

Stanovení mechanických vlastností kompozitních fólií na bázi PVA/zeolit a plniv získaných z odpadních zdrojů

Martin JURČA^a, Markéta JULINOVÁ^a, Pavel MOKREJŠ^b, Vincent VERNEY^c

^aÚstav Inženýrství Ochrany Životního Prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, email: martenjurca@seznam.cz, julinova@utb.cz

^bÚstav Inženýrství Polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, email: mokrejs@utb.cz

^cUstav Chemie Clermont – Ferrand (ICCF), Univerzita SIGMA CLERMONT, Francie, email: Vincent.Verney@uca.fr

Souhrn

V rámci výzkumu byly připraveny kompozitní fólie pro aplikace v zemědělství na bázi PVA/zeolit a odpadních surovin. Pro přípravu byly použity různé typy plastifikátorů – glycerol, kyselina citrónová, močovina a případně jejich kombinace. Jako plnivo byl použit přírodní zeolit a také plniva získána z odpadních zdrojů – keratinový hydrolyzát vyrobený z odpadního kuřecího peří a biomasa aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod. Cílem práce bylo podrobit připravené materiály mechanickým zkouškám a následně posoudit vliv UV záření na tyto vlastnosti. Z výsledků vyplývá, že připravené filmy měly srovnatelné, či dokonce vyšší hodnoty Youngova modulu ve srovnání s čistými PVA filmy. Vlivem ozáření došlo k výraznému zvýšení Youngova modulu. Opačný trend byl sledován v případě stanovení tažnosti, kdy docházelo k poklesu hodnot. Závěrem lze konstatovat, že navržená plniva lze doporučit pro přípravu biologicky rozložitelných kompozitních filmů na bázi PVA, nicméně pro zvolení optimálního složení je zapotřebí ještě dalších testů.

Klíčová slova: Polyvinyl alkohol, kompozitní materiály, zeolit, mechanické vlastnosti, keratinový hydrolyzát, aktivovaný kal

Úvod

PVA je biologicky rozložitelný, ve vodě rozpustný, syntetický polymer krystalického charakteru. Mezi jeho základní vlastnosti patří vynikající chemická odolnost, netoxičita a dobré mechanické vlastnosti, které souvisejí s přítomností hydroxylových skupin a jejich schopnosti tvořit vodíkové vazby. Na základě těchto vlastností je široce využíván v zemědělství a průmyslu, kde nachází uplatnění jako obalový materiál. [1,2] Nicméně biologická rozložitelnost PVA neprobíhá ve všech složkách životního prostředí uspokojivě. Velké množství studií se proto zabývá přípravou kompozitů [3-7], neboť polymerní nanokompozity obsahující organické či anorganické částice jsou v posledních letech předmětem zájmu. Začleněním těchto částic do matrice polymeru dochází k vzájemným interakcím mezi polymerní maticí a částicemi plniva, následkem čehož může docházet ke zlepšení vlastností finálního produktu. [8,9] Nanokompozitní materiály nachází díky svým vlastnostem využití v mnoha komerčních aplikacích, zejména v zemědělství, průmyslu či domácnostech. [10,11]

Výzkum prováděný v posledních letech byl zaměřen především na kompozitní materiály, kdy jako plniva byly použity jílové minerály. [4,12-16] Studie byly zaměřeny především na vrstevnaté jíly, zejména na montmorillonit, který je hojně využíván vzhledem k jeho vrstevnaté nanostruktúře, vysoké adsorpci a velkému měrnému povrchu. [8,15,17-19] Mezi částicemi plniva a polymerem jsou často silné chemické vazby nebo interakce – jako jsou van der Waalsovy síly, vodíkové vazby nebo elektrostatické síly. Navržené kompozitní materiály jsou studovány zejména z důvodu jejich snadné výroby a vynikajících tepelných, mechanických a bariérových vlastností. [15,19-22]. Avšak výsledky studií naznačují, že použitím jílových minerálů typu montmorillonit může docházet ke zhoršení schopnosti biologického rozkladu samotné polymerní matrice. [23,24] Jedním z důvodů je sorpce PVA na tyto částice. Následkem čehož dochází k nežádoucí akumulaci PVA v životním prostředí. Alternativou jílových

minerálů mohou být přírodní zeolity, které nacházejí široké uplatnění při sanaci životního prostředí, ať už v oblasti čištění odpadních vod či při půdních remediacích. [25,26]

