

Biostabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí

Bc. Jana Pokorná

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Jana POKORNÁ
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Téma práce: Biostabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí

Zásady pro vypracování:

1. Doplňte stávající literární studii o biologické rozložitelnosti PVC a nanokompozitů na bázi PVC/jíl. Dále se pak v práci zaměřte především na fyzikálně-mechanické vlastnosti nanokompozitů PVC/jíl.
 2. U zadaných vzorků zhodnoťte biologickou stabilitu testovaného materiálu ve vodném i půdním prostředí s využitím metod pro stanovení biologické rozložitelnosti organických látek v biotickém prostředí. Jako vzorky použijte nanokompozity na bázi polyvinylchloridu a montmorillonitu. Pro hodnocení biologické rozložitelnosti se zaměřte především na testy sledující změnu koncentrace substrátu a biochemickou spotřebu kyslíku.
 3. Stanovené výsledky vyhodnoťte a proveďte vzájemné srovnání testovaných materiálů.
 4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.
-

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

20. února 2006

Termín odevzdání diplomové práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 20. února 2006


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan




doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Byla studována stabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí. PVC fólie obsahovaly nanoplňiva CLOISITE Na⁺ nebo CLOISITE 30B a změkčovadla dioktyladipát (DOA) nebo dioktylfthalát (DOP). Stabilita změkčovadel byla studována v první části. DOA i DOP patří mezi látky snadno biologicky rozložitelné. V další části byla sledována stabilita PVC fólií ve vodném aerobním prostředí. Během 90denního testu bylo zjištěno zhoršení vlastností PVC fólií. Snížení stability bylo způsobeno částečným biologickým odstraněním změkčovadel. Ztráta DOA se pohybovala kolem 50 % a DOP kolem 30 %. U plněných fólií byl úbytek cca o 10 % větší.

Klíčová slova:

PVC/jíl nanokompozity, stabilita, biodegradace, dioktyladipát, dioktylfthalát

ABSTRACT

Stability of PVC/clay nanocomposites was being studied in a biotic environment. PVC foils contained nanofillers CLOISITE Na⁺ or CLOISITE 30B and plasticizers dioctyladipate (DOA) or dioctylphthalate (DOP). In the first part was tested the stability of the plasticizers. DOA and DOP belong to easily degradable substances. The stability of PVC foils in aerobic aqueous environment was observed in the next part. During 90 days test was found deterioration of the PVC foils properties. Decreasing of the stability was caused by partly biological removal of the plasticizers. The losses of DOA moved around 50 % and DOP around 30 %. The loss was cca 10 % higher by the filler PVC foils.

Keywords:

PVC/clay nanocomposites, stability, biodegradation, dioctyladipate, dioctylphthalate

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení a rady při zpracování diplomové práce. Dále pak Ústavu inženýrství polymerů za umožnění použití přístroje pro ATR analýzu. Vřelé díky patří také hlavně Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za poskytnutí zázemí pro vypracování této práce, stejně tak mé díky patří celému kolektivu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mým rodičům a přátelům za důvěru a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně,

.....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD.....	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 SLEDOVÁNÍ STABILITY A DEGRADACE POLYMERŮ	9
2 CHARAKTERISTIKA NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI MĚKČENÉHO PVC A JÍLŮ	12
2.1 STRUKTURA NANOKOMPOZITŮ	12
2.2 POLYVINYLCHLORID (PVC)	14
2.3 ZMĚKČOVADLA	17
2.4 NANOKOMPOZITY NA BÁZI JÍLŮ	22
2.5 VLASTNOSTI MĚKČENÉHO PVC/JÍL NANOKOMPOZITU	23
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	28
3.2 BIOLOGICKÝ MATERIÁL, TESTOVANÉ VZORKY	29
3.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	31
3.4 METODY PRO HODNOCENÍ BIOSTABILITY TESTOVANÝCH MATERIÁLŮ	32
3.4.1 Stanovení biochemické spotřeby kyslíku ve vodném aerobním prostředí.....	32
3.4.2 Sledování stability ve vodném prostředí: variace Zahn-Welensova testu	35
3.4.3 Abiotické testy	36
3.5 LABORATORNÍ POSTUPY A ANALÝZY	36
3.6 PRAKTICKÉ PROVEDENÍ POKUSŮ.....	38
4 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST	40
ZÁVĚR	77
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	78
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	82
SEZNAM OBRÁZKŮ	84
SEZNAM TABULEK	86

ÚVOD

Zdá se, že v příštím desetiletí se stanou nanokompozitní technologie špičkovým zpracovatelským procesem. Tyto technologie nabízejí ve srovnání s konvenčními kompozitními technologiemi podstatné zlepšení fyzikálních vlastností produktů a rozšiřují jejich aplikační možnosti.

Nanokompozity typu polymer/jíl představují novou skupinu polymerů plněných minerálními aditivami, které obsahují relativně malé množství (<10%) jílových částic o rozměru 10^{-9} m [1].

Nový vývoj v oblasti nanokompozitních technologií musí být také spojen s výzkumem v oblasti stability nanokompozitů na bázi komerčních polymerů v životním prostředí. Jelikož nanoplniva mění mechanické i fyzikální vlastnosti plastů, v nichž jsou zabudovány, je nutné studovat nejen fyzikálně-chemickou stabilitu, ale i stabilitu těchto směsí v přírodních podmínkách.

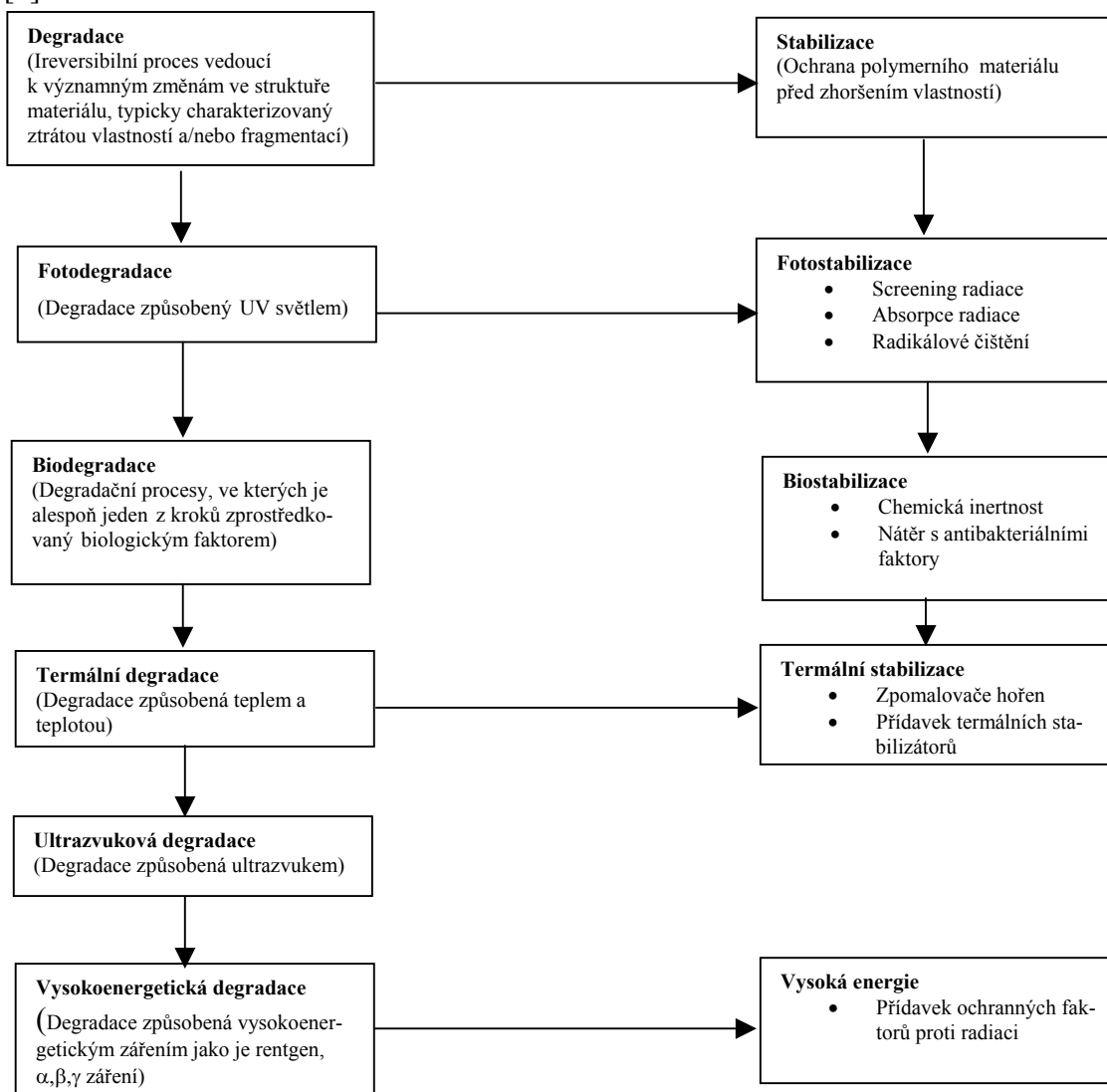
Tato diplomová práce je zaměřena na stabilitu PVC/jíl kompozitů v biotickém prostředí. Navazuje na práci Jaromíra Kratiny [2] z roku 2005. Stabilita bude sledována ve vodném aerobním prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SLEDOVÁNÍ STABILITY A DEGRADACE POLYMERŮ

Degradace je proces, ve kterém dochází ke zhoršení vlastností polymeru v důsledku působení rozličných faktorů jako je např. světlo, teplo, mechanické síly nebo působení biologických vlivů. Následkem degradace dojde ke zhoršení technologicko uživatelských vlastností a lze říct, že životnost materiálu klesá. Proto jakýkoliv polymer či jeho kompozit, který bude aplikován v praxi, musí vyhovovat podmínkám a požadavků na něj kladejších např. limitovaná životnost (jako je medicína-super stabilní). Stabilita polymerních materiálů či naopak jejich degradace může být studována z několika hledisek (přírodní podmínky, uměle vytvořené podmínky). Přehled nejvýznamnějších procesů je na Obr. 1.

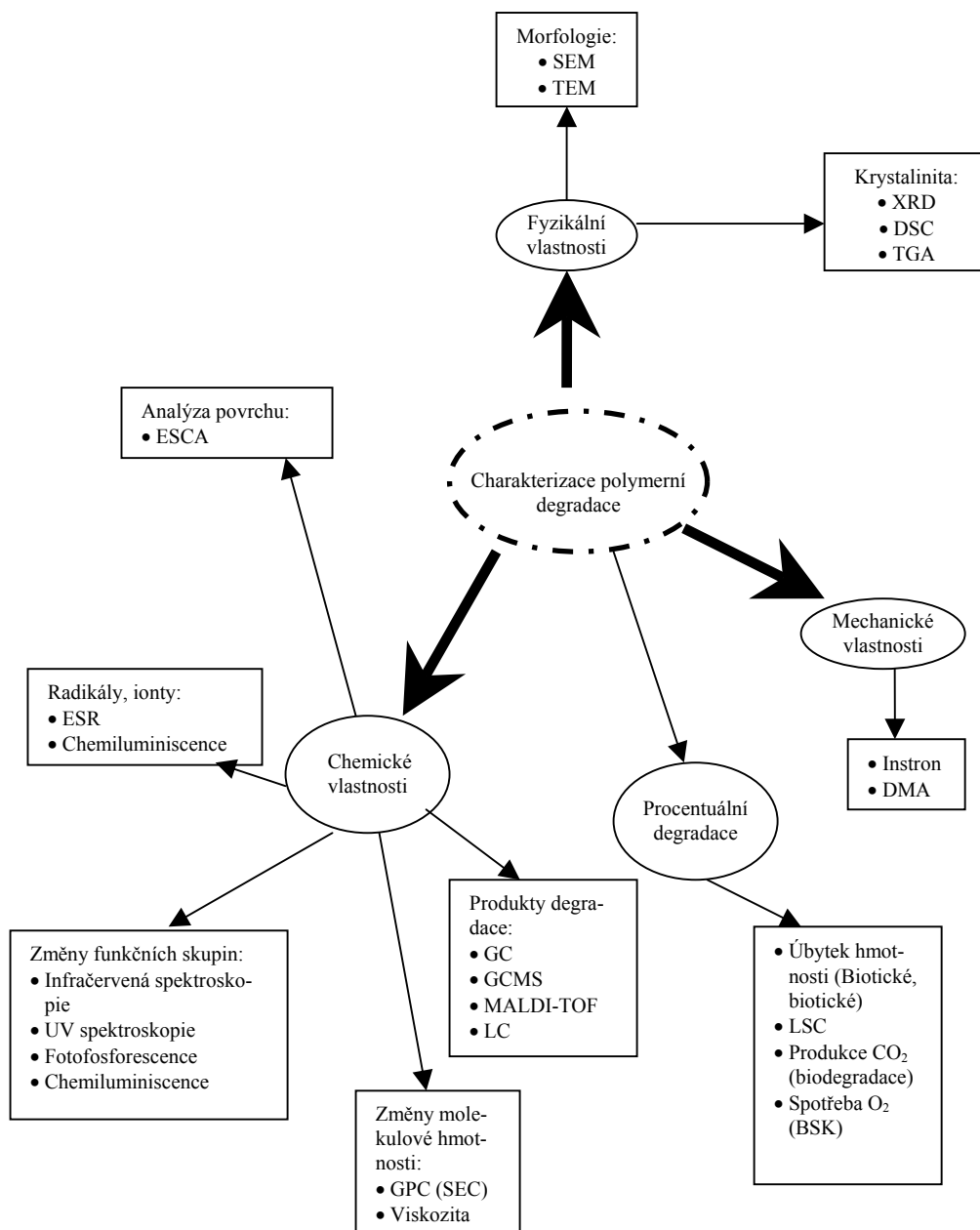
[3]



Obr.1. Schématické znázornění různých degradačních

a stabilizačních procesů v polymeru [3]

Degradace polymerního výrobku je sledována na fyzikálních, mechanických a chemických vlastnostech. Ke stanovení těchto vlastností se využívá různých analytických metod a postupů. Jejich shrnutí je podle Pandeyho uvedeno na Obr. 2.



Obr.2. Různé techniky k analýze polymerní stability [3]

V posledních letech bylo zjištěno, že polymerní nanokompozity obsahující vrstevné silikáty často vykazují významné zvýšení mechanických, termálních a fyzikálně-chemických vlastností ve srovnání s čistými polymery a nebo jejich konvenčními mikrokompozity [3-7]. Obsahem této práce je studium PVC/jíl nanokompozitů, proto nyní přistoupíme k charakteristice jednotlivých složek.

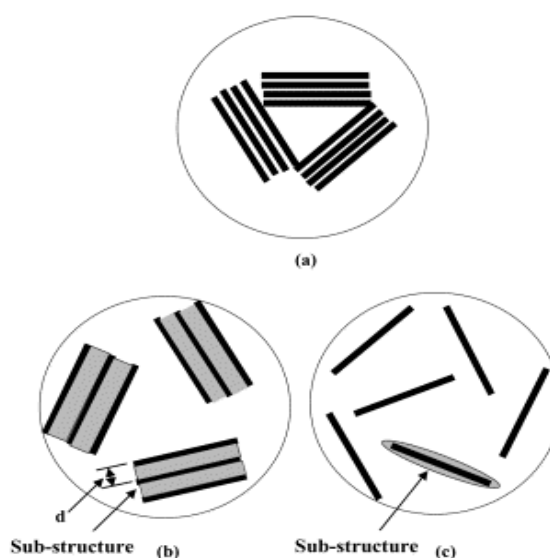
2 CHARAKTERISTIKA NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI MĚKČENÉHO PVC A JÍLŮ

Termín nanokompozity popisuje dvoufázový materiál. První fází je polymerní matrice a druhou jsou homogenně rozptýlené nanočástice [1]. Mezi těmito fázemi se nachází mezivrstevný prostor.

2.1 Struktura nanokompozitů

Na základě podmínek přípravy a použitého interkalačního činidla lze kompozity polymer/jíl rozdělit do tří hlavních skupin (viz. Obr. 3.) [8]:

- *konvenční kompozity* – jílové částice zůstávají ve svém původním stavu. Polymerní řetězce nepronikají do mezivrstevního prostoru jílových částic.
- *interkalované kompozity* – polymerní molekuly se dostávají do jednotlivých mezivrstev částic jílu. Vrstvy se sice oddalují, ale stále drží svůj tvar.
- *exfoliované (rozvrstvené) kompozity* – jednotlivé vrstvy jílu jsou separovány a rozptýleny v polymerní matrici. Tato exfoliace není zcela náhodná. Vrstvy jílu jsou rozptýleny v určité průměrné vzdálenosti, která závisí na volbě polymerní matrice, jílu a stupni plnění. [9,10]



Obr.3. Struktura polymer-jílových částic: [11]

(a)=konvenční kompozit, (b)=interkalovaný kompozit (oddálení vrstev jílu- d),
(c)=rozvrstvený kompozit (jednotlivé vrstvy jílu)

Pro přípravu nanokompozitů se používají zejména čtyři metody zpracování. První metodou je in situ interkalační polymerace, dále zpracování v tavenině, exfoliace – adsorpce, syntéza ve formě [12]. Tyto metody zpracování jsou podrobně popsány v mnoha vědeckých pracích a nejsou součástí této diplomové práce. Proto se dále budeme zabývat vlastnostmi a použitím nanokompozitů.

Vlastnosti, výhody a nevýhody nanokompozitů

Nanokompozity přináší stejně jako kompozitní materiály zlepšení některých vlastností oproti neplněným polymerům, jako jsou např.:

- mechanické vlastnosti (např. zvýšení modulu pevnosti),
- bariérové vlastnosti pro vodní páru, rozpouštědla a plyny (zejména O₂ a CO₂),
- zvýšení tepelné stálosti a teploty tání (automobilový průmysl),
- zvýšení odolnosti vůči plamenu a redukce emisí z dýmu.[8]

Dalšími *výhodami* nanokompozitů jsou:

- vyšší chemická odolnost,
- estetičtější vzhled povrchu,
- přizpůsobení elektrické měrné vodivosti (dle použitého nanoplňiva),
- vyšší optická jasnost,
- nižší procento plnění za dosažení stejných vlastností a nízká pořizovací cena nanokompozitů [13].

Nevýhody nanokompozitů

Dodnes je jednou z mála nevýhod spojených s většinou nanokompozitů jejich nepoddajnost a špatné rázové vlastnosti (v některých případech byly tyto vlastnosti zlepšeny). Tomu se dá samozřejmě předcházet. Je nutné dobře zvážit, kde má být nanokompozit použit. [14]

Použití nanokompozitů

Nanokompozity nacházejí své uplatnění takřka všude. Výrobci využívají jejich dobrých vlastností a přicházejí na trh se stále se zvyšujícím množstvím nanokompozitních materiálů.

Příklady použití nanokompozitů:

- obaly na potraviny,
- automobilový a letecký průmysl (vnitřní vybavení),
- kliky u dveří, přenosná elektronika – mobily, sluchátka, pagery,
- motorové kryty, sací potrubí,
- rotor, lopatka pro vysavač, tělo sekačky na trávu,
- atd... [14]

2.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Polvinylchlorid (PVC) je jedním z nejstarších a nejpoužívanějších polymerních materiálů. Jednou z jeho nejvýznamnějších výhod je stálost a rozmanitost použité výrobní technologie [15]. Použití PVC je na fólie, desky, tlakové a odpadní potrubí. Dále na profily, hadice, izolace kabelů, impregnace textilu, papíru a ve velkém měřítku na podlahoviny [2]. Většina dnešní produkce je zaměřena na výrobu měkčeného PVC. Tímto typem polymeru se zabývá i řada vědců studující nejen jejich fyzikálně – chemickou stálost, ale také stabilitu v životním prostředí.

PVC je polymer, který má vysoký stupeň odolnosti vůči oděru a chemickému působení. Jeho odolnost je způsobena vysokým obsahem chlóru v polymerním řetězci. Jak již bylo řečeno, je většina světové produkce tohoto polymeru zaměřena na výrobu měkčeného typu PVC.

V oblasti výzkumu bylo uveřejněno mnoho prací zabývajících se mechanickými a fyzikálními vlastnostmi různě modifikovaného PVC (např. využití nanoplňiv, změkčovadel a stabilizátorů). Práce týkající se biologické stability PVC jsou zaměřeny především na biodegradaci přísad, zvláště pak změkčovadel. Tato aditiva mohou za určitých podmínek migrovat k povrchu polymeru, kde mohou být rozkládána mikroorganismy. Samotný polymer však zůstává vůči biodegradaci odolný. Podléhá ale tepelné a světelné degradaci. Tyto způsoby rozkladu PVC byly popsány řadou autorů.

V současné době není publikováno mnoho prací, zabývajících se stabilitou PVC/jíl nanokompozitů. Výzkum v této oblasti je důležitý, v závislosti na množství produkovaných PVC/jíl nanokompozitních výrobků a zamýšlené aplikaci.

Biostabilita měkčeného PVC

Měkčené PVC je náchylné k mikrobiální degradaci ve vodném či v půdním prostředí. Tato náchylnost k biologické rozložitelnosti je způsobena především přítomností průmyslových aditiv (změkčovadel) v polymeru. Změkčovadla jsou na bázi esterů organických kyselin jako je DOA – ester kyseliny adipové a DOP – ester kyseliny ftalové.

Jeremy Webb a kol. [16] studovali biodeterioraci měkčeného PVC. Vzorek PVC fólie obsahující změkčovadla DOA a DOP byl vystaven standardní atmosféře, panující v životním prostředí, po dobu dvou let. Spočítali populace bakterií a hub. Kolonizující houby byly identifikovány pomocí rRNA genové sekvenční analýzy a morfologické charakteristiky. Jako hlavní kolonizátor měkčeného PVC mezi 25 a 40 týdnem pokusu byla identifikována houba *Aureobasidium pullulans*. Skupina kvasinek a kvasinkám podobných hub, zahrnující *Rhodotorula aurantiaca* a *Kluyveromyces sp.* se objevily mnohem později (až po 80 týdnu testu). Po 95týdnech testu převládala na vzorku PVC kolonie *Aureobasidium pullulans* a nebyly pozorovány žádné bakteriální kolonie. Všechny testy prokázaly, že *A. pullulans* produkuje extracelulární esterázy, které jsou schopny degradovat DOA a způsobit tak úbytek hmotnosti měkčeného PVC.

Romero [17] studoval degradaci láhve z vzorku PVC obsahující změkčovadlo dioktylftalát pomocí kultury *Rhodotorula sp.* Hydrolytická aktivita kultury *Rhodotorula sp.* se zvýšila o 75 % za podmínek: teplota 22,5 °C, aerace 200 ml/min a pH 6,5. Zvýšení aktivity bylo spojeno s nárůstem biomasy. Úbytek hmotnosti vzorku byl připisován hydrolýze změkčovadla.

Dále byl studován účinek mikroskopické houby *Aspergillus niger* na difúzní desorpci změkčovadla z měkčeného PVC. Bylo ukázáno, že při mikrobiálním působení na vzorek měkčeného PVC je přestup změkčovadla limitován difúzí. [18]

Asha V., Yabannavar a R. Bartha [19] používali tradiční i nové techniky k testování a srovnávání jejich vhodnosti k hodnocení biodegradability polymerních výrobků. Sledovali biologickou rozložitelnost měkčeného PVC v půdním aerobním prostředí po dobu tří měsíců za standardních podmínek. Byly použity metody měření produkce oxidu uhličitého, úbytku hmotnosti a snížení pevnosti v tahu. K identifikaci rozložitelnosti bylo nutno ještě použít metod plynové chromatografie a gelové permeační chromatografie (GPC). Při biodegradačních testech byla zjištěna značná tvorba oxidu uhličitého. Byl také zjištěn úbytek

hmotnosti a snížení pevnosti v tahu, ale GPC analýza ukázala, že všechny tyto změny byly omezeny pouze na aditiva, PVC polymer nebyl degradován. Autoři prokázali, že měření produkce oxidu uhličitého je vhodná metoda pro sledování biorozložitelnosti polymerních fólií, ovšem u filmů obsahujících aditiva je nutné pro potvrzení degradace polymeru provést doplňkové analýzy např. gelovou permeační chromatografií.

Yabannavar a Bartha [20] také studovali degradaci potravinářských obalů v půdním prostředí za standardních podmínek. Jako vzorek byly použity obaly z měkčeného PVC. Po tříměsíčním pozorování zjistili, že měkčené PVC vykazovalo značnou biodeterioraci a 27,3 % jeho uhlíku bylo přeměněno na CO₂. Jak už bylo řečeno dříve, tato změna náleží rozkladu změkčovadla a nesouvisí s polymerní maticí.

V laboratorním půdním reaktoru, simulujícím podmínky při skládkování, bylo zkoumáno dlouhodobé chování výrobků z měkčeného PVC. Vzorky obsahovaly kabely a podlahoviny s různou kombinací změkčovadel a jejich hmotnostním zastoupení. Předmětem studie bylo zhodnotit degradaci PVC polymeru a úbytek změkčovadel za podmínek panujících na skládce. Degradace polymerní matrice nebyla zjištěna. Chování změkčovadel záleží na jejich typu. Ztráty DOP a BBP (benzylbutyl ftalát) z podlahovin byly zanedbatelné. Ze vzorků kabelů nebyl zjištěn pokles DIDP (di-iso-decylftalát). Naopak pokles změkčovadla DINA ze vzorků kabelů byl významný, až 70 % ve srovnání s původním materiálem. [21]

Fyzikálně-chemická stabilita

Dalšími možnostmi degradace PVC a jeho kompozitů je použití ultrafialového záření nebo dokonce i gama radiace. Nejznámějším způsobem degradace PVC je působení zvýšené teploty.

