

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

TUHÉ PĚNY ZALOŽENÉ NA ACETALIZOVANÉM PVAL

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VÁCLAV MACH

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

TUHÉ PĚNY ZALOŽENÉ NA ACETALIZOVANÉM PVAL

SOLID FOAMS BASED ON ACETALIZED PVAL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

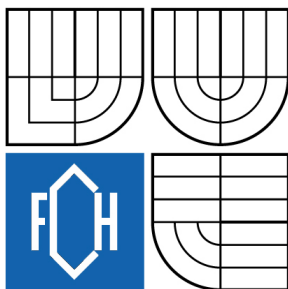
VÁCLAV MACH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2008



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0135/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Mach Václav	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	

Název diplomové práce:

Tuhé pěny založené na acetalizovaném PVAI

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracujte literární rešersi na téma acetalizace PVAI a příprava tuhých pěn touto cestou.
- 2) Prostudujte vliv složení reakční směsi na vlastnosti výsledné pěny.
- 3) Prostudujte možnost ukotvení aktivních složek do PVAI pěn (sorbentů a/nebo katalyzátorů)

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Václav Mach
student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá přípravou tuhých hydrofilních pěn z acetalů PVAI. Pro výrobu tuhých pěn byl použit postup založený na napěnění reakční směsi plynnými zplodinami. V rámci práce byla také studována možnost ukotvení aktivních složek do hmoty pěny (drceného lignitu jako účinného sorbentu pro těžké kovy).

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the preparation of solid hydrophilic sponges made of acetalized PVAI. The sponges were produced by foaming by gaseous reaction by-product. The experimental work also includes the study of active compound immobilization into the sponge (finely ground lignite as a heavy metal sorbent).

KLÍČOVÁ SLOVA

Acetalizace PVAI, tuhé pěny, houby, immobilizace sorbentů

KEYWORDS

Acetalized PVAI, solid foams, sponges, sorbent immobilization

MACH, V. *Tuhé pěny založené na acetalizovaném PVAL*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

*Tímto bych rád poděkoval Ing. Petru Dzikovi, Ph.D.
za vstřícnost, podporu a cenné rady při vedení této
diplomové práce.*

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Polyvinylalkohol (PVAI).....	8
2.1.1 Výroba PVAI	8
2.1.2 Vlastnosti PVAI	9
2.1.2.1 Polymerní řetězec PVAI.....	9
2.1.2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti PVAI.....	11
2.1.2.3 Rozpustnost PVAI	11
2.1.2.4 Ochrana roztoků PVAI.....	13
2.1.3 Využití PVAI	13
2.2 Polyvinylacetalý	13
2.2.1 Acetalizační reakce	13
2.2.2 Vlastnosti polyvinylacetalů	15
2.2.3 Využití polyvinylacetalů.....	15
2.3 Tuhé PVAI pěny.....	16
2.3.1 Aplikace tuhých PVAI pěn	17
2.4 Botnání polymerů.....	17
2.4.1 Kvantitativní charakteristiky botnání	18
2.5 Adsorpce na rozhraní pevná látka – kapalina	19
2.5.1 Kvantitativní charakteristiky adsorpce	19
2.6 Adsorbenty	20
2.6.1 Lignit.....	20
2.7 Použité analytické metody.....	21
2.7.1 Ultrafialová a viditelná spektroskopie (UV-VIS).....	21
2.7.2 Infračervená spektroskopie (IR)	23
2.7.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	24
2.7.3 Termogravimetrická analýza (TGA)	24
2.7.4 Optická mikroskopie.....	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1 Chemikálie a použitá zařízení.....	27
3.1.1 Chemikálie.....	27
3.1.2 Přístroje a vybavení	27
3.1.3 Software.....	27
3.2 Výroba tuhých PVAI pěn.....	28
3.2.1 Výroba tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem.....	29
3.2.2 Značení vzorků	29
3.2.3 Příprava vzorků k měřením	30
3.3 Metody analýzy.....	30
3.3.1 Určení morfologické struktury a velikosti pórů tuhých PVAI pěn.....	30
3.3.2 Stanovení zádrže vody tuhými PVAI pěny.....	31
3.3.3 Objem pórů a stupeň nabotnění tuhých PVAI pěn	31

3.3.4	FTIR spektroskopie	32
3.3.5	Termogravimetrická analýza	32
3.3.6	Sorpce Cu^{2+} iontů na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem	33
	3.3.6.1 Stanovení množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem	34
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
4.1	Tuhé PVAl pěny	35
4.1.1	Morfologická struktura a velikost pórů tuhých PVAl pěn	35
4.1.2	Celková zadrž vody tuhými PVAl pěnamí	36
4.1.3	Objem pórů a stupeň nabotnění tuhých PVAl pěn	39
4.1.4	FTIR spektroskopie	40
4.1.5	Termogravimetrická analýza	42
4.2	Tuhé PVAl pěny s imobilizovaným lignitem	43
4.2.1	Velikost pórů tuhých PVAl pěn s imobilizovaným lignitem	43
4.2.2	Objem pórů a stupeň botnění tuhých PVAl pěn s imobilizovaným lignitem ..	44
4.2.3	Termogravimetrická analýza	45
4.2.4	Sorpce Cu^{2+} iontů na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem	46
5	ZÁVĚR	49
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	50
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52

1 ÚVOD

Polyvinylalkohol jako biodegradovatelný syntetický polymer si získává speciální pozornost pro své dobré fyzikální vlastnosti, chemickou odolnost a také výbornou rozpustnost ve vodě. PVAI je široce využíván v papírenském a textilním průmyslu, k výrobě vláken, filmů, emulgátorů atd.

Síťování či vytvrzování je významným prostředkem pro modifikaci již známých polymerů. Nejen síťování, ale i modifikace PVAI přes jeho hydroxylové skupiny otevírají nové oblasti pro využití tohoto materiálu.

Acetalizační reakcí PVAI s aldehydy vznikají tuhé polyvinylacetalové pěny, které se uplatňují jako mycí houby v průmyslu i domácnostech, vyrábějí se z nich hračky a návnady na ryby a v oblasti medicíny se využívají jako obvazové materiály sloužící jako nosiče pro látky s léčebnými a antimikrobiálními účinky. V chemickém odvětví lze tyto tuhé pěny využít k výrobě filtračních materiálů, ve kterých mohou být navíc imobilizovány aktivní složky fungující jako katalyzátory nebo sorbenty.

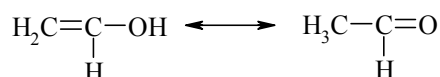
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyvinylalkohol (PVAI)

Polyvinylalkohol je celosvětově nejvíce vyráběný syntetický polymer rozpustný ve vodě. Polyvinylalkohol byl objeven německými vědci W. Haenelem a W. O. Herrmannem. První vědecké zprávy o PVAI byly publikovány v roce 1927.[1]

2.1.1 Výroba PVAI

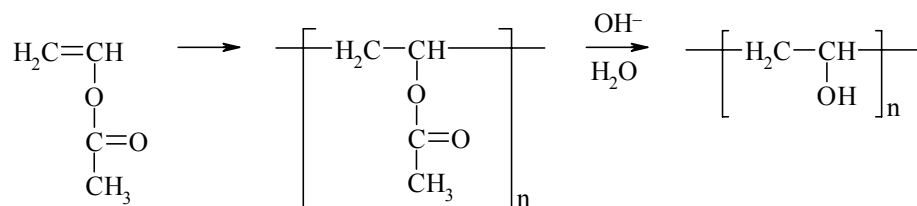
Polyvinylalkohol je polymer, jehož základní jednotkou je vinylalkohol. Vinylalkohol ale není stabilní v základním stavu a samovolně přechází tautomerizací na acetaldehyd.



Obr. 1 Tautomerizace vinylalkoholu na acetaldehyd

U jednoduchých karbonylových sloučenin (aceton, acetaldehyd) je množství enol formy přítomné za rovnováhy velice nízké. U acetonu je to méně než 1 % a u acetaldehydu dokonce pod hranici detekovatelnosti. Větší stabilita monokarbonylových sloučenin v keto formě se vysvětluje větší silou π vazby uhlík–kyslík (87 kcal mol^{-1}) ve srovnání s π vazbou uhlík–uhlík (60 kcal mol^{-1}).[3]

Výroba polyvinylalkoholu tedy nemůže být uskutečněna polymerizací vinylalkoholu. Proto se k výrobě používají nepřímé metody, kterými jsou hydrolýza z polyvinyléterů a především z polyvinylesterů jako jsou například polyvinylacetát, polyvinylformát a polyvinylbenzoát. Veškerý komerčně vyráběný PVAI je získáván hydrolýzou polyvinylacetátu. Základní schéma výrobního procesu je polymerizace vinylacetátu a následná hydrolýza polyvinylacetátu na polyvinylalkohol.



Obr. 2 Výroba PVAI z vinylacetátu

Výroba polyvinylacetátu je polymerní reakce, která běží na principu radikálové řetězové polymerizace v organickém rozpouštědle (většinou se používá methanol). Radikály k zahájení polymerní reakce jsou získány z iniciátorů obsahujících peroxy- nebo azo- skupiny. Methanol v této reakci plní více funkcí. Během polymerizace funguje jako činidlo pro přenos řetězce a společně s typem a množstvím iniciátoru umožňuje nastavit molární hmotnost na

požadovanou hodnotu. Vypařováním je schopen odvádět teplo tvořící se během reakce a konečně se používá při hydrolýze polyvinylacetátu. V současnosti je možné využít k polymeraci vinylacetátu jak kontinuální tak dávkový způsob výroby, přesto pouze kontinuální způsob získává produkty o jednotné kvalitě a má tedy komerční využití.

Polyvinylalkohol vzniká hydrolytickou reakcí z polyvinylacetátu rozpuštěného v methanolu. Reakce může probíhat za kyselé i zásadité katalýzy. Jako zásadité katalyzátory se nejvíce používají hydroxid sodný a hydroxid draselný. Běžné kyselé katalyzátory jsou silné minerální kyseliny jako kyselina sírová a kyselina chlorovodíková. Přesto je komerční využití kyselé katalýzy značně omezené, jelikož probíhá výrazně pomaleji než reakce katalyzovaná zásadou.[1]

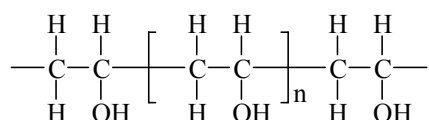
Výsledné množství zbylých acetátových skupin je možné regulovat změnou koncentrace katalyzátoru, reakční teploty a reakčního času. Distribuce zbytkových acetátových skupin je ovlivněna výběrem katalyzátoru a povahou rozpouštědla. Výsledné rozložení hydroxylových skupin u částečně hydrolyzovaného PVAI je blokové u alkalické hydrolýzy a statistické u reakce katalyzované kyselinou.[1]

Jelikož vlastnosti PVAI záleží především na jeho molární hmotnosti a stupni hydrolýzy, průmyslové výrobní procesy musí být navrženy tak, aby zajistily přesné výsledné hodnoty těchto parametrů.

2.1.2 Vlastnosti PVAI

2.1.2.1 Polymerní řetězec PVAI

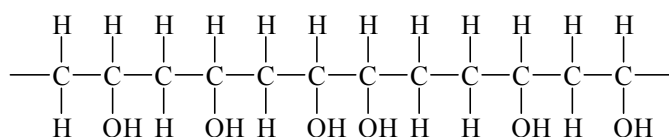
Ideální polymerní řetězec PVAI můžeme vidět na Obr. 3. Je tvořen lineárním řetězcem uhlíkových atomů, které jsou vázány jednoduchými vazbami, a na každém druhém uhlíku je navázaná hydroxylová skupina.



Obr. 3 Ideální řetězec PVAI

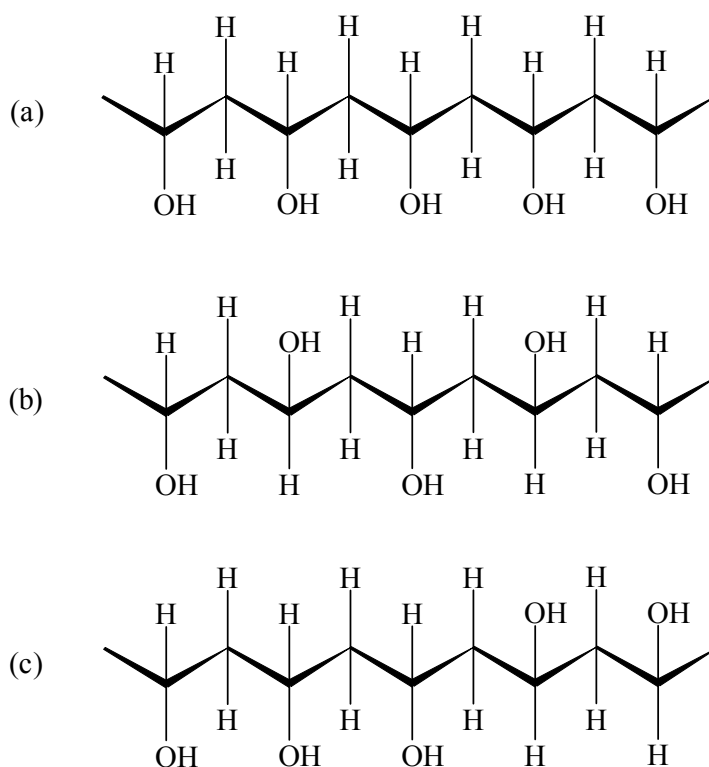
Výrobním procesem je získán polyvinylalkohol jehož řetězec se může v mnoha parametrech lišit:[2]

- *Přítomnost acetátových skupin* – podle množství acetátových skupin neboli stupně hydrolýzy dělíme PVAI na plně a částečně hydrolyzovaný. Přesto i plně hydrolyzovaný PVAI obsahuje 1–2 mol. % zbytkových acetátových skupin.
- *Přítomnost 1,2-glykolových struktur* – v ideálním případě reagují základní jednotky řetězce v poloze „hlava – pata“ a molekula obsahuje tedy pouze 1,3-glykolové struktury. Při polymerizaci občas dochází k seřazení jednotek v poloze „hlava – hlava“ a dochází ke vzniku 1,2-glykolových struktur, které se vyskytují v rozsahu 1–2 mol. %.



Obr. 4 Řetězec s 1,2 a 1,3-glykolovými strukturami

- *Stupeň polymerizace* – stupeň polymerizace vyjadřuje kolik základních jednotek obsahuje jedna molekula PVAL. Přímou odpovídá molární hmotnosti a viskozitě.
- *Prostorová struktura (takticita)* – PVAL řetězec se vyskytuje ve třech různých prostorových strukturách v závislosti na umístění hydroxylových skupin:
 - a) *Isotaktická* – skupiny jsou uspořádány pouze na jedné straně řetězce.
 - b) *Syndiotaktická* – skupiny se střídají pravidelně na jedné a na druhé straně řetězce.
 - c) *Ataktická* – skupiny jsou uspořádány nepravidelně podél řetězce.



