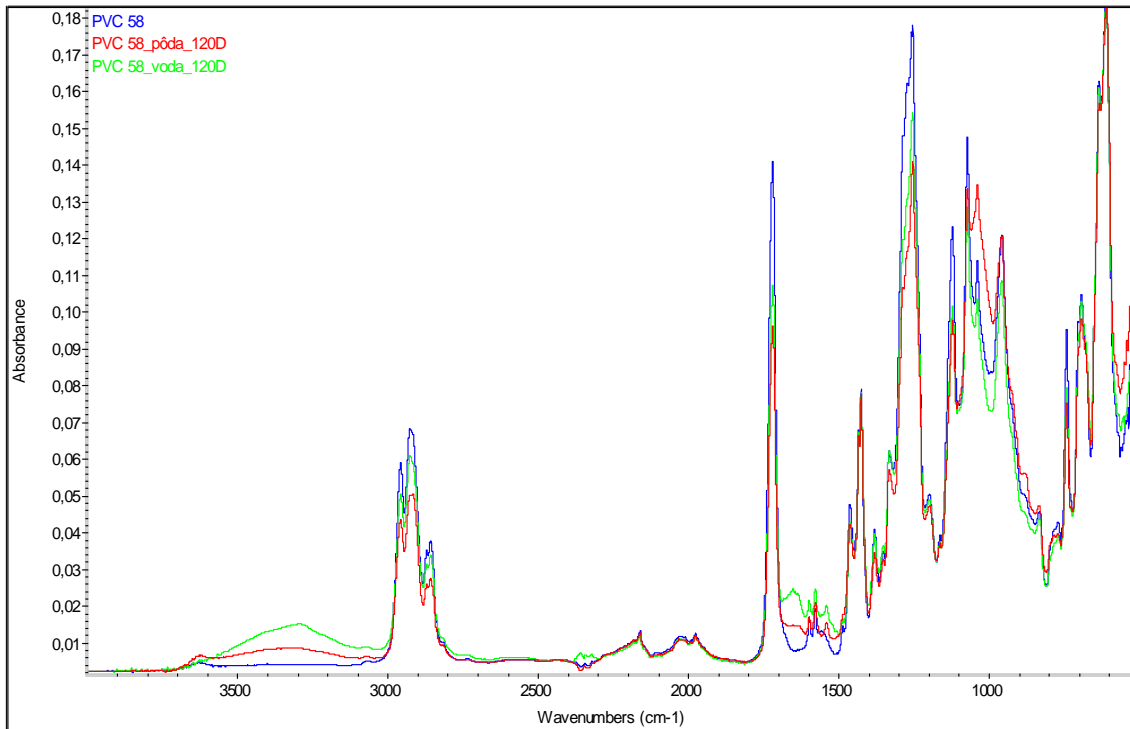
P I: FTIR-ATR spektrá vzorky 38 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



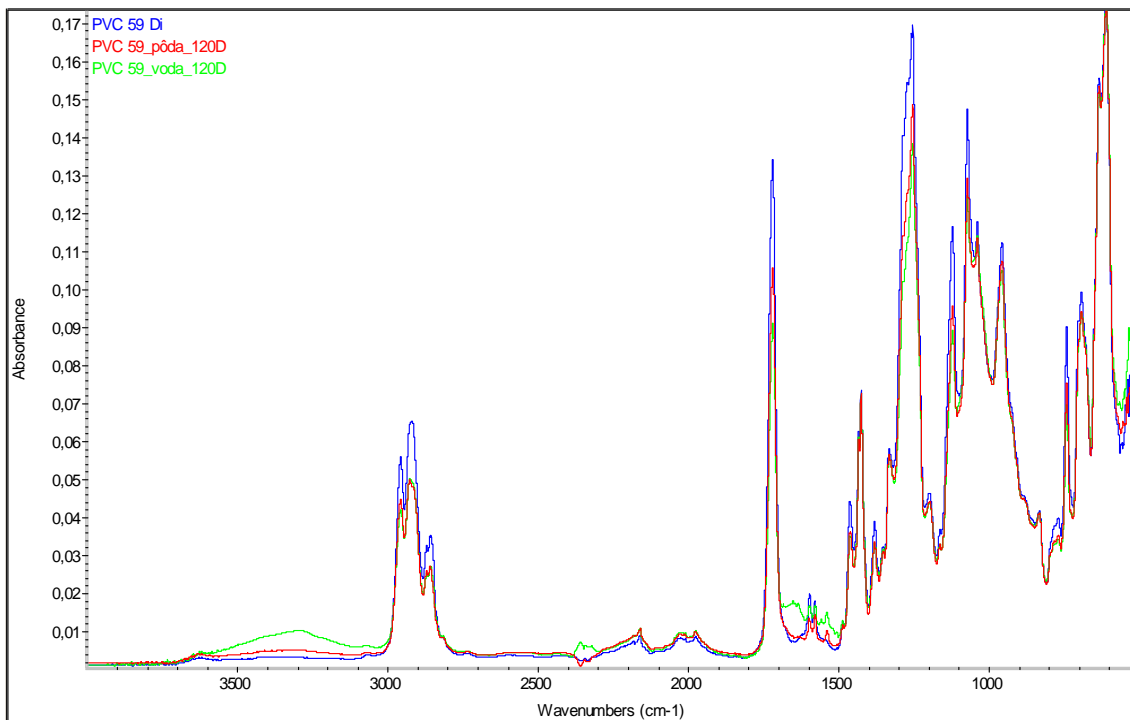
P II: FTIR-ATR spektrá vzorky 57 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



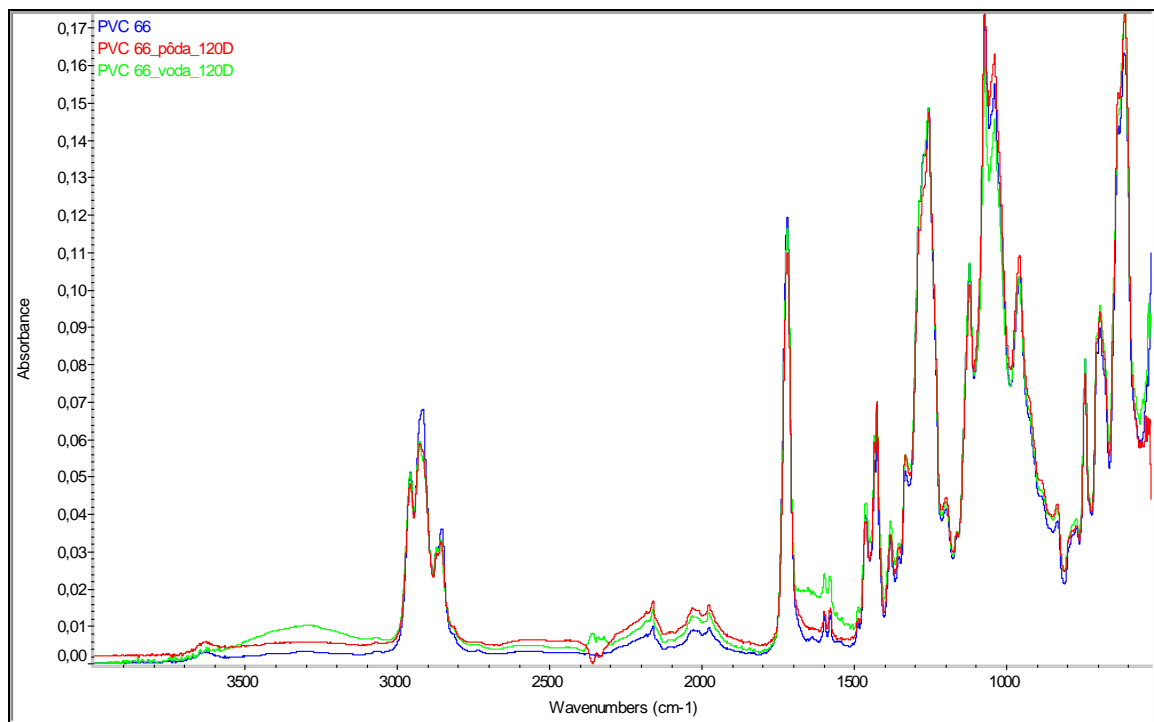