Termální degradace byla již podrobně popsána v diplomové práci Jaromíra Kratiny [2], na kterou tato práce navazuje. Proto zde nebude uvedena.

Tým japonských vědců provedl fotooxidativní degradaci PVC/TiO₂ fólie a jiných vzorků. Pokus byl zaměřen na zjištění proveditelnosti mineralizace polymerních materiálů. Při testu bylo použito sluneční i UV záření. Účinky fotooxidačního procesu na stupeň polymerace a přítomnost změkčovadla (DOP) v PVC byly zkoumány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), gelové permeační chromatografie a pro stanovení produkce CO₂ byla použita metoda plynové

chromatografie. Bylo zjištěno, že tenká fólie PVC/TiO₂ byla snadněji degradována než částice (nebo fólie) z čistého PVC v TiO₂ disperzi. Schopnost degradace polymerního materiálu je úzce spojena s fotodegradačním stupněm DOP v PVC fólii. [22]

V další práci se autoři zabývali studiem systémů PVC/změkčovadlo podrobených různým dávkám gama záření. Použili čtyři komerční změkčovadla mezi nimiž byl i DOP, který je přítomen ve většině průmyslově vyráběných polymerů. Fólie PVC/změkčovadla byla vyrobena roztokovou evaporací. Ozářené a neozářené fólie byly charakterizovány viskozimetrickou analýzou, mechanickými testy a také infračervenou spektroskopií. Bylo dokázáno, že měkčené i neměkčené polyvinylové fólie, vystavené gama záření degradují. Bylo zjištěno rozštěpení řetězce i tvorba dvojných vazeb. Důsledkem degradačního procesu bylo u měkčených fólií prokázáno snížení pevnosti v tahu a pokles prodloužení v přetržení. Mezi ozářenými vzorky byl nejvíce degradován (následkem štěpení řetězce) PVC/DOP, zvláště byl-li ozářen 25 kGy. Tato dávka má sterilizační účinky a je používána v lékařství, farmacii a pro potravinářské obaly. [23]

Z těchto výzkumů vyplývá, že téměř pokaždé dochází k rozkladu změkčovadel. Proto bude nyní následovat charakterizace základních typů změkčovadel, obsažených v testovaných vzorcích, které byly použity v této diplomové práci.

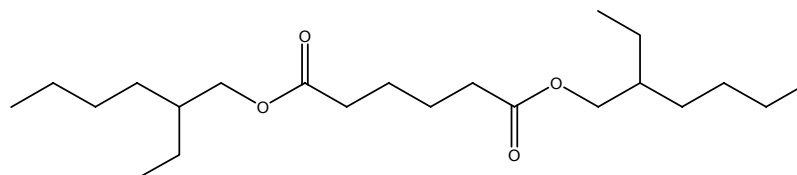
2.3 Změkčovadla

Tato výrobní aditiva (jejichž nejčastějším představitelem jsou dioktyladipát a dioktylfthalát) zvyšují flexibilitu, měkkost, zpracovatelnost, ohebnost a roztažitelnost materiálu [2].

Tato diplomová práce se zabývá stabilitou dioktyladipátu (DOA) a dioktylfthalátu (DOP) v nanokompozitech PVC/jíl. Proto bude další pozornost věnována právě jim a jejich rozložitelnosti v biotickém prostředí. Fyzikálně-chemická stabilita je popsána již v mnoha pracích a není součástí této diplomové práce.

Dioktyladipát (DOA)

Chemický název je Di-(2-ethylhexyladipát) a strukturní vzorec je $C_{22}H_{42}O_4$. Jedná se o viskózní kapalinu, bezbarvou nebo nažloutlou, s aromaticky nahořklým pachem. Jeho struktura je vykreslena na Obr. 4.



Obr.4. Strukturní vzorec DOA

Hlavní použití DOA je jako změkčovadlo pro výrobu nánosových hmot a PVC, v gumárenském a obuvnickém průmyslu [24]. Dále je DOA také používán jako změkčovadlo či rozpouštědlo v kosmetickém průmyslu např. koupelové oleje, oční stíny, kolínská voda, rtěnky, atd. [25]

Biodegradace DOA byla studována mnoha autory. Výsledky biodegradčních testů, nejčastěji za přítomnosti mikroorganismů ve vodném prostředí, indikují, že DOA je snadno rozložitelná látka. [26]

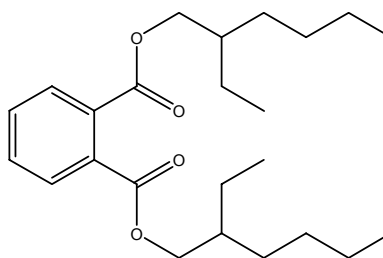
Výsledky Chemicals Inspection and Testing Institute [27] potvrzují, že metodou stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK), došlo během čtyř týdnů k 67 – 74 % degradaci DOA (o koncentraci 100 mg.l^{-1}) za přítomnosti aktivovaného kalu (o koncentraci 30 mg.l^{-1}).

Felder J.D. [26] dále studoval rozklad DOA metodou sledování produkce CO_2 . Pozoroval, že 94 % DOA se rozloží během 35 dní, což koresponduje s poločasem rozpadu 2,7 dne.

Biologický rozklad DOA může probíhat i v půdním prostředí, které je osídleno rozmanitými druhy mikroorganismů. Výsledky ukazují, že i v půdním prostředí je DOA snadno rozložitelný [26, 28].

Dioktylfталát (DOP)

Chemický název je Di-(2-ethylhexylftalát) a strukturní vzorec je $C_{24}H_{38}O_4$. Jeho struktura je vykreslena na Obr. 5. DOP je bezbarvá, olejovitá kapalina s nepatrným zápachem. Je mísitelný s minerálními oleji a hexanem, ve vodě nerozpustný, ale rozpustný ve většině organických rozpouštědel.



Obr.5. Strukturní vzorec DOP

Z tohoto měkčeného typu PVC/DOP jsou vyráběny dudlíky, hračky, míče, ubrusy, pláštěnky a ostatní výrobky, které musí zůstat flexibilní a nepoškozené po celý životní cyklus. DOP se také používá k výrobě chirurgických vinylových rukavic [29]. A právě v těchto aplikacích je velmi žádoucí vysoká stabilita v biotickém prostředí.

Aerobní degradace DOP byla zjištěna u několika mikroorganismů v půdním i vodním prostředí. Rozkladná mikroflóra obsahuje bakterie i houby. Ftaláty s krátkým alkylovým řetězcem podléhají rychlému rozkladu, zatímco sloučeniny s dlouhými řetězci, jako je DOP, jsou degradovány z 40-90 % za dobu 10-35 dnů. [30]

Graham [31] uvedl, že 91 % použitého DOP degraduje v prostředí laboratorně upraveného aktivovaného kalu během 38 hodin.

Aerobní degradace DOP závisí také na teplotě. Mathur [32] inkuboval jílovou půdu obsahující DOP při teplotě 4, 10, 22-25 a 32°C a měřil procento půdní respirace po 14 týdnech. U všech vzorků bylo nalezeno zvýšené procento respirace, což indikuje biologickou rozložitelnost substrátu. U vzorků při teplotě 4 a 10°C byla ovšem nalezena jen nepatrná změna procenta půdní respirace. Se snižující se teplotou docházelo ke zpomalování biologických pochodů.

Sugatt a kol. [33] použili pro studování biodegradace DOP metodu sledování produkce CO_2 . Zjistil, že počáteční rozklad DOP byl větší než 99 % během 28 dní. Autoři vypočítali poločas rozpadu pro primární degradaci na 5,25 dní.

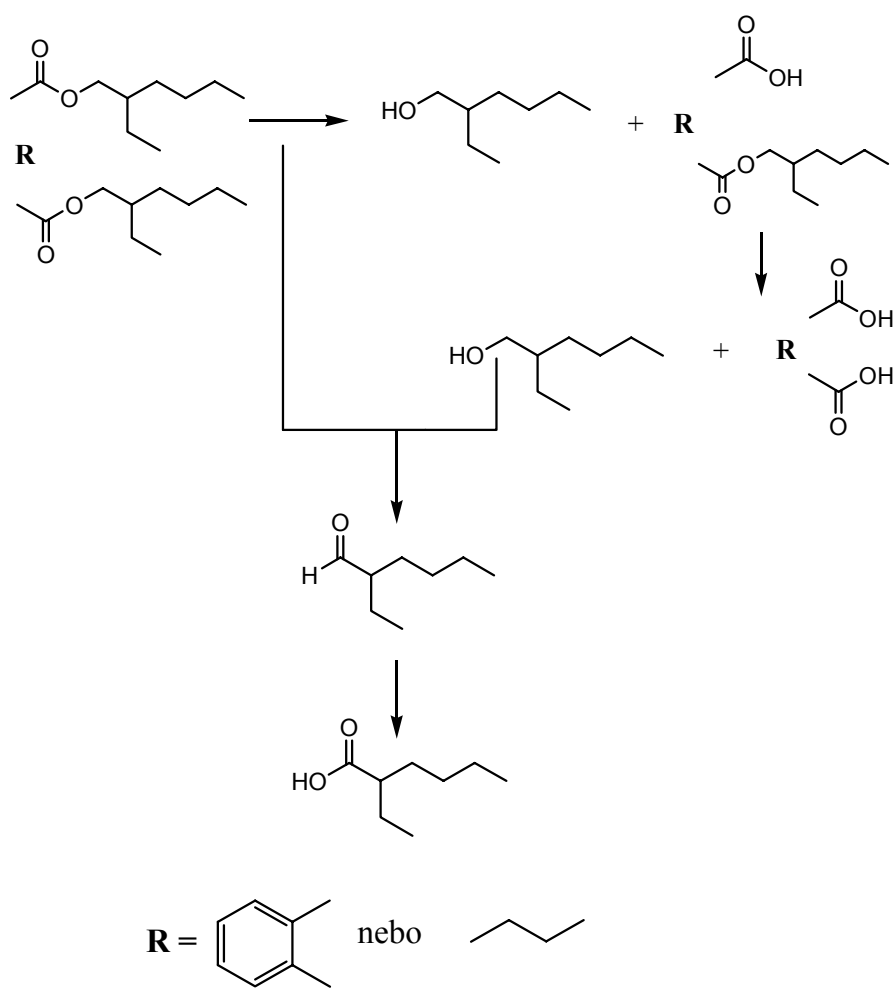
Nakamiya a kol. [34] sledovali použití mikrobiálních kultur k odstranění DOP. Čtyři druhy bakterií, které využívají DOP jako zdroj uhlíku a energie, byly izolovány z zahradnického půdního substrátu. Kmen NK0301 byl výrazně účinnější v odstraňování DOP než ostatní kultury a proto byl vybrán k dalšímu studiu. Kmen NK0301 byl identifikován jako *Mycobacterium sp.* Tato kultura snadno degradovala DOP na dva hlavní produkty: 2-etylhexanol a 1,2-benzendikarboxylovou kyselinu, které byly identifikovány plynovou chromatografií s využitím hmotnostní spektrometrie. Při kultivaci kmene NK0301 na PVC fóliích obsahujících změkčovadlo DOP (kultivace probíhala při 30°C za neustálého třepání), bylo dosaženo 90 % odstranění DOP během tří dnů.

Biodegradace DOP byla také studována pomocí degradační kultury *Pseudomonas fluorescens FSI*, která byla izolována z aktivovaného kalu pocházejícího z petrochemického závodu. Kultura *Pseudomonas fluorescens FSI* je schopna využívat estery kyseliny ftalové jako jediný zdroj uhlíku a energie. Výsledky ukazují, že rozložitelnost DOP pomocí kultury *P. fluorescens FSI* může být popsána reakčním systémem prvního řádu a poločas rozpadu DOP byl stanoven na 10,07 dne při počáteční koncentraci menší než 50 mg.l⁻¹. Nad touto koncentrací působí DOP jako inhibitor mikrobiální populace. *P. fluorescens FSI* degraduje vysokomolekulární estery ftalátů pomocí intracelulárních enzymů, tvořených v buněčných roztocích a částečně také v cytoplasmě. Metabolity vytvořené během degradačního procesu jsou monoestery, kyselina ftalátová, kyselina benzoová a fenol. Ty byly ze vzorku extrahovány pomocí dichlormetanu v různých časových intervalech a identifikovány GC-MS. [35]

P. Di Gennaro a kol. [36] zkoumali půdu ze severní Itálie, která byla kontaminována PVC měkčeným DOP. Koncentrace kontaminantu (DOP) v půdě byla 5,51 mg/g. Biodegradační kinetické testy se vzorky kontaminované půdy (DOP) byly provedeny jak v půdě tak i v prostředí aktivovaného kalu. Výsledky pokusů provedených v aktivovaném kalu ukazují, že kultivační podmínky, jako je koncentrace dusíku a fosforu a přídavek vybraného degradačního druhu DOP, zvyšují procento přírodní degradace DOP. Na základě takto získaných dat byla připravena kolona simulující bioventing kontaminované půdy. Koncentrace DOP v sušině půdy poklesla na 0,63 mg/g za 76 dnů, což znamená 89 % degradaci. Kinetická rovnice byla přizpůsobena naměřeným hodnotám a k prognóze koncentrace kontaminantu po ukončení čistírenské technologie. Ze získaných výsledků lze usuzovat, že bioventing bude vhodnou technologií pro aplikace in situ.

Biochemismus rozkladu DOP a DOA v půdním prostředí

Změkčovadla jako DOP a DOA mohou být degradovány pomocí běžných půdních bakterií za přítomnosti snadno odbouratelného substrátu. Degradace probíhá jen částečně a konečnými produkty rozkladu jsou 2-ethylhexanol, kyselina 2-ethylhexanová a monoestery jako je 2-ethylhexylfthalát a 2-ethylhexyladipát. Chemismus rozkladu DOP a DOA je znázorněn na Obr.6. Konečným metabolitem pro obě změkčovadla (DOP i DOA) je 2-ethylhexanová kyselina, u které byla pozorována značná rezistence vůči další degradaci. [37]



Obr.6. Mechanismus biodegradace DOP a DOA [37]

2.4 Nanokompozity na bázi jílu

Typickým komerčním nanoplňivem je jíl montmorillonit (MMT) s obchodním názvem CLOISITE® [2]. Hlavním výrobcem těchto nanoplňiv je fy. Southern Clay Products, Inc., Texas, USA.

Toto nanplnivo může být organicky modifikované. Organickými modifikátory jsou kvartérní amoniové soli. Podle druhu organického modifikátoru je nabízeno několik typů modifikovaných jílu: CLOISITE 30B, CLOISITE 20A atd. Nebo jako nanoplňivo lze využít i anorganický jíl CLOISITE Na⁺ [2]. Tyto typy jílu byly použity k výrobě vzorků PVC/jíl nanokompozitů, jejichž stabilita bude sledována v této diplomové práci.

Jak již bylo řečeno, tato diplomová práce navazuje na literární studii z roku 2005 [2]. Proto zde budou uvedeny výsledky testů probíhajících v roce 2005. Porovnání závěrů obou diplomových prací bude uvedeno v diskusní části.

Stabilita montmorillonitu modifikovaného kvartérními amoniovými solemi byla sledována ve vodném aerobní prostředí obsahující aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod. K tomuto sledování bylo využito metody stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK). Použitým testovaným materiálem byly dva typy jílu pro přípravu PVC nanokompozitů a to jíl CLOISITE 20A (organická frakce – dimethyl, dehydrogenovaný alifatický uhlovodík, kvartérní chlorid amonný) a CLOISITE 30B (organická frakce – metyl, alifatický uhlovodík, bis-2-hydroxyethyl, kvartérní chlorid amonný). Výsledky ukazují, že po 70denním testu nevykazoval vzorek CLOISITU 20A žádné změny způsobené degradací, z čehož vyplývá, že organická frakce byla v systému za standardních testovacích podmínek (25±1°C) stabilní. Naopak u vzorku s jílem CLOISITE 30B byla zaznamenána 10denní lagová fáze (možný toxický efekt) a postupně bylo během 70 dní dosaženo hodnoty BSK 133 mg.g⁻¹. Poměr BSK/CHSK_{Cr} je 0,20. Tato hodnota ukazuje, že organický podíl jílu CLOISITE 30B lze považovat za látku biologicky rozložitelnou. Tento výsledek také potvrzuje FTIR analýza. Je zřejmé, že nestabilními částmi jílu je organický podíl. U CLOISITE Na⁺ nebylo zjištěno žádné procento degradace [38].

2.5 Vlastnosti měkčeného PVC/jíl nanokompozitu

Tato část se bude zabývat významnými vlastnostmi PVC/jíl nanokompozitů jako je odolnost vůči oděru, modul pružnosti, odolnost vůči hoření dále také stabilitou, bariérovými vlastnostmi a migrací změkčovadel.

Mechanické i fyzikální vlastnosti PVC kompozitů výrazně závisí na stupni interkalace nebo exfoliace a také na typu použitého nanoplňiva.

Na popis mechanických a fyzikálních vlastností je zaměřena disertační práce Aleny Kalendové. [1] Pro výrobu PVC/MMT nanokompozitů byly použity modifikované typy plniv jako je CLOISITE 30B a nemodifikovaný typ CLOISITE Na⁺. Tyto vzorky byly testovány na odolnost vůči oděru, modul pružnosti a odolnost vůči hoření.

Z výsledků testů vyplývá, že odolnost vůči oděru byla u použitých vzorků nejlepší v případě nemodifikovaného CLOISITE Na⁺. Tento typ si může vytvořit iontovou vazbu s chloridovou skupinou a proto odolnost vůči oděru významně neklesla. Bylo zjištěno, že vzorek PVC/(30B/DOA–10 %) je cca 4x více náchylnější k oděru než typ s CLOISITE Na⁺.

Výsledky testů modulu pružnosti dokládají, že ve srovnání s čistým PVC je hodnota u PVC/(30B/DOA–10 %) 8x vyšší, což znamená, že nanokompozity zlepšují vlastnosti PVC. Tato schopnost je zapříčiněna strukturou organicky modifikovaného jílu.

Odolnost vůči hoření byla u plněných vzorků PVC cca 2x zvýšena než u vzorku čistého PVC.

Dalšími testovanými vlastnostmi byly bariérové vlastnosti (propustnost vodní páry, kyslíku a oxidu uhličitého) a migrace změkčovadla.

Propustnost vodní páry byla sledována po jednom a třiceti dní od vyrobení fólie. V prvním testu (po 1 dnu) byla zjištěno 10 % snížení propustnosti vzorku PVC/(Na⁺/DOP–10 %) oproti čistému PVC/DOP. U vzorků PVC/(Na⁺/DOA-10 %) resp. PVC/(30B/DOA-10 %) bylo pozorováno snížení o 17 % resp. o 27 % vzhledem k čistému PVC/DOA. Snížení propustnosti indikuje zlepšení bariérových vlastností testované látky. Testy po 30 dnech dokládají, že vzorek PVC/(Na⁺/DOP–10 %) vykazoval 83 % zvýšení propustnosti vodní páry než čistý PVC/DOP. Toto zvýšení propustnosti vykazuje zhoršení bariérových vlastností a snížení možnosti využití. U vzorků PVC/(Na⁺/DOA-10 %) resp.

PVC/(30B/DOA-10 %) došlo ke snížení propustnosti o 28 % resp. o 62 % ve srovnání s PVC/DOA.

Výsledky testů na propustnost kyslíku ukazují, že u vzorků PVC/(Na+/DOA-10 %) resp. PVC/(30B/DOA-10 %) je propustnost snížena o 51 %. U PVC/(Na+/DOP-10 %) byla propustnost zvýšena o 65 %.

Dále byla sledována propustnost oxidu uhličitého. PVC/(Na+/DOP-10 %) zvýšil svou propustnost o 72 %. Naproti tomu vzorky PVC/(Na+/DOA-10 %) resp. PVC/(30B/DOA-10 %) svou propustnost snížily o 38 % resp. o 36 %. [1] Obecně lze říci, že došlo ke zlepšení bariérových vlastností pozorovaných nanokompozitů. To je způsobeno plošnou strukturou přírodního montmorillonitu. Pouze u nanokompozitu PVC/(Na+/DOP-10 %) došlo ke zhoršení bariérových vlastností. Z toho lze usuzovat, že tento kompozit bude hůře technologicky využitelný.

Migrace změkčovadla je důležitou charakteristikou PVC kompozitů. Tato schopnost může výrazně ovlivnit toxikologickou charakteristiku výrobku. Tento fakt může být velmi důležitý pro aplikaci ve zdravotnictví. Negativní účinek změkčovadel na zdraví lze ovlivnit snížením migrace změkčovadel. Možnost snížení migračního stupně lze uskutečnit pomocí interakce mezi jílem a změkčovadlem nebo mezi polymer-jíl/změkčovadlem. [1]

Jak z práce [1] vyplývá, migrace DOP se dramaticky nezvyšovala. Po jednom dni byla migrace snížena o pět procent. Ten samý trend nastal u směsi s DOA. Pouze vzorky s 10 % plněním organického jílu CLOISITE 30B ukazují snížení migrace změkčovadel o 12 % až 15 % po třiceti dnech.

Fólie testované za standardních podmínek ukázaly, že u nanokompozitů obsahujících 10% CLOISITU 30B došlo k 40 % biologickému odstranění změkčovadla (dioktylfthalátu). Avšak z měkčeného PVC, který neobsahoval jíl CLOISITE 30B, bylo odstraněno během 60 denního testu až 30 % DOP. Ve srovnání s měkčeným PVC bylo dosaženo 10 % snížení stability následkem biodegradace u vzorků, které byly nejprve podrobeny podmínkám termální oxidace (50°C, 7 dní – simulace slunečních podmínek v životním prostředí). Tyto vzorky byly dále vystaveny vlivu chemické oxidace v kyselém prostředí (pH=3, 100 hodin). Po chemické oxidaci v zásaditém prostředí (pH=10, 100 hodin) nebyly zaznamenány žádné rozdíly v stabilitě změkčovadla a v obou případech došlo k biologickému odstranění DOP během 40 dní. Výsledky tohoto pokusu naznačují, že organicky modifikova-

ný jí montmorillonitu (CLOISITE 30B) snižuje stabilitu změkčovadla obsaženého v PVC nanokompozitech o 10 % za biotických podmínek, proto není vhodným plnivem do kompozitů. [39]

Cíl diplomové práce

Většina již zveřejněných publikací je zaměřena na biostabilitu měkčeného polyvinylchloridu, která je ovlivněna schopností změkčovadel migrovat k povrchu polymerního materiálu, kde jsou degradovány mikroorganismy. Z těchto výzkumů vyplývá, že komerčně používaná změkčovadla jako je dioktyladipát a dioktylfthalát jsou v přítomnosti mikroorganismů relativně snadno biologicky rozložitelná.

Stabilita PVC/jíl nanokompozitů ovšem nebyla zatím moc prozkoumána. V této oblasti je nejvíce známo o fyzikálních a mechanických vlastnostech. Z důvodu zvyšování výroby nanokompozitů polymer/jíl je nutné sledovat i jejich stabilitu v biotickém prostředí.

Jak vyplývá z výsledků řady publikací a ze závěru diplomové práce Jaromíra Kratiny (2005) je stabilita nanokompozitních materiálů na bázi PVC/jíl v biotickém prostředí závislá na stabilitě jednotlivých komponent.

Cílem této diplomové práce je posoudit stabilitu nanokompozitů na bázi PVC/jíl ve vodném aerobním prostředí.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a roztoky

Chemikálie

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

síran hořečnatý heptahydrát, chlorid vápenatý, chlorid železitý hexahydrát, síran amonný, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, kyselina boritá, síran železnatý heptahydrát, síran zinečnatý heptahydrát, síran manganatý tetrahydrát, síran měďnatý pentahydrát, síran kobaltnatý heptahydrát, molybdenan amonný tetrahydrát, chlorid rtuťnatý, hydroxid sodný, hydroxid draselný, 1% kyselina chlorovodíková, dioktyladipát, dioktylfталát, Ledon 113, dichroman draselný, síran diamonno-železnatý, ferroin.

Zásobní roztoky pro přípravu biomédia

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

f) roztok stopových prvků

0,75g H_3BO_3	kyselina boritá
0,05g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	molybdenan amonný tetrahydrát
0,1813g $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	síran kobaltnatý heptahdrát
0,5g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	síran manganatý tetrahydrát
0,05g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	síran měďnatý pentahdrát
0,1g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	síran zinečnatý heptahdrát
3,0g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	síran železnatý heptahdrát

Příprava biomédia

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

Do litrové odměrné baňky bylo nadávkováno 800 ml destilované vody (24 hodin provzdušňované kyslíkem) a po 1 ml zásobních roztoků a), b), c), f). Dále bylo přidáno 20 ml zásobního roztoku e) a 5 ml zásobního roztoku d). Po promíchání byl roztok biomédia doplněn po rysku destilovanou vodou.