Obr. 5 Prostorová struktura molekuly PVAL: (a) isotaktická, (b) syndiotaktická, (c) ataktická

Komerčně prodáváný PVAL je charakterizován především stupněm hydrolyzy a viskozitou odpovídající stupni polymerizace. Podle stupně hydrolyzy dělíme PVAL na plně hydrolyzovaný (98–99 mol. %) a částečně hydrolyzovaný (87–89 mol. %). Rozdělení podle viskozity zobrazuje Tabulka 1. Pro příklad uvedeme PVAL 18-88, který má viskozitu 18 cP a stupeň hydrolyzy 88 %.

Tabulka 1 Viskozita a stupeň polymerace komerčně prodávaného PVAI

Stupeň	Stupeň polymerizace	Viskozita* [mPa·s] = [cP]
Nízký	550	5–7
Střední	1500	18–30
Vysoký	2200	40–56

* viskozita 4% hm. vodného roztoku PVAI při 20 °C

2.1.2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti PVAI

Fyzikální vlastnosti PVAI jsou významně spojeny se způsobem jeho přípravy. Výsledné vlastnosti jsou ovlivněny podmínkami polymerizace polyvinylacetátu a dále podmínkami hydrolyzy, sušení a rozměňování. Příklady jednotlivých fyzikálních veličin charakteristických pro PVAI uvádí Tabulka 2.

Chemické vlastnosti jsou dány především reaktivitou hydroxylových skupin s jinými látkami, kdy PVAI reaguje obdobným způsobem jako jiné vícesytné sekundární alkoholy. Z hlediska průmyslového a komerčního využití mají největší význam reakce s aldehydy za vzniku acetalů (viz 2.2.1). Mezi další reakce patří esterifikační reakce s organickými kyselinami (kyselina akrylová, kyselina methakrylová či anhydrid kyseliny maleinové). PVAI může být snadno zesíťován užitím vícefunkčních sloučenin reagujících s hydroxylovými skupinami. K nejvíce používaným síťovacím činidlům patří glutaraldehyd, glyoxal či kyselina boritá.[1]

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti PVAI [1]

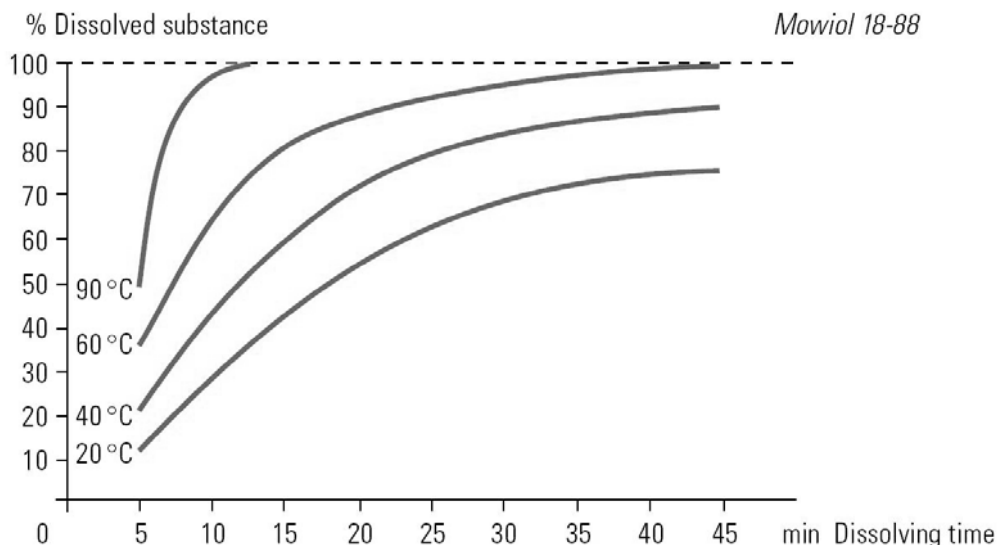
Vlastnosti	Hodnoty	Poznámky
Bod tání [°C]	180 / 230	88% / 98% hydrolyza
Tepelná vodivost $\left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$	0,2	
Teplota skelného přechodu [°C]	58 / 85	88% / 98% hydrolyza
Index lomu, n_D^{20}	1,55	
Specifická hmotnost	1,27–1,31	Vzrůstá se stupněm krystalizace
Stupeň krystalizace	0–0,54	Vzrůstá se stupněm hydrolyzy
Měrný elektrický odpor [$\Omega \cdot cm$]	$(3,1–3,8) \cdot 10^7$	

2.1.2.3 Rozpustnost PVAI

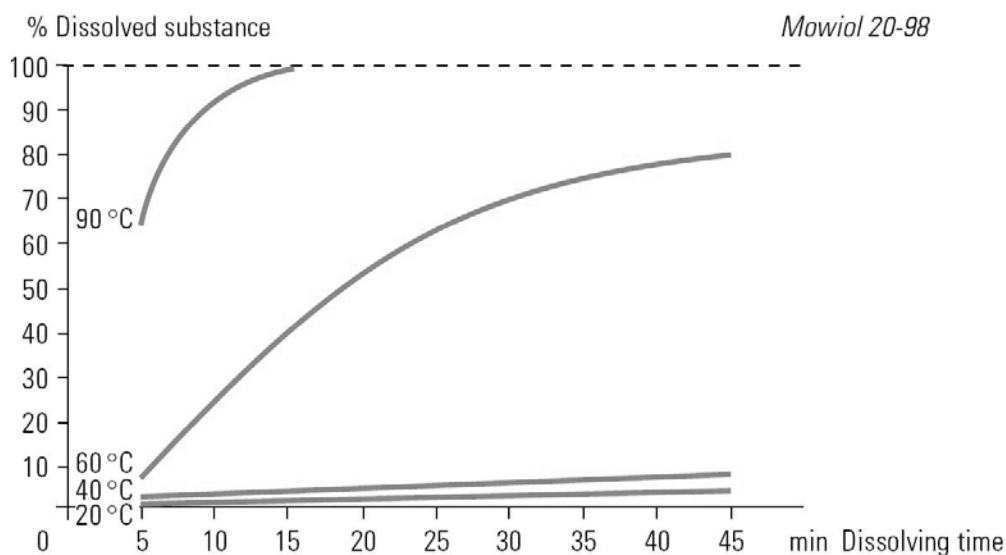
Polyvinylalkohol je rozpustný pouze ve velmi polárních rozpouštědlech jako jsou voda, glykoly, dimethylsulfoxid a dimethylformamid. Nejběžnějším rozpouštědlem pro PVAI je voda z důvodů ekonomických a ekologických. Rozpustnost PVAI ve vodě může být definována jako množství PVAI, které se rozpustí za dané teploty během určitého času (rozpouštěcí křivka).

Hydroxylové skupiny v PVAI způsobují vytváření intra- a intermolekulárních vodíkových vazeb, které snižují rozpustnost ve vodě. Acetátové skupiny omezují tvorbu vodíkových vazeb a jejich přítomnost výrazně zvyšuje rozpustnost částečně hydrolyzovaného PVAI ve vodě. Výrazný rozdíl v rozpustnosti plně a částečně hydrolyzovaného PVAI ve vodě je patrný z obrázků (Obr. 6 a Obr. 7).

Jelikož je rychlost difúze molekul vody během rozpouštění silně závislá na viskozitě, probíhá rozpouštění relativně pomalu a se vzrůstající koncentrací PVAI rychlost rozpouštění klesá.



Obr. 6 Rozpouštěcí křivka PVAI 18-88[2]



Obr. 7 Rozpouštěcí křivka PVAI 20-98[2]

2.1.2.4 Ochrana roztoků PVAI

Vodné roztoky PVAI mohou být za určitých podmínek napadeny mikroorganismy. Povaha těchto organismů závisí na pH prostředí, kdy se v kyselých roztocích množí především plísně a alkalické prostředí je příznivé pro růst bakterií. K zabránění těmto jevům se do roztoků přidávají konzervační přísady v množství závislém na koncentraci roztoku a teplotě uskladnění. Obecně se koncentrace konzervačních prostředků pohybují v rozmezí 0,01–0,2 hm. %.[2]

2.1.3 Využití PVAI

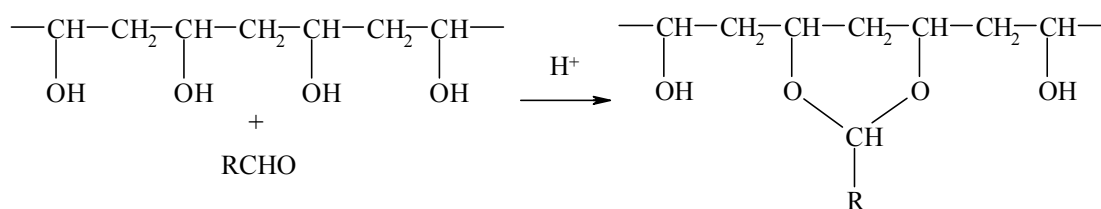
Hlavními aplikacemi PVAI v průmyslu jsou povrchové úpravy textilií a papíru a dále výroba adheziv, stabilizátorů polymerizace, polyvinylbutyralu a PVAI vláken. Tyto aplikace vyjádřené v procentech objemu výroby jsou textilní klihy (30 %), adheziva včetně ochranných koloidů (25 %), PVAI vlákna (15 %), nátěry papíru (15 %), polyvinylbutyral (10 %) a další aplikace (5 %), které zahrnují filmy rozpustné ve vodě či houby s využitím v kosmetice a pro péči o zdraví.[1]

2.2 Polyvinylacetal

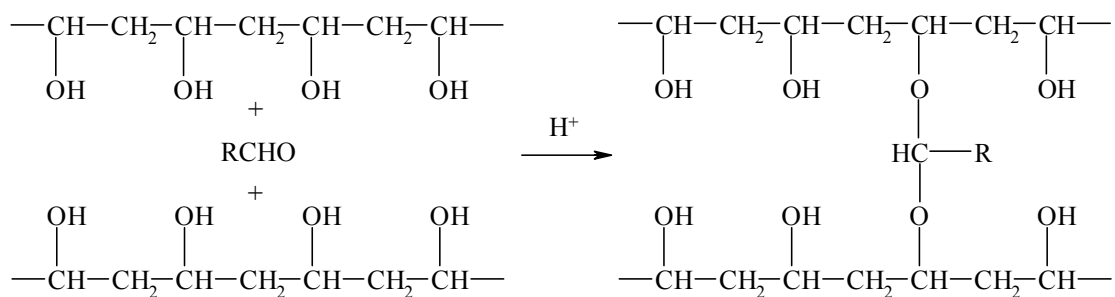
Polyvinylacetal jsou kondenzační produkty reakce polyvinylalkoholu s aldehydy. Pokud by PVAI nepodstoupil acetalizační reakci, jeho mechanické vlastnosti a odolnost vůči vodě by byly značně nižší. Filmy z polyvinylacetalů se vyznačují dobrou adhezí na sklo a různé kovy, výbornou stálostí na světle a dobrými mechanickými vlastnostmi.[4]

2.2.1 Acetalizační reakce

Do dnešní doby bylo provedeno mnoho studií acetalizační reakce PVAI. Poprvé ji zkoumali pánové Hermann a Haehnel, kteří jsou zároveň objeviteli PVAI.[1] PVAI reaguje s různými aldehydy v přítomnosti kyseliny jako katalyzátoru, kdy převážně vzniká ze sousedících hydroxylových skupin šestičlenný intramolekulární acetalový kruh (Obr. 8). Navíc je zde možnost tvorby intermolekulárních acetalových spojů mezi hydroxylovými skupinami na různých řetězcích, čímž vzniká intermolekulární zesíťování (Obr. 9). Další možností je vznik pětičlenného kruhu, jelikož PVAI obsahuje nejen 1,3-glykolové vazby, ale také 1–2 % 1,2-glykolových vazeb.[6]

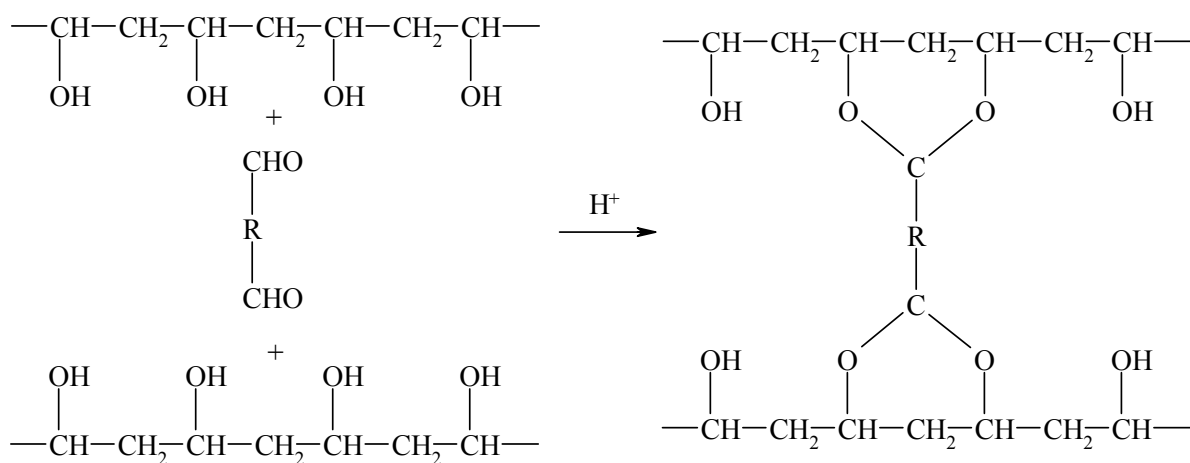


Obr. 8 Intramolekulární acetalizace



Obr. 9 Intermolekulární acetalizace

K zesíťování PVAI mohou být také použity sloučeniny se dvěma funkčními aldehydickými skupinami.



Obr. 10 Síťování PVAI dialdehydem

Za předpokladu, že acetalizace probíhá pouze mezi dvěma sousedícími hydroxylovými skupinami, a vznikající acetal nemůže podléhat zpětné reakci, bylo podle Floryho[7] zjištěno, že nejvyšší stupeň acetalizace je 86,46 % pro pouze 1,3-glykolové skupiny a 81,60 % při přítomnosti i 1,2-glykolových skupin. Flory dále sdělil, že pokud bychom považovali acetalizaci za vratnou reakci a acetalové vazby by byly pohyblivé podél celého řetězce, získali bychom ideálně stupeň acetalizace 100 %. Při pokusech získat polyvinylacetal s co nejvyšším stupněm acetalizace byl doposud připraven polyvinylformal se stupněm acetalizace 90 %.[8] Je také pravděpodobné, že stupeň acetalizace u polyvinylacetalů je mírně nižší než jeho teoretická hodnota, jelikož i zcela hydrolyzované vzorky PVAI obsahují 1–2 % zbytkových acetátových skupin.