P III: FTIR-ATR spektrá vzorky 58 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



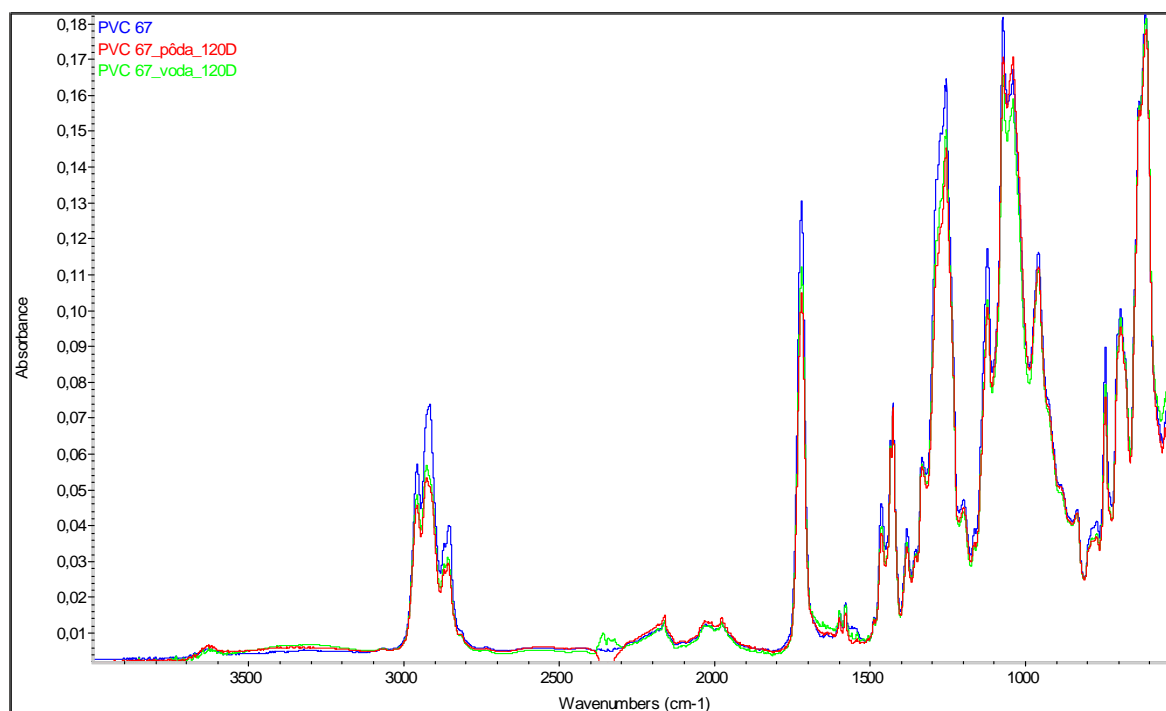
P IV: FTIR-ATR spektrá vzorky 59 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



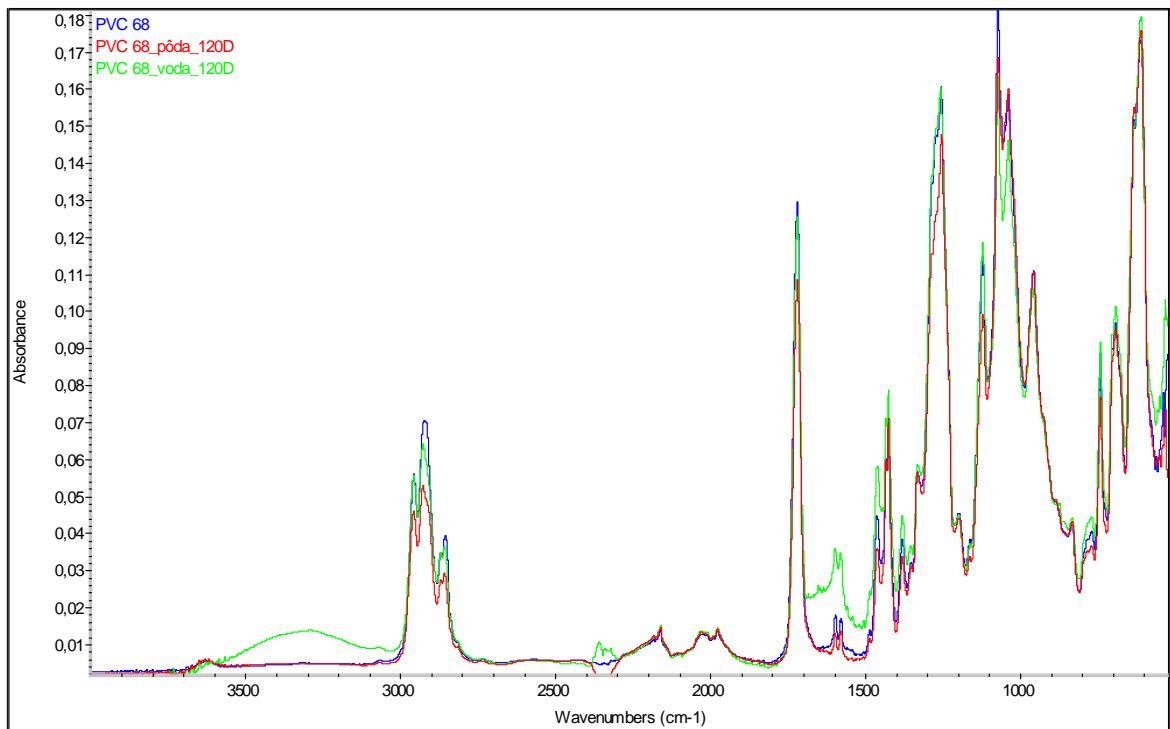
P V: FTIR-ATR spektrá vzorky 66 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