3.2 Biologický materiál, testované vzorky

Biologickým materiálem byl aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod v Malenovicích. Před použitím byl zbaven hrubých nečistot filtrací přes síto, třikrát dekantován pitnou vodou a provzdušňován 24 hodin. Kal nebyl adaptován.

Aktivovaný kal (Inokulum)

Před zahájením pokusů byla biomasa odstředěna při $3000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 10 minut. Po odstranění supernatantu byla biomasa suspendována v připraveném biomédiu.

Jako *testované vzorky* byly použity změkčovadla DOA , DOP a PVC/jíl nanokompozity.

Dioktyladipát

Bezbarvá nebo nažloutlá olejovitá kapalina jejíž struktura je znázorněná na Obr. 4. (kapitola 2.3.) $CHSK_{Cr}(DOA)$ je $2660 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Dioktylftalát

Bezbarvá olejovitá kapalina s nepatrným zápachem jehož strukturní vzorec je nakreslen na Obr.5. (kapitola 2.3.) $CHSK_{Cr}(DOP)$ je $2410 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

PVC/jíl nanokompozity

Všechny typy PVC fólií byly připravovány metodou přípravou v tavenině [1]. Fólie byly připravovány členy Ústavu inženýrství polymerů. Složení jednotlivých typů PVC fólií je znázorněno v Tabulce I.

Tabulka I. Popis složení testovaných materiálů

název vzorku	polymerní matrice ¹⁾	změkčovadlo	plnivo	stabilizátor ²⁾	olej ³⁾	tloušťka
PVC 42	735g suspenzní PVC	242g změkčovadla DOA	-	13g	10g epoxidový sojový olej	0,118 mm
PVC 43	735g suspenzní PVC	242g změkčovadla DOA	132g CLOISITE 30B	13g	10g epoxidový sojový olej	0,105 mm
PVC 45	735g suspenzní PVC	242g změkčovadla DOP	132g CLOISITE Na+	13g	10g epoxidový sojový olej	0,130 mm
PVC 47	735g suspenzní PVC	242g změkčovadla DOA	132g CLOISITE Na+	13g	10g epoxidový sojový olej	0,110 mm

¹⁾Obchodní název tohoto typu PVC je Neralit 652

²⁾Obchodní název stabilizátoru je Lankromark LZB 968

³⁾Obchodní název oleje je Drapex 31

3.3 Použité přístroje

Analytické váhy R 180D, Sartorius GmbH, SRN

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

Bial BOD 10, JZD agrokombinát Slušovice, ČR

Elektromagnetická míchačka MR 1000 Heidolph, SRN

Laboratorní třepačka Laboratory shaker typ 358 S, Polsko

Centrifuga typ MPW-340, Polsko

Ultrazvuková vana TESLA, Česká Republika

Vzduchovací motorek MP1, Chemoprojekt Praha – Satalice, ČR

Sušárna Memmert model 100, SRN

ATR analyzátor AVATAR 320 FT-IR Nicolet

Běžné laboratorní sklo a vybavení

3.4 Metody pro hodnocení biostability testovaných materiálů

K posouzení biostability nanokompozitních materiálů bylo využito standardních testů pro sledování biologické rozložitelnosti látek ve vodném aerobním prostředí .

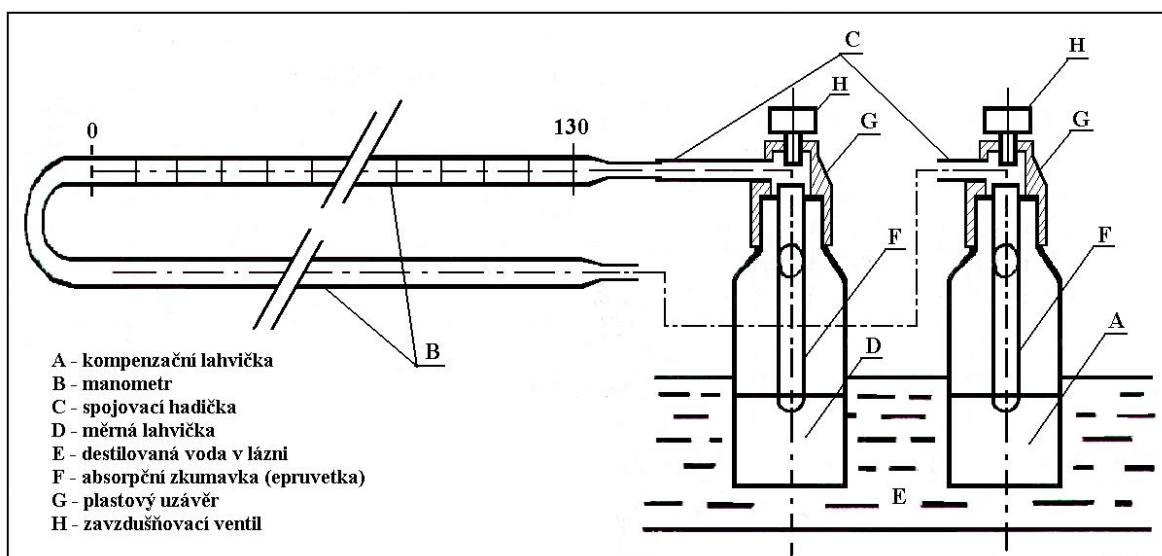
3.4.1 Stanovení biochemické spotřeby kyslíku ve vodném aerobním prostředí

Přístroj pro měření biochemické spotřeby kyslíku (BSK)

Biochemický analyzátor Bial BOD 10 je určen ke stanovení biologické rozložitelnosti organických látek ve vodném aerobním prostředí. Lze jej ale využít i pro vyhodnocení stability vodou nerozpustných materiálů.

Sledovanou veličinou je změna tlaku, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku do kapalně „respirující“ fáze. Biochemický rozklad je v tomto případě urychlen třepáním analyzovaných vzorků (zabezpečuje dostatečný přestup kyslíku z plynné do kapalně fáze).

Základní částí přístrojů Bial je deset dvoučlenných měřících jednotek, sestavených vždy ze dvou cca 150 cm³ lahvíček (měrné a kompenzační), pracujících za konstantních objemů kapalně i plynně fáze. Měrné lahvičky jsou umístěny vždy do přední polohy upínacího roštu, v zadní poloze jsou kompenzační. Rošt je umístěn v temperované lázni (25±1 °C). Lahvičky jsou opatřeny plastovými uzávěry s postranním tubusem a zavzdušňovacím ventilem. Postranní tubusy slouží pro propojení vždy dvou párových lahvíček přes skleněnou U-trubicu (vlastní manometr); pro propojení jsou použity silikonové hadičky vnitřního průměru 2 mm a délky 200 mm. U-trubice je dělená kapilára, která je naplněna manometrickou kapalinou. Ta se při změně tlaku v uzavřeném systému posouvá a tím vyrovnává tlaky v měrné a v kompenzační lahvičce. Do gumového těsnícího kroužku plastového uzávěru je zasunuta skleněná zkumavka s otvory (epruvetka), která obsahuje absorpční roztok pro sorpci vznikajícího CO₂ (zpravidla 2 – 3 pecičky hydroxidu draselného resp. hydroxidu sodného). Schéma měřící jednotky je znázorněno na Obr. 7.



Obr.7. Schéma měřicí jednotky přístroje BIAL BOD 10

Postup měření

Základní objem kapaliny v měřících i kompenzačních baňkách je vždy 50 ml. Do měrných baněk se dávkuje testovaný vzorek, inokulum a na celkový objem 50 ml se doplňuje minerálním médiem (kapitola 3.1). Minerální médium se připravuje z destilované vody nasycené kyslíkem provzdušňováním 24 hodin předem. Kompenzační lahvičky se plní 49 ml 24 hodin provzdušňované destilované vody a 1 ml roztoku HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$) pro zajištění abiotických podmínek. Rozpustný substrát se dávkoval ze zásobního roztoku. Špatně rozpustný substrát se navažoval přímo do lahviček a poté byl dispergován ultrazvukem [40]. Z nerozpustných fólií byla vyseknuta zkušební tělíska ve tvaru koleček o průměru 5 cm a umístěna po jedné do lahviček. V předem stanovených časových intervalech byly vzorky z lahviček vyjmuty, umyty destilovanou vodou a vysušeny (v exsikátoru nad silikagelem za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti). Poté byly podrobeny dalším analýzám. Do těsnění plastových uzávěrů se zasunou absorpční zkumavky se 2 – 3 pecičkami KOH resp. NaOH a uzávěry se našroubují na příslušné lahvičky a pevně dotáhnou. Poté se pomocí silikónových hadiček propojí plastové uzávěry a U-manometry tak, že měrná lahvička je propojena s levým děleným ramenem manometru a kompenzační lahvička je propojena s pravým ramenem U-manometru. Po propojení všech lahviček se nechá přístroj temperovat ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Po této zkoušce se nastaví kapalina v manometrech do výchozí pozice a uzavřou se zavzdušňovací ventily lahviček. Pokud se hodnoty nemění, odečte se nulová hodnota (N_0). V dalších zvolených intervalech se pak odečítají průběžné hodnoty

BSK (N). Pokud manometrická kapalina před dokončení měření dostoupí ke 120 až 130 dílkům stupnice, je třeba systém zavzdušnit.

Výpočty BSK

- z odečtených údajů ze stupnic manometrů v různých časech t se vypočte BSK v jednotkách mg.l^{-1} (endogenní respirace)

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

kde:

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

N počet dílků v čase t

N_0 počet dílků na počátku pokusu

k přepočtový koeficient podle ředění

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

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

kde:

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

N počet dílků manometrické stupnice v čase t

N_0 počet dílků manometrické stupnice na počátku pokusu

N_{Sl} počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase t

N_{Sl_0} počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku

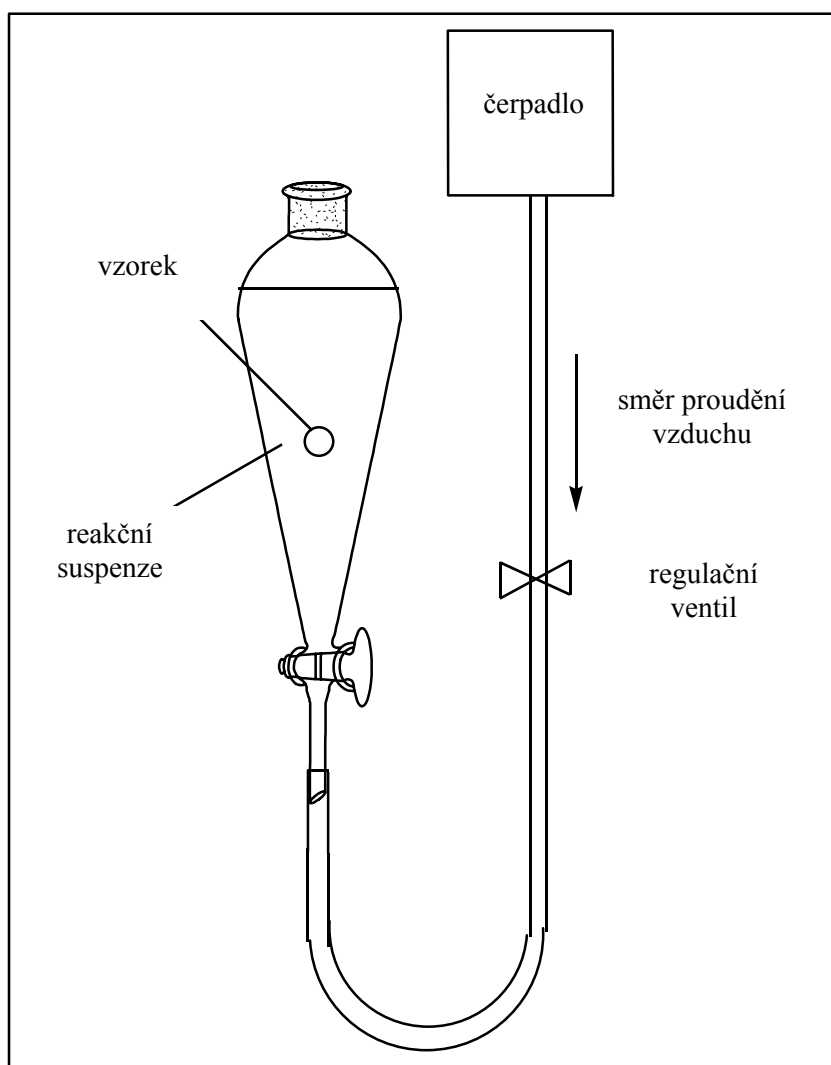
k přepočtový koeficient podle ředění

V objem obsahu lahvičky [l]

m navážka vzorku [g]

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

Tato metoda se využívá ke sledování biodegradace ve vodném aerobním prostředí [41] a lze ji využít pro sledování biostability. Aparatura se skládá ze sedmi dvoulitrových dělicích a jedné 250 ml děličky, která sloužila pro stanovení životnosti kalové suspenze. Ty byly provzdušňovány zesponu vzduchovými čerpadly. Proudění vzduchu také zajišťovalo promíchávání suspenze aktivovaného kalu. Vzorky byly do dělicích nádob volně vloženy, čímž byl zajištěn přístup suspenze aktivovaného kalu k celému povrchu vzorku a zároveň nedošlo k poškození povrchu v důsledku mechanického uchycení, což bylo důležité pro stanovení mechanických a dynamických vlastností. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 8.



Obr.8. Aparatura pro sledování stability ve vodném aerobním prostředí

3.4.3 Abiotické testy

Pro sledování abiotické migrace změkčovadel do vodního prostředí byly provedeny abiotické testy všech vzorků PVC/jíl nanokompozitů. Testy byly provedeny v destilované vodě s přidávkem chloridu rtuťnatého. Testy byly připraveny tak, že do 250 ml Erlenmayerových baněk bylo nadávkováno 200 ml destilované vody a 200 μl HgCl_2 ($2,5 \text{ g.l}^{-1}$). Do každé Erlenmayerovy baňky byl vložen kruhový vzorek o průměru 5 cm. Baňky byly umístěny na třepačce s kontinuálním provozem. Z Erlenmayerových baněk, v nichž probíhal abiotický test, byly v předem stanovených časových intervalech vzorky vyjímány, vysušeny do konstantní hmotnosti a váženy (kapitola 3.5) Z těchto hodnot byl stanoven úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků a také úbytek změkčovadla.

3.5 Laboratorní postupy a analýzy

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

Stanovení se provádí vakuovou filtrací 10 ml suspenze aktivovaného kalu (AK) přes předem zvážený filtrační papír (o plošné hmotnosti 85 g.m^2) a to třikrát vedle sebe. Poté byl vysušen při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zvážen na analytických vahách. Sušina AK byla vyjádřena rozdílem hmotností v g.l^{-1} nebo mg.l^{-1} .

Stanovení organického uhlíku v kapalném vzorku

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

Měření pH

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

Sušení testovaných tělísek

Testované fólie ve tvaru zkušebních tělísek byly v předem stanovených časových intervalech vyjímány z reakčního prostředí, umyty destilovanou vodou a vysušeny v exsikátoru nad silikagelem při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.

Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou CHSK_{Cr}:

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

Stanovení nepochlívání extrahovatelných látek

Vzorek se extrahuje ve skleněné láhvi, kde se rýskou označí objem daného vzorku (měří se ukončení extrakce). Přidá se 5 g chloridu sodného a na elektromagnetické míchačce se míchá 5 minut. Poté se přidá 5 ml kyseliny sírové zředěné v poměru 1:4 a míchá se dalších 5 minut. Potom se přidá 20 ml extrakčního média, Ledonu 113 (1,1,2-trifluortrichlorethan) a extrahuje se 60 minut. K oddělení extraktu se obsah extrakční nálevky přelije do dělicí nálevky. Po protřepání se chvíli nechá stát, načež se spodní část z dělicí nálevky odpustí do 50 ml Erlenmayerovy baňky se zábrusem a uzavře. K oddělení extraktu se přidá 5 g síranu sodného, po 30 minutách se roztok slije a přidá se 1 g silikagelelu a po 30 minutách se přefiltruje přes skelnou vatu do zkumavky se zábrusem a uzavře se. Vzorky se měří na IČ spektrometru v oblasti vlnočtu od 3150 do 2750 cm⁻¹. [42]

ATR spektroskopie

Infračervená spektra byla měřena pomocí přístroje AVATAR 320 FT-IR Nicolet s ATR nádstavcem.

3.6 Praktické provedení pokusů

Testy *Série I a II* byly zaměřeny na sledování biologické rozložitelnosti použitých změkčovadel pomocí metody stanovení BSK a to jak dioktyladipátu tak i dioktylfthalátu. Pokusy byly provedeny na přístrojích Bial BOD 10. Při těchto testech bylo do měrných baněk nadávkována biomédia, inokulum a substrát. Inokulum bylo dávkováno ze zásobní suspenze aktivovaného kalu, pocházejícího z městské čistírny odpadních vod Malenovice (kap. 3.1.2.) Celkový objem lahvíček je 50 ml, přičemž bylo dávkováno 40 ml biomédia, 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (inokula) a 5 ml zásobního roztoku substrátu – standardu benzoanu sodného. Je-li jako substrát použita nerozpustná látka jako je DOA a DOP, pak se tato navažuje přímo do baněk a dávkuje se 45 ml biomédia.

Na analytických vahách bylo naváženo 5 – 7 mg testovaných změkčovadel a to tak, že DOA a DOP byly naváženy na inertní nosič (kruhové míchadlo) vložené v lahvičce. Poté bylo nadávkováno 45 ml biomédia a lahvička se vložila na deset minut do UZ-vany. Po této době se lahvička vytáhne a provede se inokulace aktivovaným kalem.

Do dvou lahvíček se slepým pokusem bylo dávkováno 45 ml biomédia a 5 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu. Do dalších dvou lahvíček byl nadávkován jako substrát srovnávací látka o známé biologické rozložitelnosti. Zde byla jako srovnávací látka použit roztok benzoanu sodného, který sloužil ke kontrole aktivity kalu.

Koncentrace standardu byla 100 mg.l^{-1} , u přímých navážek je nutno koncentraci přepočítat na aktuální hmotnost testované látky v baňce. Sušina aktivovaného kalu v lahvičkách byla u *Série I* cca 50 mg.l^{-1} u *Série II* cca 30 mg.l^{-1} .

U *Série III a IV* byla příprava pokusů analogická jako v předchozím případě. Jedním z rozdílů bylo, že z testovaných fólií byla vyseknuta zkušební tělíska, která měla kruhový tvar o průměru 5 cm. Tato tělíska byla vložena po jednom do měrné lahvičky. U *Série III* byla sušina aktivovaného kalu v lahvičkách cca 80 mg.l^{-1} . U *Série IV* byla sušina aktivovaného kalu snížena na cca 30 mg.l^{-1} , z důvodu snížení extrémně vysoké spotřeby kyslíku. Koncentrace standardu byla cca 100 mg.l^{-1} . U těchto sérií byly kromě hodnot BSK zaznamenávány i hmotnosti úbytky jednotlivých fólií. Každá fólie byla testována 4krát vedle sebe, přičemž k analýzám byla otvírána vždy jen jedna a ta samá lahvička s daným typem fólie. U *Série IV* byla provedena regenerace inokula po 45 dnech. Jednotlivé lahvičky byly

otevřeny a obsahy baněk byly vyměněny za čerstvou suspenzi aktivovaného kalu. Sušina aktivovaného kalu byla cca 30 mg.l^{-1} .

Série V a VI byly zaměřeny na sledování stability PVC/ jílnanokompozitů ve vodném aerobním prostředí. Sledování stability bylo prováděno v sedmi dělicích nádobách o celkovém objemu suspenze aktivovaného kalu dva litry. Do dělicích bylo nadávkováno 1900 ml minerálního média a 100 ml zásobní suspenze aktivovaného kalu (centrifugován a dispergován v biomédiu). Sušina v reaktoru byla cca 500 mg.l^{-1} . Do dělicích nádob byla vložena testovaná tělíska kruhového tvaru o průměru 5 cm. Do každého reaktoru byly vloženy čtyři tělíska. Vzorky nebyly v reaktorech nijak upevněny, což zabezpečovalo přístup suspenze aktivovaného kalu k celému povrchu vzorku a zabránilo poškození povrchu vzorků. V průběhu pokusů byla testovaná tělíska z reaktoru vyjímána, vysušena a byl zjišťován úbytek hmotnosti. U *Série VI* byly vzorky fólií nejprve podrobeny tepelné oxidaci. Tato probíhala při 53°C po dobu 343 hodin.

Série VII byla zaměřena na sledování stability testovaných vzorků v abiotickém prostředí. Ke sledování této stability bylo použito dvanáct 250 ml Erlenmayerových baněk, ve kterých bylo nadávkováno 200 ml destilované vody a 200 μl roztoku chloridu rtuťnatého o koncentraci $2,5 \text{ g.l}^{-1}$. Do každé lahvičky byl vložen kruhový vzorek testované fólie o průměru 5 cm (vždy tři vzorky vedle sebe). Ve stanovených časových intervalech byly vzorky vyjímány a vysušeny do konstantní hmotnosti. Byl sledován úbytek hmotnosti testovaných vzorků.

Veškerá naměřená data byla zpracována tabelárně i graficky pomocí počítačových programů Word a Excel.

4 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST

Výsledky provedených testů jsou znázorněny v tabulkách a grafech popisujících časovou závislost průměrných hodnot biochemické spotřeby kyslíku a procentuální úbytky hmotností substrátu a změkčovadel. Dále jsou zde uvedeny fotografie testovaných vzorků. Legenda k tabulkám, grafům a zkratkám je vložena na začátek, popřípadě v poznámkách pod tabulkami. Pro lepší přehlednost byla diskuze k jednotlivým sériím zařazena za výsledky každého pokusu.

Legenda k tabulkám pro vstupní a výstupní hodnoty

Hmotnost	hmotnost substrátu v baňce [mg]
Hmotnost _{poč}	počáteční hmotnost fólie [mg]
Hmotnost _{kon}	konečná hmotnost fólie [mg]
TOC _{poč}	hodnota TOC na počátku pokusu [mg.l ⁻¹]
TOC _{kon}	hodnota TOC na konci pokusu [mg.l ⁻¹]
pH _{poč}	hodnota pH na počátku pokusu
pH _{kon}	hodnota pH na konci pokusu
Sušina _{poč}	hodnota sušiny inokula na počátku pokusu [mg.l ⁻¹]
Sušina _{kon}	hodnota sušiny inokula na konci pokusu [mg.l ⁻¹]
CHSK _{Cr}	hodnota chemické spotřeby kyslíku [mg.g ⁻¹]
BSK _{max}	maximální hodnota biologické spotřeby kyslíku [mg.g ⁻¹]
TSK.....	teoretická spotřeba kyslíku [mg.g ⁻¹]
t _{lag}	lagová fáze [den]
D _{HM}	úbytek hmotnosti fólie [%]
D _{DOP}	úbytek hmotnosti změkčovadla dioktylfthalátu [%]
D _{DOA}	úbytek hmotnosti změkčovadla dioktyladipátu [%]
Ø.....	průměrné hodnoty

Sl.p..... endogenní respirace

B-Na..... Benzoan sodný

DOP..... Dioktylfthalát

DOA..... Dioktyladipát

Některé experimenty nebyly ukončeny a stále probíhají. Z tohoto důvodu jsou za konečné výsledky považovány poslední stanovené hodnoty.