Acetalizační reakce se dá rozdělit do čtyř typů podle způsobu provedení:[6]

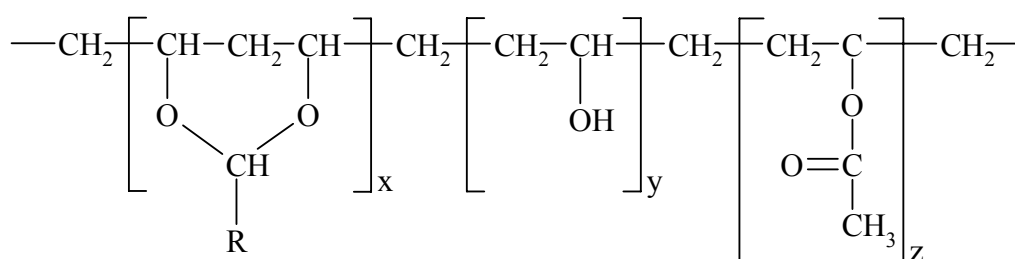
- *Srážecí metoda* – reakce je uskutečněna ve vodném roztoku PVAI do okolo 30% acetalizace, následně se začíná acetal srážet a reakce probíhá v heterogenním systému.
- *Rozpouštěcí metoda* – práškový PVAI tvoří suspenzi s rozpouštědlem pro acetal, které rozpouští ostatní reaktanty a acetalizace tedy probíhá v homogenním systému.

- *Homogenní metoda* – reakce je uskutečněna ve vodném roztoku PVAI a probíhá v homogenním systému. Rozpouštědlo acetalu je zároveň kompatibilní s přidanou vodou, čímž nedochází ke srážení acetalu.
- *Heterogenní metoda* – reakce probíhá v heterogenní fázi s PVAI ve formě prášku, filmu nebo vlákna. Vinylacetát je polymerizován jako bezvodá disperze (typicky v cyklohexanu), polyvinylacetát je alkalicky hydrolyzován s přidavkem methanolu a výsledný PVAI následně acetalizován.

Vlastnosti získaných acetalů se značně liší podle metody přípravy, ačkoli stupeň acetalizace zůstává stejný. Ze zmíněných metod se upřednostňuje homogenní metoda jelikož poskytuje vyšší stupeň acetalizace a zabraňuje intermolekulární acetalizaci. Nicméně tato metoda zahrnuje mnoho komerčních problémů včetně ceny. Obecně lze říci, že srážecí metoda je výhodná pro snadnost čištění po reakci, rozpouštěcí metoda se používá k získání konzistentní kvality a heterogenní metoda je využívána pro specifické účely, jako produkce vinylonových vláken.

2.2.2 Vlastnosti polyvinylacetalů

Vlastnosti polyvinylacetalů jsou závislé na dvou faktorech, kterými jsou molekulová hmotnost a relativní množství tří funkčních jednotek náhodně rozmístěných podél řetězce. Jak ukazuje Obr. 11, výrobci dodávají různé druhy polyvinylacetalů z nichž mají komerční význam pouze polyvinylbutyral (PVB) a polyvinylformal (PVF). PVB se vyrábí buď s vysokým (17–20 hm. %) nebo nízkým (10–13 hm. %) obsahem vinylalkoholových jednotek. Množství acetatových skupin se pohybuje v rozmezí 0–3 hm. %. Naopak PVF je produkován s vyšším obsahem acetatových jednotek, které zlepšují rozpustnost na úkor rozměrové stálosti a jsou v rozsahu 9,5–13 hm. %. Množství vinylalkoholových skupin bývá 5,0–6,5 hm. %.[1]



Obr. 11 Komerčně vyráběný polyvinylacetal (PVB pro $R = C_3H_7$, PVF pro $R = H$)

2.2.3 Využití polyvinylacetalů

Jak již bylo zmíněno k kapitole 2.2.2, pro praktické aplikace v průmyslu jsou významnými polyvinylacetalu PVF a především PVB – tvoří 90 % celosvětové produkce polyvinylacetalů. Nejvíce je používán vysoko viskózní typ PVB k výrobě mezivrstev do bezpečnostních skel v automobilovém a stavebním průmyslu. Pro tyto účely PVB obsahuje 1–3 % zbytkových

vinylacetátových skupin a 18–23 % vinylalkoholových skupin. Dále PVB slouží k výrobě fotosenzitivních materiálů, dispergovadel pro inkousty, laků na hliníkové fólie a tuby a základních nátěrů na kovy. Polyvinylformal se používá k výrobě elektroizolačních laků na vodiče, tvarovaných hub, lepidel na kovy a kličů pro lisované desky z překližkového dřeva.[5]

2.3 Tuhé PVAI pěny

Tuhé PVAI pěny jsou vyráběny reakcí polyvinylalkoholu se síťovacím činidlem v přítomnosti kyseliny jako katalyzátoru. Jako síťovací činidlo se většinou používají aldehydy s jednou nebo dvěma funkčními skupinami, ale také mohou být využity dikarboxylové kyseliny či jiné látky schopné síťování přes hydroxylové skupiny. V naprosté většině případů se ke katalýze používá kyselina sírová.

Základem vzniku tuhé pěny je acetalizační reakce (viz 2.2.1), která probíhá buď intramolekulárně nebo intermolekulárně. Intramolekulární acetalizací polyvinylalkoholu s aldehydem vznikají šestičlenné acetalové kruhy (Obr. 8), které způsobují, že PVAI dříve rozpustný ve vodě se stává nerozpustný. Intermolekulární acetalizace uskutečňuje síťování mezi různými polyvinylalkoholovými řetězci (Obr. 9) a dochází ke vzniku pevné struktury.

Rozlišujeme různé metody tvorby pórovité struktury:[2]

- **Vmíchání inertního plynu** (vzduchu) – PVAI rozpuštěný ve vodě se nechá promíchávat vysokorychlostním míchadlem, čímž dochází k postupnému začleňování vzduchu do roztoku a tvorbě bublin různé velikosti. Po přidání roztoku formaldehydu a promíchání se nechá směs vytvrdit.
- **Napěnění reakčními zplodinami** – do PVAI rozpuštěného ve vodě se přidá hliník ve formě prášku. Po přidání formaldehydu a kyseliny začíná reagovat práškový hliník s kyselinou za tvorby plynného vodíku. Tímto dochází k napěňování pomalu tuhnoucí směsi.
- **Vmíchání rozpustného plnidla** – do reakční směsi tvořené z PVAI, formaldehydu a kyseliny je přidáno inertní plnidlo. Po vytvrzení směsi se tvrdidlo vymývá např. horkou vodou. Velikost pórů tedy přímo určuje zrnitost granul plnidla.

V současné době je metoda **vmíchání inertního plynu** nejvíce používaným způsobem pro výrobu hub založených na formalizovaném PVAI a je popisována především v patentové literatuře[10]–[12]. Základem této metody je vytvoření bublin ještě před procesem zesíťování. K síťování a vytvrzování struktury dochází až po přidání formaldehydu. Při výrobě hub tímto způsobem se přidávají do reakční směsi povrchově aktivní látky (PAL), čímž se dosahuje rovnoměrnější distribuce velikosti bublin a také lepší stálosti pěn před vytvrzením. Příkladem používaných PAL jsou anionické lineární alkylbenzensulfonáty či neionické Triton X-100 a Triton X-200.[10] Použití PAL má i své nevýhody. Molekuly PAL mohou obalit povrch molekul PVAI, čímž se sníží stupeň zesíťování a také oslabí struktura a elasticita výsledné houby. Zároveň je problematické dokonalé vymytí PAL, kdy zbytkové molekuly zůstávají v pórech a lze je jen těžko vymýt.[13]

Dalšími možnostmi je výroba hub metodou **vmíchání rozpustného plnidla** a metodou **napěnění reakčními zplodinami**. Tyto způsoby jsou založeny na vmíchání tzv. pórotvorného činidla do roztoku PVAI ještě před síťovací reakcí. Během vytvrzování reakční směsi toto činidlo může buď botnat a následně se rozpouštět, nebo chemickou reakcí generovat plyny, čímž se vytváří pórovitá struktura houby. Metoda vmíchání rozpustného plnidla je obsahem patentu[13] a nachází uplatnění pro tuhé pěny s jednoduchou a jemnou strukturou pórů o malých rozměrech (20–150 μm). Metoda napěnění reakčními zplodinami je zmiňována ve firemní literatuře[2], nicméně zde není uveden konkrétní postup pro výrobu či jeho výhody a nevýhody. Přesto se nabízí několik zajímavých ukazatelů pro využití právě této metody. Například při použití hliníkového prášku lze jeho jemné částice snadno promíchat s roztokem PVAI a vodík vznikající reakcí s minerální kyselinou by měl umožnit vznik pórů značně větších než u pórů vytvořených činidlem, které botná. Také při nadbytku kyseliny v reakční směsi veškerý hliník zreaguje (vzniká jeho rozpustná sůl) a z vyrobené houby není třeba odstraňovat žádné zbytkové množství pevného činidla.

2.3.1 Aplikace tuhých PVAI pěn

Tuhé pěny založené na formalizovaném PVAI nacházejí uplatnění v mnoha oblastech. V medicíně se houby či tampóny používají na zadržení a odstranění tělních tekutin při chirurgických zákrocích[14]. Na obvazy a bandáže se používají materiály, jejichž základem jsou PVAI houby s navázanými antimikrobiálními a antiseptickými účinky[15], či s látkami, jež podporují hojení a regeneraci tkáně[16].

Ve spotřebním průmyslu se z acetalizovaného PVAI vyrábí hračky, mycí houby v domácnostech, návnady na ryby[17] a další. Mnoho výrobců používá PVAI houby pro odstraňování jemných a velmi malých prachových částic z povrchů paměťových disků, televizních obrazovek a monitorů.[13]

2.4 Botnání polymerů

Botnání je pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla vysokomolekulární látkou (xerogelem), která tímto zvětšuje svůj objem a nabývá na hmotnosti. Proces botnání je způsoben difúzí rozpouštědla do polymeru. Tímto vzniká lyogel, ve kterém pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí. K botnání může docházet pouze u gelů reverzibilních (při vysoušení ztrácejí svůj objem, avšak jsou schopné přecházet opět do původního stavu přijímáním disperzního prostředí).

Rozlišujeme dva základní typy botnání, kterými jsou *botnání omezené* a *botnání neomezené*. [18]

Jestliže se botnání xerogelu v přebytku kapaliny zastaví ve stadiu lyogelu (v rovnovážném stavu již není pohlcována další kapalina), je pochod nazýván *omezené botnání*. Omezené botnání může nastat v případech, kdy je polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný a v důsledku botnání se v soustavě vytvářejí dvě fáze – roztok polymeru v rozpouštědle (velmi zředěný nebo čisté rozpouštědlo) a nasycený roztok rozpouštědla v polymeru (nabotnalý gel). K omezenému botnání dochází také u polymerů s intermolekulárními

vazbami, jenž tvoří prostorovou mřížku a zabraňují odpoutávání molekul a jejich přechodu do roztoku. I v případě, kdy nejsou všechny molekuly polymeru spojeny, může mít síť roli membrány, která je propustná pro malé molekuly, ale brání difúzi makromolekul z objemu nabotnalého polymeru.

V některých systémech xerogel-rozpouštědlo se botnání nezastavuje ve stavu lyogelu, ale za přítomnosti dostatečného množství rozpouštědla zanikají po dosažení určitého stupně nabotnání styčné body a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku – nastává **botnání neomezené**. Dalšími přídávky rozpouštědla lze roztok dále ředit.

Úplného rozpuštění nelze tedy dosáhnout v případě pokud je polymer zesítěn, protože botnání nemůže úplně rozštěpit mezimolekulární kovalentní vazby prostorové struktury zesítěného polymeru. Konečný stupeň botnání závisí na vlastnostech sítě, interakčním parametru χ_1 , na hustotě vazeb a na tlaku. Mezi stupněm nabotnání, hustotou síťových vazeb a interakčním parametrem platí vztah

$$v = \frac{1}{V_1} \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2}{(\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2)/f}, \quad (1)$$

kde v je molární koncentrace molekul v síti vztažená na jednotku objemu (síťová hustota), V_1 je molární objem rozpouštědla, φ_2 je objemový zlomek zesítěného polymeru ve zbotnalé síti, χ_1 je interakční parametr a f je funkčnost uzlů (počet větví vycházejících z větvících bodů).[19]

2.4.1 Kvantitativní charakteristiky botnání

Botnání polymeru v kapalině je kvantitativně popisováno:

- *Stupněm nabotnání* Q , definovaným jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu.

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_0} \quad (2)$$

kde m_t je hmotnost botnajícího gelu v čase t od počátku botnání a m_0 je počáteční hmotnost xerogelu. Stupeň nabotnání je tedy funkcí času. Je možno jej stanovit jako přírůstek hmotnosti vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV (ρ je hustota kapaliny).[18]

- *Objemovým koeficientem* Φ , který udává poměr objemu nabotnalého gelu k objemu gelu v suchém stavu.
- *Botnacím tlakem*, který je mírou afinity gelu k botnání v daném rozpouštědle. Tak jako je možno zastavit pronikání rozpouštědla membránou do roztoku použitím vhodného přetlaku, je možno zastavit botnání, podrobíme-li gel tlaku určité velikosti – botnacímu tlaku. Obě fáze zde však není třeba oddělovat polopropustnou membránou, jelikož její funkci zastane síťovitá struktura gelu. Gel botná, je-li podroben tlaku nižšímu než je botnací tlak, naopak při vyšším tlaku je již pohlcená kapalina z gelu vypuzována.

Uvedené charakteristiky jsou ovšem jednoznačné pouze u omezeného botnání, jelikož při neomezeném botnání snižuje současné rozpouštění (v pozdějších stádiích) hmotnost i objem gelu.

2.5 Adsorpce na rozhraní pevná látka – kapalina

Na rozhraní pevné látky s kapalinou ovlivňuje silové pole pevného adsorbentu v blízkosti svého povrchu molekuly kapaliny a dochází k adsorpci. Tímto vzniká adsorbovaná vrstva (lyosféra), která při pohybu pevné fáze vůči kapalině drží na pevném povrchu. U čistých kapalin se vliv silového pole pevné látky projevuje orientací molekul snížením jejich pohyblivosti a zvýšením hustoty kapaliny v adsorbované vrstvě, což je vzhledem k malé stlačitelnosti kapalin zcela nepatrné. Z kapalně fáze není tedy možné měřit adsorpci čisté látky, ale pouze adsorpci z roztoků.[18]

Při adsorpci z roztoků se uplatňují různé typy interakcí. Pokud jde o síly fyzikální povahy (van der Waalsovy síly), mluvíme o **fyzikální adsorpci**. Fyzikální síly působí mezi všemi druhy částic a proto není fyzikální adsorpce specifická a probíhá na celém povrchu pevné látky. Pokud vznikají chemické vazby mezi adsorbentem a složkami roztoku, jedná se o **chemisorpci**. Částice jsou vázány s molekulami povrchu chemickou vazbou, chemisorpce je proto velmi specifická. Z toho také vyplývá, že chemisorpcí se může na povrchu adsorbovat pouze jedna vrstva částic.[18]

Podle druhu adsorbujících se částic se rozlišuje **adsorpce molekulární**, kdy se adsorbují celé molekuly přičemž se z větší části uplatňují síly fyzikální povahy, a **adsorpce iontová** kde dochází buď k adsorpci jednoho iontu, takže povrch získává elektrický náboj (*prostá iontová adsorpce*), nebo současně s adsorpcí iontu probíhá další děj, který způsobí, že náboj adsorbentu zůstává nezměněn (*výměnná adsorpce* a *hydrolytická adsorpce*).

Adsorpce z roztoků tuhých látek má uplatnění průmyslové i laboratorní a to hlavně jako čisticí (čištění vody, vín, olejů) a izolační metoda (adsorpční chromatografie).