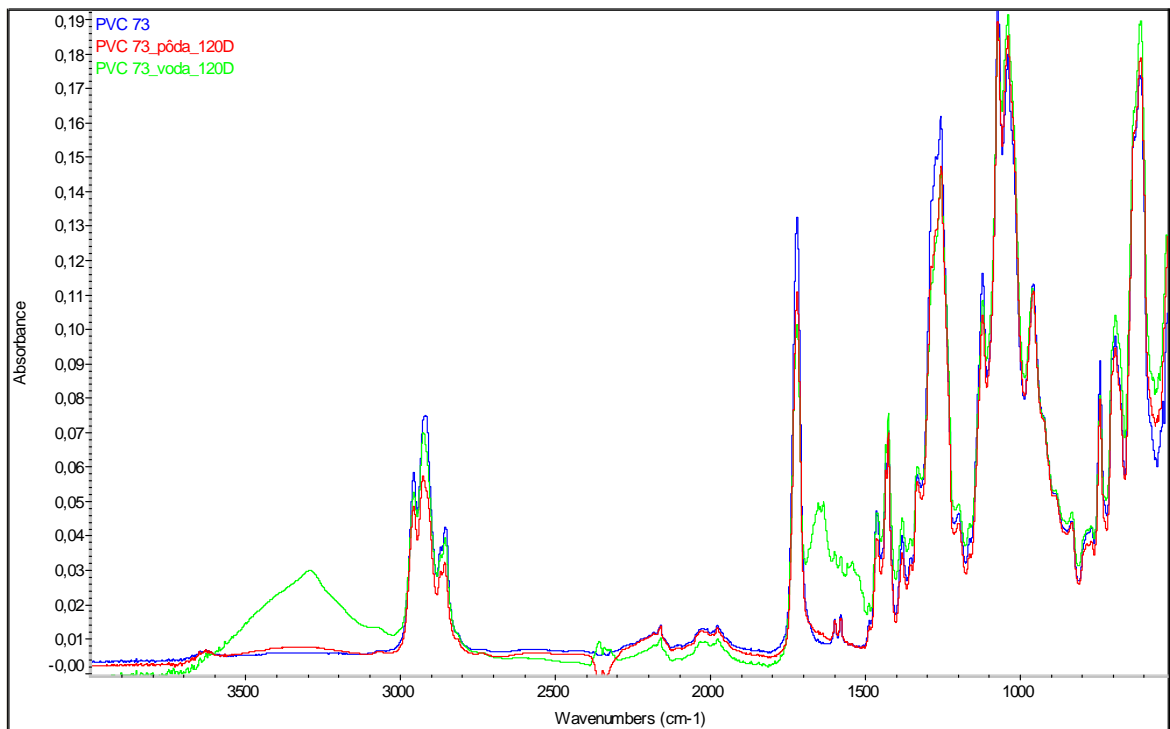
P VI: FTIR-ATR spektrá vzorky 67 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



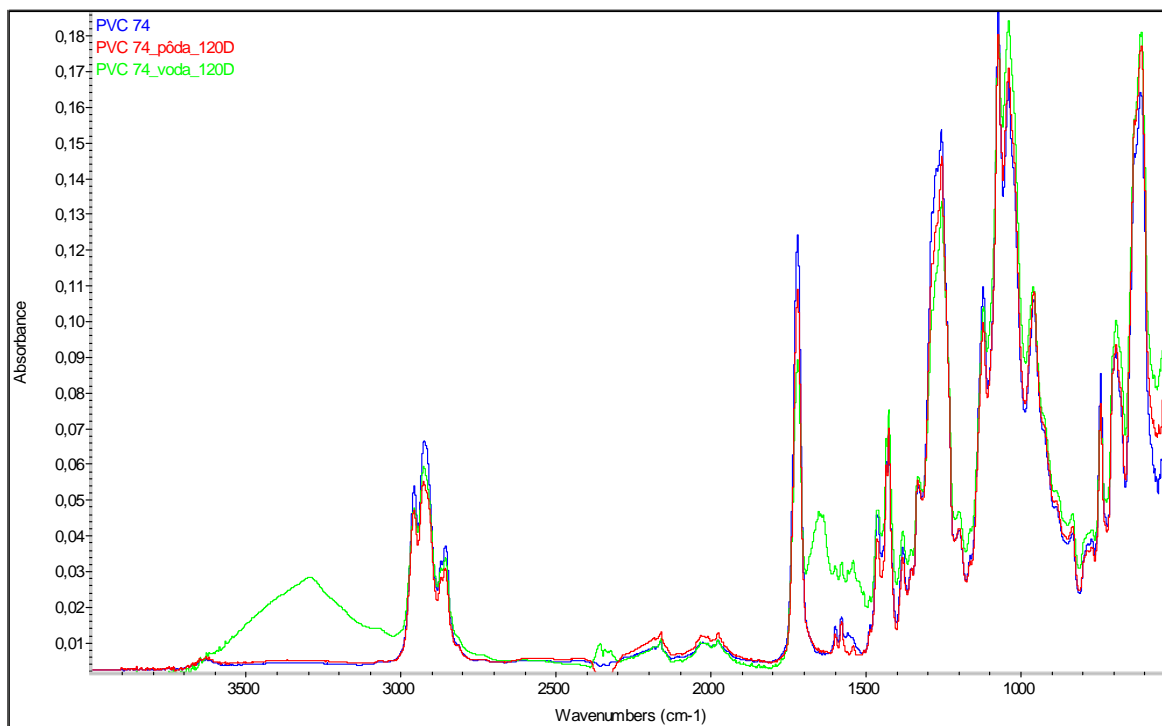
P VII: FTIR-ATR spektrá vzorky 68 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



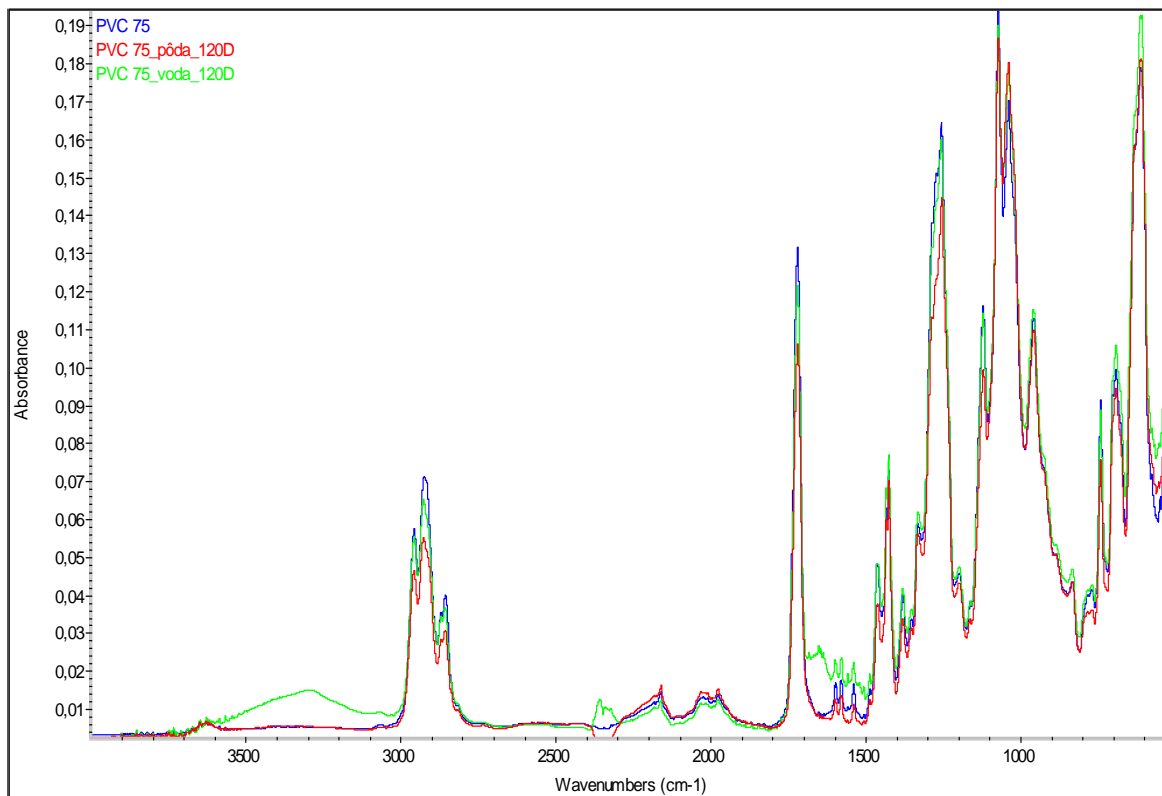