Série I – Biologická rozložitelnost změkčovadel DOP a DOA ve vodném aerobním prostředí (koncentrace substrátu cca 54 mg.l^{-1} , sušina kalu = $51,4 \text{ mg.l}^{-1}$)

Tabulka II. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série I*

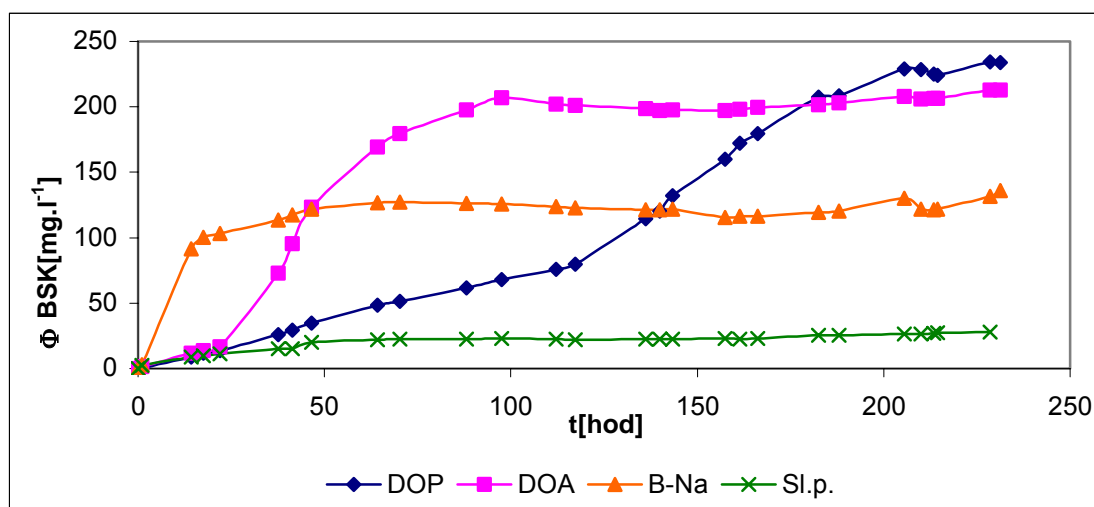
Sledované parametry		Sl.p.	B-Na	DOA	DOA	DOA	DOP	DOP	DOP
Doba testu	[dny]	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Hmotnost	[mg]	-	107,2 ¹⁾	53 ⁴⁾	58	50	54	57	52
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	10,34	51,03	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	-	-
pH _{poč.}		7,73	7,7	-	-	-	-	-	-
pH _{kon.}		7,71	7,53	-	7,38	-	-	7,39	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4
Sušina _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	-	16,3	8,4	-	-	-	-	9,5
CHSK _{Cr}	[mg.g ⁻¹]	-	1965 ²⁾	2660	2660	2660	2410	2410	2410
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	28,3	1006	1730	1188	2512	2084	2278	1302
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	[%]	-	51,2 ³⁾	65,04	44,66	94,44	86,47	94,52	54,02
t _{lag}	[h]	-	0	0	0	0	1	1	1

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

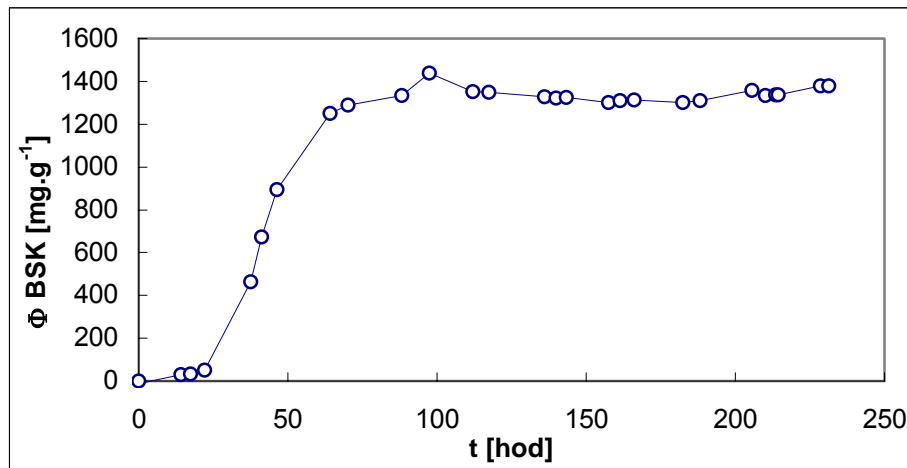
²⁾ teoretická spotřeba kyslíku TSK [mg.g⁻¹]

³⁾ BSK_{max}/TSK

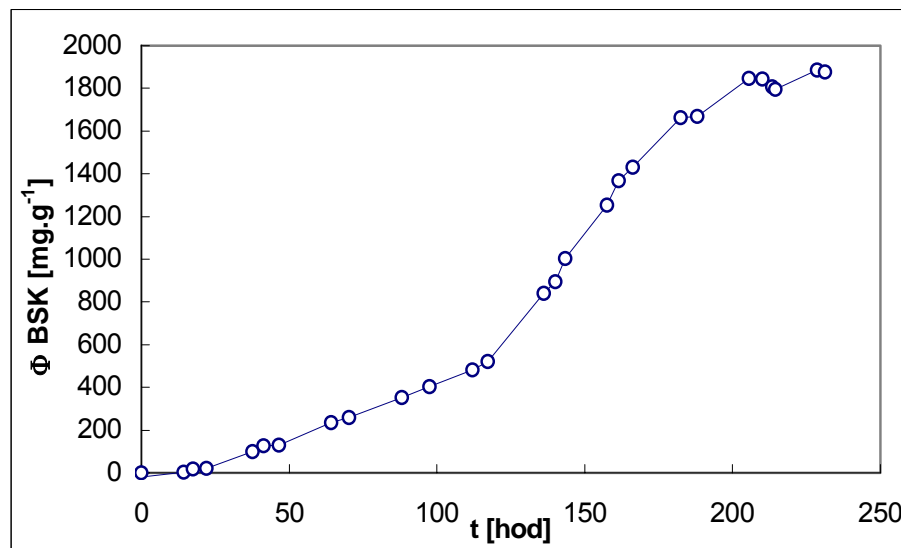
⁴⁾ hmotnost substrátu v lahvičce [mg]



Obr. 9. Φ celková BSK – pokus *Série I*



Obr.10. Φ substrátová BSK změkčovadla DOA-Série I



Obr.11. Φ substrátová BSK změkčovadla DOP-Série I

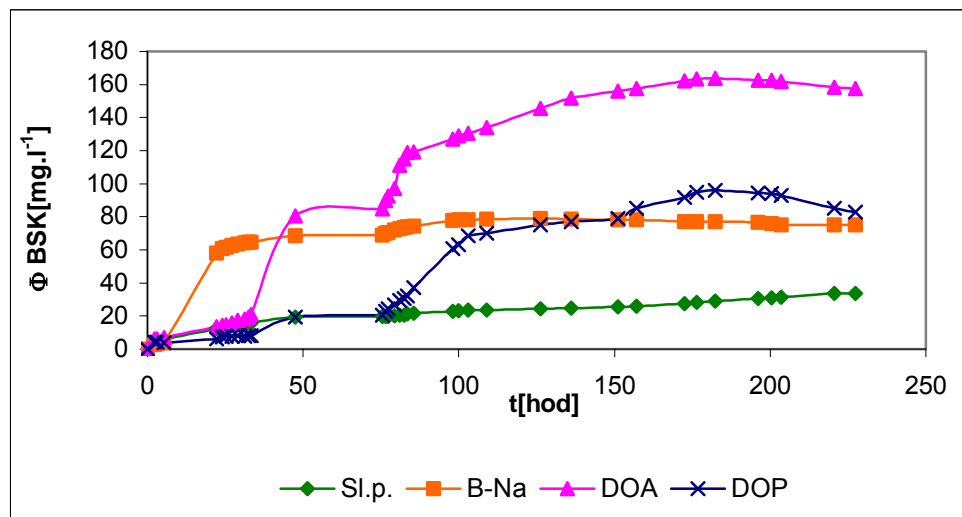
Pro zajištění reprodukovatelnosti testů při sledování biologické rozložitelnosti změkčovadel DOA a DOP byly provedeny ještě testy *Série II*, které se od pokusů *Série I* liší koncentrací sušiny aktivovaného kalu v testovacích lahvíčkách. Koncentrace sušiny aktivovaného kalu byla snížena z důvodu lepší kontrolovatelnost probíhajících pokusů.

Série II – Biologická rozložitelnost změkčovadel dioktylfthalátu a dioktyladipátu ve vodném aerobním prostředí (koncentrace substrátu cca 54,5 mg, sušina kalu 35,97 mg.l⁻¹)

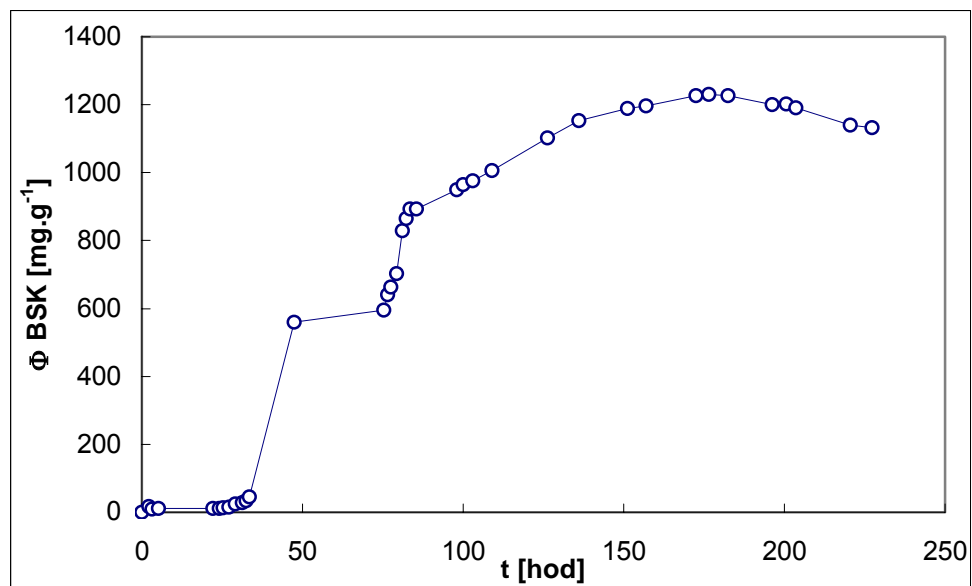
Tabulka III. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série II*¹

Sledované parametry		Sl.p.	B-Na	DOA	DOA	DOA	DOP	DOP	DOP
Doba testu	[dny]	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Hmotnost	[mg]	-	99,6 ¹⁾	55 ⁴⁾	53	56	55	57	51
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	7,79	63,88	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	6,933	12,56	14,52	14,52	14,52	8,25	8,25	8,25
pH _{poč.}		7,75	7,75	-	-	-	-	-	-
pH _{kon.}		7,59	7,89	7,58	-	-	7,61	-	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	35,97	35,97	35,97	35,97	35,97	35,97	35,97	35,97
CHSK _{Cr}	[mg.g ⁻¹]	-	1965 ²⁾	2660	2660	2660	2410	2410	2410
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	33,7	947	1052	1102	1649	1010	646	1186
BSK _{max} /CHSK _{Cr}	[%]	-	48,2 ³⁾	39,55	41,43	61,88	41,91	26,81	49,21
t _{lag}	[h]	-	0	0	0	0	4,1	1,4	1,4

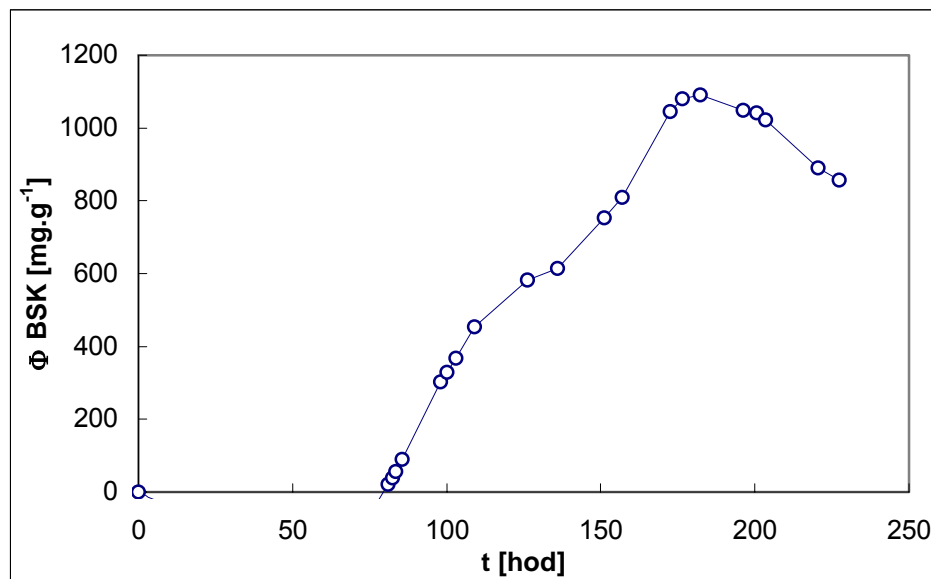
¹ V dalším textu nejsou uváděny vysvětlivky k indexům v tabulkách – jsou totožné jako v Tabulce II.



Obr.12. Φ celková BSK – pokus *Série II*



Obr.13. Φ substrátová BSK změkčovadla DOA-*Série II*



Obr.14. Φ substrátová BSK změkčovadla DOP-*Série II*

Během testu, který trval 9,6 dnů – u *Série I* a 9,5 dnů – u *Série II* byla u změkčovadla DOA pozorována spotřeba kyslíku, která se pohybovala kolem hodnoty 1810 mg.g⁻¹ (Obr. 10.) – *Série I*. U *Série II* spotřeba kyslíku kolísala kolem hodnoty 1268 mg.g⁻¹ (Obr. 13.) Poměr BSK/CHSK_{Cr} DOA byl u *Série I* 0,68. Hodnota BSK/CHSK_{Cr} srovnávací látky benzoanu sodného u této série byla 0,51. U *Série II* se hodnota poměru BSK/CHSK_{Cr} dioktyladipátu pohybovala kolem hodnoty 0,48. Hodnota tohoto poměru u standardu benzoanu sodného byla také 0,48. Z těchto výsledků vyplývá, že dioktyladipát můžeme zařadit mezi látky dobře biologicky rozložitelné.

Změkčovadlo dioktylfthalát bylo také testováno při pokusech *Série I* a *II*. I toto změkčovadlo lze přiřadit mezi látky dobře biologicky rozložitelné. Hodnoty biochemické spotřeby kyslíku se u *Série I* pohybovaly kolem 1888 mg.g⁻¹ (Obr. 11.) a u *Série II* kolem hodnoty 947 mg.g⁻¹ (Obr. 14.). Snížení hodnot BSK u *Série II* mohlo být způsobeno sníženou koncentrací sušiny aktivovaného kalu. Při nižších hodnotách sušiny aktivovaného kalu může změkčovadlo DOP působit v počátečním stádiu pokusu na mikroorganismy inhibičně. K podobnému výsledku došel i Feng Z. [35] Navíc se u tohoto změkčovadla projevila zpočátku pokusu lagová fáze, která trvala 1 den u *Série I* a cca 3 dny u *Série II*. Poměr BSK/CHSK_{Cr} dioktylfthalátu vyšel u *Série I* 0,78 a u *Série II* 0,39.

Z uvedených hodnot můžeme usuzovat, že pokud poklesne sušina aktivovaného kalu na polovinu, je i poměr BSK/CHSK_{Cr} přibližně poloviční.

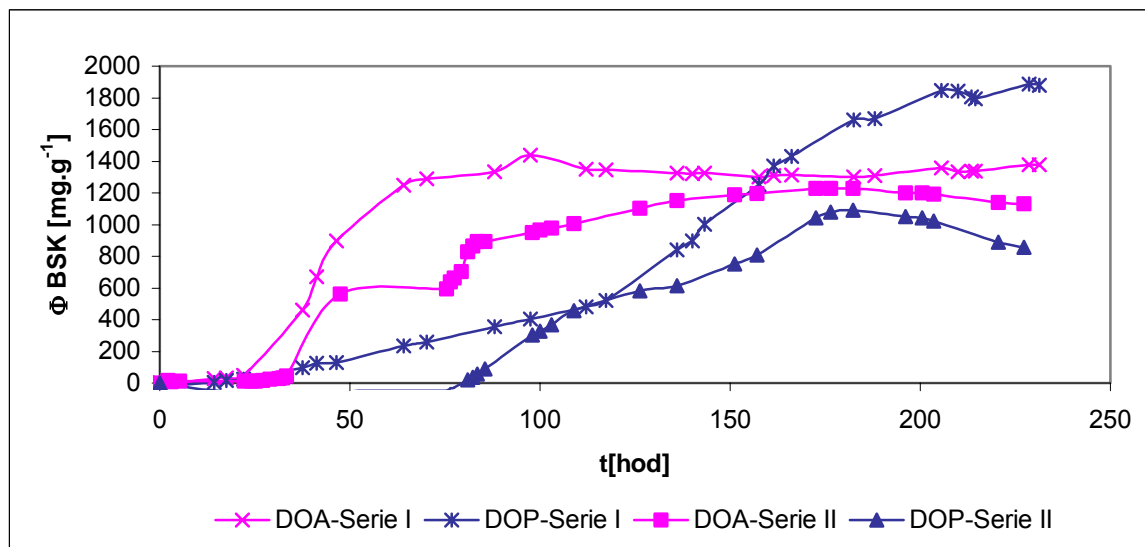
Rozdílné výsledky obou sérií nejsou způsobené testovanými látkami, ale sníženou koncentrací sušiny aktivovaného kalu v reaktorech. Tuto skutečnost potvrzují i nižší hodnoty BSK standardu benzoanu sodného. Mikrobiální suspenze (aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod) je velmi proměnlivá, přestože je dodržena doba a místo odběru. Při *Sérii II* byla pravděpodobně jeho aktivita nižší.

V tabulce IV. je uvedeno srovnání hodnot BSK_{max} , poměru $BSK_{max}/CHSK_{Cr}$ a lagové fáze.

Tabulka IV. Porovnání hodnot u pokusů *Série I* a *Série II*

Sledované parametry	Série I		Série II	
	DOA	DOP	DOA	DOP
BSK_{max} [$mg \cdot g^{-1}$]	1810	1888	1268	947
Lagová fáze [hod]	0	24,15	0	79,35
$BSK_{max}/CHSK_{Cr}$	0,68	0,78	0,48	0,39

Srovnání obou sérií lze vidět na Obr. 15. Z tohoto srovnání můžeme pozorovat, že u změkčovadla DOA je minimální lagová fáze oproti DOP. Tato skutečnost může být způsobena biochemií obou změkčovadel. DOA rychleji podléhá biodegradaci, protože se produkty jeho rozkladu mohou snadněji zařazovat do biochemických pochodů. Naproti tomu produkty degradace DOP mohou působit inhibičně vůči mikroorganismům v počátečním stádiu pokusu.



Obr.15. Φ substrátová BSK změkčovadel DOA a DOP při pokusu *Série I a II*

Po zjištění stability samotných změkčovadel, které jsou významnou složkou PVC/jíl nanokompozitů, mohlo následovat sledování stability testovaných vzorků PVC fólií.

Série III – Biologická stabilita PVC/jíl nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí (koncentrace substrátu cca 286 mg.l⁻¹, sušina kalu = 85,2 mg.l⁻¹)

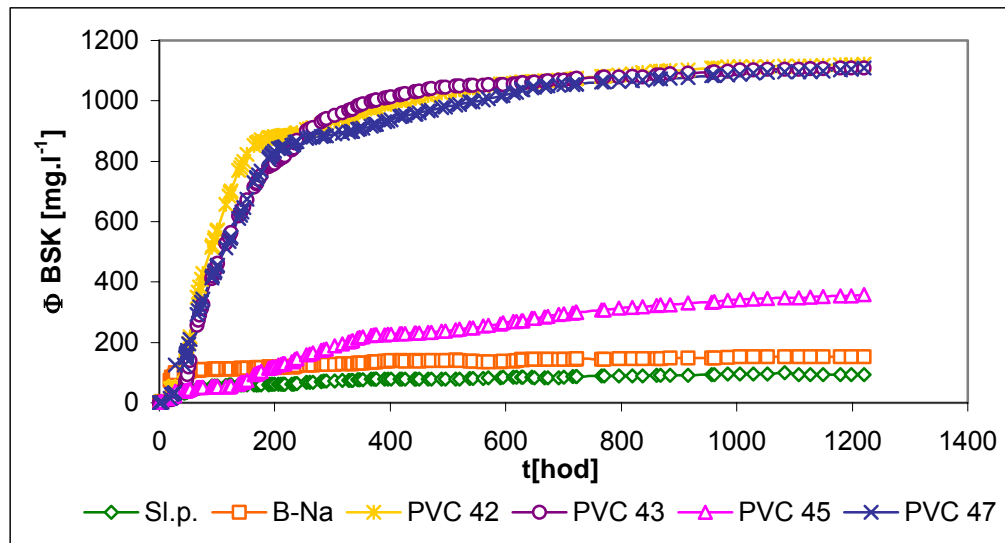
Při *Sérii III* byly provedeny dva pokusy současně. Z tohoto důvodu byly u jednoho z Bialů dvě pozice obsazeny slepým pokusem a u druhého byly dvě pozice obsazeny srovnávací látkou benzoanem sodným. Pozice 3 a 10 byly v čase 495,15 hodin otevřeny a testovací tělíska byla umyta, vysušena do konstantní hmotnosti a zvážena. Konečná sušina u této série nebyla stanovena, protože při manipulaci došlo ke kontaminaci reaktoru absorpčním roztokem z epruvetek.

Tabulka V. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série III*

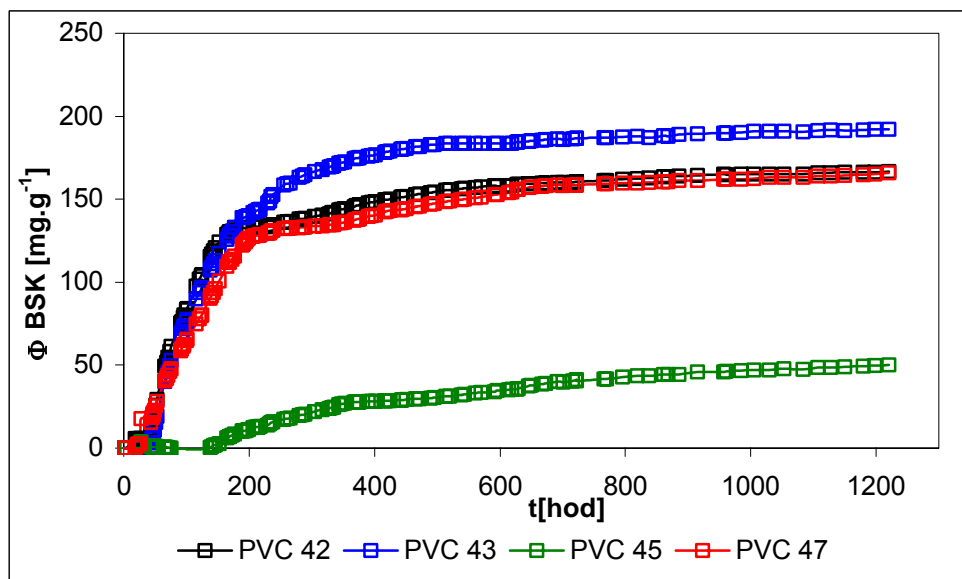
Sledované parametry		Sl.p.	PVC 42	PVC 42	PVC 42	PVC 42	PVC 43	PVC 43	PVC 43	PVC 43
Doba testu	[dny]	51	21	51	51	51	51	51	51	21
Hmotnost	[mg]	-	286,6 ⁴⁾	297,15	310,9	316,18	215,25	292,04	283,54	268,69
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	6,694	-	-	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH _{poč.}		7,65	7,39	-	-	-	-	-	-	7,56
pH _{kon.}		7,3	-	-	-	7,73	-	-	7,36	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2
Sušina _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	10,7	31,3	-	-	19,9	-	-	5,6	26,8
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	98,8	163	168	172	161	188	194	195	184
t _{lag}	[dny]	-	1	0	0	1	1	1	1	1

Tabulka VI. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série III*

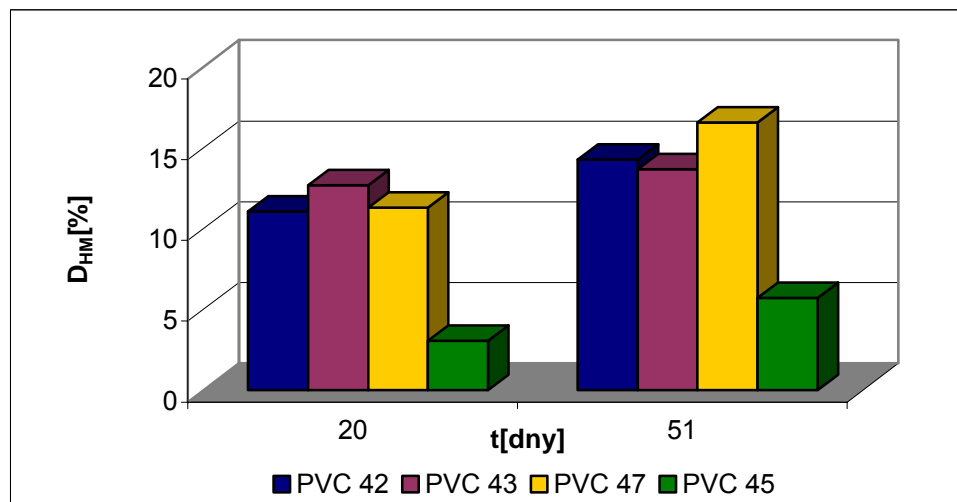
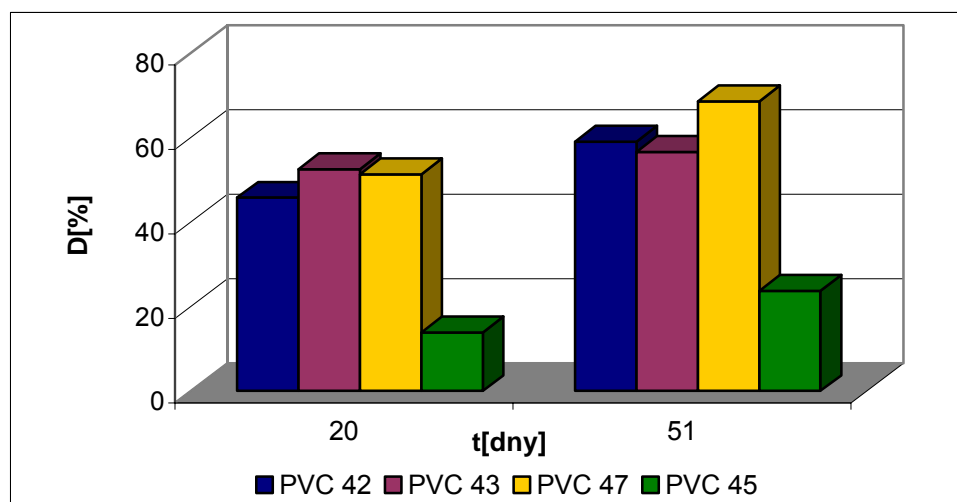
Sledované parametry		B-Na	PVC 45	PVC 45	PVC 45	PVC 45	PVC 47	PVC 47	PVC 47	PVC 47
Doba testu	[dny]	51	21	51	51	51	51	51	51	21
Hmotnost	[mg]	101,02 ¹⁾	272,37 ⁴⁾	235,09	260,82	295,31	303,43	303,1	310,38	298,64
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	60,66	-	-	-	-	-	-	-	-
TOC _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH _{poč.}		7,7	7,42	-	-	-	-	-	-	7,231
pH _{kon.}		7,67	-	-	-	7,5	-	-	7,41	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2	85,2
Sušina _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	5,5	19,5	-	-	4,2	-	-	10,7	16,3
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	803	30	52	51	48	163	173	162	165
t _{lag}	[dny]	-	3	6	5	6	0	0	0	0