Populace na celém světě produkuje obrovské množství odpadních materiálů, včetně odpadních vod a kalů. Aktivovaný kal je odpadní materiál získaný při fyzikálně-biologickém čištění odpadních vod. Upravený aktivovaný kal je zdrojem organické hmoty a živin, zejména dusíku a fosforu. Jednou z možností jeho využití je jeho aplikace v zemědělství a to sice jako hnojivo. Toto využití má svá úskalí, aktivovaný kal je schopný akumulovat těžké kovy, případně jiné toxické látky, které se mohou dále kumulovat v půdním prostředí a poté se dostat do potravního řetězce. Avšak tato problematika se týká především čistíren zabývajících se likvidací průmyslových odpadních vod, kde lze předpokládat nadlimitní hodnoty těchto látek. [27,28]

Keratin patří mezi strukturální proteiny vyznačující se chemickou odolností, z důvodu zesíťování disulfidovými můstky, které ztěžují jeho zpracování a následné využití. Pro keratin je charakteristická jeho nerozpustnost ve vodě. Podle dostupných zdrojů vzniká celosvětově více než 8,5 miliard tun keratinového odpadu ročně produkovaného z různých odvětví průmyslu. [29,30] Keratinové odpady se stále hromadí v životním prostředí a to zejména v podobě peří, srsti, vlasů či v podobě dalších obtížně zpracovatelných odpadů jako jsou kopyta, rohy či nehty. V současné době je věnována pozornost těmto odpadům z hlediska jejich možného druhotného využití. Uplatnění nacházejí především v lékařství, zemědělství či potravinářském průmyslu, kde je lze využít ve formě vodě rozpustného keratinového hydrolyzátu. [31,32]

Tato studie se zabývá přípravou polymerních kompozitů, za použití přírodního plniva – zeolitu a plniv získaných z odpadních zdrojů. Oproti běžným plnivům je jejich předností ekonomická nenáročnost, dostupnost a zejména jejich druhotné využití. V rámci této práce bylo použito plnivo z upravené biomasy aktivovaného kalu získaného z městské čistírny odpadních vod a keratinový hydrolyzáte vyrobený z odpadního kuřecího peří. Cílem práce je stanovení mechanických vlastností biodegradovatelných kompozitních fólií na bázi PVA s různými plnivy. A následné posouzení odolnosti materiálů vůči slunečnímu záření, neboť při případné aplikaci těchto materiálů v zemědělství budou vystaveny tomuto záření. Na základě, čehož je důležité se zabývat změnám vlastností, ke kterým může docházet.

Experimentální část

Příprava kompozitů

PVA kompozity byly připraveny metodou lití do forem. Po důkladném promíchání byla směs vylita do polystyrénové Petriho misky. Materiály byly sušeny při laboratorní teplotě ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) do konstantní hmotnosti, cca 14 dní. Během přípravy byla směs zahřívána na teplotu 80°C . [33] Pro přípravu byl použit Polyvinyl alkohol – Mowiol 88-08. PVA bylo dávkováno z 10% zásobního roztoku. Jako plastifikátory byly použity – glycerol, močovina, kyselina citrónová nebo jejich kombinace. Dál byl použit keratinový hydrolyzáte, získaný dvou stupňovou alkalicko-enzymatickou hydrolyzou z odpadního kuřecího peří. Jako plnivo byla také použita biomasa aktivovaného kalu. Aktivovaný kal byl nejdříve naadaptován na PVA, kdy suspenze aktivovaného kalu byla obohacena o definovaný přírůstek PVA a v časových intervalech byl jodometricky sledován rozklad PVA. Takto naadaptovaný kal byl následně centrifugován a dekantován. Samotná biomasa byla vysušena při laboratorní teplotě po dobu 48 hodin. Za účelem dosažení lepší homogenity směsi byla biomasa pomleta na kulovém mlýnu po dobu 60 sekund. V rámci této části projektu bylo upuštěno od zahřívání směsi, tak aby nedošlo k zahubení mikroorganismů přítomných v biomase aktivovaného kalu.

První série připravených kompozitů obsahovala PVA s různými plastifikátory o hmotnostním zastoupení 15 % (hmotnost byla vztažena na navážku PVA). Druhá série materiálů obsahovala PVA, výše zmíněné plastifikátory a přírodní zeolit. Hmotnostní zastoupení zeolitu činilo 1 %, vztažené na navážku PVA. Třetí série obsahovala PVA, uvedené plastifikátory, zeolit a odpadní keratinový hydrolyzáte. Poslední série obsahovala namísto keratinového hydrolyzáte biomasu aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod. Finální složení a obsah jednotlivých složek je uveden v Tabulce 1.