2.5.1 Kvantitativní charakteristiky adsorpce

Experimentální stanovení adsorpce z kapalně fáze na pevných látkách je založeno na stanovení koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a pak po ustavení adsorpční rovnováhy. Roztok je analyzován vhodnou metodou. Používají se jak klasické metody (titrační, srážecí) tak speciální analytické metody jako jsou potenciometrie, spektrofotometrie, refraktometrie aj.

Kvantitativní charakteristikou adsorpce z roztoku na povrchu tuhé látky je veličina nazývaná zdánlivá nebo také preferenční adsorpce Ω_i , vyjadřovaná výrazem

$$\Omega_i = n^0 \cdot (x_i^0 - x_i), \quad (3)$$

kde n^0 je látkové množství roztoku před adsorpcí, vztažené na jednotku hmotnosti adsorbentu, x_i^0 a x_i jsou molární zlomky složky i v roztoku před adsorpcí a v rovnovážném stavu roztoku po adsorpci. Symbol Ω_i tedy označuje rozdíl mezi látkovým množstvím složky i v původním roztoku a roztoku po ustanovení adsorpční rovnováhy.[18]

Naměřená data bývají často vyjadřována pomocí molárních koncentrací

$$\Omega_i = v^0 \cdot (c_i^0 - c_i), \quad (4)$$

kde c_i^0 a c_i jsou koncentrace rozpuštěné látky v roztoku před adsorpcí a po dosažení adsorpční rovnováhy a v^0 počáteční objem roztoku připadající na jeden gram tuhého adsorbentu.[18]

2.6 Adsorbenty

Pevné látky, na jejichž povrchu dochází k adsorpci, se nazývají adsorbenty. Proto velikost povrchu adsorbentů je jednou z jejich nejdůležitějších vlastností.

Plocha povrchu pevné látky vztažená na jednotku hmotnosti se nazývá **specifický povrch** a vyjadřuje se v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Každá částice pevné látky má vnější a vnitřní povrch. *Vnější povrchem* rozumíme geometrický povrch částice. *Vnitřní povrch* je povrch všech pórů a trhlin, které částici prostupují. Neporézní látky mívají často nulový vnitřní povrch a proto se používají ve formě jemných prášků, jejich vnější povrch pak činí řádově stovky $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Naopak porézní látky mohou mít tak velký vnitřní povrch (až $1000 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), že jejich vnější povrch je zanedbatelný.[18]

Stejný význam jako specifický povrch má pro vlastnosti porézních látek struktura, velikost a rozměry jejich pórů. Adsorbenty obsahují často póry různých velikostí. O tvaru pórů je nesnadné získat přesné informace, přesto různé studie ukazují, že póry mohou mít tvar kapilár otevřených na jednom či obou koncích, tvar štěrbin mezi dvěma plochami či kónický tvar písmene V.

Adsorbenty můžeme rozdělit na **přirozené**, k nimž patří zeolity, hlinky nebo saze, a **umělé**, z nichž se nejvíce používají aktivní uhlí, silikagel a oxid hlinitý, oxid titaničitý či porézní sklo.

2.6.1 Lignit

Lignit představuje geologicky nejmladší typ uhlí. Patří mezi hmoty s různým stupněm prouhelnění, které vzrůstá v pořadí dřevo, rašelina, hnědé uhlí, černé uhlí a antracit. Stupněm prouhelnění leží zhruba mezi rašelinou a hnědým uhlím[20] a je charakteristický zřetelně zachovanou strukturou dřeva.

Z chemického hlediska představuje lignit složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů (huminové kyseliny, atd.), polysacharidů, polyaromátů či uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami. Jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické vlastnosti dané:[21]

- chemickým složením,
- volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu v podobě kapilár či mikrotrhlin (specifický povrch lignitu se pohybuje v rozmezí $100\text{--}200 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),
- členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, ionizovatelné skupiny),
- nerovnovážným a nerovnoměrným rozložením povrchového napětí,
- přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla.

Uvedené vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, popřípadě po vhodné úpravě, jelikož v podobě, v jaké se dobývá a dostává na povrch je přímo aplikovatelný jen v omezeném počtu případů. Úprava, která v podstatné míře ovlivňuje jeho užité vlastnosti, je drcení či mletí a třídění podle velikosti částic. Každá z frakcí může mít specifické použití již přímo, nebo po určité fyzikálně-chemické úpravě.

Aplikace lignitu jako adsorbentu má využití ve více oblastech:[21]

- lignit jako adsorbent pro fyzikální sorpci plynů, kapalin a roztoků,
- lignit jako adsorbent pro sorpci těžkých kovů, aniontů a organických sloučenin schopných reagovat s volnými karboxylovými nebo fenolickými skupinami a vytvářet komplexy,
- lignit jako výchozí materiál pro sorpci toxických organických látek.

Lignit se v současné době těží v České republice na jižní Moravě v okolí Mikulčic. Jeho elementární složení zobrazuje Tabulka 3.

Tabulka 3 Složení jihomoravského lignitu [21]

Látka	hm. %
Voda	48–50
Popel	11,6–13,2
Hořlaviny	39,1–40,3
Vodík	2,15
Uhlík	25,91
Kyslík	10,92
Síra	0,81
Dusík	0,32

2.7 Použité analytické metody

2.7.1 Ultrafialová a viditelná spektroskopie (UV-VIS)

Podstatou ultrafialové a viditelné spektroskopie je absorpce ultrafialového a viditelného záření zředěnými roztoky molekul. Pokud necháme vzorkem procházet elektromagnetické záření, lze pozorovat při určitých vlnových délkách absorpci záření, přičemž se nemění vlnová délka záření, které do vzorku vstupuje a vystupuje, ale pouze jeho intenzita.

Makroskopické vyjádření intenzity absorpce je charakterizováno absorbancí A a je dáno Lambert-Beerovým zákonem:[22]

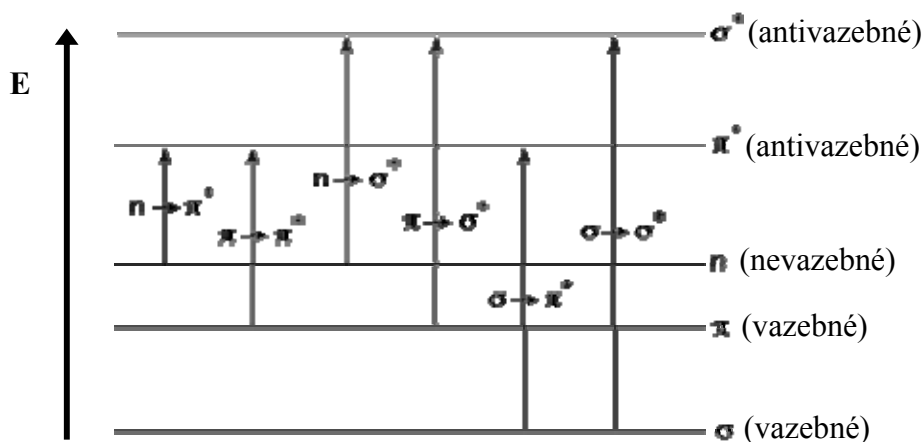
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (5)$$

kde I_0 a I jsou intenzity dopadajícího a procházejícího světla, c je koncentrace roztoku (mol/l), l je tloušťka vrstvy měřeného roztoku, ε je molární extinkční (absorpční) koeficient, který vyjadřuje míru absorpce látky při dané vlnové délce λ .

Spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti jsou dána přechodem elektronů mezi různými elektronovými stavy molekul. Přijme-li tedy molekula energii, která odpovídá rozdílu mezi

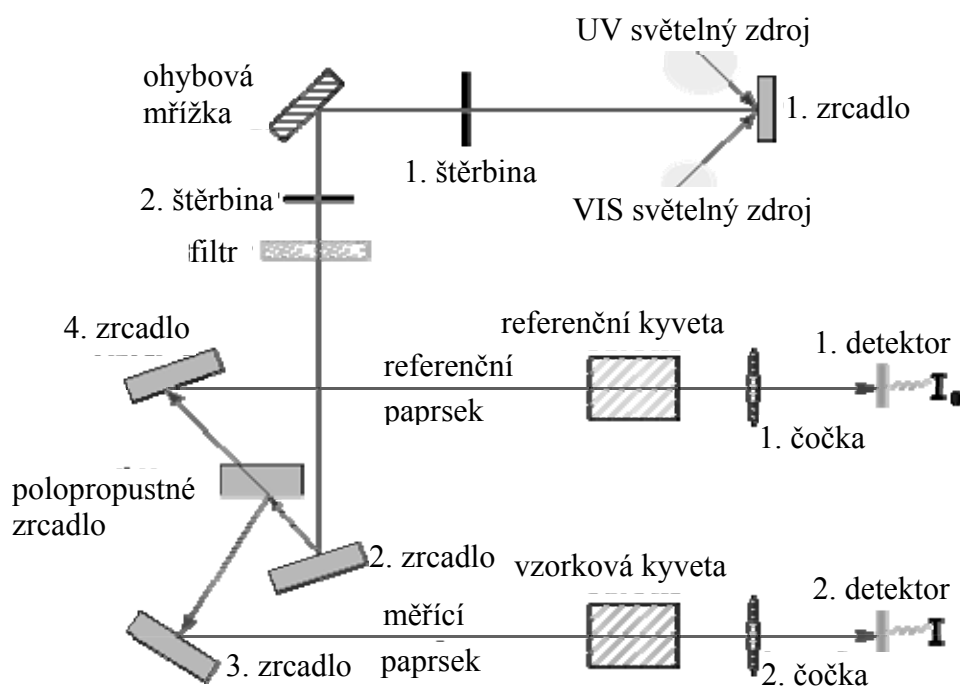
jejím základním a excitovaným stavem, projeví se toto přechodem elektronu z orbitalu v základním stavu na některý neobsazený orbital.

Excitace různých typů elektronů (σ , π , n) vyžaduje rozdílná energetická kvanta (Obr. 12).



Obr. 12 Schématické znázornění velikostí energií pro jednotlivé elektronové přechody

Experimentální schéma UV-VIS spektroskopie můžeme vidět na Obr. 13. Zdrojem světla bývají obvykle dvě světelné lampy. První výbojka emituje záření v rozsahu 200–330 nm. Druhá produkuje bílé světlo v rozsahu 330–700 nm. Světelný paprsek prochází vhodným monochromátorem a poté je rozdělen na dva – referenční a měřicí. Měřicí paprsek prochází měřeným vzorkem, referenční prochází obvykle kyvetou naplněnou rozpouštědlem. Intenzita obou paprsků je porovnávána v detektoru a zápis její změny v závislosti na vlnové délce vytváří klasický záznam UV-VIS spektra.[22]



Obr. 13 Schéma UV-VIS spektrometru

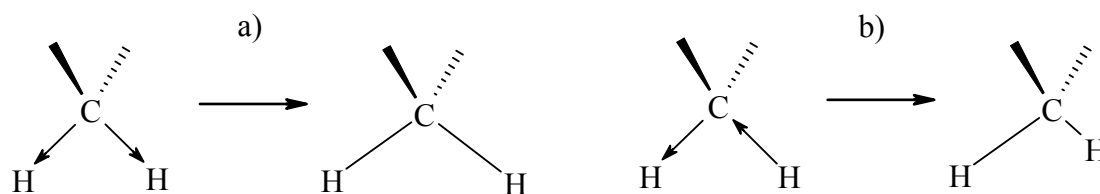
2.7.2 Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená pro identifikaci a strukturní charakterizaci především organických látek. Principem této metody je absorpce infračerveného záření molekulami vzorku kdy dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách jejího dipólového momentu.

Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800–10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000–4000 cm^{-1}), střední (4000–400 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (400–10 cm^{-1}). Střední oblast má největší využití v analýze organických látek a dělí se dále na oblast charakteristických pásů funkčních skupin (4000–1300 cm^{-1}) a oblast otisků palce (1300–400 cm^{-1}).[22]

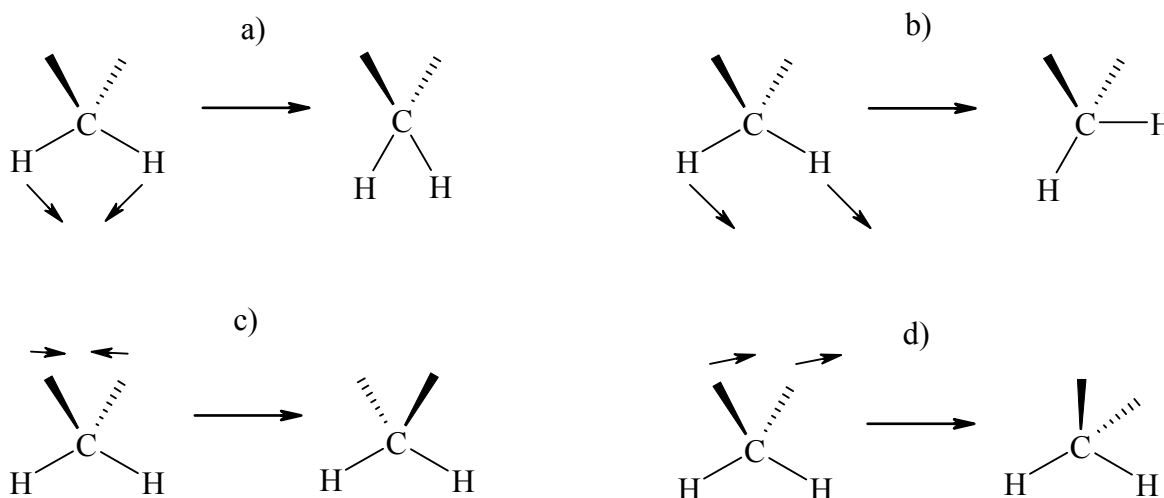
Infračervené vibrace můžeme rozdělit z hlediska typu pohybů, které molekula vykonává, na *valenční* a *deformační*.

Valenční vibrace jsou způsobené pohybem atomů ve směru vazby a dělíme je na symetrické a asymetrické.



Obr. 14 Valenční vibrace: a) symetrické b) asymetrické

Deformační vibrace vznikají pohybem atomů mimo směr vazby a jsou proto spojené se změnou vazebného úhlu.



Obr. 15 Deformační vibrace: a) nůžkové b) kyvadlové c) vějířovité d) kroutivé

Důležitou skutečností je relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly (funkčních skupin) na ostatních molekulových vibracích. V důsledku toho mají tyto funkční skupiny relativně stálé vibrační frekvence nezávisle na tom, ve které organické sloučenině se vyskytují.

2.7.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Fourierova transformace v oblasti IR spektroskopie přináší zjednodušení a vyšší kvalitu měření. Oproti klasickému měření IR spekter má několik výhod. Měřené spektrum je možno získat během několika vteřin a pro velmi malá množství vzorku, což například umožňuje využití FTIR spektrometru jako detektor na výstupu plynové či kapalinové chromatografie.

V experimentálním uspořádání je polychromatický paprsek rozštěpen na dva, z nichž jeden nebo oba procházejí vzorkem, ale jeden z nich po delší optické dráze. Jejich rekombinací vzniká interferenční obrazec. Systematickou změnou rozdílu obou optických drah a sečtením vznikajících interferenčních obrazců se získá interferogram, který Fourierovou transformací poskytuje klasické IR spektrum.[22]

Analytickým výstupem je tedy infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření.