Obr.16. Φ celková BSK PVC 42, PVC 43, PVC 45 a PVC 47 – pokus *Série III*

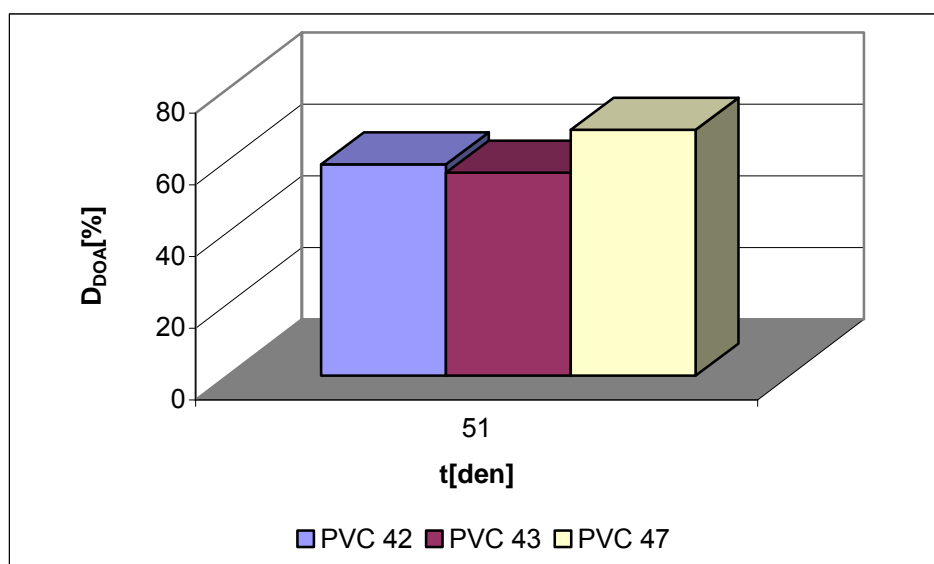


Obr.17. Φ substrátová BSK PVC fólií – pokus *Série III*

Obr.18. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů – *Série III*Obr.19. Úbytek hmotnosti změkčovadel DOA a DOP z PVC fólií – *Série III*

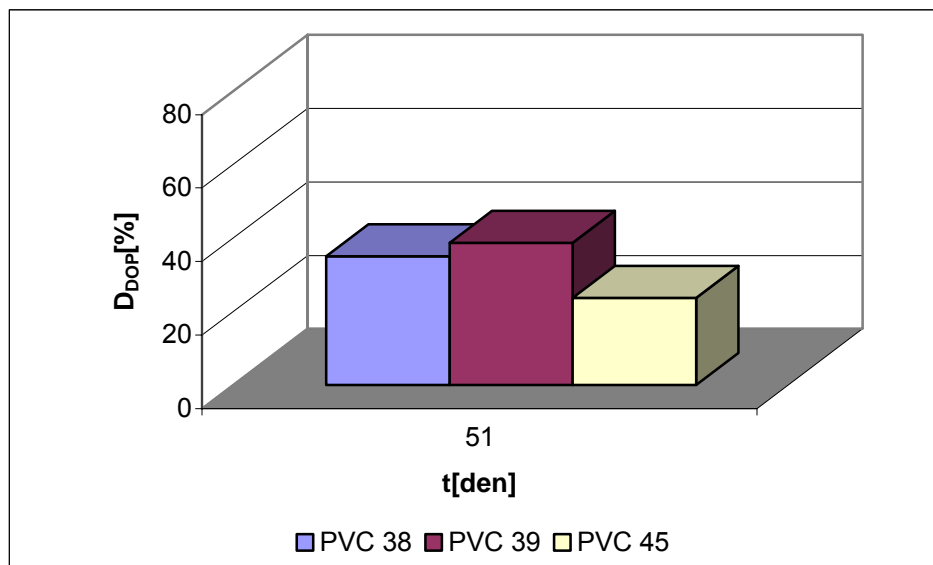
V průběhu testů byla sledována výrazná spotřeba kyslíku. Za 51 dní bylo dosaženo maximální hodnoty BSK 166 mg.g^{-1} u PVC 42; 190 mg.g^{-1} u PVC 43; 45 mg.g^{-1} u PVC 45; 166 mg.g^{-1} u PVC 47. Na Obr. 17. je znázorněna Φ substrátová BSK vzorků PVC fólií. Na Obr. 18. jsou vykresleny úbytky hmotností PVC/jíl nanokompozitů. Jak z literárních studií a výsledků vyplývá, jsou úbytky hmotností PVC fólií způsobeny ztrátou změkčovadel, proto jsou na Obr. 19. tyto úbytky přepočteny právě na hmotnost změkčovadel DOA a DOP. Jak z Obr. 17. vyplývá, tak vyšší hodnoty BSK vykazují PVC fólie obsahující změkčovadlo DOA. To koresponduje i se *Sériemi I a II*, kde vyšší hodnoty BSK byly pozorovány u změkčovadla DOA. Nejvyšší hodnoty BSK vykazují fólie PVC 43, která je

plněna organickým jílem CLOISTE 30B. Nejnižší hodnoty BSK jsou zaznamenány u vzorku PVC 45, který obsahuje změkčovač DOP. Tato skutečnost je dobře patrná i na úbytcích hmotností jednotlivých PVC fólií (viz Obr. 18.) i hmotnostních úbytcích samotných změkčovadel (viz Obr. 19). Tento rozdíl může být způsoben samotnou strukturou změkčovadel a jejich konečnými produkty biodegradace.



Obr.20. Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – *Série III*

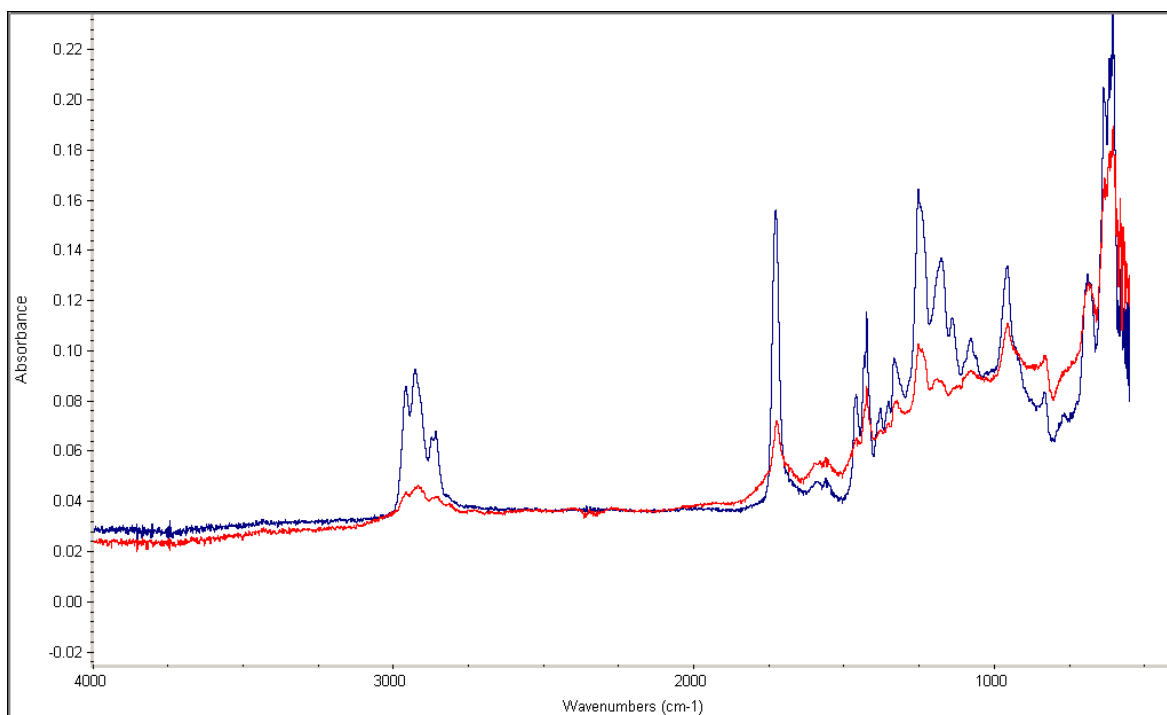
Na Obr. 20. jsou znázorněny úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků fólií PVC 42, PVC 43 a PVC 47 po 51 dnech pokusu. Lze vidět, že největší úbytek změkčovadla DOA 68,58 % nastal u vzorku PVC 47, který obsahuje jako nanoplňivo anorganický jíl CLOISITE Na⁺. Nejmenší úbytek tohoto změkčovadla 56,59 % byl pozorován u vzorku PVC 43, který obsahuje organický jíl CLOISITE 30B. Nižší úbytek mohl být způsoben právě použitým nanoplňivem, organický podíl v jílu CLOISITE 30B může mít inhibiční vliv na mikroorganismy.



Obr.21. Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – *Série III*

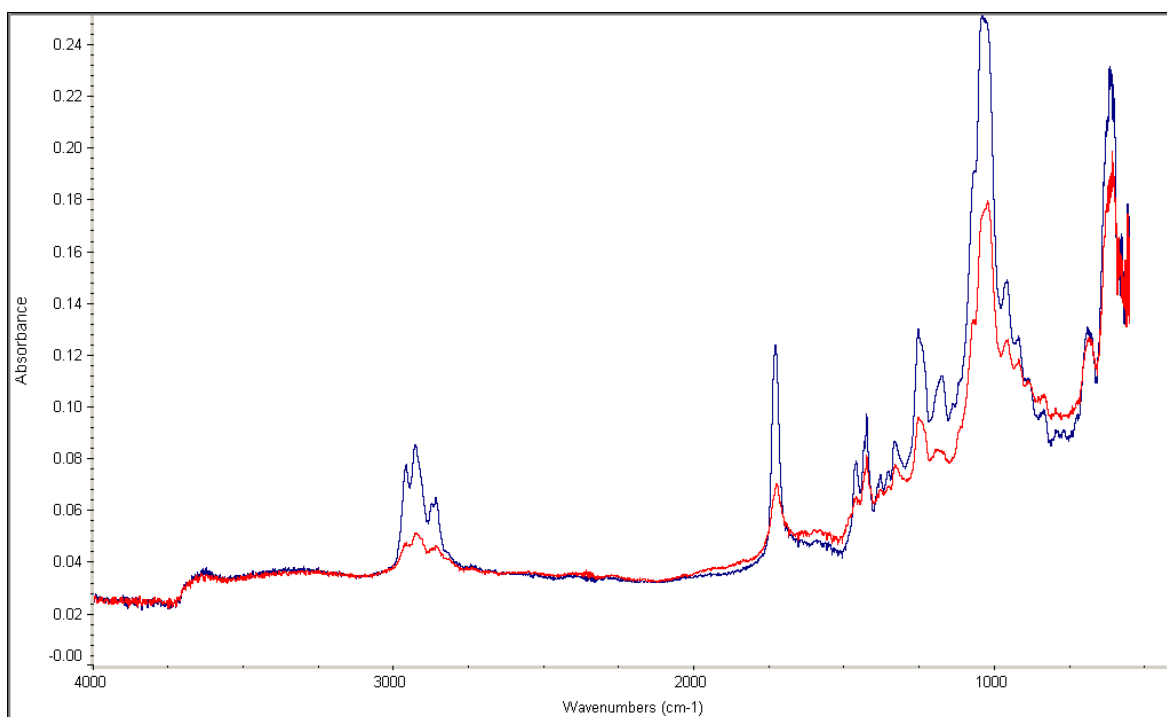
Na Obr. 21. jsou uvedeny úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků fólií PVC 38, PVC 39 a PVC 45. Hodnoty u vzorků PVC 38 a PVC 39 byly pro srovnání převzaty z diplomové práce Jaromíra Kratiny z roku 2005 [2]. Z Obr. 21. vyplývá, že největší úbytek změkčovadla DOP 38,61 % byl zaznamenán u vzorku PVC 39, který obsahoval organický jííl CLOISITE 30B. Naopak nejmenší úbytek 23,67 % byl u vzorku PVC 45, který jako nanoplňivo obsahoval anorganický jííl Na⁺. Tyto výsledky mohou být způsobeny samotnou strukturou změkčovadla DOP. Jak Kratina [2] uvádí, organický podíl jíilu umožňuje absorpci vody do PVC matrice a tím i zvýšení hmotnostních úbytků. Ovšem po vysušení zkušebních tělísek do konstantní hmotnosti byla voda z PVC matrice odstraněna. V okamžiku, kdy dojde alespoň k částečnému vymigrování změkčovadla z povrchu PVC fólie, zůstávají pravděpodobně ve struktuře fólie póry a rozvrstvený jííl brání uspořádání řetězců polymerů. Při opětovném vložení do vodného prostředí může dojít k vniknutí mikroorganismů do těchto pórů a částečné biodegradaci změkčovadla či nanoplňiva v PVC fólii.

Ztráty změkčovadel byly potvrzeny i změnami v ATR spektrech (Obr. 22. – Obr.25.), která byla měřena po 20 dnech pokusu. Změny v ATR spektrech v oblasti vlnočtu kolem hodnoty 1700 cm⁻¹ jsou způsobeny úbytky změkčovadel z PVC fólií.



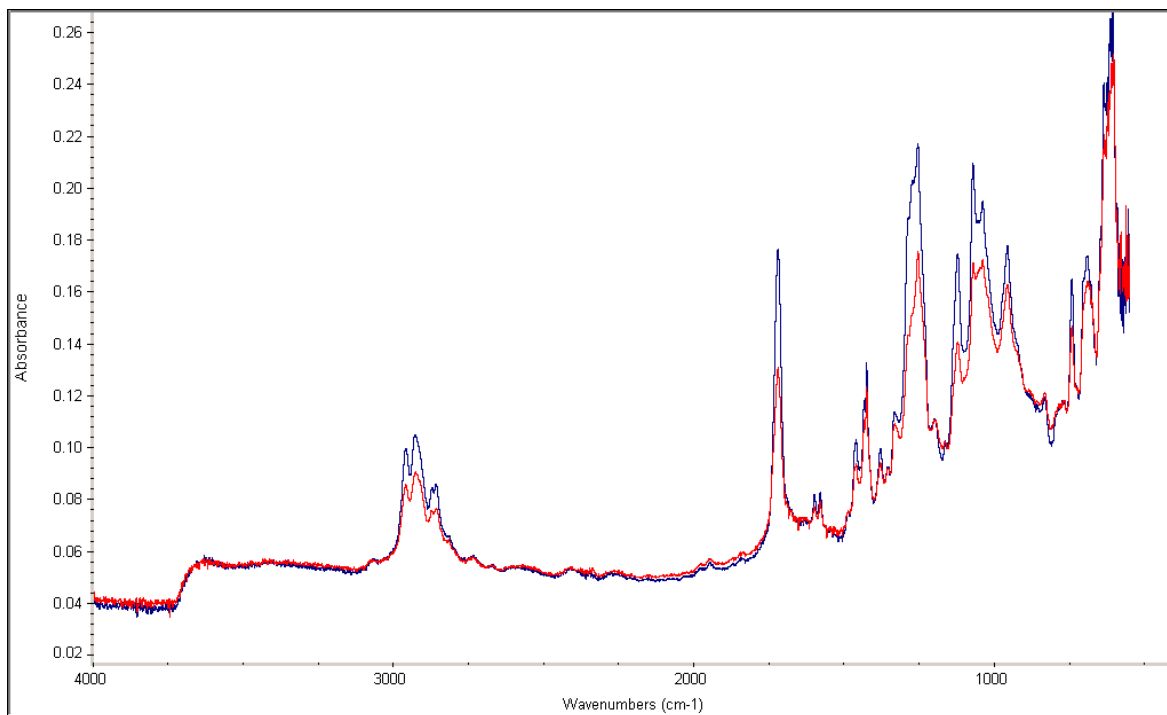
Obr.22. ATR spektra PVC 42

(modrá křivka – srovnávací vzorek, červená křivka – vzorek po 20 dnech pokusu)



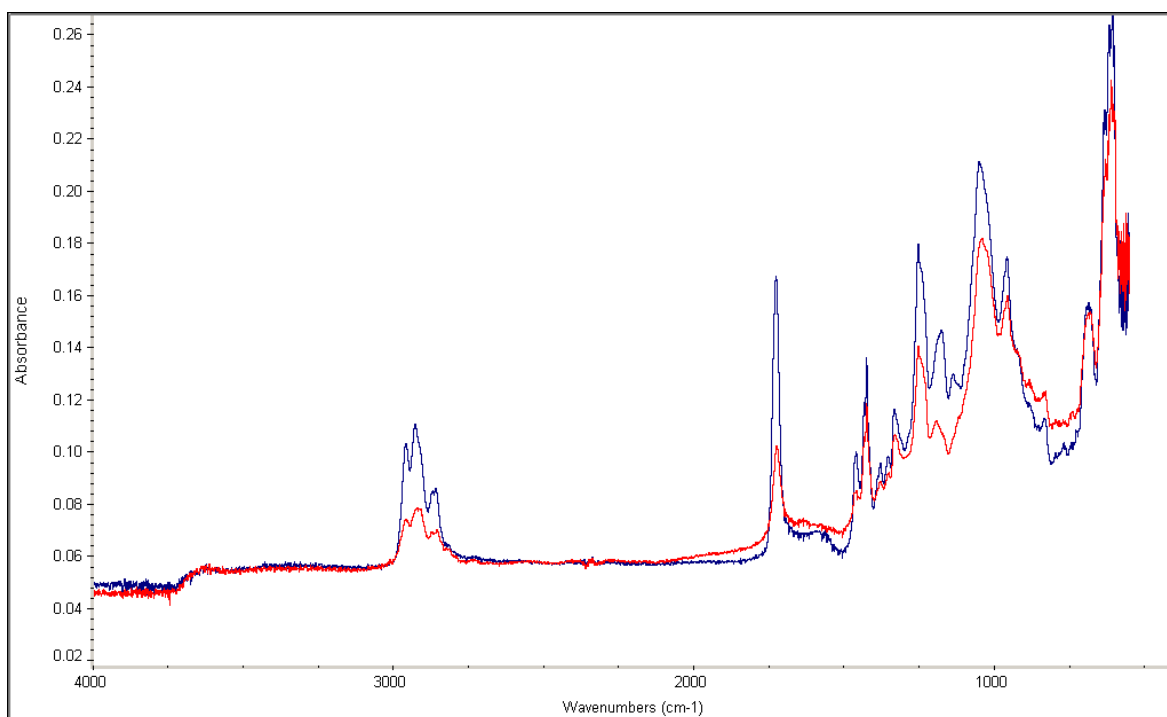
Obr.23. ATR spektra PVC 43

(modrá křivka – srovnávací vzorek, červená křivka – vzorek po 20 dnech pokusu)



Obr.24. ATR spektra PVC 45

(modrá křivka – srovnávací vzorek, červená křivka – vzorek po 20 dnech pokusu)



Obr.25. ATR spektra PVC 47

(modrá křivka – srovnávací vzorek, červená křivka – vzorek po 20 dnech pokusu)

Pro zajištění reprodukovatelnosti těchto pokusů byly provedeny pokusy *Série IV*, ve kterých byla ovšem snížena koncentrace sušiny aktivovaného kalu pro zajištění lepší kontrolovatelnosti probíhajících testů.

Série IV – Biologická stabilita PVC/jíl nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí (koncentrace substrátu cca 280 mg.l⁻¹, sušina kalu = 20,53 mg.l⁻¹)

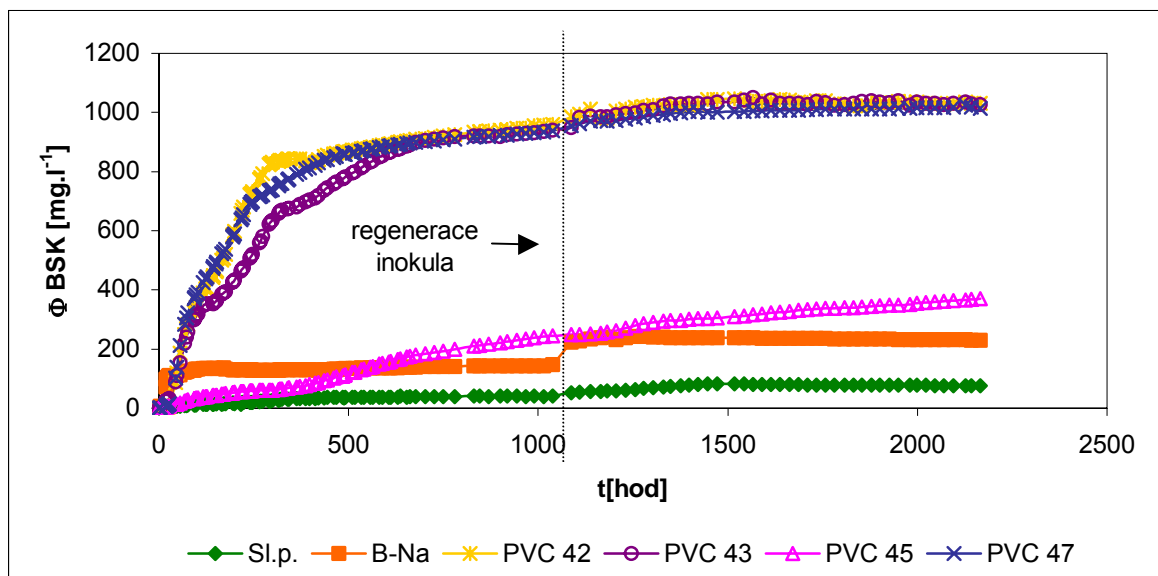
Skladba testů je obdobná jako u *Série III*. Vzhledem k tomu, že tyto pokusy stále probíhají, nebyla stanovena konečná sušina a hodnota pH. Regenerace inokula byla provedena výměnou za čerstvý aktivovaný kal. První regenerace inokula byla provedena po 45 dnech a druhá po 90 dnech.