Mechanické vlastnosti

V rámci práce byly stanoveny hodnoty Youngova modulu a hodnoty prodloužení při přetržení. Měření probíhalo na přístroji Adamel Lhomargy MTS 500N. Výsledky byly vyhodnoceny programem Autotrac

V7.03 a to na základě šesti měření. Zkušební tělíska byla vyříznuta ze dvou samostatných filmů. Rozměr zkušebních vzorků byl přibližně 25 mm x 4 mm. Rychlost zkoušky byla 30 mm/min. Experiment probíhal při teplotě cca 25°C a 40% relativní vlhkosti.

UV degradace

Testované vzorky byly vystaveny UV záření v zařízení SEPAP 12-24 při teplotě 60 °C. Přístroj SEPAP je analytický přístroj používaný k porozumění procesům degradačních mechanismů přírodního stárnutí polymerů na molekulární úrovni. Přístroj je vybaven čtyřmi rtuťovými lampami. Výkon přístroje je 90 W/m² při vlnových délkách 290 – 400 nm. Testované vzorky byly umístěny do hliníkových držáků, které se kontinuálně otáčejí o 360 °. Vnitřní část je opatřena vysoce odrazivou hliníkovou fólií. Vnitřní teplota je řízena termoregulátorem připojeným k ventilátoru. Testované vzorky byly ozařovány po dobu 100 hodin. Tato doba ozařování odpovídá zhruba 3 měsíčnímu působení slunečního záření odpovídajícím evropským zeměpisným šířkám v období od března do října.

Tabulka 1: Složení testovaných kompozitů na bázi PVA

Číslo série	Roztok PVA	Plastifikátor A	Plastifikátor B	Suspence zeolitu [%]	Keratinový hydrolyzát [%]	Biomasa AK [%]
1	PVA 10%	Glycerol	-	-	-	-
		Glycerol	K. citrónová	-	-	-
		Glycerol	Močovina	-	-	-
		Močovina	-	-	-	-
2	PVA 10%	Glycerol	-	1%	-	-
		Glycerol	K. citrónová	1%	-	-
		Glycerol	Močovina	1%	-	-
		Močovina	-	1%	-	-
3	PVA 10%	Glycerol	-	1%	10%	-
		Glycerol	K. citrónová	1%	10%	-
		Glycerol	Močovina	1%	10%	-
		Močovina	-	1%	10%	-
4	PVA 10%	Glycerol	-	1%	-	1%
		Glycerol	K. citrónová	1%	-	1%
		Glycerol	Močovina	1%	-	1%
		Močovina	-	1%	-	1%

Výsledky a diskuse

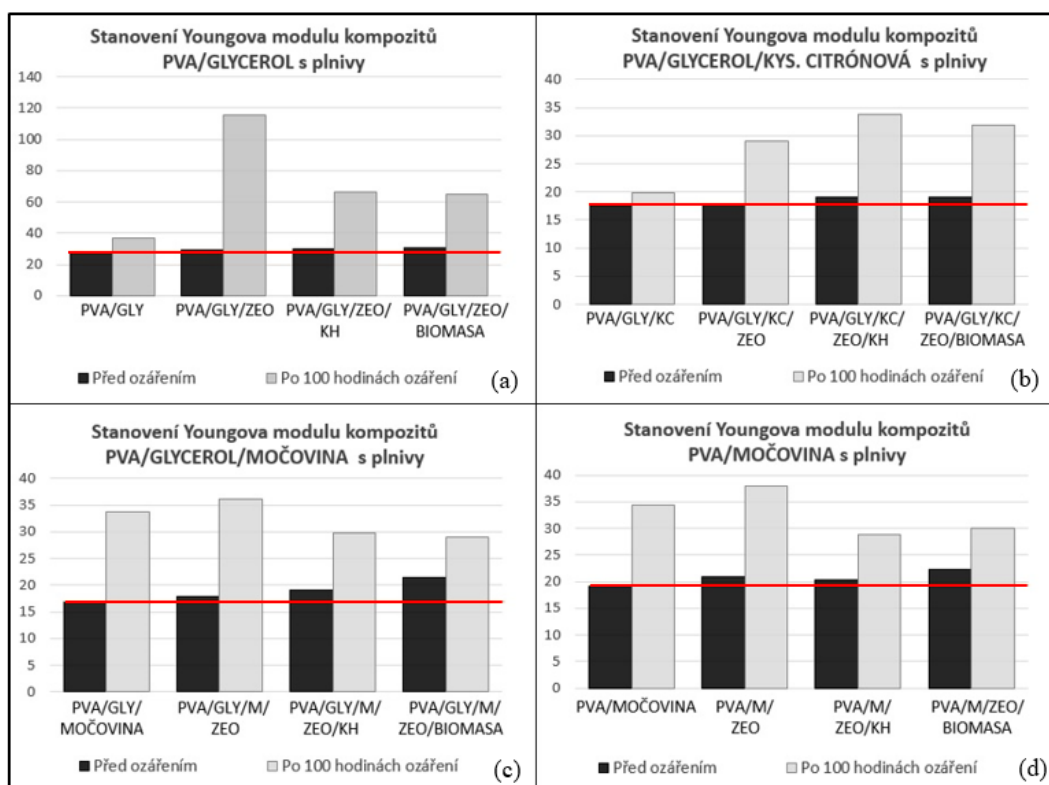
Vliv složení kompozitu a následné UV degradace na hodnotu Youngova modulu