2.7.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

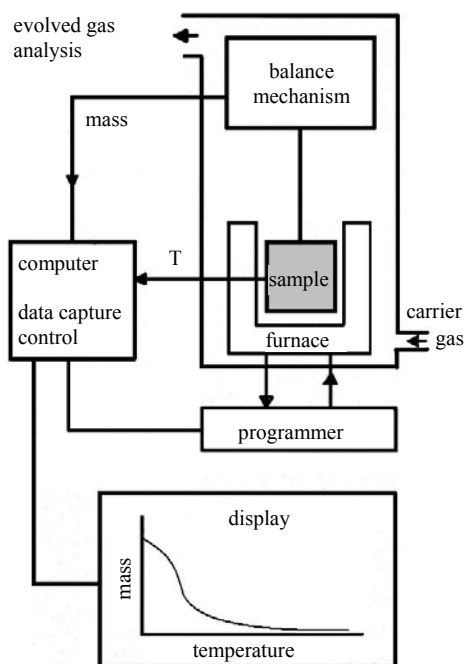
Využití termických analýz je především k charakterizaci vlastností materiálů v závislosti na teplotě. Termická analýza určená ke zkoumání změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě se nazývá termogravimetrická analýza (TGA).

Podle nastavení průběhu teploty se dělí TGA na dvě skupiny. *Neizotermická TGA* je nejvíce rozšířená metoda a je založena na průběžném měření hmotnosti vzorku během vzrůstající teploty. *Izotermická TGA* je druhou a méně používanou metodou, která sleduje úbytek hmotnosti v závislosti na čase při konstantní teplotě.[23]

Uspořádání přístrojového vybavení termogravimetrické analýzy vidíme na Obr. 16. Vzorek uložený ve vhodné pánvičce či kelímku je umístěn do pece. Tyto nádoby na vzorky jsou dostupné v různých tvarech a vyrobené z odlišných materiálů, jež se liší především odolností vůči teplotě. Při teplotách do 700 °C se používá platina a při teplotách vyšších se nádoby vyrábějí z oxidu hlinitého. Měření probíhá v inertní nebo vzdušné atmosféře. Sledování změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě je prováděno prostřednictvím termogravimetrických vah, což jsou analytické váhy uzpůsobené pro TGA. Data jsou zaznamenávána počítačem napojeným na termogravimetrické váhy jako závislost hmotnosti na teplotě.[24]

Software také umožňuje vyjádřit výsledná data jako závislost rychlosti hmotnostních změn zkoumané látky na teplotě. Tato metoda se nazývá **derivační termogravimetrie (DTG)** a její výhodou je především názornější zobrazení průběhu hmotnostních změn vzorku. Program získává DTG křivku grafickou nebo numerickou derivací klasické termogravimetrické křivky.

Změny hmotnosti materiálů jsou závislé na experimentálních podmínkách. Významný vliv na výsledné charakteristiky mají hmotnost, objem, skupenství a tvar vzorku. Při nižších teplotách může být úbytek hmotnosti způsoben vypařením zbytkové vlhkosti či rozpouštědla, při vyšších teplotách vyplývá pokles hmotnosti z rozkladu a štěpení samotného materiálu. Přestože je TGA užitečná také pro stanovení těkavosti změkčovadel a jiných přídatných látek, její hlavní použití je při určování teplotních stálostí materiálů.[23]



Obr. 16 Obecné schéma termogravimetrické analýzy a její výstupní křivka[24]

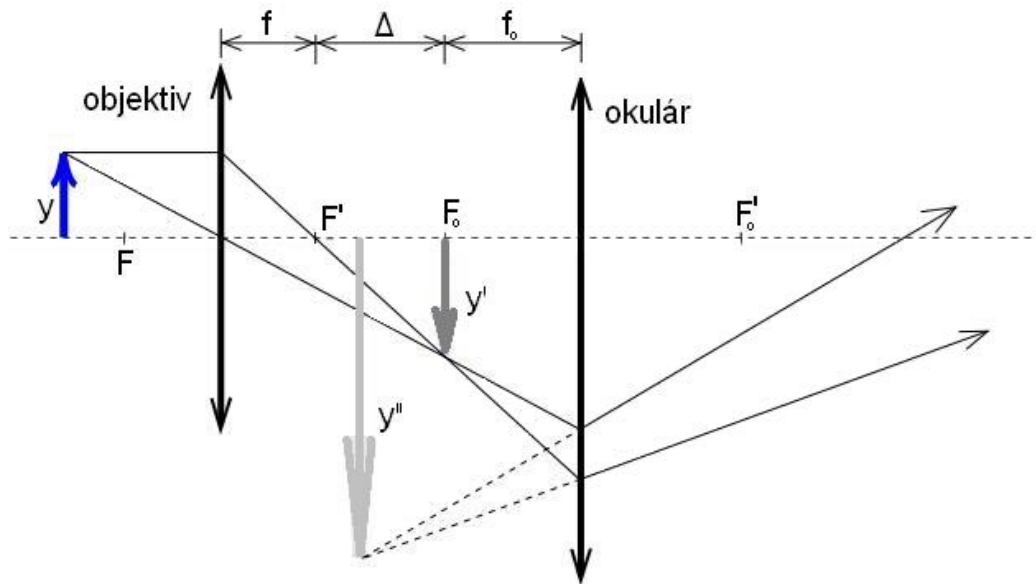
2.7.4 Optická mikroskopie

Optický mikroskop obecně pracuje na principu zvětšení zorného úhlu, které nám pomocí čoček nebo zrcadel umožní zřetelně si prohlédnout malé předměty. Mikroskop se skládá ze tří základních částí, kterými jsou *optická soustava*, *osvětlovací soustava* a *mechanické zařízení*.

Optická soustava jednoduchého mikroskopu je složena ze dvou spojných soustav čoček, které mají společnou optickou osu. První část optické soustavy je *objektiv*. Má malou ohniskovou vzdálenost (řádově v milimetrech) a pozorovaný předmět se umísťuje blízko před jeho předmětové ohnisko, takže vzniká skutečný, zvětšený a převrácený obraz. Tento obraz vzniká mezi druhou částí mikroskopu, tzv. okulárem, a jeho předmětovým ohniskem. Vzniklý obraz pak pozorujeme okulárem podobně jako lupou, čímž získáváme další zvětšení. Ohnisková vzdálenost okuláru se pohybuje v řádech centimetrů. Obrazové ohnisko objektivu a předmětové ohnisko okuláru nesplývají, ale jsou od sebe vzdáleny o hodnotu optického intervalu, jehož hodnota se u mikroskopu pohybuje mezi 15 cm a 20 cm. Obecně tedy pro úhlové zvětšení mikroskopu platí vztah[25]

$$Z = \gamma \cdot \gamma_0 = \frac{\Delta}{f} \cdot \frac{d}{f_0}, \quad (6)$$

kde γ označuje zvětšení objektivu a γ_0 zvětšení okuláru, f je obrazová ohnisková vzdálenost objektivu, f_0 je předmětová ohnisková vzdálenost okuláru, Δ je optický interval mikroskopu a d je konvenční zraková vzdálenost.



Obr. 17 Optické zobrazení mikroskopem

Osvětlovací soustava zajišťuje osvětlení pozorovaného předmětu. Uspořádání osvětlovací soustavy závisí na tom, k jakému druhu pozorování bude mikroskop použit, jelikož mikroskopem můžeme pozorovat předměty jak průhledné tak i neprůhledné. V prvním případě se předmět osvětluje procházejícím světlem a v druhém případě světlem odraženým.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použítá zařízení

3.1.1 Chemikálie

- Polyvinyl alkohol Mowiol 18-88, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Kyselina sírová, p.a., Penta Chrudim
- Paraformaldehyd 96–98%, Lachema n.n. Brno
- Aluminium, powder, Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH
- Lignit jihomoravský, oblast Mikulčice
- Síran měďnatý čistý, p.a., Onex, Rožnov pod Radhoštěm
- Kyselina octová, p.a., Penta Chrudim
- Octan sodný tavený, p.a., Lachema n.p. Brno
- Bromid draselný, p.a., Lachema o.p. Brno

3.1.2 Přístroje a vybavení

- UV-VIS spektrofotometr Spektronik[®] Hélios
- FTIR spektrofotometr NICOLET[®] Impact 400
- TGA Q5000 IR, TA Instruments
- pH-metr inoLab pH/ion
- Digitální váhy Scaltec SPB32
- Elektromagnetické míchadlo
- Fotoaparát Nikon D200
- Optický mikroskop Nikon Eclipse E200
- Plastové nádobky
- Odměrné baňky
- Plastové zkumavky

3.1.3 Software

- Microsoft Office[®]
- Microcal Origin[®]
- Isis Draw verze 2.5
- TA Instruments – Universal Analysis 2000
- Adobe Photoshop[®]

3.2 Výroba tuhých PVAI pěn

Tuhé PVAI pěny byly připravovány metodou napěnění reakčními zplodinami. Chemický princip reakce odpovídá kombinaci intramolekulární a intermolekulární acetalizace popsanych na Obr. 8 a Obr. 9. K reakci byl použit 20% hm. vodný roztok PVAI, hliníkový prášek a tvrdidlo tvořené roztokem formaldehydu a kyselinou sírovou.

Na přípravu zásobního roztoku PVAI bylo bráno 200 g polyvinylalkoholu Mowiol 18-88, 800 ml vody a 0,5 g Septonexu. Septonex byl přidán kvůli jeho antibakteriálním účinkům. Rozpouštění probíhalo v sušárně při 60 °C po dobu 24 hodin. Získaný 20% hm. vodný roztok polyvinylalkoholu byl skladován v temnu.

Roztok formaldehydu byl připraven rozpuštěním 20 g paraformaldehydu ve 200 ml 60% kyseliny sírové.

Tuhé PVAI pěny byly připravovány v plastových nádobkách o objemu 80 ml (Obr. 18). Do plastové nádoby bylo naváženo vždy 9 g 20% hm. zásobního roztoku Mowiolu, přidáno *A* g hliníkového prášku a vše bylo promícháváno skleněnou tyčinkou dokud nebyl hliník rovnoměrně v PVAI rozptýlen. Následně bylo přilito 10 ml tvrdící směsi obsahující *B* ml roztoku formaldehydu a *C* ml kyseliny sírové. Vše bylo promícháváno skleněnou tyčinkou až do vzniku rovnoměrně rozmíchané směsi, která se nechala reagovat po dobu 24 hodin v uzavřené plastové nádobce (do víčka nádoby byl vytvořen malý otvor pro únik plynného vodíku).

Tabulka 4 shrnuje základní soubor tuhých PVAI pěn. Konkrétní množství surovin bylo voleno tak, aby v reakční směsi pokrývalo co nejširší rozsah pórotvorného činidla (hliníkový prášek) a vytvrzovacího činidla (roztok formaldehydu).



Obr. 18 *Plastové nádoby používané k výrobě (80 ml) a skladování (200 ml) tuhých PVAI pěn*

3.2.1 Výroba tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem

V této práci byl použit jihomoravský lignit z Mikulčické oblasti. V podobě, v které se získává těžebním, je lignit aplikovatelný jen ve velmi omezeném počtu případů. Zároveň je snaha o jeho co nejméně energeticky a tedy i cenově náročné úpravy. Lignit dodávaný přímo od těžební společnosti byl drcený na částice o velikosti menší než 3 mm a sušený po dobu dvou dnů v sušárně při 60 °C, čímž byl jeho obsah vody snížen z 50 % na 30–35 % (hm.).

Výrobní postup hub byl obdobný jako v předchozím případě. Do 9 g 20% hm. zásobního roztoku Mowiolu bylo přidáno A g hliníkového prášku, D g lignitu a vše bylo promícháváno skleněnou tyčinkou dokud nebyly hliník a lignit rovnoměrně rozptýleny v PVAI. Do této směsi bylo nalito 10 ml tvrdidla smíchaného z B ml roztoku formaldehydu a C ml kyseliny sírové. Následně bylo vše promícháváno skleněnou tyčinkou až do vzniku rovnoměrně rozmíchané směsi, která se nechala reagovat po dobu 24 hodin v uzavřené plastové nádobce (do víčka nádoby byl vytvořen malý otvor pro únik plynného vodíku).

Tabulka 5 zobrazuje konkrétní množství surovin pro výrobu PVAI hub s imobilizovaným lignitem.

3.2.2 Značení vzorků

Vzorky jsou označeny sérií číslic, které popisují postup výroby a množství jednotlivých chemikálií. Do označení vzorků nebylo zahrnuto množství PVAI, jelikož se vždy použilo konstantní množství zásobního roztoku. Značení je tedy $A - B/C - D$ (příklad: 0,05 – 7/3 – 2 značí vzorek na jehož výrobu bylo použito 9 g PVAI + 0,05 g Al + tvrdící směs složenou z 7 ml roztoku formaldehydu a 3 ml 60% H₂SO₄ + 2 g lignitu).

Tabulka 4 Složení a značení vzorků tuhých PVAI pěn

Tvrdící směs	Al (g)				
	0,05	0,075	0,1	0,2	0,4
10/0	0,05-10/0	0,075-10/0	0,1-10/0	0,2-10/0	0,4-10/0
8,5/1,5	0,05-8,5/1,5	0,075-8,5/1,5	0,1-8,5/1,5	0,2-8,5/1,5	0,4-8,5/1,5
7/3	0,05-7/3	0,075-7/3	0,1-7/3	0,2-7/3	0,4-7/3
5,5/4,5	0,05-5,5/4,5	0,075-5,5/4,5	0,1-5,5/4,5	0,2-5,5/4,5	0,4-5,5/4,5

Tabulka 5 Složení a značení tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem

Tvrdící směs	Lignit (g)	Al (g)	
		0,05	0,075
5,5/4,5	2	0,05-5,5/4,5-2	0,075-5,5/4,5-2
	4	0,05-5,5/4,5-4	0,075-5,5/4,5-4
	6	0,05-5,5/4,5-6	0,075-5,5/4,5-6
	8	0,05-5,5/4,5-8	0,075-5,5/4,5-8

3.2.3 Příprava vzorků k měřením

K měřením byly používány nakrájené plátky z vyrobených hub. Bylo nutné připravit vzorky tak, aby si navzájem odpovídaly velikostí. Tuhé pěny nasáklé vodou jsou měkké a při krájení velice poddajné. K dosažení rovnoměrné velikosti plátků byly tuhé pěny nasáklé vodou zmrazeny (vzniklý led vytvořil pevnou nosnou strukturu), následně položeny do držáku (viz Obr. 19) a odřezávány kancelářským odlamovacím nožem. Tloušťku ukrojeného plátku umožňuje regulovat pomocí dvou matek zarážka připevněná na závitu.

U některých analytických metod bylo třeba vzorky speciálně upravit či je dávkovat v požadovaném množství. Bližší specifikace jsou uvedeny v konkrétních případech.