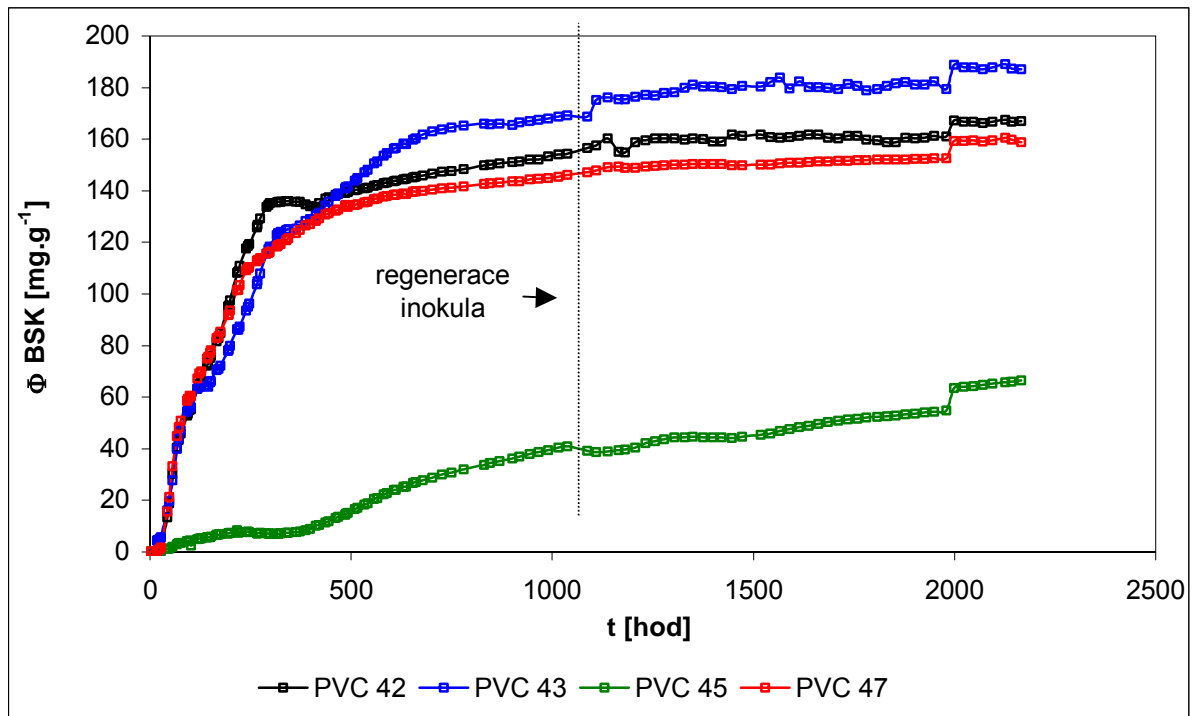
Tabulka VII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série IV*

Sledované parametry		Sl.p.	PVC 42	PVC 42	PVC 42	PVC 42	PVC 43	PVC 43	PVC 43	PVC 43
Doba testu	[dny]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Hmotnost	[mg]	-	300,7 ⁴⁾	302,79	303,83	288,71	249,32	316,75	239,12	239,73
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	4,797	-	-	-	-	-	-	-	-
pH _{poč.}		7,44	-	-	-	-	-	-	-	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	82	159	148	174	173	184	180	198	190
t _{lag}	[dny]	-	1	1	1	0	0	1	0	0

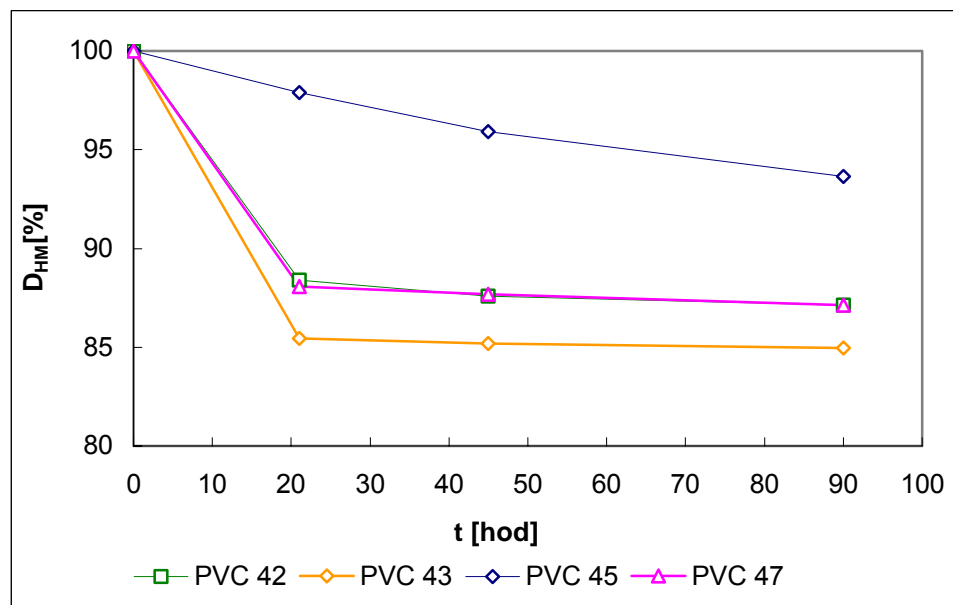
Tabulka VIII. Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu – *Série IV*

Sledované parametry		B-Na	PVC 45	PVC 45	PVC 45	PVC 45	PVC 47	PVC 47	PVC 47	PVC 47
Doba testu	[dny]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Hmotnost	[mg]	113,34 ¹⁾	263,73 ⁴⁾	238,11	253,39	245,6	307,06	314,97	310,67	294,57
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	55,63	-	-	-	-	-	-	-	-
pH _{poč.}		7,53	-	-	-	-	-	-	-	-
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53	20,53
BSK _{max}	[mg.g ⁻¹]	1997	64	67	67	68	145	167	163	168
t _{lag}	[dny]	-	1	1	1	1	0	0	0	0

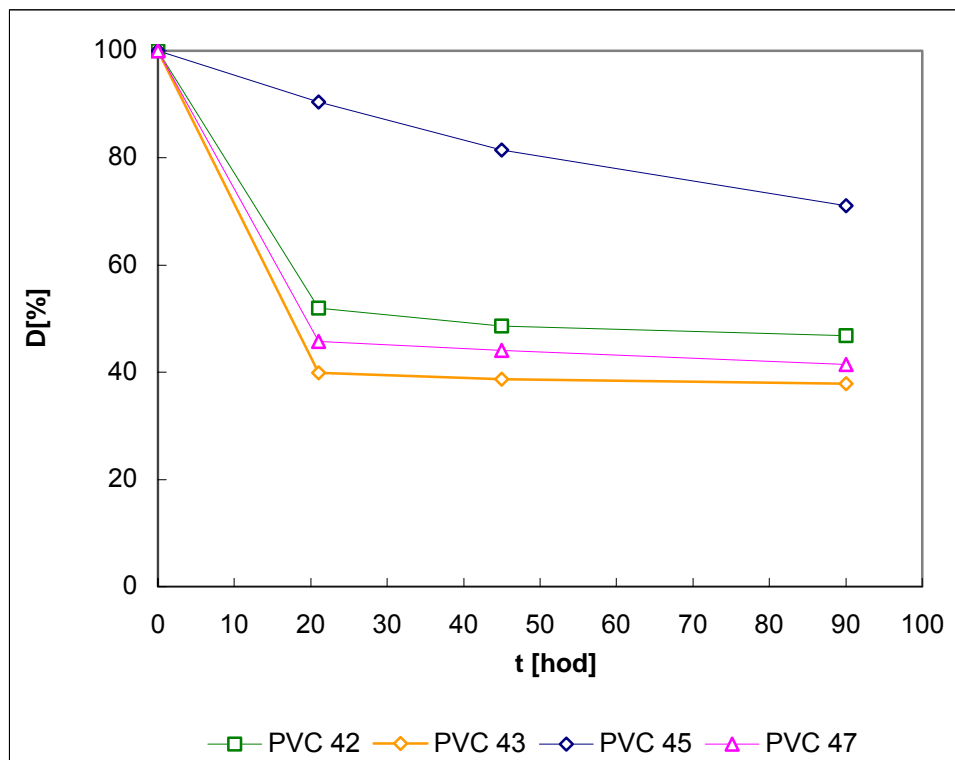

 Obr.26. Φ celková BSK PVC 42, PVC 43, PVC 45 a PVC 47 – pokus *Série IV*



Obr.27. Φ substrátová BSK PVC fólií – pokus *Série IV*

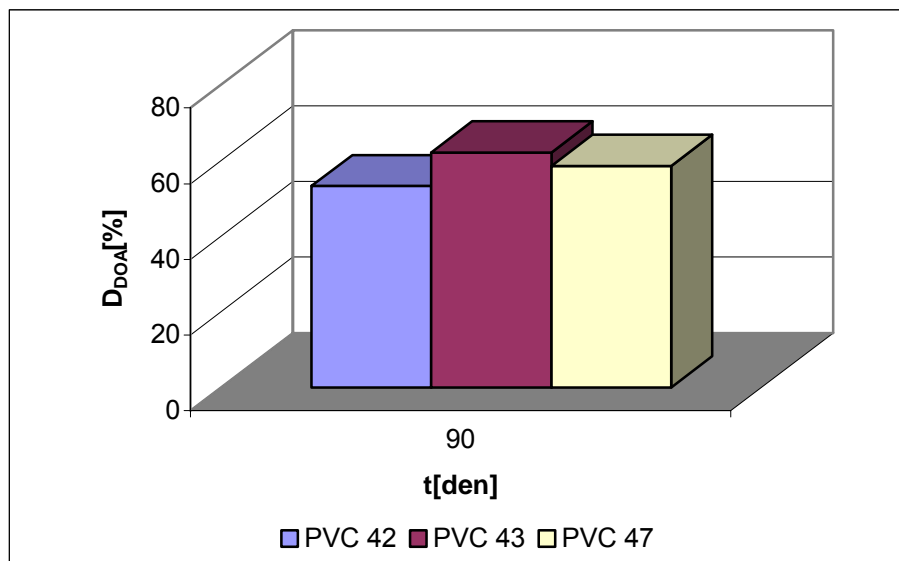


Obr.28. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů – *Série IV*



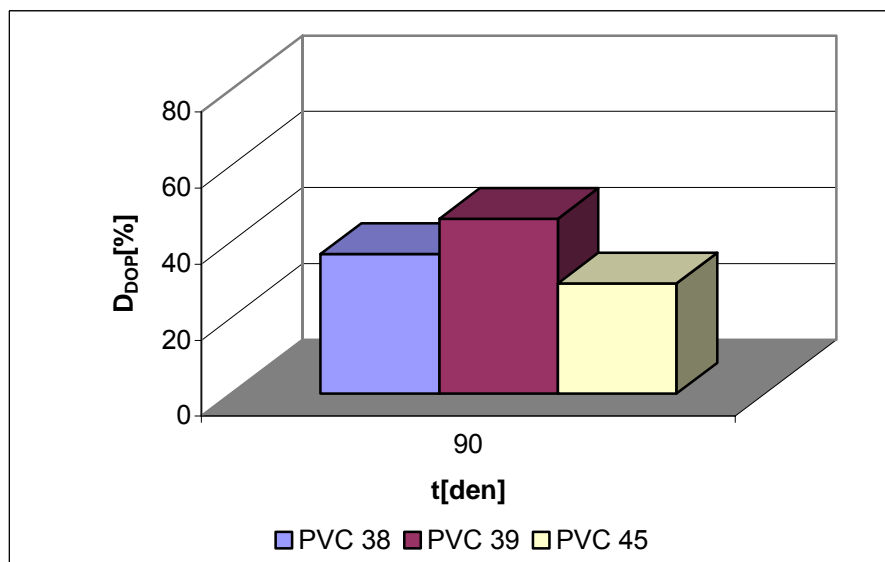
Obr.29. Úbytek hmotnosti změkčovadel DOA a DOP
ze vzorků PVC/jíl nanokompozitů – *Série IV*

Při pokusu *Série IV* bylo dosaženo podobných hodnot jako při pokusu *Série III*. Během 90 dní bylo dosaženo hodnoty BSK_{90} $164 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ u PVC 42; $188 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ u PVC 43; $67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ u PVC 45; $161 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ u PVC 47. Na Obr. 27. je znázorněna Φ substrátová BSK PVC fólií. Na Obr. 28. jsou znázorněny úbytky hmotností PVC/jíl nanokompozitů a na Obr. 29. jsou uvedeny úbytky hmotností samotných změkčovadel.



Obr.30. Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – *Série IV*

Na Obr. 30. jsou znázorněny úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků fólií PVC 42, PVC 43, PVC 47 po 90 dnech pokusu. Jak z obrázku vyplývá, je největší úbytek změkčovadla DOA 62,09 % u vzorku PVC 43, který obsahuje organický jíl CLOISITE 30B. Nejmenší úbytek tohoto změkčovadla byl pozorován u vzorku PVC 42, který neobsahoval žádné nanoplňivo.



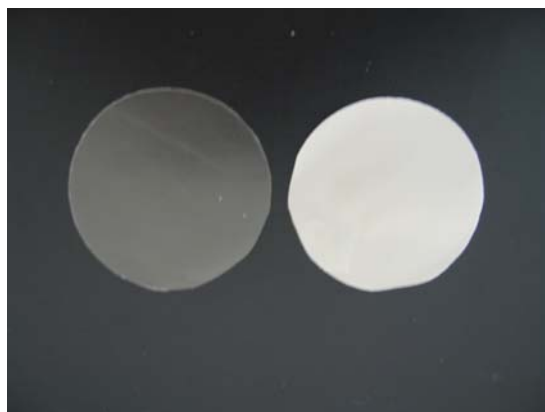
Obr.31. Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – *Série IV*

Na Obr. 31. jsou znázorněny úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků fólií PVC 38, PVC 39, PVC 45. Největší úbytek tohoto změkčovadla byly pozorovány u vzorku PVC 39, který obsahoval nanoplňivo jíl CLOISITE 30B. Nejmenší úbytek DOP byl u vzorku PVC

45, který obsahuje jíl CLOISITE Na+. Hodnoty u vzorků PVC 38 a PVC 39 byly, jako v předešlém případě, převzaty z diplomové práce Jaromíra Kratiny [2].

Jak z výsledků pokusů *Série III* a *Série IV* vyplývá, největší úbytek změkčovadla DOP byl pozorován u vzorku PVC 39 (obsahující organický jíl CLOISITE 30B). Tyto hodnoty byly převzaty z diplomové práce Jaromíra Kratiny z roku 2005. Ovšem u vzorků obsahujících změkčovadlo DOA se objevili rozdíly mezi *Sérií III* a *Sérií IV*. U *Série III* byl největší úbytek tohoto změkčovadla pozorován u vzorku PVC 47 (obsahující anorganický jíl CLOISITE Na+) a u *Série IV* byl největší úbytek u vzorku PVC 43 (obsahující organický jíl CLOISITE 30B). Tento rozdíl mohl být způsoben rozdílnou koncentrací aktivovaného kalu v reaktorech. Snížení koncentrace sušiny aktivovaného kalu mohlo příznivě působit na organický podíl jílu v nanoplnivu CLOISITE 30B a mohlo dojít ke zvýšení absorpce vody do PVC matrice. Jak již bylo řečeno (viz *Série III*) tato absorpce vody se po vysušení vzorků do konstantní hmotnosti eliminuje. Dochází ale zřejmě ke vzniku pórům ve struktuře polymerní matrice a při opětovném ponoření vzorku do vodného prostředí může dojít k vniku mikroorganismů do těchto pórů a následné degradaci změkčovadel či nanoplniva.

U těchto pokusů byly také zaznamenány optické změny ve zkoumaných vzorcích. Tyto se projevovaly zvýšením křehkosti testovaných materiálů, což je způsobeno migrací změkčovadel k povrchu PVC fólie a jejich následné biodegradaci ve vodném aerobním prostředí. U vzorků PVC 47 a PVC 45, které jsou plněny anorganickým jílem CLOISITE Na+ také došlo k výrazným rozdílům v barvě materiálu. Tento je patrný na Obr. 32. a Obr. 33.



Obr.32. Změna barvy u vzorku PVC 47

(vlevo – srovnávací tělísko, vpravo – tělísko po 51 dnech pokusu)



Obr.33. Změna barvy u vzorku PVC 45

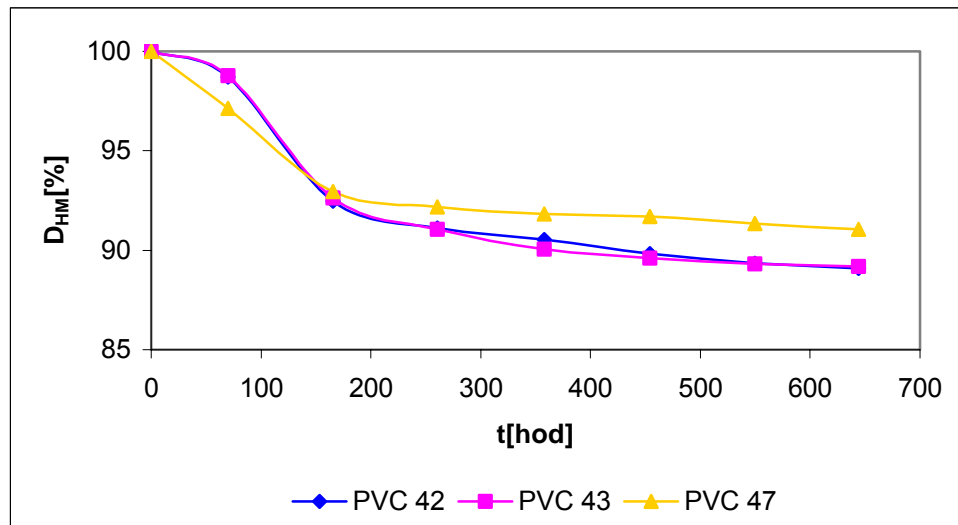
(vlevo – srovnávací tělísko, vpravo – tělísko po 51 dnech pokusu)

Kvůli zjištění přesnějších hodnot hmotnostních úbytků změkčovadel z povrchu PVC fólie byly zahájeny podrobné Zahn-Welensovy testy.

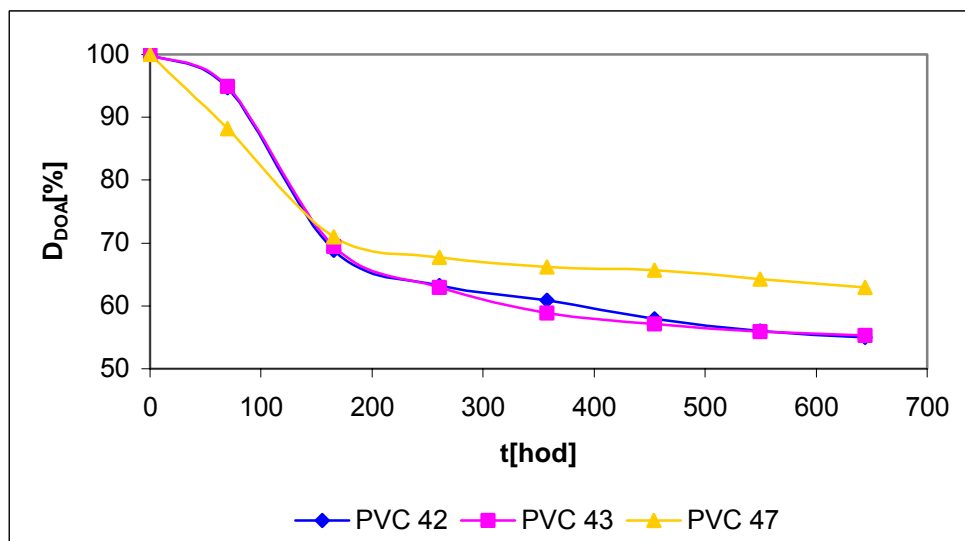
Série V – Stabilita PVC/jíl nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí – variace Zahn-Welensova testu (koncentrace substrátu cca 306 mg.l^{-1} , sušina kalu = $389,3 \text{ mg.l}^{-1}$)

Tabulka IX. Hodnoty sledovaných parametrů stability ve vodném prostředí – *Série V*

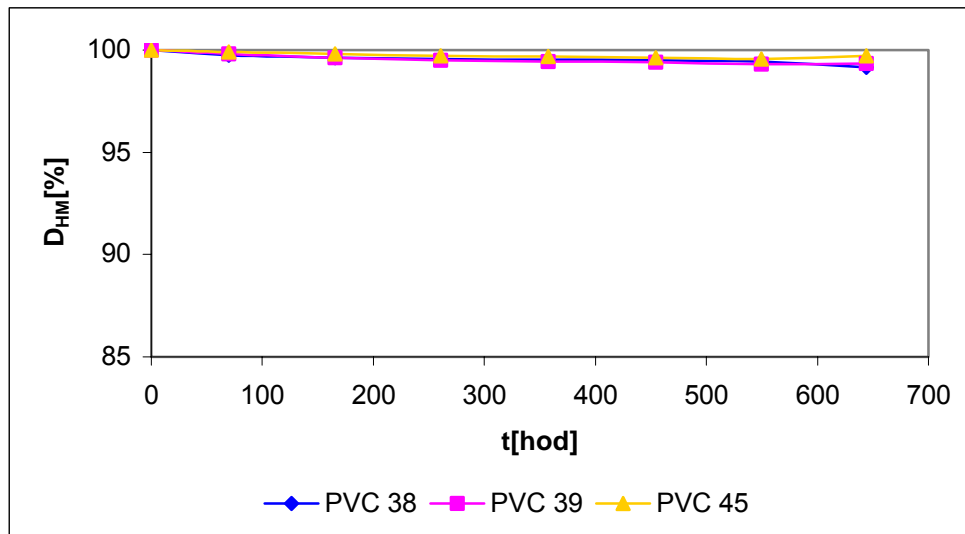
Sledované parametry		Sl.p.	B-Na	PVC 42	PVC 43	PVC 45	PVC 47	PVC 38	PVC 39
Doba testu	[den]	27	27	27	27	27	27	27	27
Hmotnost	[mg]	-	200,16 ¹⁾	277,37	242,78	320,17	262,71	376,21	357,81
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	6,784	118,1	6,674	5,561	6,665	5,736	5,404	6,102
TOC _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	7,430	-	7,966	7,385	6,500	7,690	8,434	8,07
pH _{poč.}		7,46	7,45	7,48	7,49	7,51	7,49	7,53	7,54
pH _{kon.}		6,48	-	6,59	6,6	6,56	6,5	6,45	6,52
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	389,3	389,3	389,3	389,3	389,3	389,3	389,3	389,3
Sušina _{kon.}	[mg.l ⁻¹]	170	-	205	185	194	212	181	240
D _{HM}	[%]	-	-	10,9	10,82	0,27	8,96	0,86	0,67
D _{DOA}	[%]	-	-	45,06	44,71	-	37,04	-	-
D _{DOP}	[%]	-	-	-	-	1,12	-	3,55	2,77



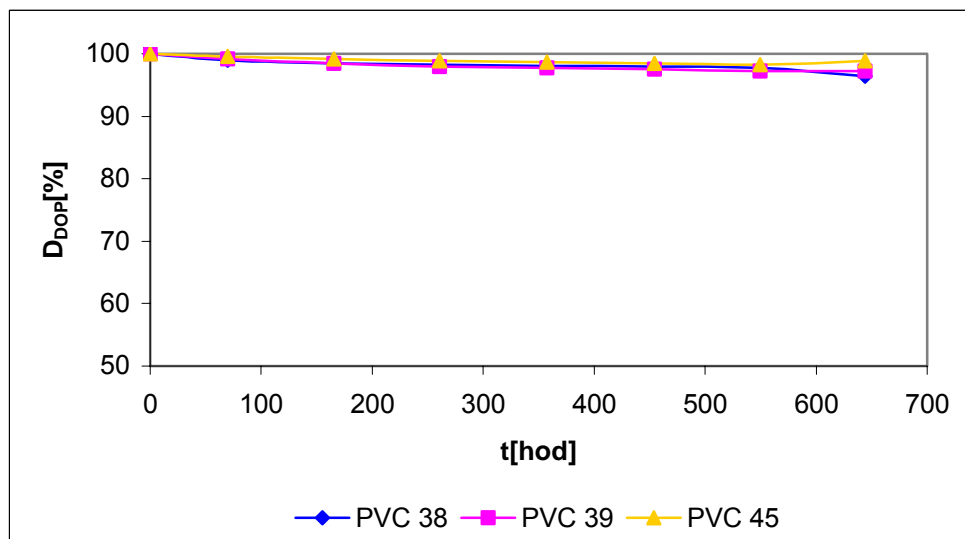
Obr.34. Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu
u vzorku PVC 42, PVC 43 a PVC 47 po 27 dnech pokusu - *Série V*



Obr.35. Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOA
ze vzorku PVC 42, PVC 43 a PVC 47 po 27 dnech pokusu - *Série V*

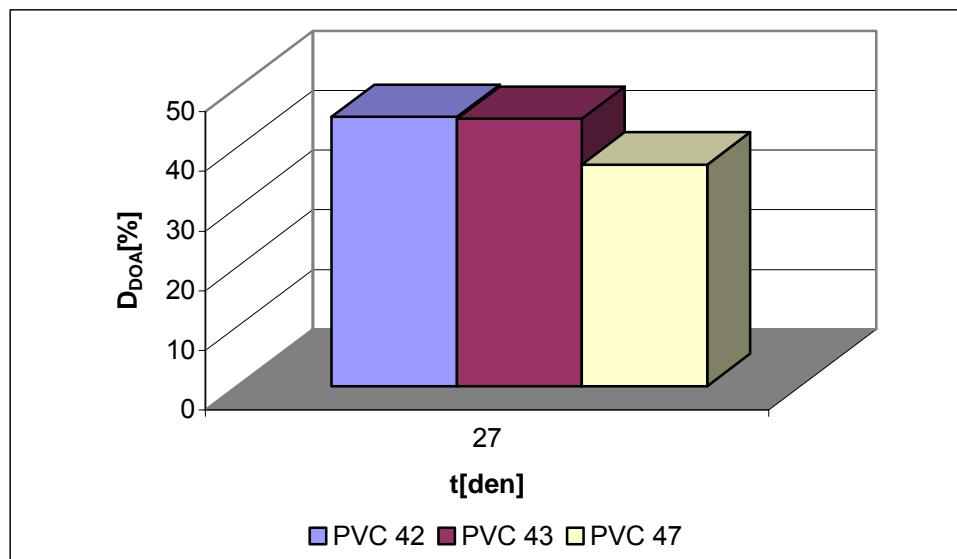


Obr.36. Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu
u vzorku PVC 38, PVC 39 a PVC 45 po 27 dnech pokusu - *Série V*



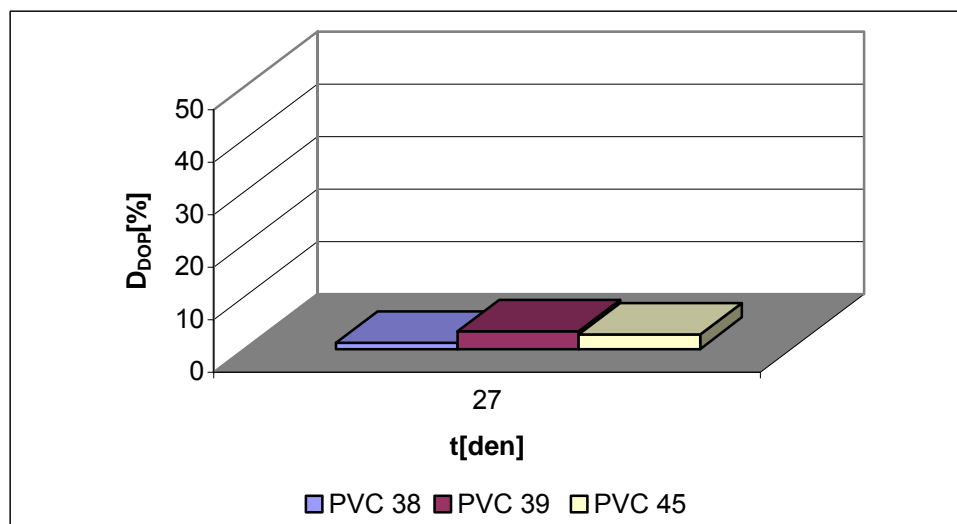
Obr.37. Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOP
ze vzorku PVC 38, PVC 39 a PVC 45 po 27 dnech pokusu - *Série V*

U této série byly hlavními sledovanými parametry úbytek hmotnosti změkčovadel z PVC fólií. Největší úbytek změkčovadla DOA cca 45 % po 27 dnech pokusu byl pozorován u vzorku PVC 42, který neobsahoval žádné nanoplnivo. Naopak nejmenší úbytek toho změkčovadla cca 37 % byl zaznamenán u vzorku PVC 47 obsahující anorganický jíl CLOISITE Na+. Úbytky hmotností změkčovadla DOA jsou znázorněny na Obr. 38.