Na Obrázku 1 (a) jsou uvedeny hodnoty Youngova modulu (YM) pro kompozity PVA/glycerol s obsahem jednotlivých plniv. U srovnávacího vzorku PVA/glycerol byla dosažena hodnota YM - 27,51 MPa. Přídavek zeolitu zvýšil hodnotu o 7,6 % a plniva keratinového hydrolyzátu a biomasy aktivovaného kalu navýšily hodnotu YM shodně o 9,4 %. Avšak působením UV záření došlo k výraznému nárůstu YM u kompozitu PVA/glycerol s obsahem 1 % zeolitu. YM významně vzrostl z původních 27,51 MPa na 116 MPa, což odpovídá nárůstu o 292 %. V případě materiálů PVA/glycerol s jednotlivými plnivy byl zaznamenán nárůst YM shodně o 140 %.

Na Obrázku 1 (b) jsou vidět hodnoty YM pro kompozit PVA/glycerol/kyselina citrónová. Hodnota YM kompozitu PVA/glycerol/kyselina citrónová je téměř identická s hodnotami kompozitu s obsahem zeolitu – 17,6 MPa. Vzorek s keratinovým hydrolyzátém a biomasou AK dosáhl taktéž shodně 19 MPa., tedy hodnot o 8 % vyšších. Vlivem UV záření došlo k mírnému zvýšení YM a to o 13,7 % v případě kompozitu PVA/glycerol/kyselina citrónová. Hodnota YM u kompozitu s obsahem zeolitu činila 29 MPa, což odpovídá nárůstu o 64 %. Výraznějších hodnot bylo dosaženo u kompozitů s obsahem keratinového hydrolyzátu a biomasy aktivovaného kalu, kdy hodnota vzrostla o 78 %, respektive o 68 %.

Jak je vidět na Obrázku 1 (c), tak nejvyšší hodnota YM byla naměřena u kompozitu PVA/glycerol/močovina/biomasa AK – 21,04 MPa. Nejnižší hodnota byla naměřena u kompozitu PVA/glycerol/močovina – 16,83 MPa. Jak je zřejmé, tak v důsledku UV záření došlo k navýšení YM u všech kompozitů tohoto typu. U materiálů PVA/glycerol/močovina a PVA/glycerol/močovina/zeolit bylo vlivem záření dosaženo o 101 % vyšších hodnot YM. Kompozity s obsahem keratinového hydrolyzátu a biomasy AK, dosáhly hodnot vyšších o 56 %, respektive 38 %. Na základě toho, lze říci, že v tomto případě působily KH a biomasa AK jako „biostabilizátor“, snižující vliv UV degradace.

Na Obrázku 1 (d) je možné vidět poslední sérii kompozitů složených z PVA/močovina a příslušných plniv. Výsledky testů jsou téměř totožné pro celou sérii, kdy se hodnota YM pohybovala mezi 19 – 22 MPa. Nejvýznamněji se vliv UV záření projevilo u kompozitu PVA/močovina/zeolit, kdy hodnota YM vzrostla o více než 82 %. Obdobná hodnota YM – 79 % byla zaznamenána u kompozitu PVA/močovina. U kompozitů s obsahem keratinového hydrolyzátu a biomasy AK byla hodnota vyšší o 42 %, respektive o 35 %. Z uvedených výsledků je zřejmé, že UV záření mělo pozitivní vliv na pevnost námi studovaných vzorků.



Obrázek 1: Vliv složení kompozitu a následné UV degradace na hodnotu Youngova modulu (červená čára označuje hodnotu YM srovnávací PVA fólie s příslušnými plastifikátory)

Vliv složení kompozitu a následné UV degradace na tažnost materiálu

Na Obrázku 2 jsou uvedeny výsledky měření prodloužení při přetržení (EB). Z výsledků je patrné, že v důsledku působení UV záření na testované materiály lze pozorovat opačný trend ve srovnání s vlivem UV záření na hodnotu YM.