Obr. 19 Držák na řezání zmrazených PVAI hub

3.3 Metody analýzy

3.3.1 Určení morfologické struktury a velikosti pórů tuhých PVAI pěn

Morfologická struktura tuhých pěn byla studována focením vyrobených hub a jejich plátků fotoaparátem Nikon D200. Vzhled vyrobených hub je zaznamenávám především pro zdůvodnění výběru hub pro další aplikace. Z nafocených plátků byla určována velikost jejich pórů a byly foceny fotoaparátem Nikon D200 připojeným k optickému mikroskopu Nikon Eclipse E200 originálním nástavcem od firmy Nikon. Tento nástavec nahrazuje objektiv fotoaparátu a okulár mikroskopu. Zároveň obsahuje projekční okulár, který promítá obraz na CCD čip fotoaparátu a tedy umožňuje záznam obrazu.

K získání lepší kvality záznamu a zachování velikosti pórů v nabotnalém stavu byly mokré plátky hub nejdříve odstředěny při 2000 ot./min po dobu jedné minuty a ihned poté byly foceny. Rozlišení fotoaparátu bylo vždy nastaveno na 3872×2592 pixelů. U optického mikroskopu byl vždy použit objektiv se čtyřnásobným zvětšením. Čisté houby byly foceny v proslém světle, houby s imobilizovaným lignitem nebyly dostatečně transparentní a proto byly foceny ve světle odraženém.

Velikost pórů byla zjišťována pomocí měřítka vytvořeného a přiřazeného k fotkám v programu Adobe Photoshop. Rozměry pro měřítka byly zjištěny focením objektů o známé

velikosti za definovaných podmínek stejných jako u focení plátků hub (fotoaparát Nikon D200, rozlišení 3872×2592 pixelů, čtyřnásobné zvětšení) a přepočítáním rozměrů těchto objektů na hodnoty vyjádřené v pixelech.

3.3.2 Stanovení zádrže vody tuhými PVAI pěnamí

Před testem zádrže vody byl plátek vzorku o tloušťce 3 mm usušen až do konstantní hmotnosti. Sušení bylo prováděno v sušárně při 28 °C po dobu 24 hodin a poté byla na analytických vahách zvážena jeho hmotnost (m_0).

Následně byl plátek vložen do plastové nádoby o objemu 200 ml, zalit 80 ml destilované vody a v časových intervalech byla zjišťována jeho hmotnost (m_t). Celková zádrž vody houbou (m_V) byla přepočítána na jednotkovou hmotnost podle vztahu (7) a do grafu byl vynesena její časový průběh.

$$m_V = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (7)$$

kde m_V je celková jednotková hmotnost vody zadržena plátkem tuhé pěny, m_0 je hmotnost suchého plátku a m_t je hmotnost namočeného plátku v čase t .

3.3.3 Objem pórů a stupeň nabotnění tuhých PVAI pěn

V předchozí kapitole 3.3.2 bylo zjištěno, kolik kapaliny tuhá pěna zadrží. Tento údaj ale nevyovídá, jaký poměr kapaliny je zadrženy pouze v pórech (m_V) a jaký odpovídá nabotnění zesíťovaného polymeru (Q).

Plátek tuhé pěny byl vložen do plastové nádoby (200 ml), zalit 60 ml destilované vody a takto nechán po dobu 24 hodin. Poté vložen do odstředivé zkumavky. Na dně každé zkumavky byla umístěna distanční vložka, která zamezovala zpětnému nasáknutí odstředěné vody. Odstředování probíhalo vždy po dobu 1 minuty při 2 000 ot./min. Stupeň nabotnění Q v čase 24 hodin byl určen ze vztahu (8)

$$Q = \frac{m_B - m_0}{m_0}, \quad (8)$$

kde m_B je hmotnost odstředěného plátku a m_0 je hmotnost suchého plátku.

Hmotnost vody zadrženy pouze v pórech byla spočítána podle vzorce (9)

$$m_V = \frac{m_{ZDV} - m_{ZD}}{m_0}, \quad (9)$$

kde m_{ZD} je hmotnost suché zkumavky a distanční vložky, m_{ZDV} je součet hmotnosti distanční vložky a zkumavky s odstředěnou vodou a m_0 je hmotnost suchého plátku.



Obr. 20 *Plastové zkumavky s distanční vložkou k odstředování vzorků*

3.3.4 FTIR spektroskopie

FTIR spektroskopické měření, uskutečněné na přístroji Nicolet Impact 400, bylo použito k interpretaci změn probíhajících při acetalizaci PVAI a vzniku tuhých pěn. Zásobní roztok PVAI byl proměřován ve formě tenké fólie a vzorky hub byly měřeny pomocí KBr tablet.

Pro přípravu filmů byl brán zásobní roztok 20% hm. polyvinylalkoholu. K získání optimální viskozity roztoku na přípravu filmu bylo odebráno 4 g zásobního roztoku, který byl dále rozpuštěn ve 12 ml destilované vody. 1 ml výsledného 5% hm. roztoku PVAI bylo nalito do plastové Petriho misky od průměru 4,5 cm. Po odpaření vody vznikl film o tloušťce cca 50 μm .

Vzorky tuhých pěn byly proměřovány pomocí KBr tablet, jelikož ani velmi tenké plátky hub nebyly dostatečně transparentní pro měřicí paprsek. Bromid draselný se používá jako nosný materiál, protože je pro IR záření zcela transparentní. Z plátků hub byly odkrajovány malé šupinky o maximální velikosti 0,5 mm. Přibližně 3 mg šupinek tuhé pěny bylo smícháno s asi 300 mg vyžíhaného KBr a slisováno ve speciálním lisu při tlaku až 80 kN do tablety o průměru 13 mm a tloušťce asi 0,5 mm.

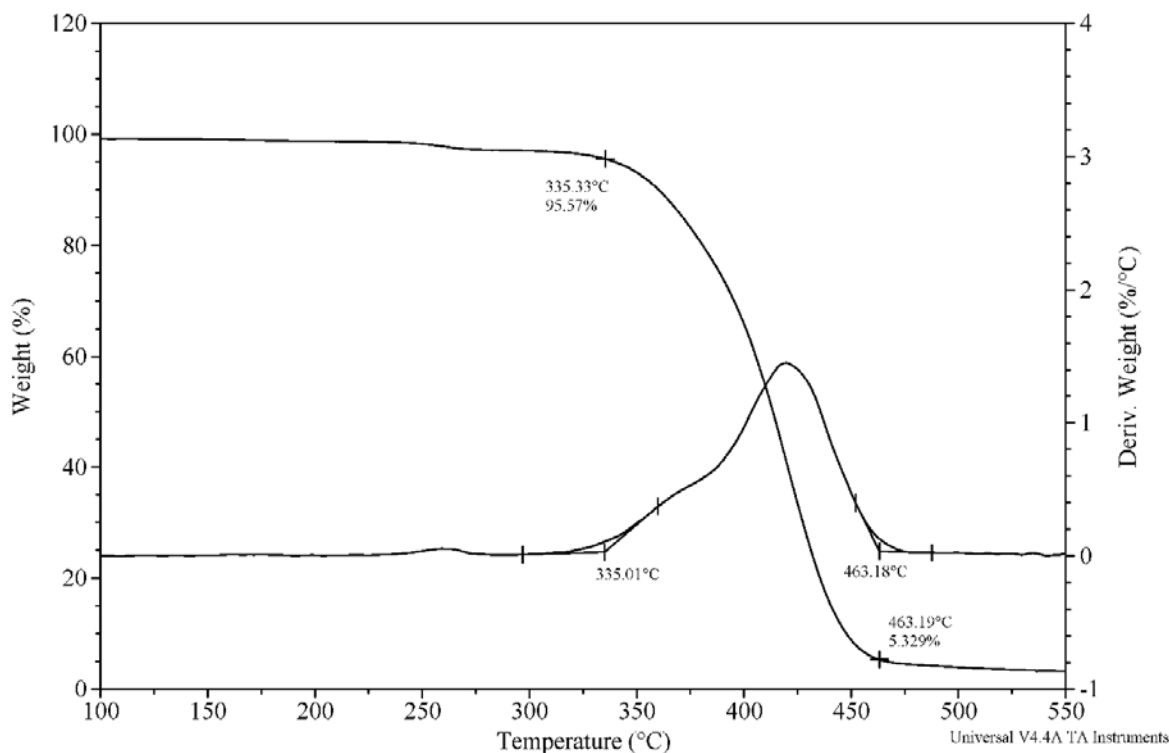
3.3.5 Termogravimetrická analýza

Cílem TGA bylo prostudovat souvislost reakčních podmínek daných proměnným množstvím hliníku, síťovacího činidla a lignitu s termickou stabilitou hub. Dále byl porovnáván průběh degradace PVAI a tuhých PVAI pěn.

Termická stabilita vzorků byla zkoumána na přístroji TGA Q5000 IR od firmy TA Instruments a vyhodnocována pomocí programu TA Instruments – Universal Analysis 2000. Podmínky experimentů byly vždy nastaveny na lineární ohřev o rychlosti 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ z laboratorní teploty až do konečné teploty 600 $^{\circ}\text{C}$. Pokusy probíhaly v atmosféře dusíku, kdy

na platinovou pánvičku bylo umístěno přibližně 4–6 mg vzorku suché houby či filmu z odpařeného zásobního roztoku PVAI.

Hodnoty úbytku hmotnosti polymeru při dané teplotě byly odečítané z DTG křivek v bodech onsetu a endsetu (viz Obr. 21). Tyto body odpovídají průsečíku tečen proložených vodorovnými a strmými částmi DTG křivky.



Obr. 21 Příklad odečítání hodnot v bodech onsetu a endsetu DTG křivky

3.3.6 Sorpce Cu^{2+} iontů na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem

Lignit má velmi dobré adsorpční vlastnosti, mezi které patří schopnost vázat těžké kovy z jejich vodných roztoků. Ke zjištění sorpčních vlastností kovů na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem byl použit vodný roztok síranu měďnatého. Ke stanovení úbytku měďnatých iontů z vodného roztoku byla zvolena metoda UV-VIS spektroskopie.

K experimentu byly plátky hub s lignitem nakrájeny na menší kousky o rozměrech 5×5×3 mm. Následně bylo odváženo na analytických vahách přibližně 0,3 g těchto kousků, vloženo do plastové odstředivkové zkumavky (10 ml) a bylo zalito 7 ml vodného roztoku síranu měďnatého. Pro porovnání byl stejný proces proveden i u čistého lignitu a také u houby bez lignitu. Vzorky se nechaly třepat po dobu 24 hodin na rotační třepačce, poté byly odstředěny a následně změřena jejich absorbance na UV-VIS spektrometru a hodnoty pH na pH-metru.

Z odborných článků[26],[27] je známo, že efektivnost adsorpce těžkých kovů na lignitu je závislá na pH, kdy účinné rozmezí je při hodnotách pH 3,9–5,5. Aby bylo zajištěno, že pH se bude pohybovat v tomto optimálním rozmezí, experiment byl opakován s regulací pH pomocí

pufru. Smícháním 50 ml 0,1 M kyseliny octové a 50 ml 0,1 M octanu sodného byl připraven pufr o výsledném pH 4,76.

K experimentu s regulací pH bylo odváženo na analytických vahách asi 0,3 g nařezaných kousků plátků hub s lignitem o rozměrech 5×5×3 mm, 0,3 g čistého lignitu a tyto vzorky byly umístěny do plastových odstředivkových zkumavek (10 ml). Každý vzorek byl zalit 5 ml vodného roztoku síranu měďnatého, 3 ml roztoku pufru a nechán protřepávat 24 hodin. Následně byly vzorky odstředěny, změřena jejich absorbance na UV-VIS spektrometru a hodnoty pH na pH-metru.

3.3.6.1 Stanovení množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem

K výpočtu množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na lignitu a na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem byl použit vztah

$$\Omega = v^0 \cdot (c^0 - c), \quad (10)$$

kde v^0 je počáteční objem roztoku připadajícího na jeden gram tuhého adsorbentu, c^0 je počáteční koncentrace roztoku síranu měďnatého a c je koncentrace roztoku síranu měďnatého po dosažení adsorpční rovnováhy. Symbol Ω tedy vyjadřuje látkové množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na pevném sorbentu.

Stanovení koncentrace měďnatých iontů v roztoku za adsorpční rovnováhy bylo určeno UV-VIS spektroskopicky, kdy kalibrace byla provedena metodou kalibrační křivky. Ředěním zásobního roztoku destilovanou vodou v objemových poměrech 1:1, 1:3, 1:7 a 1:15 byly připraveny zředěné roztoky síranu měďnatého a poté proměřena jejich UV-VIS adsorpční spektra (Obr. 36), ze kterých byly pro kalibrační křivku brány hodnoty absorbancí při vlnové délce odpovídající maximu absorpce záření měďnatými ionty.

Hodnoty koncentrace měďnatých iontů v roztoku za adsorpční rovnováhy byly spočítány podle vztahu

$$c = \frac{A}{a}, \quad (11)$$

kde A je absorbance měďnatých iontů v roztoku za adsorpční rovnováhy a a je směrnice přímky lineární regrese kalibrační křivky.

Ze získané hodnoty c bylo podle vztahu (10) vypočítáno Ω (látkové množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na pevném sorbentu). Pro snadnější porovnání s výsledky ze článku[26] bylo látkové množství adsorbované mědi přepočítáno přímo na její hmotnost podle vztahu

$$m_{\text{Cu}} = \Omega \cdot M_{\text{Cu}}, \quad (12)$$

kde M_{Cu} je molární hmotnost mědi, Ω je látkové množství Cu^{2+} iontů adsorbovaných na 1 g sorbentu a m_{Cu} je hmotnost Cu^{2+} iontů adsorbovaných na 1 g sorbentu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

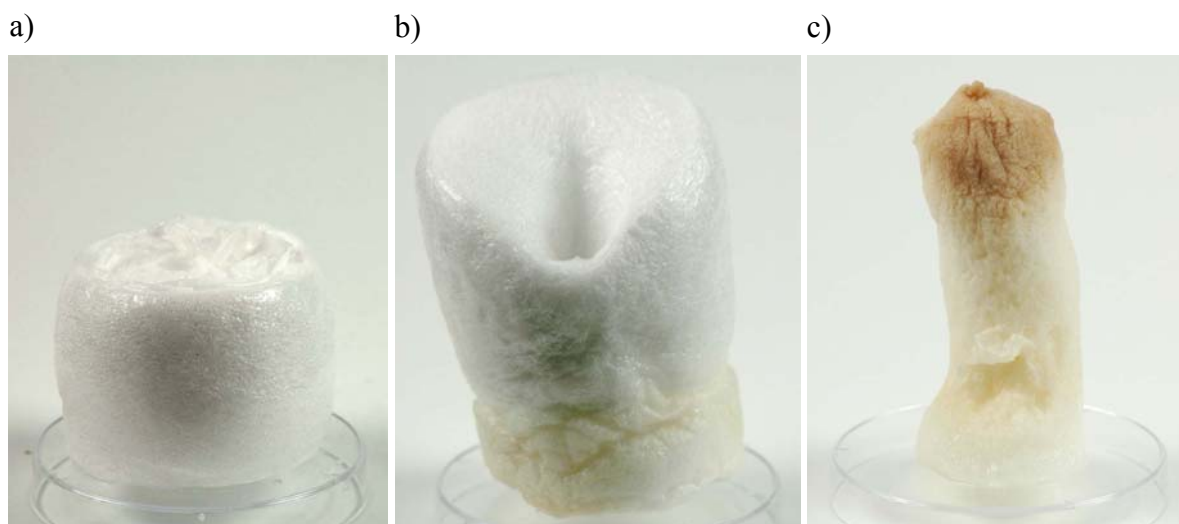
4.1 Tuhé PVAI pěny

4.1.1 Morfologická struktura a velikost pórů tuhých PVAI pěn

Významnou roli pro výsledný tvar a strukturu houby hrálo množství hliníkového prášku, přičemž se projevovaly dva efekty, které měly souvislost s obsahem formaldehydu v tvrdící směsi.