Obr.38. Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – *Série V*

U vzorků obsahujících změkčovadlo DOP byl největší úbytek cca 3,35 % pozorován u vzorku PVC 39, který obsahuje organický jíł CLOISITE 30B. Nejmenší úbytek změkčovadla DOP cca 1,12 % byl pozorován u vzorku PVC 38, který neobsahoval nanoplnivo. Úbytky hmotností změkčovadla DOP jsou znázorněny na Obr. 39.



Obr.39. Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – *Série V*

I u tohoto pokusu byly zaznamenány změny v pružnosti materiálu. Došlo ke zvýšení křehkosti materiálů. Také byly pozorovány rozdíly v barvě materiálu, které jsou nejvíce viditelné u vzorku PVC 47, který obsahuje anorganický jíł CLOISITE Na⁺ (Obr. 40.) U ostatních vzorků PVC fólií nebyly změny v barvě tak výrazné.



Obr.40. Změna barvy u vzorku PVC 47

(vlevo – srovnávací tělíčko, vpravo – tělíčko po 27 dnech pokusu)

Stabilita PVC fólií vystavených tepelné oxidaci byla studována z důvodu simulace vlivu slunečního záření v environmentu.

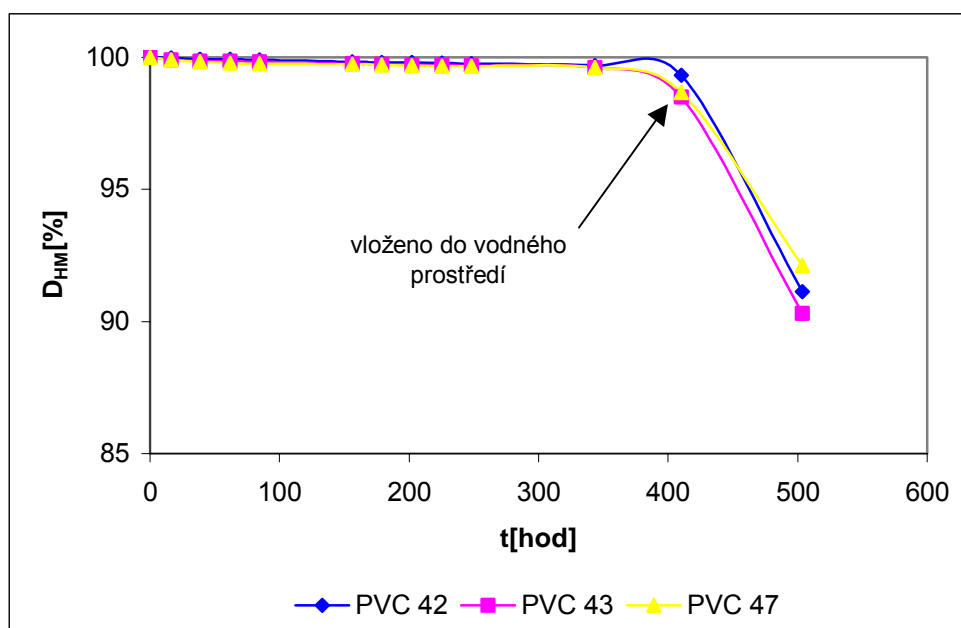
Série VI - Stabilita PVC/jíl nanokompozitů ve vodném aerobním prostředí – variace Zahn-Welensova testu – tepelná oxidace (koncentrace substrátu cca 286 mg.l^{-1} , sušina kalu = 441 mg.l^{-1})

Při tomto pokusu byly vzorky podrobeny tepelné oxidaci při 53°C po dobu 343 hodin [43]. Každý den byly vzorky vytaženy a po ochlazení (30 minut v exsikátoru nad silikagelem) byly vzorky zváženy. Byly zaznamenávány úbytky hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů a změkčovadel. Po tepelné oxidaci byly vzorky vloženy do děliček a dále byla sledována stabilita ve vodném aerobním prostředí. Do každého reaktoru byly vloženy čtyři tepelně oxidované vzorky PVC fólií, které nebyly upevněny, aby se zabránilo poškození povrchu vzorků. To bylo důležité pro následné analýzy mechanických vlastností.

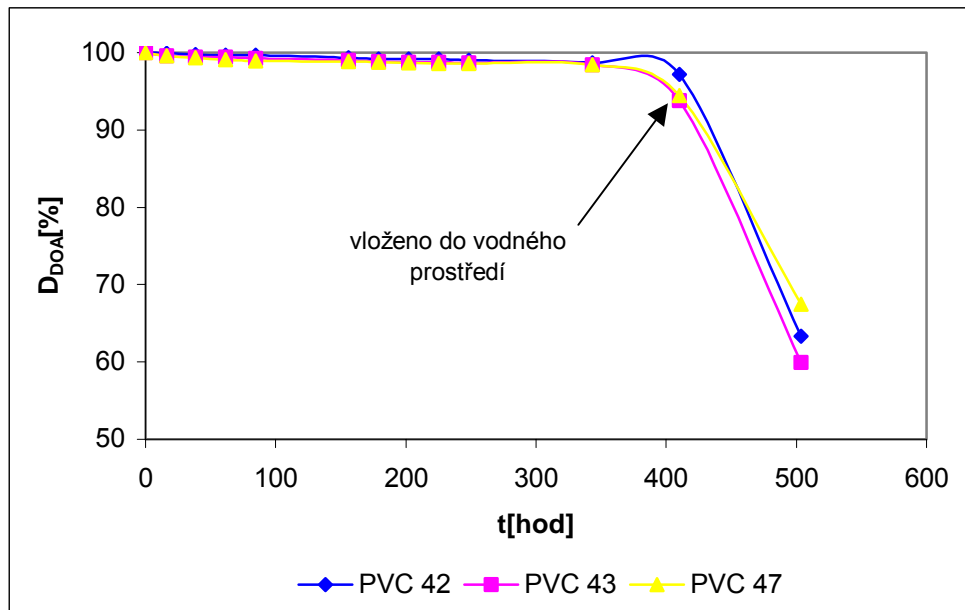
Protože tento pokus stále probíhá, jsou za konečné hodnoty považována naposledy naměřená data.

Tabulka X. Hodnoty sledovaných parametrů stability ve vodném prostředí – *Série VI*

Sledované parametry		Sl.p.	B-Na	PVC 42	PVC 43	PVC 45	PVC 47	PVC 38	PVC 39
Doba testu	[dny]	21	21	21	21	21	21	21	21
Hmotnost	[mg]	-	203,48 ¹⁾	287,43	231,88	254,22	275,62	320,04	349,67
TOC _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	3,573	105,3	5,497	2,752	2,788	3,162	2,269	2,683
pH _{poč.}		7,48	7,56	7,48	7,5	7,55	7,5	7,48	7,49
Sušina _{poč.}	[mg.l ⁻¹]	441	441	441	441	441	441	441	441
D _{HM}	[%]	-	-	8,88	9,7	0,63	7,88	0,37	0,49
D _{DOA}	[%]	-	-	36,69	40,09	-	32,54	-	-
D _{DOP}	[%]	-	-	-	-	2,61	-	1,52	2,01

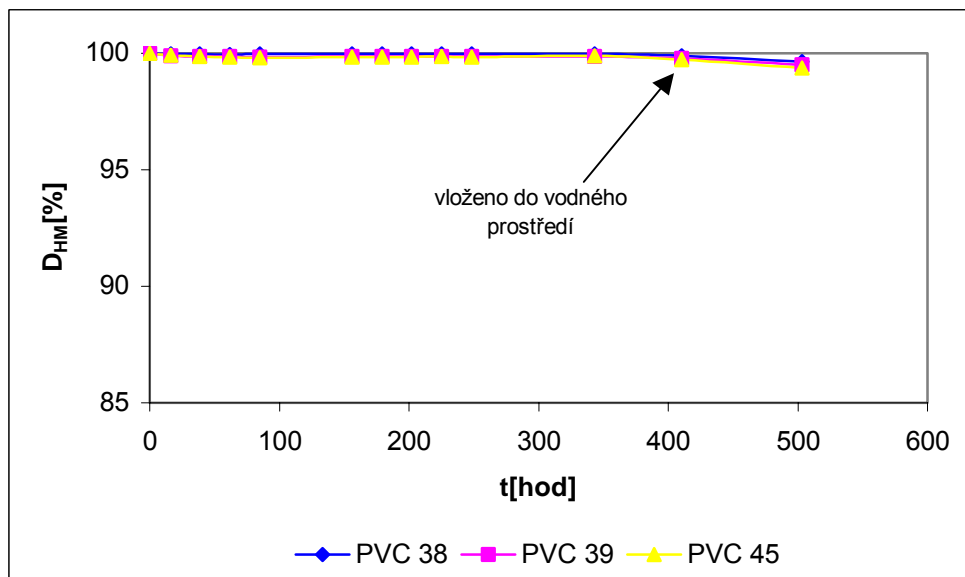

 Obr.41. Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu

 u vzorku PVC 42, PVC 43 a PVC 47 po 21 dnech pokusu - *Série VI*



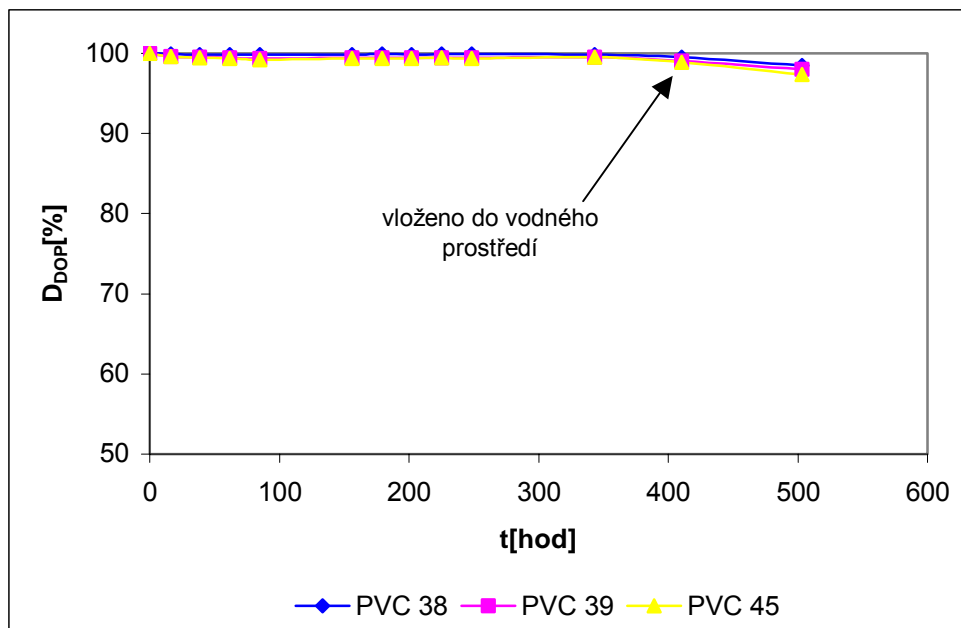
Obr.42. Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOA

ze vzorku PVC 42, PVC 43 a PVC 47 po 21 dnech pokusu - *Série VI*



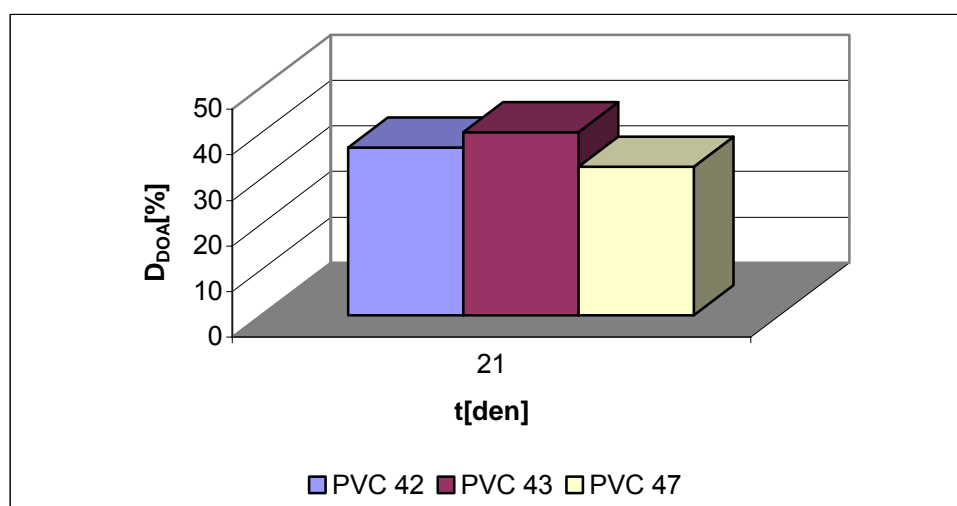
Obr.43. Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu

u vzorku PVC 38, PVC 39 a PVC 45 po 21 dnech pokusu - *Série VI*

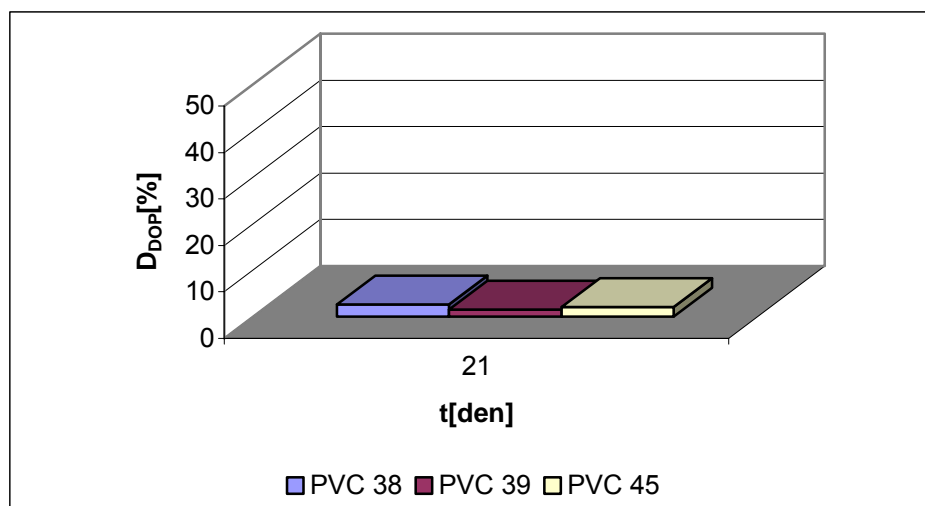
Obr.44. Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOP

ze vzorku PVC 38, PVC 39 a PVC 45 po 21 dnech pokusu - *Série VI*

Po 21 dnech pokusu byl největší úbytek změkčovadla DOA cca 40 % pozorován u vzorku PVC 43, který obsahuje organický jííl CLOISITE 30B. Nejmenší úbytek tohoto změkčovadla cca 33 % nastal u vzorku PVC 47, který je plněn nanojíílem CLOISITE Na⁺. Úbytky hmotnosti změkčovadla DOA jsou zobrazeny na Obr. 45.

Obr.45. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA ze vzorku PVC fólií – *Série VI*

Naopak u vzorků obsahujících změkčovaadlo DOP byl největší úbytek tohoto změkčovaadla 2,61 % pozorován u vzorku PVC 38, který neobsahuje nanoplňivo. Nejmenší úbytek hmotnosti změkčovaadla byl zaznamenán u vzorku PVC 39, který obsahuje organické nanoplňivo CLOISITE 30B. Úbytky změkčovaadla jsou znázorněny na Obr. 46.



Obr.46. Úbytky hmotnosti změkčovaadla DOP ze vzorků PVC fólií – *Série VI*

I u této série byly pozorovány změny v barvě fólií i v jejich křehkosti. Jelikož byly vzorky PVC fólií ve vodném prostředí jen krátkou dobu, jsou tyto rozdíly málo patrné. Nejvýraznější však byly u vzorku PVC 47 (Obr. 47.)



Obr.47. Změna barvy u vzorku PVC 47

(vlevo – srovnávací tělísko, vpravo – tělísko po 21 dnech pokusu)

Srovnání *Série V* a *VI* je velmi obtížné, jelikož pokus *Série VI* stále probíhá a uvedené výsledky jsou pouze posledně naměřenými hodnotami. Dalším nevýhodou je, že u pokusu *Série VI* byly tepelně oxidované vzorky krátkou dobu ve vodném prostředí. Ovšem i z těchto hodnot lze vidět, že po vložení do vodného prostředí, došlo k výraznému úbytku hmotnosti změkčovadla DOA. U vzorků obsahujících změkčovadlo DOP byl tento úbytek hmotnosti menší než u vzorků obsahujících změkčovadlo DOA. Ovšem i ve stejném časovém intervalu jsou úbytky hmotností změkčovadla DOP tepelně oxidovaných vzorků větší, než u vzorků, které nebyly tepelně oxidovány.

Vzhledem ke krátké době testů *Série VI*, nelze vyslovit konečný závěr, zda tepelná oxidace měla vliv na ztrátu změkčovadel z PVC fólií.

Aby bylo prokázáno, že migrace změkčovadel je způsobena přítomností mikroorganismů v biotickém prostředí, byly provedeny testy na sledování stability PVC fólií v abiotickém prostředí.

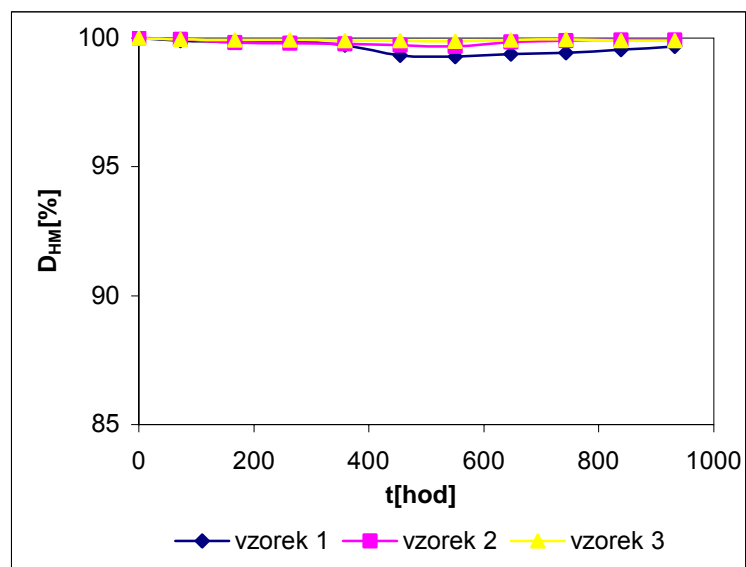
Série VII – Sledování stability PVC/jíl nanokompozitů v abiotickém prostředí

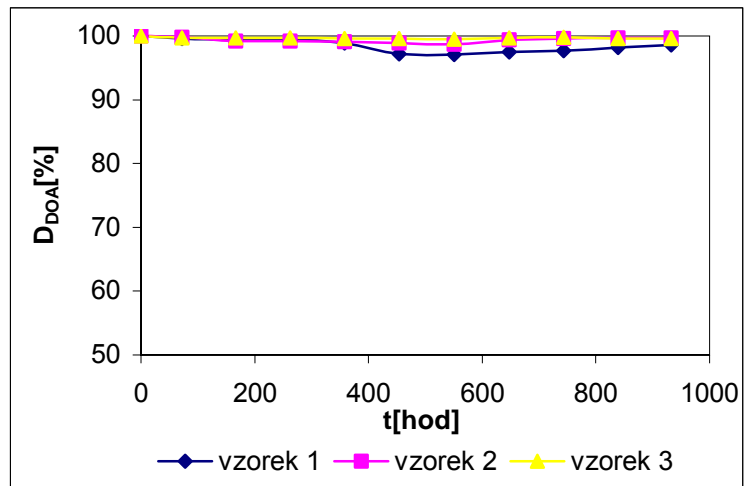
Při sledování stability v abiotickém prostředí bylo vždy do jedné baňky vloženo jedno testovací tělísko ze vzorku PVC/jíl nanokompozitu. Z každého typu PVC fólie byly sledovány tři tělíška. Ta byla ve stanovených časových intervalech z baňek vyjímána, umyta a po vysušení do konstantní hmotnosti (v exsikátoru nad silikagelem) zvážena. Byly zaznamenávány úbytky hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů a vypočteny úbytky hmotnosti změkčovadel.

Jelikož tento test stále probíhá, jsou za konečné výsledky považovány posledně stanovené hodnoty.