Na Obrázku 2 (a) je možné vidět kompozity PVA/glycerol v kombinaci s jednotlivými typy plniv. Nejvyšších hodnot EB bylo dosaženo u vzorku PVA/glycerol, kdy hodnota dosáhla 466 %. Přídavek zeolitu měl nepatrně negativní vliv na hodnotu EB – 454 %, což znamená pokles o 2,7 %. Vliv plniv, keratinového hydrolyzátu a biomasy AK byl již významnější, kdy hodnoty poklesly o 11 %, respektive o 27 %, ve srovnání s vzorkem PVA/glycerol. Jak již bylo zmíněno, vlivem UV záření došlo k poklesu hodnot EB. Vliv na tažnost byl nejvíce prokázán u kompozitu s obsahem zeolitu a keratinového hydrolyzátu, kdy hodnoty klesly na 297 % a 294 %, což odpovídá poklesu o více než 36 %.

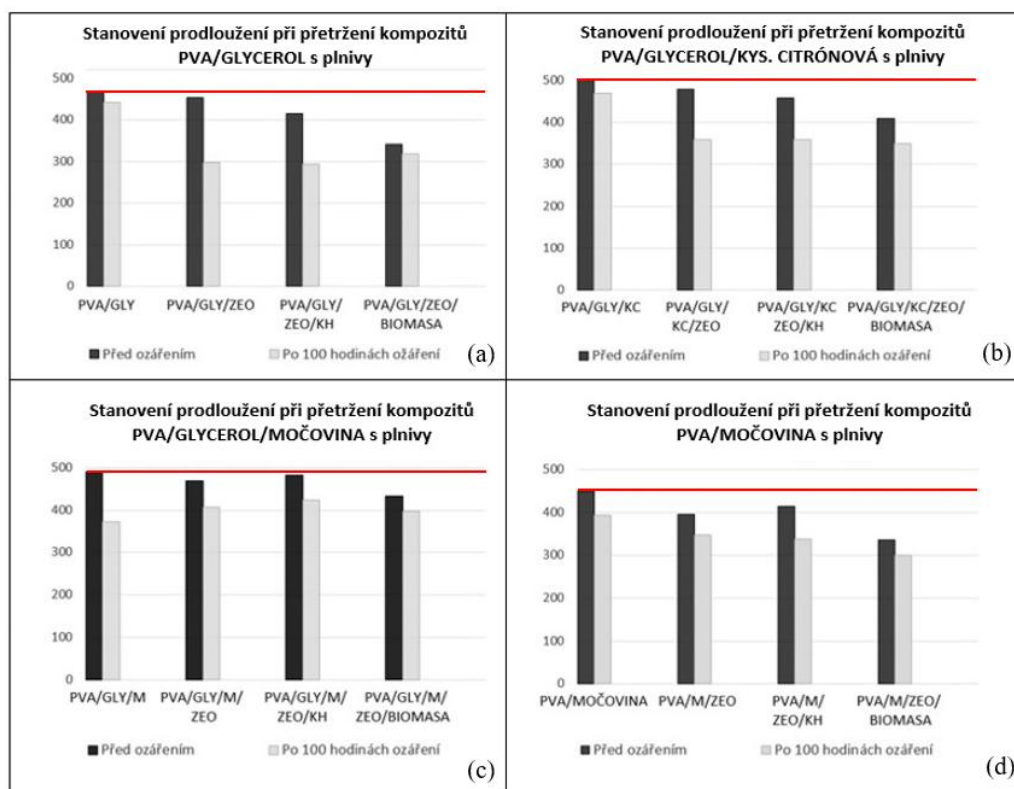
Na Obrázku 2 (b) jsou uvedeny hodnoty EB pro kompozit PVA/glycerol/kyselina citrónová. Nejvyšší hodnota EB byla zaznamenána u kompozitu PVA spolu s plastifikátory – 502 %. Přídavkem plniv

hodnoty klesly, přičemž nejvyšší pokles je možné pozorovat u kompozitu s obsahem biomasy AK. Hodnota EB klesla na 409 %, což odpovídá poklesu o téměř 19 %. Působením UV záření došlo k výraznému poklesu hodnoty u kompozitů s obsahem zeolitu a dalších plniv, kdy hodnoty klesly ve srovnání s kontrolním neozářeným vzorkem PVA/glycerol/kyselina citrónová o více než 28 %. Naopak u kompozitu obsahující pouze plastifikátory byl zaznamenán mírný pokles z původních 502 % na 470 %, tedy pokles o cca 6 %.