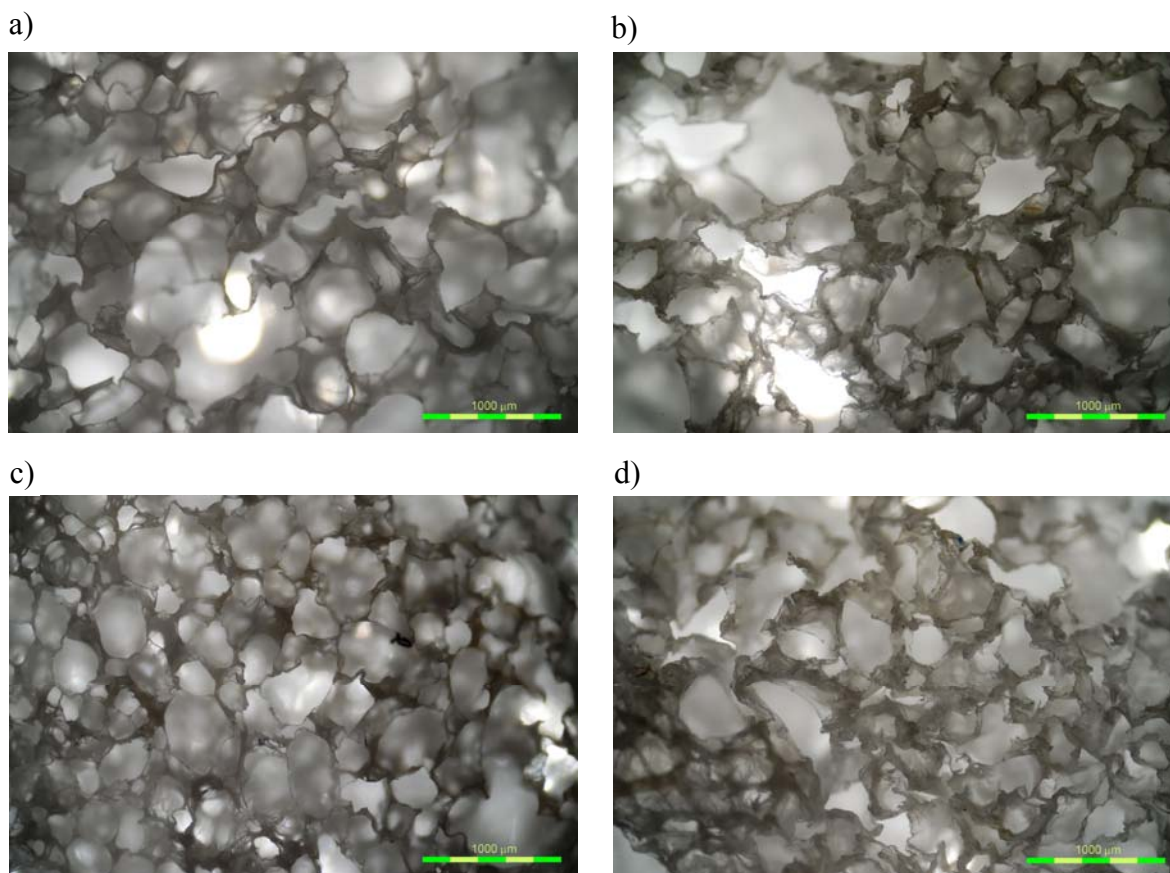
- Větší množství hliníku a menší obsah formaldehydu v tvrdící směsi způsobilo intenzivní a rychlé pění, houba se nestačila vytvrdit a její struktura se zhroutila (Obr. 22c).
- Větší množství hliníku a dostatečný obsah formaldehydu v tvrdící směsi způsobilo intenzivní pění proces, při kterém přesto došlo k vytvrzení houby. Nicméně docházelo u dna plastové nádoby k nadměrnému hromadění vodíku, jenž vytlačoval houbu ven z plastové nádoby a zároveň ji deformoval (Obr. 22b), čímž bylo značně omezeno využití většiny objemu houby k dalším aplikacím. Pokud bylo hliníkového prášku nadávkováno 0,4 g, byl tlak vyvíjeného vodíku natolik velký, že často došlo k otevření víčka a vytlačení houby z nádoby.

Zhroucení struktury se projevovalo u hub, pro jejichž přípravu bylo použito 0,4 g Al a také v menší míře u 0,2 g Al. Deformace vyvíjeným vodíkem byla patrná při dávkování hliníkového prášku 0,1 g a více.



Obr. 22 Vyrobené houby: a) 0,05-8,5/1,5; b) 0,2-8,5/1,5; c) 0,4-5,5/4,5

Tabulka 6 ukazuje velikost pórů PVAI hub, zjištěných z nafocených plátků (Obr. 23). Porovnáním jednotlivých vzorků je zřejmý vliv obsahu formaldehydu ve tvrdící směsi na velikost pórů, kdy s jeho vzrůstajícím množstvím se velikost pórů zmenšuje. Předpokládaná přímá úměra mezi nadávkovaným hliníkovým práškem a velikostí pórů se nepotvrdila a jevila opačný trend způsobený zhroucením struktury hub u větších množstvích Al.



Obr. 23 Nafocené plátky hub: a) 0,05-5,5/4,5; b) 0,05-10/0; c) 0,1-5,5/4,5; d) 0,1-10/0

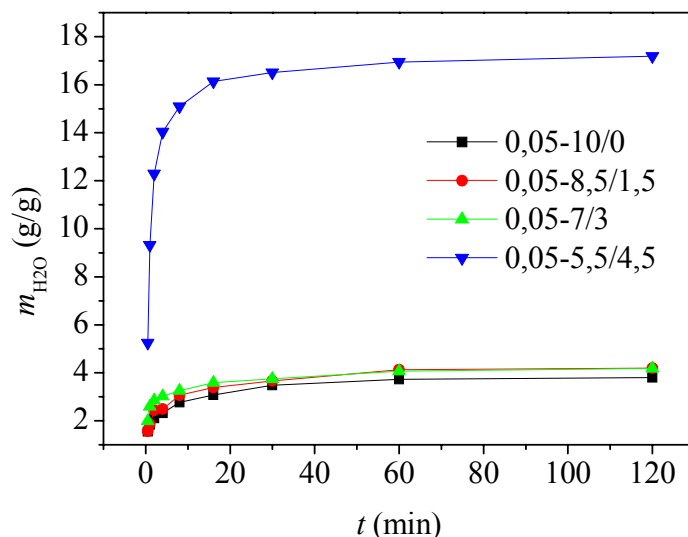
Tabulka 6 Velikost pórů PVAI hub

Tvrdiví směs	Velikost pórů [μm]				
	0,05 g Al	0,075 g Al	0,1 g Al	0,2 g Al	0,4 g Al
10/0	200–800	200–700	200–500	100–500	100–300
8,5/1,5	200–800	200–700	300–700	100–500	100–300
7/3	300–900	400–700	200–600	100–400	100–400
5,5/4,5	400–1000	400–800	200–400	100–400	100–400

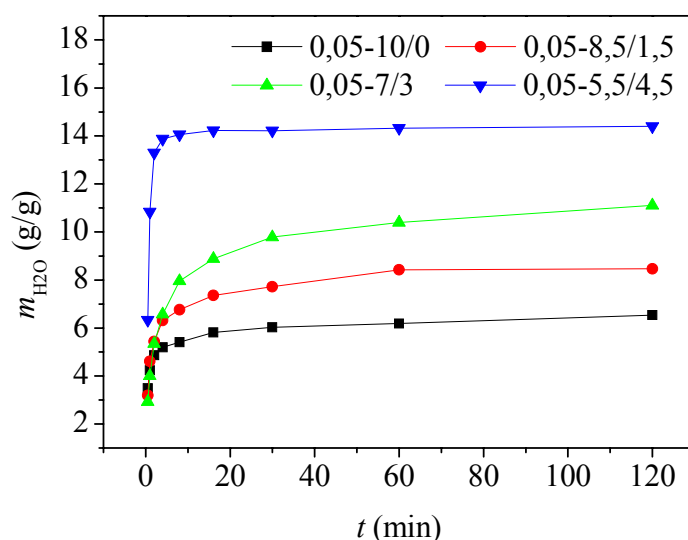
4.1.2 Celková zadrž vody tuhými PVAI pěny

Obr. 24 a Obr. 25 ukazují časovou závislost hmotnosti zadržené vody jedním gramem suché houby. Z těchto grafů je vidět, že na zadržovaný objem vody má nejvýraznější vliv množství síťovadla. U nejmenších koncentrací formaldehydu v tvrdící směsi zadržovala výsledná houba vodu až o šestnáctinásobku své vlastní hmotnosti.

Při vyšším obsahu síťovadla byl patrný rozdíl mezi vzorky s různým dávkováním hliníkového prášku. U 0,05 g Al byla zadrž vody velice nízká a stejná téměř pro všechny koncentrace tvrdidla, zatímco u 0,075 g Al se úměrně zvyšovala. Předpokládáme, že toto chování je způsobeno ideálními podmínkami pro síťování při nižším množství Al, čímž vzniká houba s uzavřenými póry.



Obr. 24 Celková zadrž vody pro PVAI houby připravené z 0,05 g Al



Obr. 25 Celková zadrž vody pro PVAI houby připravené z 0,075 g Al

Ke zjištění mechanismu transportu vody do houby byla data přizpůsobena podle následující exponenciální rovnice[28]:

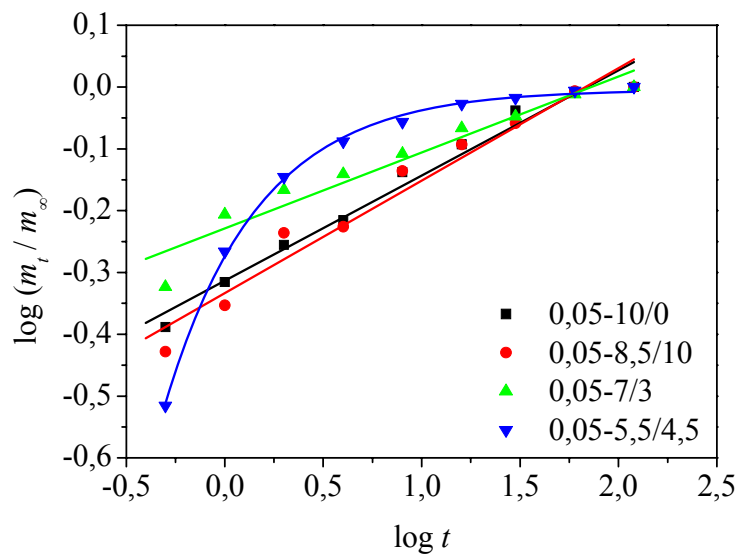
$$\frac{m_t}{m_\infty} = k \cdot t^n, \quad (13)$$

kde m_t je hmotnost vody zadržaná v čase t , m_∞ je hmotnost vody zadržaná v rovnováze, k je charakteristická konstanta pro botnající materiál a n je exponent charakterizující způsob pronikání zadržované látky. Konstanty k a n mohou být spočítány ze směrnice a úseku na ose y grafické závislosti $\log(m_t/m_\infty)$ na $\log(t)$.

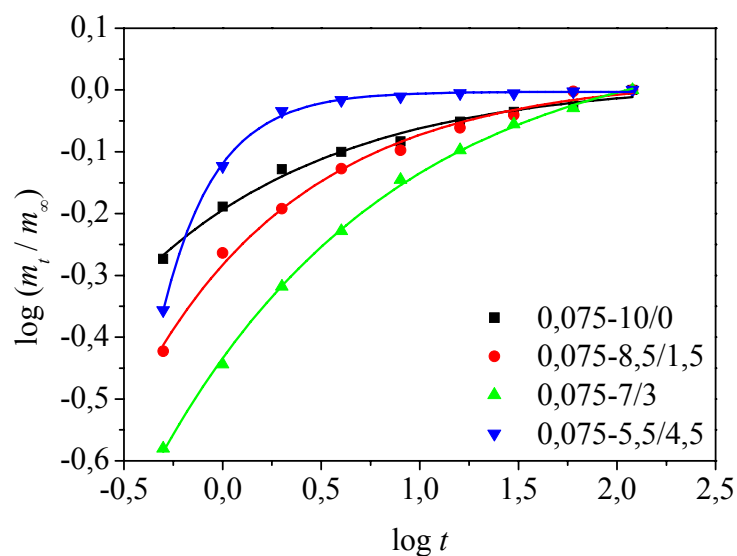
Při botnání tenkého filmu či membrány se hodnota exponentu n pohybuje v rozmezí 0,5–1 v závislosti na mechanismu, kterým difúze molekul vody do polymeru probíhá.[28]

Z grafických závislostí na Obr. 26 a Obr. 27 je vidět, že lineární průběh jeví pouze vzorky vyrobené z 0,05 g Al a tvrdící směsi obsahující více než 5,5 ml formaldehydu. Tímto bylo potvrzeno, že u těchto hub dochází k zadrži vody převážně mechanismem botnání polymeru. Tato skutečnost odkazuje na uzavřenou strukturu pórů. Exponenciální asymptotický průběh u ostatních vzorků je způsoben dvěma současně probíhajícími procesy, kterými jsou botnání polymeru a především průnik vody do otevřených pórů. Exponenciální křivka má tím strmější počáteční průběh, čím více se projevuje zadrž vody v otevřených pórech.

Tabulka 7 ukazuje vypočtený exponent n , který se pohybuje v rozmezí 0,12–0,18. Hodnoty nižší než 0,5–1, které odpovídají tenkým hydrogelovým membránám, jsou pravděpodobně způsobeny vyšším stupněm zesílení a tedy nižším nabotnáním PVAI hub.