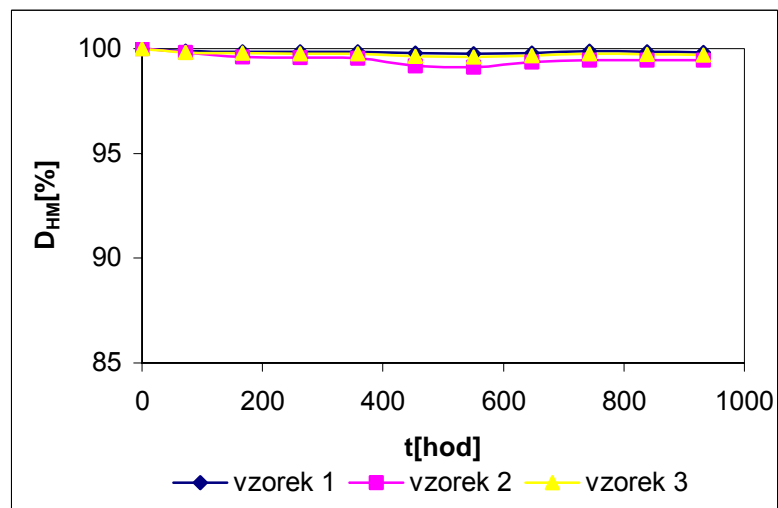
Tabulka XI. Hodnoty sledovaných parametrů stability v biotickém prostředí – *Série VII*

Sledované parametry		PVC 42	PVC 43	PVC 45	PVC 47
Doba testu	[dny]	39	39	39	39
Hmotnost _{poč}	[mg]	299,63	252,75	236,64	243,25
D_{HM}	[%]	0,17	0,34	0,24	0,8
D_{DOA}	[%]	0,71	1,41	-	3,31
D_{DOP}	[%]	-	-	0,98	-

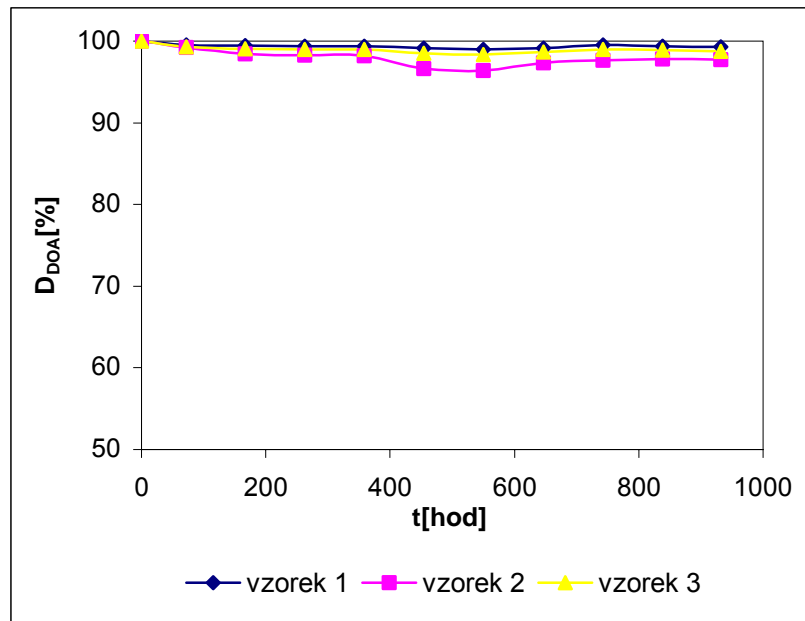
Obr.48. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu
u vzorku PVC 42 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



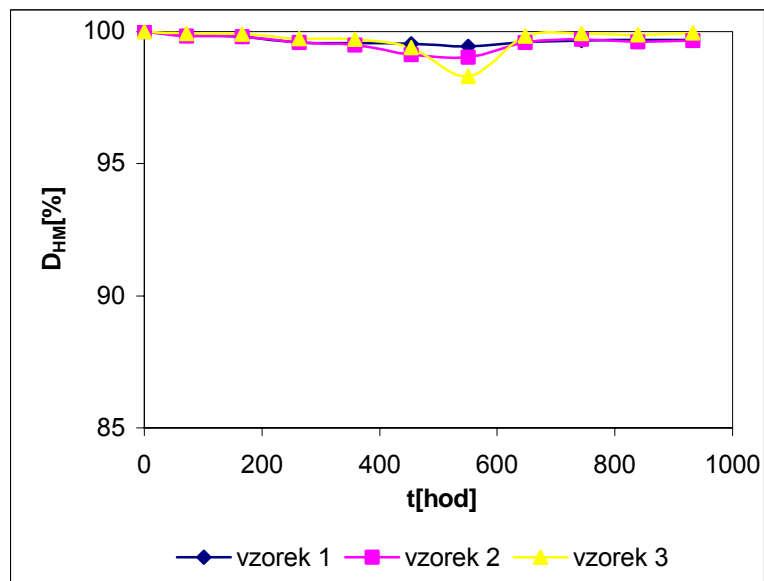
Obr.49. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA ze vzorku PVC 42 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



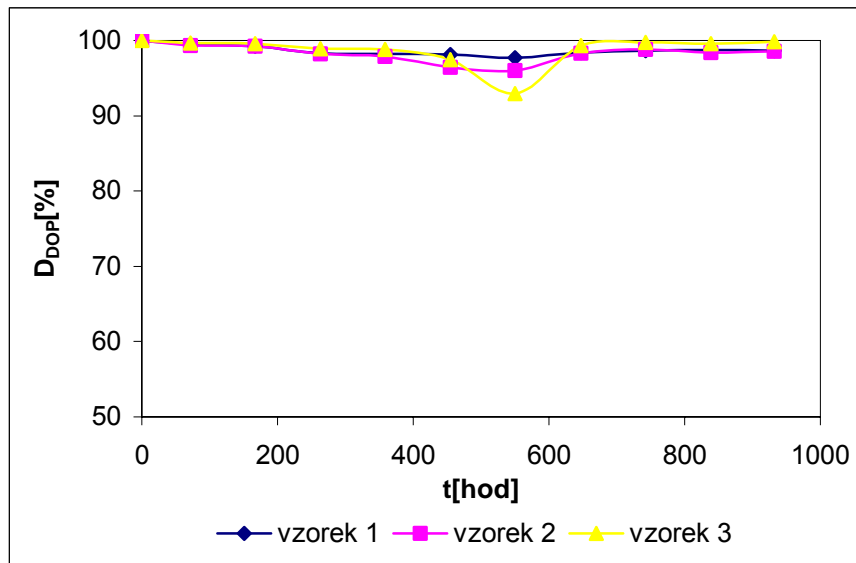
Obr.50. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu u vzorku PVC 43 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



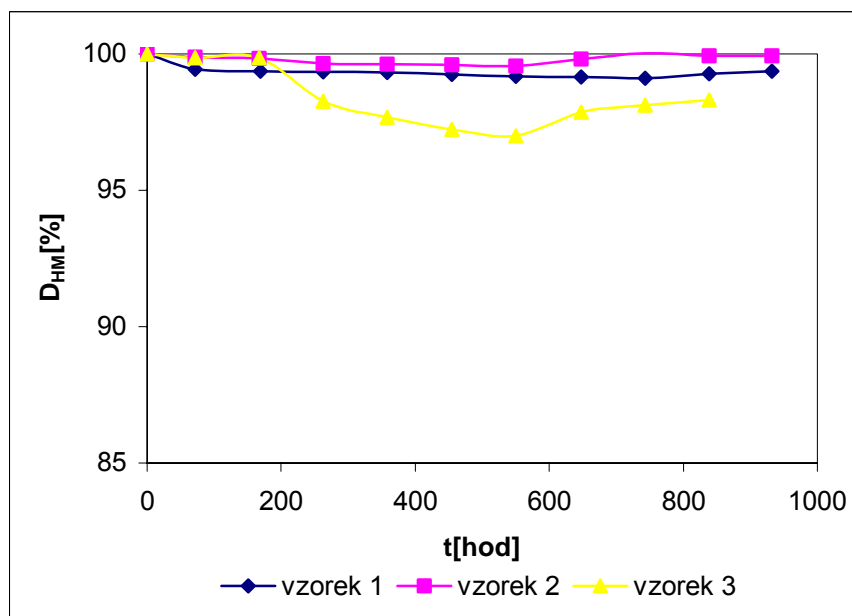
Obr.51. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA ze vzorku PVC 43 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



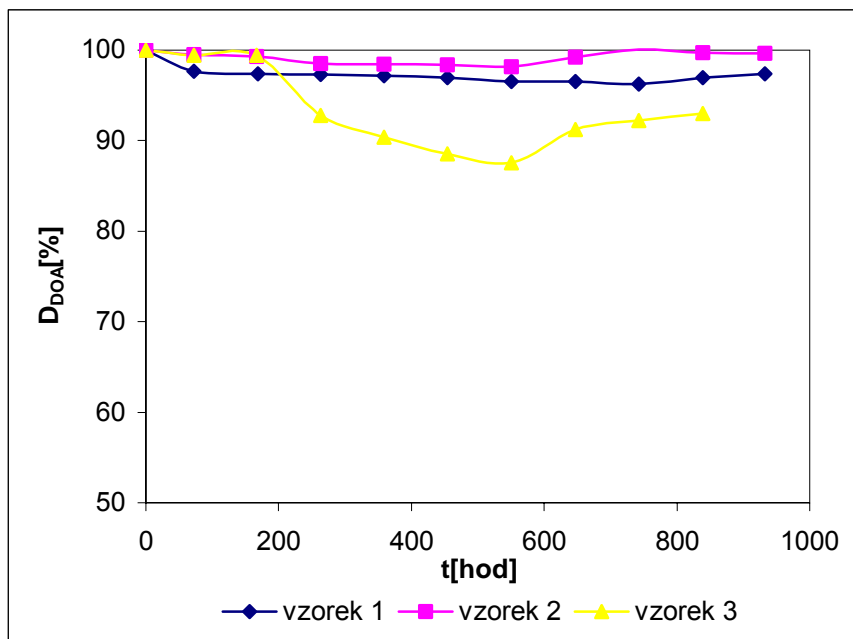
Obr.52. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu u vzorku PVC 45 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



Obr.53. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOP
ze vzorku PVC 45 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



Obr.54. Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu
u vzorku PVC 47 po 39 dnech pokusu - *Série VII*



Obr.55. Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA
ze vzorku PVC 47 po 39 dnech pokusu - *Série VII*

Všechny typy fólií vykazovaly během testu mírné snížení hmotnosti (Tabulka XI) způsobené pravděpodobně migrací změkčovadel do vodného prostředí. Tato skutečnost byla potvrzena u vzorku PVC 47 stanovením nepolárních extrahovatelných látek. U tohoto vzorku bylo pozorováno zakalení vodného roztoku během testu, proto byl vybrán k další analýze. Ztráta změkčovadla DOA se pohybovala kolem 0,23 %.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo sledování stability PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí. Jako vzorky byly použity PVC fólie obsahující změkčovadla dioktyladipát (DOA) nebo dioktylfthalát (DOP) a tyto fólie byly plněny nanojíly s obchodními názvy CLOISITE 30B (organicky modifikovaný jíl montmorillonitu) nebo CLOISITE Na+ (anorganický jíl montmorillonitu). Pro posouzení stability byly použity metody stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK) a sledování změn koncentrace substrátu v biotickém i abiotickém prostředí.

V první části byly pomocí metody stanovení BSK sledována samotná změkčovadla DOA a DOP. Obě použitá změkčovadla lze zařadit mezi látky velmi dobře biologicky rozložitelné. Svědčí o tom i poměr $BSK_{max}/CHSK_{Cr}$, který nabyl hodnot pro dioktyladipát (DOA) kolem 0,58 a pro dioktylfthalát (DOP) kolem hodnoty 0,57.

V další části byla sledována stabilita PVC plněných i neplněných fólií. U těchto typů fólií byla pozorována částečná biodegradace, která byla dokázána pomocí BSK. Snížená stabilita fólií byla způsobena mikrobiálním odstraněním změkčovadel dioktyladipátu (DOA) a dioktylfthalátu (DOP). Změkčovadla migrují z vnitřních vrstev fólie k povrchu, kde jsou následně biologicky rozkládána. Větší úbytky změkčovadel byly pozorovány ze vzorků PVC fólií, obsahující změkčovadlo DOA než u vzorků s DOP. Tato skutečnost může být způsobena chemickou strukturou samotných změkčovadel a jejich biochemickými pochody. Navíc u plněných PVC fólií byly ztráty změkčovadel ve skoro všech testech větší než u neplněných fólií. Po 90 dnech se ztráty DOA u plněných fólií pohybovaly kolem 60 %, kdežto u neplněných fólií byly ztráty kolem 53 %. U plněných fólií obsahujících změkčovadlo DOP byl úbytek kolem 37 %, u neplněných kolem 36 %. Podobných výsledků dosáhl i Jaromír Kratina [2]. Z prozatímních výsledků nelze s jistotou říci, jaký vliv má tepelná oxidace na stabilitu PVC fólií.

Z opačného hlediska můžeme říci, že nebyl pozorován žádný vliv materiálů na životní prostředí. Nebyl zjištěn žádný inhibiční či toxický vliv na mikroorganismy.

Vzhledem k tomu, že většina pokusů dosud nebyla ukončena je vyslovení dalších závěrů předčasné. Z dosavadních výsledků vyplývá, že stabilita PVC/jíl nanokompozitů je narušena migrací změkčovadel k povrchu fólií a jejich následné degradaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kalendová A.: Polymer/Clay nanokomposites. Doctoral thesis, UTB ve Zlíně, 2005.
- [2] Kratina J.: Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2005.
- [3] Jitendra K. Pandey, K. Raghunatha Reddy, A. Pratheep Kumar, R.P. Singh: An overview on the degradability of polymer nanocomposites. Division of Polymer Science and Engineering, National Chemical Laboratory, India, 2005
- [4] Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T.: *Comp. Interf.*, 2001, 8: 313.
- [5] Oya A.: Polypropylene clay nanocomposites. In: Pinnavaia T.J., Beall G.W., editors. *Polymer clay nanocomposites*. London: Wiley, 2000.
- [6] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.*, 2000, 28:1.
- [7] Pandey JK, Misra M, Mohanty AK, Drzal LT, Singh RP: *Nan. Sci. Technik.*, in press. 1997, 33:40.
- [8] Krejčí J.: Vliv různého přídávku interkalovaného montmorillonitu na vlastnosti směsi Surlyn/MMT. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2005.
- [9] Lapčík L., Raab M.: *Nauka o materiálech II*. UTB ve Zlíně, 2000.
- [10] Mikula J., Dorazilová M.: *Něco o kompozitech*. Aliachem, a.s., Fatra Napajedla, 1999.
- [11] Wang J., Pyrz R.: Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites-part II:analyses. *Composites science and technology* 64, 2004, 935-944.
- [12] Alexandre M., Dubois P.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use*.
- [13] Kutějová L., Vaculík J., Maláč Z., Šimoník J.: Morfologie polymerních nanokompozitů. *Konference Juniormat 01 (19-20. září 2004, Brno)*, str. 59-62, Brno, 2001.
- [14] Hay J.N. [online] *Nanocomposites-properties and applications*. [cit. 2004-05-07] <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>>

- [15] Stark T.D., Choi H., Diebel P.W.: Plasticizer molecular weight and plasticizer retention in PVC geomembranes. 57th Canadian geotechnical conference, 2004.
- [16] Webb J.S., Nixon M., Eastwood I.M., Greenhalgh M., Robson G.D., Handley P.S.: Fungal colonization and biodeterioration of plasticized polyvinyl chloride. *Applied and Environmental microbiology*, Aug. 2000, p.3194-3200.
- [17] Romero L.A.M., Castrejon T.G.: Biodegradation plasticized PVC by *Rhodotorula* sp. *Revista Latinoamericana de Microbiologia*, Vol.27, no.3, pp.231-236, 1985.
- [18] Gumargilieva K.Z., Zaikov G.E., Semenov S.A., Zuranova O.A.: Biodegradation of flexible poly(vinyl chloride). *Polymer Science (Russia) (USA)*. Vol. 40, no. 10, pp. 948-949, Oct. 1998.
- [19] Asha V., Yabannavar A., Bartha R.: Methods of assessment of biodegradability of plastic films in soil. *Applied and environmental mikrobiology*, Oct. 1994, p. 3608-3614.
- [20] Yabannavar A., Bartha R.: Biodegradability of some food packaging materials in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, Vol. 25, no. 11, pp. 1469-1475, 1993.
- [21] Mersiowsky I., Weller M., Ejlerstsson J.: Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: a laboratory-scale landfill simulation reactor study. PubMed – indexed for Medline, PMID: 11487101, Sep. 2001
- [22] Horikoshi S., Serpone N., Hisamatsu Y., Hidaka H.: Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. 3. Photooxidation of a solid polymer: TiO₂-Blended Poly(vinyl chloride) film. *Environ. Sci. Technol.* 32 (24), 4010-4016, 1998.
- [23] Vinhas G.M., Souto-Maior R.M., Lapa C.M., De Almeida Y.M.B.: Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation. *Materials Research*, Vol. 6, No. 4, 497-500, 2003.
- [24] <<http://www.deza.cz/>> Technické informace
- [25] IARC: Monographs on The Evaluation of The Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, Internation Agency for Research on Cancer, p.V29 259.
- [26] Felder J.D. et al: *Environ. Toxicol. Chem.* 5: 777-84, 1986

- [27] Chemicals Inspection and Testing Institute: Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on The CSCL Japan. Japan Chemical Industry Ecology-toxicology nad Information Center. ISBN#4-89074-101-1, 1992
- [28] Saeger V.W. et al: Appl. Environ. Microbiol. 31: 746-9, 1976
- [29] <<http://www.mindfully.org>> Di-2-ethylhexyl phthalate, CAS No.117-81-7. First Listed in the First Annual Report on Carcinogens. EHIS 9th Report on Carcinogens Revised January 2001
- [30] ECETOC: An assessment of the occurrence and effects of dialkyl ortho-phthalates in the environment. Brussels, European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre, 63 pp (Technical Report No. 19), 1985.
- [31] Graham P.R.: Phthalate ester plasticizers – Why and how they are used. Environ. Health Perspect., 3: 3-12, 1973.
- [32] Mathur S.P.: Respirometric evidence of the utilization in soil of di-octyl and di-2-elthylhexyl phthalate plasticizers. J. Environ. Qual., 3: 207-209, 1974b.
- [33] Sugatt R.H., O'Grady D.P., Banerjee S., Howard P.H., Gledmill W.E.: Shake flask degradation of 14 comercial phthalate esters. Appl. environ. Microbiol., 47: 601-606, 1984.
- [34] Nakamiya K., Hashimoto S., Ito H., Edmonds J.S., Yasuhara A., Morita M.: Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 99, No. 2, 115-119, 2005
- [35] Feng Z., Kunyan C., Jiamo F., Guoying S., Huifang Y.: Biodegradability of Di(2-ethylhexyl) Phthalate by Pseudomonas Fluorescens FS1. Springer Science+Business Media B.V., Formely Kluwer Academic Publisher B.V., Vol. 140, No. 1-4, pages 297-305, Oct. 2002. ISSN: 1573-2932
- [36] Di Gennaro P., Collina E., Franzetti A., Lasagni M., Luridiana A., Pitea D., Bassetti G.: Bioremediation of Diethylhexyl Phthalate contaminated soil: A feasibility study in slurry- and solid- phase reactors. Environ. Sci. Technol. 39 (1), 325-330, 2005.
- [37] Horn O., Nalli S., Cooper D., Nicell J.: Plasticizer metabolites in the environment. Water Research 38, 2004, 3693-3698.

- [38] Julinová M., Kalendová A., Hoffmann J.: Organically modified clays and their stability in an aqueous aerobic environment. Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 25-29. September 2005, Schladming, Styria, Austria. ISSN 1609-0144
- [39] Julinová M., Kalendová A., Hoffmann J.: Organically modified clays as potential stabilising agents for PVC films. Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 25-29. September 2005, Schladming, Styria, Austria. ISSN 1609-0144
- [40] ČSN EN ISO 10634, Pokyny pro přípravu a zpracování ve vodě těžko rozpustných organických látek pro následující hodnocení jejich biologické rozložitelnosti ve vodním prostředí
- [41] ČSN EN 29888, Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí (Statická zkouška: Zahn-Wellens metod)
- [42] Hoffman J., Řezníčková I., Růžička J.: Technologická cvičení z ochrany prostředí, část II, 2000, Zlín
- [43] Khabbaz F., Albertsson C.A., Karlsson S.: Chemical and morphological change of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. Polymer degradation and Stability, 1999, Vol. 63, s.127-138.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření	
SEM	Scanovací elektronová mikroskopie	
TEM	Scanovací tunelovací mikroskopie	
XRD	Rentgenová difrakce	
DSC	Diferenční scanovací kalorimetrie	
TGA	Termogravimetrická analýza	
DMA	Dynamicko mechanická analýza	
LSC	Liquid scintillation counting	
GC	Plynová chromatografie	
GCMS	Plynová chromatografie-hmotnostní spektroskopie	
MALDI-TOF	Matrix assisted laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry	
LC	Kapalinová chromatografie	
GPC	Gelová permeační chromatografie	
ESR	Elektronová spinová rezonance	
ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemické analýzy	
PVC	Polyvinylchlorid	
DOA	Dioktyladipát	
DOP	Dioktylfthalát	
BBP	Benzylbutylfthalát	
DIDP	Di-iso-decylfthalát	
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku	[mg.l ⁻¹ , mg.g ⁻¹]
MMT	Montmorillonit	
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanovou metodou	[mg.g ⁻¹]
FTIR	Infračervená spektroskopie pomocí Fourierovy transformace	

ČSN	Česká státní norma	
TC	Koncentrace celkového uhlíku	[g.g ⁻¹ , %]
TOC	Koncentrace organického uhlíku	[mg.l ⁻¹]
IC	Koncentrace anorganického uhlíku	[mg.l ⁻¹]
NDIR	Nedisperzní infračervený detektor	
UZ	Ultrazvuk	
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku	[mg.g ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1.	Schématické znázornění různých degradačních.....	9
Obr.2.	Různé techniky k analýze polymerní stability [3].....	10
Obr.3.	Struktura polymer-jílových částic: [11]	12
Obr.4.	Strukturní vzorec DOA	18
Obr.5.	Strukturní vzorec DOP	19
Obr.6.	Mechanismus biodegradace DOP a DOA [37]	21
Obr.7.	Schéma měřicí jednotky přístroje BIAL BOD 10.....	33
Obr.8.	Aparatura pro sledování stability ve vodném aerobním prostředí	35
Obr.9.	Φ celková BSK – pokus <i>Série I</i>	42
Obr.10.	Φ substrátová BSK změkčovadla DOA- <i>Série I</i>	43
Obr.11.	Φ substrátová BSK změkčovadla DOP- <i>Série I</i>	43
Obr.12.	Φ celková BSK – pokus <i>Série II</i>	45
Obr.13.	Φ substrátová BSK změkčovadla DOA- <i>Série II</i>	45
Obr.14.	Φ substrátová BSK změkčovadla DOP- <i>Série II</i>	46
Obr.15.	Φ substrátová BSK změkčovadel DOA a DOP při pokusu <i>Série I a II</i>	48
Obr.16.	Φ celková BSK PVC 42, PVC 43, PVC 45 a PVC 47 – pokus <i>Série III</i>	50
Obr.17.	Φ substrátová BSK PVC fólií – pokus <i>Série III</i>	50
Obr.18.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů – <i>Série III</i>	51
Obr.19.	Úbytek hmotnosti změkčovadel DOA a DOP z PVC fólií – <i>Série III</i>	51
Obr.20.	Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – <i>Série III</i>	52
Obr.21.	Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – <i>Série III</i>	53
Obr.22.	ATR spektra PVC 42.....	54
Obr.23.	ATR spektra PVC 43.....	54
Obr.24.	ATR spektra PVC 45.....	55
Obr.25.	ATR spektra PVC 47.....	55
Obr.26.	Φ celková BSK PVC 42, PVC 43, PVC 45 a PVC 47 – pokus <i>Série IV</i>	57
Obr.27.	Φ substrátová BSK PVC fólií – pokus <i>Série IV</i>	58
Obr.28.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitů – <i>Série IV</i>	58
Obr.29.	Úbytek hmotností změkčovadel DOA a DOP.....	59
Obr.30.	Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – <i>Série IV</i>	60
Obr.31.	Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – <i>Série IV</i>	60

Obr.32.	Změna barvy u vzorku PVC 47.....	61
Obr.33.	Změna barvy u vzorku PVC 45.....	62
Obr.34.	Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	63
Obr.35.	Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOA.....	63
Obr.36.	Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	64
Obr.37.	Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOP.....	64
Obr.38.	Úbytky hmotností změkčovadla DOA ze vzorků PVC fólií – <i>Série V</i>	65
Obr.39.	Úbytky hmotností změkčovadla DOP ze vzorku PVC fólií – <i>Série V</i>	65
Obr.40.	Změna barvy u vzorku PVC 47.....	66
Obr.41.	Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	67
Obr.42.	Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOA.....	68
Obr.43.	Φ úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	68
Obr.44.	Φ úbytek hmotnosti změkčovadla DOP.....	69
Obr.45.	Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA ze vzorku PVC fólií – <i>Série VI</i>	69
Obr.46.	Úbytky hmotnosti změkčovadla DOP ze vzorků PVC fólií – <i>Série VI</i>	70
Obr.47.	Změna barvy u vzorku PVC 47.....	70
Obr.48.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	72
Obr.49.	Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA.....	73
Obr.50.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	73
Obr.51.	Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA.....	74
Obr.52.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	74
Obr.53.	Úbytek hmotnosti změkčovadla DOP.....	75
Obr.54.	Úbytek hmotnosti PVC/jíl nanokompozitu.....	75
Obr.55.	Úbytek hmotnosti změkčovadla DOA.....	76

SEZNAM TABULEK

Tabulka I.	Popis složení testovaných materiálů	30
Tabulka II.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série I</i>	42
Tabulka III.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série II</i>	44
Tabulka IV.	Porovnání hodnot u pokusů <i>Série I</i> a <i>Série II</i>	47
Tabulka V.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série III</i>	49
Tabulka VI.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série III</i>	49
Tabulka VII.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série IV</i>	56
Tabulka VIII.	Hodnoty sledovaných parametrů biologického rozkladu– <i>Série IV</i>	57
Tabulka IX.	Hodnoty sledovaných parametrů stability ve vodném prostředí– <i>Série V</i>	62
Tabulka X.	Hodnoty sledovaných parametrů stability ve vodném prostředí– <i>Série VI</i>	67
Tabulka XI.	Hodnoty sledovaných parametrů stability v abiotickém prostředí– <i>Série VII</i> .	72

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Místo uložení práce:</i> Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<i>Autor práce:</i> Bc. Jana Pokorná
<i>Název práce</i> Biostabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí Biostability of PVC/clay nanocomposites in a biotic environment
<i>Vedoucí práce:</i> Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
<i>Vysoká škola (název a adresa):</i> 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
<i>Rok obhájení práce:</i> 2006
<i>Počet stran, obrázků, tabulek:</i> 88, 55, 11
<i>Předmětová hesla:</i> PVC/jíl nanokompozity, stabilita, biodegradace, dioktyladipát, dioktylfthalát PVC/clay nanocomposites, stability, biodegradation, dioctyladipate, dioctylphthalate
<i>Souhrn</i> <p>Byla studována stabilita PVC/jíl nanokompozitů v biotickém prostředí. PVC fólie obsahovaly nanoplňiva CLOISITE Na⁺ nebo CLOISITE 30B a změkčovadla dioktyladipát (DOA) nebo dioktylfthalát (DOP). Stabilita změkčovadel byla studována v první části. DOA i DOP patří mezi látky snadno biologicky rozložitelné. V další části byla sledována stabilita PVC fólií ve vodném aerobním prostředí. Během 90denního testu bylo zjištěno zhoršení vlastností PVC fólií. Snížení stability bylo způsobeno částečným biologickým odstraněním změkčovadel. Ztráta DOA se pohybovala kolem 50 % a DOP kolem 30 %. U plněných fólií byl úbytek cca o 10 % větší.</p>

Abstract

Stability of PVC/clay nanocomposites was being studied in a biotic environment. PVC foils contained nanofillers CLOISITE Na⁺ or CLOISITE 30B and plasticizers dioctyladipate (DOA) or dioctylphthalate (DOP). In the first part was tested the stability of the plasticizers. DOA and DOP belong to easily degradable substances. The stability of PVC foils in aerobic aqueous environment was observed in the next part. During 90 days test was found deterioration of the PVC foils properties. Decreasing of the stability was caused by partly biological removal of the plasticizers. The losses of DOA moved around 50 % and DOP around 30 %. The loss was cca 10 % higher by the filler PVC foils.