Jak je možno vidět na Obrázku 2 (c) nejvyšší hodnota EB z měřených vzorků byla zaznamenána u kompozitu PVA/glycerol/močovina – 491 %. Téměř identická hodnota EB byla zaznamenána u kompozitu s přidavkem zeolitu – 471 % a keratinového hydrolyzátu, kdy byla dosažena hodnota 482 %. Nejnižší hodnota EB byla zaznamenána u kompozitu s obsahem biomasy AK, kdy hodnota poklesla na 433 %, což odpovídá poklesu téměř o 12 %. Avšak působením UV záření byl zaznamenán jen mírný pokles hodnoty, kdy došlo k poklesu oproti původní hodnotě o 8 %. Naopak v důsledku působení UV záření byla nejnižší hodnota naměřena u kompozitu PVA spolu s plastifikátory, kdy došlo k poklesu z původních 491 % na 373 %, což odpovídá 24% poklesu hodnoty. U kompozitů s obsahem keratinového hydrolyzátu a biomasy AK došlo k poklesu o cca 13 respektive 8 %, ve srovnání s neozářeným typem těchto materiálů.

Na Obrázku 2 (d) jsou uvedeny hodnoty EB naměřené u kompozitu PVA/močovina. I v tomto případě byla nejvyšší hodnota naměřena u srovnávacího kompozitu PVA/močovina, kdy hodnota dosáhla 449 %. Vlivem přidavků plniv byly hodnoty nižší, přičemž nejnižší hodnota byla zaznamenána u kompozitu s obsahem biomasy AK. Hodnota dosáhla 336 %, což je pokles o více než 25 %. Vlivem přidavku zeolitu došlo k poklesu o téměř 12 % ve srovnání s kompozitem PVA/močovina. Vlivem UV ozáření došlo u srovnávacího kompozitu a kompozitu s obsahem zeolitu shodně k poklesu o 12,5 %. U kompozitu s obsahem plniv na bázi odpadních materiálů došlo k poklesu o 18 % v případě keratinového hydrolyzátu a nejnižší pokles o cca 10 % v případě použití biomasy AK, ve srovnání s neozářenými typy kompozitů.

Z výsledků plyne, že nejvyšších hodnot tažnosti bylo dosaženo u kompozitů, které obsahovaly pouze PVA spolu s plastifikátory. Přídavek plniv již měl negativní vliv na tažnost výsledných materiálů, přičemž nejvyšší pokles byl zaznamenán u kompozitů s obsahem biomasy aktivovaného kalu.



Obrázek 2: Vliv složení kompozitu a následné UV degradace na tažnost materiálu (červená čára označuje hodnotu EB srovnávací PVA fólie s příslušnými plastifikátory)

Závěr

Z výsledků hodnot mechanických vlastností uvedených na Obrázku 1 je patrné, že nejvyšší hodnoty Youngova modulu byly dosaženy u kompozitů PVA/glycerol. U všech testovaných kompozitů bylo dosaženo srovnatelných hodnot Youngova modulu. Na základě, čehož lze tvrdit, že přidávkem odpadních plniv byla zachována pevnost materiálů. Na základě toho, lze použítá plniva doporučit pro přípravu biologicky rozložitelných kompozitů na bázi PVA. Dále lze konstatovat, že vliv UV záření došlo ke zvýšení pevnosti, především u vzorku PVA/glycerol. Nejvyšší hodnota YM byla zaznamenána u vzorku PVA/glycerol/zeolit, kdy hodnota po ozáření vzrostla o 292 %. Obecně lze konstatovat, že byl zaznamenán pozitivní vliv UV záření na hodnotu Youngova modulu u všech studovaných materiálů. Nejvyšších hodnot YM dosáhly exponované vzorky s obsahem zeolitu, s výjimkou kompozitu na bázi PVA/glycerol/kyselina citrónová. Zvýšení pevnosti mohlo být způsobeno zvýšením hustoty v důsledku zesílení polymerního řetězce PVA. Z výsledků vyplývá, že využití UV záření se jeví účinnou metodou jak modifikovat výsledné vlastnosti těchto materiálů. Výhodou této metody je omezení použití silných chemikálií za účelem jejich modifikace, čímž může být tento způsob považován za šetrnější k životnímu prostředí. Na druhou stranu z praktického hlediska je nutné zabývat se také schopností biologické rozložitelnosti takto ozářených materiálů. Zvýšení pevnosti, tedy nárůst mechanické odolnosti může způsobit zhoršení přístupu mikroorganismů a následně tak negativně ovlivnit schopnost mikroorganismů zahájit proces biologického odbourávání. Dosažené výsledky jsou v souladu se studií T. Sheela a kol. [34], kteří se zabývali vlivem neionizujícího UV záření na mechanické vlastnosti filmů na bázi PVA. Studované filmy ozařovali po dobu 96 hodin, přičemž mechanické vlastnosti byly sledovány v časových intervalech 24 hodin. Z výsledků vyplývá, že UV záření mělo pozitivní vliv na Youngův modul (pevnost). Po 96 hodinách došlo k nárůstu Youngova modulu ze 114 MPa na 493 MPa, což odpovídá zlepšení mechanických vlastností o 332 %.