P VIII: FTIR-ATR spektrá vzorky 73 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



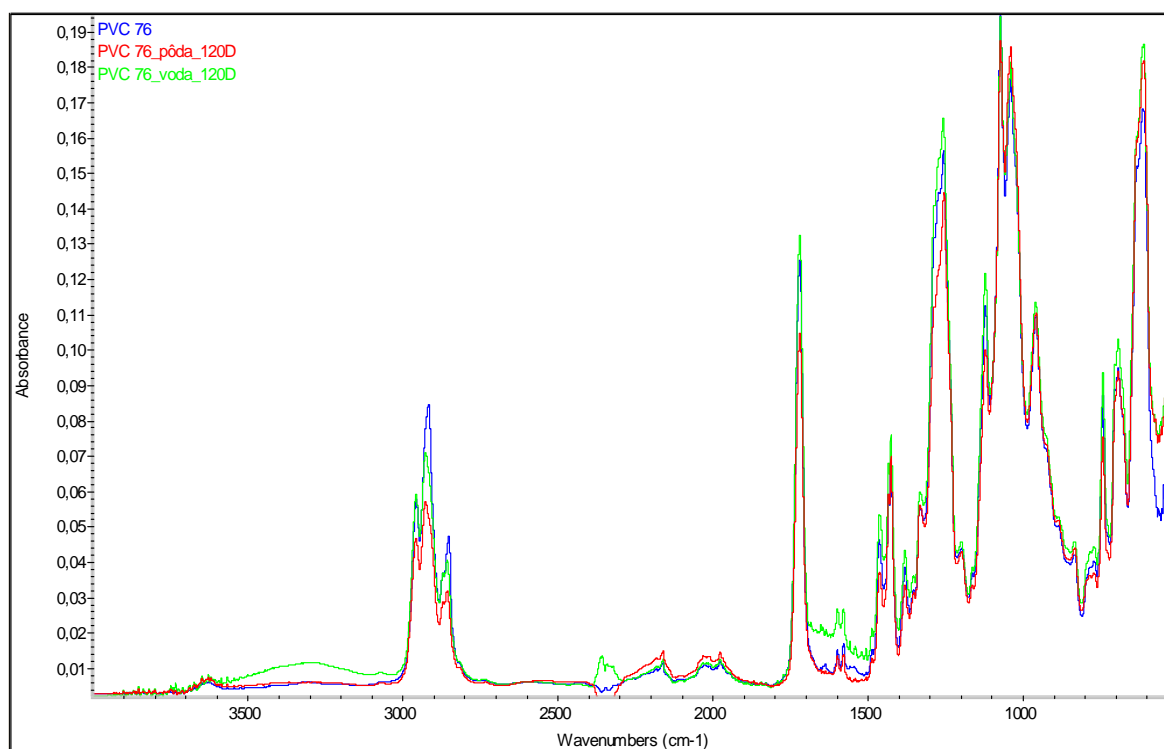
P IX: FTIR-ATR spektrá vzorky 74 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



P X: FTIR-ATR spektrá vzorky 75 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