Důležitým parametrem každého polymerního materiálu je jeho elasticita (tažnost), která souvisí s prodloužením při přetržení. Obecně lze konstatovat, že nejvyšších hodnot prodloužení při přetržení bylo dosaženo u filmů, které obsahovaly pouze PVA spolu s plastifikátory. Přidávkem odpadních plniv lze pozorovat srovnatelné případně mírně nižší hodnoty. Avšak negativní vliv byl prokázán u kompozitů s obsahem biomasy aktivovaného kalu, kde byl zaznamenán pokles v rozsahu 12 % – 27 %. V důsledku působení UV záření na hodnoty tohoto parametru lze pozorovat opačný trend, kdy byl zaznamenán negativní vliv na tažnost testovaných materiálů. Z výsledků uvedených na Obrázku 2 je patrné, že vliv UV záření měl poměrně negativní vliv, který se nejvýznamněji projevil u kompozitů s obsahem biomasy aktivovaného kalu. Vlivem UV záření došlo k nejnižšímu poklesu těchto hodnot, což koresponduje s již nízkými hodnotami před samostatným ozářením. Nejnižší pokles hodnot lze pozorovat u čistých PVA filmů spolu s plastifikátory. Z výsledků vyplývá, že po 100 hodinách ozařování bylo dosaženo nižších hodnot tohoto parametru, ve srovnání s neozářenými vzorky. Z praktického hlediska lze říci, že působením UV záření studované vzorky vykazují sníženou tepelnou stabilitu. V důsledku působení UV záření došlo k snížení tažnosti, což při praktickém využití v oblasti zemědělství může způsobovat vyšší křehkost výsledného produktu. Tyto výsledky korespondují s výsledky publikovanými M. A. Khan a kol. [35]

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2018/009.

Seznam symbolů a zkratk

PVA	polyvinylalkohol
MMT	montmorillonit
AK	aktivovaný kal
GLY	glycerol
ZEO	zeolit
M	močovina

KC	kyselina citrónová
KH	keratinový hydrolyzát
YM	Youngův modul
EB	prodloužení při přetržení

Citovaná literatura

1. KAWAI F., HU X., *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009, Vol. 84, Issue 2, s. 227-37. DOI: 10.1007/s00253-009-2113-6.
2. DUCHÁČEK V., *POLYMER: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. ISBN: 978-80-7080-788-0.
3. GIANNAKAS A., VLACHA M. A KOL., *Carbohydrate Polymers*. 2016, Vol. 140, s. 408-15. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.072.
4. SAPALIDIS A. A., KATSAROS F. K. A KOL., *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. [editor] John Cuppoletti. 2011. ISBN: 978-953-307-352-1.
5. KIM H. G., KIM J. H., *Fibers and Polymers*. 2011, Vol. 12, Issue 5, s. 602-609. DOI: 10.1007/s.12221-011-0602-6.
6. RAY S. S., BOUSMINA M., *Progress in Materials Science*. 2005, Vol. 50, s. 962-1079. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.
7. HUANG D., MU B., WANG A., *Materials Letters*. 2012, Vol. 86, s. 69-72. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.020.
8. NGUYEN Q. T., BAIRD D. G., *Advances in Polymer Technology*. 2006, Vol. 25, Issue 4, s. 270-85. DOI: 10.1002/adv.20079
9. OLAD A., *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. [editor] Reddy Borreddy. 2011, s. 113-38. ISBN: 978-953-307-202-9.
10. UDIN. F., *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008, Vol. 39. DOI: 10.1007/s11661-008-9603-5
11. ANANDHAN S., BANDYOPADHYAY S., *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. [editor] John Cuppoletti. 2011. ISBN: 978-953-307-352-1.
12. JOHANSSON C., CLEGG F., *JOURNAL OF Applied Polymer SCIENCE*. 2015. DOI: 10.1002/APP.42229.
13. SIREGAR T., WAHJOEDI B. A., *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015, Vol. 5, Issue 1. ISSN: 2250-3153.
14. PINA M. P. A KOL., *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011, Vol. 144, s. 19-27. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.003.
15. IŞÇI Y., IŞÇI S., *Polymer Composites*. 2017. DOI: 10.1002/pc.23739.
16. MOHANAPRIYA M. K. A KOL., *Advanced Materials Letters*. 2016, Vol. 7, Issue 12, s. 996-1002. DOI: 10.5185/amlett.2016.6555.
17. PAUL D. R., ROBESON L. M., *Polymer*. 2008, Vol. 49, s. 3187-3204. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
18. IP K. H., STUART B. H., THOMAS P. S., RAY A., *Polymer Testing*. 2011, Vol. 30, s. 732-736. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.06.004.
19. OKAMOTO M., *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*. [editor] Mallapragada S., Narasimhan B., 2005, Vol. 1, s 1-45. ISBN: 1-58883-053-5/\$00.00.
20. JUNG H. A KOL., *Fibers and Polymers*. 2006, Vol. 7, Issue 3, s. 229-34.
21. YU Y.-H., LIN CH.-Y., YE H. J.-M., LIN W.-H., *Polymer*. 2003, Vol. 44, s. 3553-560. DOI:

- 10.1016/S0032-3861(03)00062-4.
22. CHENG-AN T. A KOL., *Polymer & Polymer Composites*. 2017, Vol. 25, Issue 1, s. 11-16.
23. CHIellini E., CORTI A., POLITI B., SOLARO R., *Journal of Polymers and the Environment*. 2000, Vol. 8, Issue 2, s. 67-79. DOI: 1566-2543/ 00/ 0400-0067\$18.00/ 0.
24. TAGHIZADEH M. T., SABOURI N., *International Nano Letters*. 2013, Vol. 3, Issue 51, s. 1-8. DOI: 10.1186/2228-5326-3-51.
25. WIDIASTUTI N., WU H., ANG M., ZHANG D.K., *Desalination*. 2008, Vol. 218, s. 271-80. DOI: 10.1016/j.desal.2007.02.022.
26. MISAELEIDES P., *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011, Vol. 144, s. 15-18. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.03.024.
27. ZUFIAURRE R., OLIVAR A., CHAMORRO P., NERÍN C., CALLIZO A., *Analyst*. 1998, Vol. 123, s. 255-259.
28. MATEO-SAGASTA J. A KOL., *Wastewater*. s. 15-24. ISBN: 978-94-017-9544-9.
29. SINGH I., KUSHWAHA R. K. S., *Advances in Applied Science Research*. 2015, Vol. 6, Issue 2, s. 74-82.
30. MOKREJŠ P., HRNČIŘÍK J., JANČOVÁ P., SVOBODA P., *Asian Journal of Chemistry*. 2012, Vol. 24, Issue 4, s. 1489-94.
31. MOKREJŠ P., SUKOP S., KREJČÍ O., *Chemické Listy*. 2014, Vol. 108, s. 26-31.
32. KARTHIKEYAN R., BALAJI S., SEHGAL P. K., *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2007, Vol. 66, s. 710-715.
33. JURČA M., JULINOVÁ M., SLAVÍK R., MOKREJŠ P., *WASTE FORUM*. 2017, Issue 4, s. 321-327. ISSN: 1804-0195.
34. SHEELA T. A KOL., *Radiation Physics and Chemistry*. 2014, Vol. 103, s. 45-52. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.036.
35. KHAN M. A. A KOL., *Carbohydrate Polymers*. 2006, Vol. 63, s. 500-506. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.10.019.

Determination of mechanical properties PVA / zeolite composites with fillers obtained from waste sources

**Ing. Martin JURČA^a, Ing. Markéta JULINOVÁ, Ph.D.^a, doc. Ing. Pavel MOKREJŠ, Ph.D.^b,
dr. Vincent Verney^c**

^a Department of Environmental Protection Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, email: martenjurca@seznam.cz, julinova@utb.cz, slavik@ft.utb.cz

^b Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, email: mokrejs@utb.cz

^c Department of Chemistry Clermont-Ferrand, University of SIGMA CLERMONT, France, email: Vincent.Verney@uca.fr

Summary

In the research, mixed films based on PVA/zeolite and waste materials for application in agriculture were prepared. Different types of plasticizers - glycerol, citric acid, urea and their combination - were used for preparation. The natural zeolite was used as the filler and also the fillers obtained from waste sources - the keratin hydrolyzate obtained from waste chicken feathers and the biomass of activated sludge from the municipal sewage treatment plant. The aim of the work was to subject the prepared materials to mechanical tests and then to assess the effect of UV radiation on these properties. The

results show that the prepared films had comparable or even higher values for Young's module compared to pure PVA films. Due to irradiation, Young's module was significantly increased. The opposite trend was observed in elongation at break when the values dropped. In conclusion, the proposed fillers can be recommended for the preparation of biodegradable composite films based on PVA, however, further tests are required to select the optimal composition.

Keywords: *Polyvinyl alcohol, composite materials, zeolite, mechanical properties, keratin hydrolyzate, activated sludge*