P XI: FTIR-ATR spektrá vzorky 76 PVC pred a po expozícii pôdnymi a vodnými mikroorganizmami



## EVIDENČNÝ LIST DIPLOMOVEJ PRÁCE

<b>Sigla (miesto uloženia diplomovej práce)</b>	Ústredná knihovňa UTB v Zlíne
<b>Názov diplomovej práce</b>	Biodeteriorácia PVC/DOP/MMT nanokompozitov vo vodnom a pôdnom prostredí Biodeterioration of PVC/DOP/MMT nanocomposites in the soil and aqueous environment
<b>Autor diplomovej práce</b>	Bc. Mária Genčurová
<b>Vedúci diplomo- vej práce</b>	Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
<b>Adresa vysokej školy</b>	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
<b>Rok obhájenia DP</b>	2011
<b>Počet strán</b>	79
<b>Počet zväzkov</b>	3
<b>Vybavenie</b>	Počet obrázkov 22, počet tabuliek 8, počet príloh 11
<b>Kľúčové slová</b>	dioktylfthalát, oktadecylamín, PVC, Cloisite, odolnosť, degra- dácia, nanokompozity, zmäkčovadlá dioctylphtalate, octadecylamine, PVC, Cloisite, stability, de- gradation, nanocompozites, plasticizers