Obr. 26 Graf závislosti $\log(m_t/m_\infty)$ na $\log(t)$ k určení mechanismu zadrž vody tuhými PVAI pěny



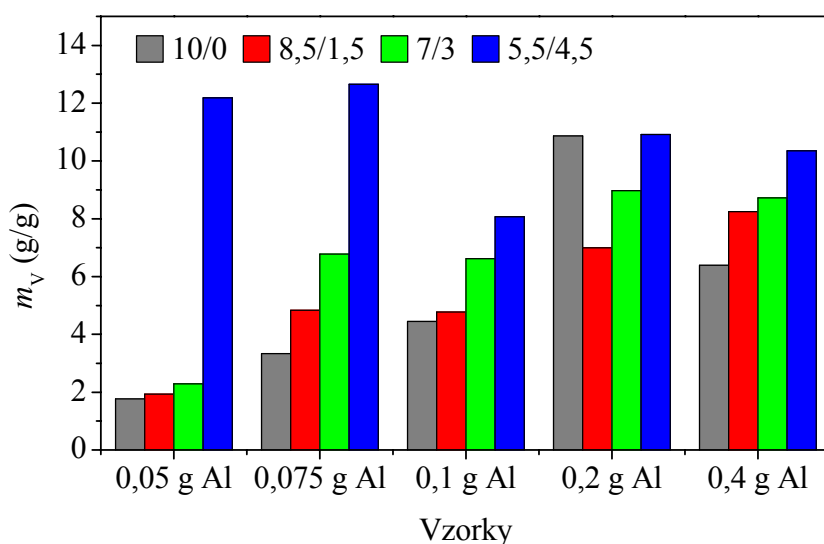
Obr. 27 Graf závislosti $\log(m_t/m_\infty)$ na $\log(t)$ k určení mechanismu zadrž vody PVAI houbami

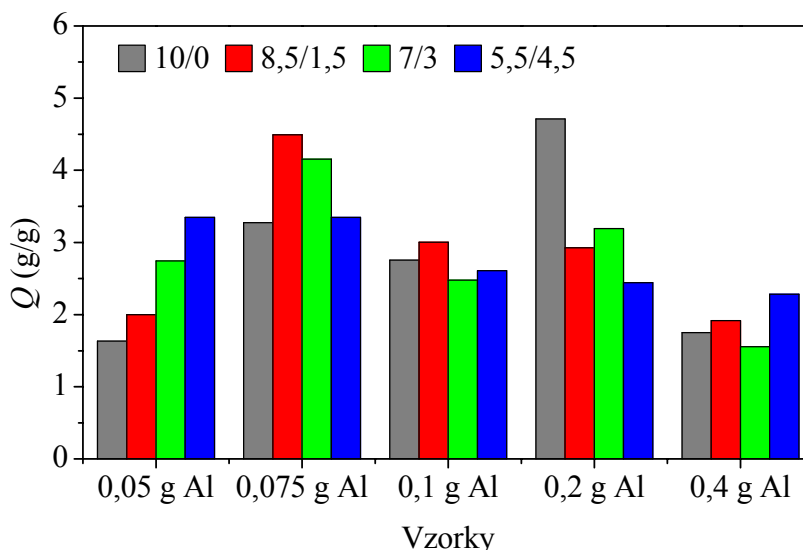
Tabulka 7 Vypočtené hodnoty exponentu n a jeho chyby

Vzorek	Parametr n	Chyba parametru n
0,05-10/0	0,170	0,010
0,05-8,5/1,5	0,182	0,014
0,05-7/3	0,123	0,012

4.1.3 Objem pórů a stupeň nabotnění tuhých PVAI pěn

Stupeň nabotnění a hmotnost vody zadržené póry tuhých PVAI pěn jsou zobrazeny v grafech (Obr. 28 a Obr. 29). Součet těchto dvou parametrů dává celkovou zádrž vody, kterou naváže 1 g PVAI houby po uplynutí 24 hodin. Z grafů je patrné, že nejen objem pórů, ale i částečně stupeň nabotnění rostou s ubývajícím množstvím síťovacího činidla ve tvrdící směsi. Tento trend se projevuje u většiny vzorků s výjimkou 0,2-10/0, kde pravděpodobně došlo k optimálnímu vyvážení kinetiky tvorby plynného vodíku a rychlosti vytvrzování. Přesto je tato reakční směs téměř nevyužitelná především kvůli nadměrné tvorbě vodíku způsobující výraznou deformaci tvaru houby.

**Obr. 28** Hmotnost vody zadržené póry tuhých PVAI pěn



Obr. 29 *Stupeň nabobtnání tuhých PVAI pěn*

4.1.4 FTIR spektroskopie

Porovnávány byly vzorky 0,05-10/0; 0,05-5,5/4,5; 0,2-10/0; 0,2-5,5/4,5 a PVAI 18-88. Cílem bylo zjistit, zda má proměnné množství hliníku a síťovacího činidla vliv na výsledné chemické složení tuhých PVAI pěn a potvrdit chemické procesy, které při acetalizační reakci probíhají.[∞]

Z grafu (Obr. 30) je vidět, že spektra PVAI hub nemají optimální intenzitu píků a jsou zatížené mírným šumem. Ideální vzorek pro FTIR je čirý a především dokonale transparentní, což nebylo problém splnit při proměřování tenkého PVAI filmu. Naopak malé kousky tuhých PVAI pěn vylisovaných v KBr tabletě nebyly dobře prostupné pro měřící paprsek.

Z naměřených spekter můžeme usoudit, že:

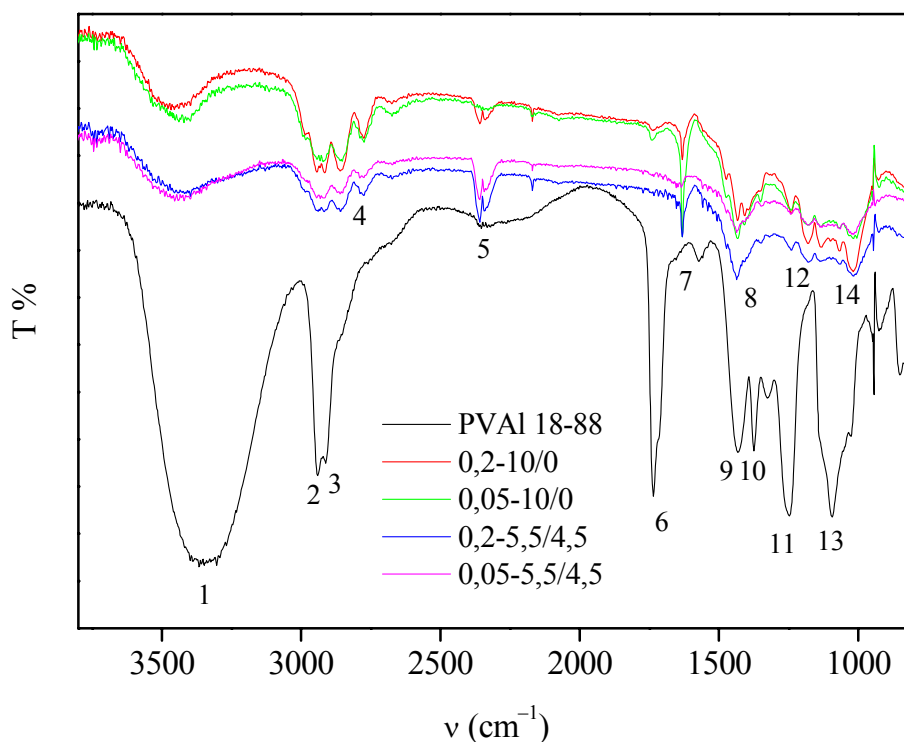
- Při reakci v kyselém prostředí došlo k hydrolýze acetátových skupin přítomných na PVAI řetězci, což odpovídá úplnému vymizení píku při 1735 cm^{-1} u vzorků hub s obsahem tvrdící směsi 5,5/4,5. Tvrdící směs 10/0 obsahovala menší množství kyseliny a tedy acetátové skupiny zcela nevymizely.
- Snížení intenzity píku při 3340 cm^{-1} dokazuje úbytek hydroxylových skupin způsobený jejich přeměnou při acetalizační reakci. U hub se tento pík posunul k vyšším vlnočtům, což způsobilo oslabení intermolekulárních vodíkových vazeb, které se projevovaly převážně u čistého PVAI.
- C–H vibrace charakteristické pro formalovou skupinu se objevily při 2870 a 2790 cm^{-1} a vykazovaly vyšší intenzitu pro vyšší koncentraci formaldehydu v tvrdící směsi.
- Píky při 1189 , 1143 , 1076 a 1033 cm^{-1} jsou spojeny s valenčními vibracemi skupiny =C–O–C– a tedy potvrzují vznik formalu.
- Nové píky v oblasti 2360 cm^{-1} prokazují oxid uhličitý, který se navázal do KBr tablet během přípravy. Také pík při 2171 cm^{-1} se vyskytoval již v čisté KBr tabletě, přesto se

ho nepodařilo zcela odstranit odečtením pozadí. Vibrace při 1633 cm^{-1} jsou způsobeny enol formou β -diketonů.

Z předchozích výsledků vyplývá, že proměnné koncentrace formaldehydu v tvrdící směsi chemickou strukturu ovlivňují a naopak množství hliníku na ni nemá vliv.

Tabulka 8 Charakteristika vibrací typických pro PVAL a PVF [22]

Vlnočet	Intenzita	Přiřazení	Funkční skupina	Číslo v obrázku
3340	velmi silná	ν (OH)	–OH, intermol. H–vazba	1
2942	silná	ν_a (CH)	–CH ₂ –	2
2910	silná	ν_s (CH)	–CH ₂ –	3
2870, 2790	střední	ν_s (CH ₂)	–CH ₂ –O–	4
2350	silná	ν (CO ₂)	CO ₂	5
1735	silná	ν (C=O)	–CO–O–, ester	6
1633	silná	ν (C=O)	enol forma β -diketonů	7
1446	střední	δ (CH ₂)	–CH ₂ –O–	8
1440	silná	δ_d (CH ₃)	CH ₃ –CO–O–, acetát	9
1376	silná	δ_s (CH ₃)	CH ₃ –CO–O–, acetát	10
1260	velmi silná	ν_{as} (COC)	R–CO–O–R	11
1245, 1189, 1143	silná	ν_{as} (COC)	=C–O–C–	12
1096	silná	ν (CO)	R ₂ CH–OH	13
1076	silná	ν_{as} (COC)	–O–	14
1033	silná	ν_s (COC)	=C–O–C–	



Obr. 30 IR spektra PVAL 18-88 a tuhých PVAL pěn

4.1.5 Termogravimetrická analýza

Analyzovány byly vzorky 0,05-10/0; 0,05-5,5/4,5; 0,2-10/0; 0,2-5,5/4,5 a PVAI 18-88. Jejich TG a DTG křivky vidíme na Obr. 31.

Termický rozklad PVAI probíhá ve dvou stupních. Hlavní úbytek hmotnosti se koná mezi 260–360 °C a další hmotnostní pokles je mezi 360–470 °C. Výsledky jsou v souladu s článkem[29], kde bylo zjištěno, že při nižších teplotách dochází k eliminaci bočních skupin (dehydratace). Zůstatek je převážně makromolekula polyenové struktury, která dále za vyšších teplot degraduje. Mezi produkty termické degradace PVAI patří voda, kyselina octová, aceton, methanol či ethanol.[1]

Tabulka 9 Hmotnostní úbytek (hm. %) PVAI 18-88 v závislosti na teplotě

Vzorek	T (°C)			
	145	260	362	470
PVAI 18-88	3,57	5,44	60,85	94,33

TGA indikuje v atmosféře dusíku významný úbytek hmotnosti PVAI hub začínající při 350 °C. První fáze degradace je způsobena eliminací malého množství vody z vinylalkoholových jednotek, které je následováno druhou fází spojenou se štěpením intra- a intermolekulárních acetalových skupin a především hlavního řetězce, kdy je většina polymeru degradována.[1] Hodnoty hmotnostních úbytků pro konkrétní teploty zobrazuje Tabulka 10.

Tabulka 10 Hmotnostní úbytek (hm. %) PVAI 18-88 v závislosti na teplotě

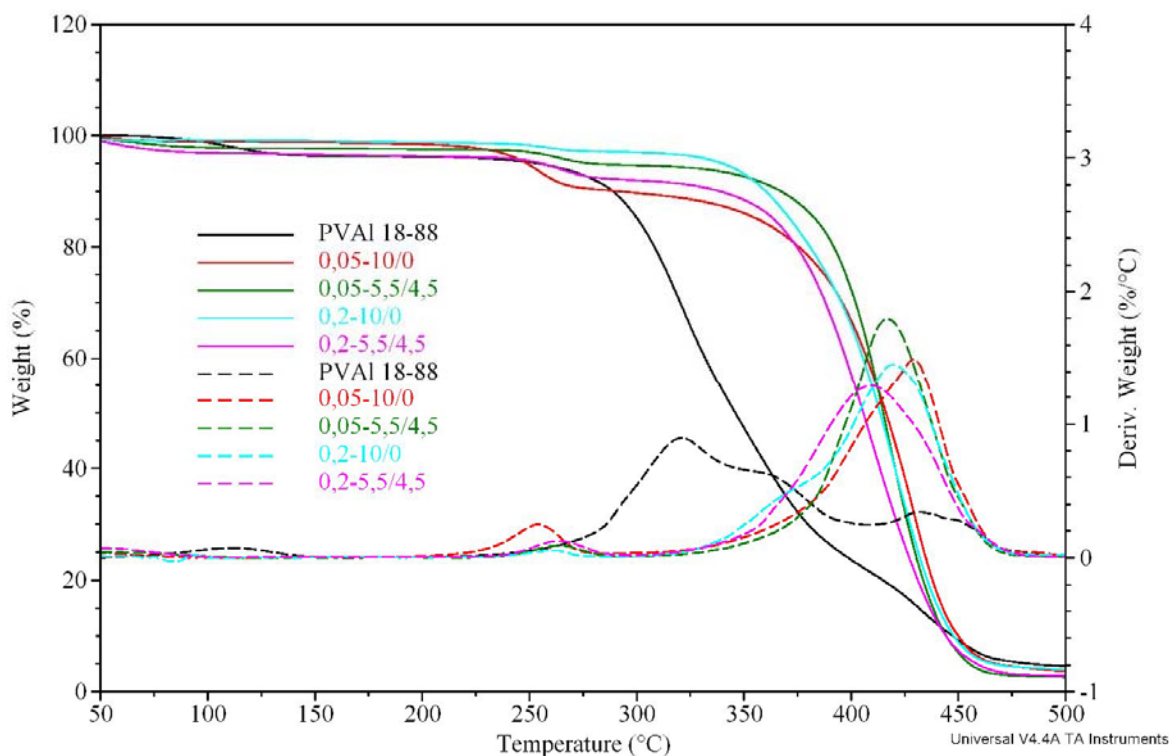
Vzorek	T (°C)			
	100	200	350	465
0,05-5,5/4,5	2,14	2,45	8,44	96,98
0,05-5,5/4,5-2	1,08	1,56	14,76	95,17
0,05-5,5/4,5-8	3,05	3,67	9,65	96,55
0,2-10/0	0,83	1,24	4,52	95,28

Z naměřených dat je zřejmé, že acetalizační reakce výrazně pozměnila termickou stálost PVAI, kdy začátek degradace u čistého PVAI probíhá při 260 °C a u acetalizovaného PVAI až od 350 °C.

Odečtením teplot, při kterých začíná převážný termický rozklad hub (viz Tabulka 11), bylo zjištěno, že shodné hodnoty mají vzorky se stejným dávkováním hliníku, přičemž při vyšším množství Al docházelo k degradaci dříve. Tento výsledek si vysvětlujeme tím, že u hub o reakčním složení 0,2-B/C docházelo k zhroucení pěny a tedy nedokonalému vytvzení, které se mírně projevilo na termické stabilitě vzorku.

Tabulka 11 Teplota počátku hlavní degradace tuhých PVAI pěn

Vzorek	0,05-5,5/4,5	0,05-10/0	0,2-5,5/4,5	0,2-10/0
T (°C)	358	355	335	335

**Obr. 31** TG a DTG křivky PVAI 18-88 a vzorků hub

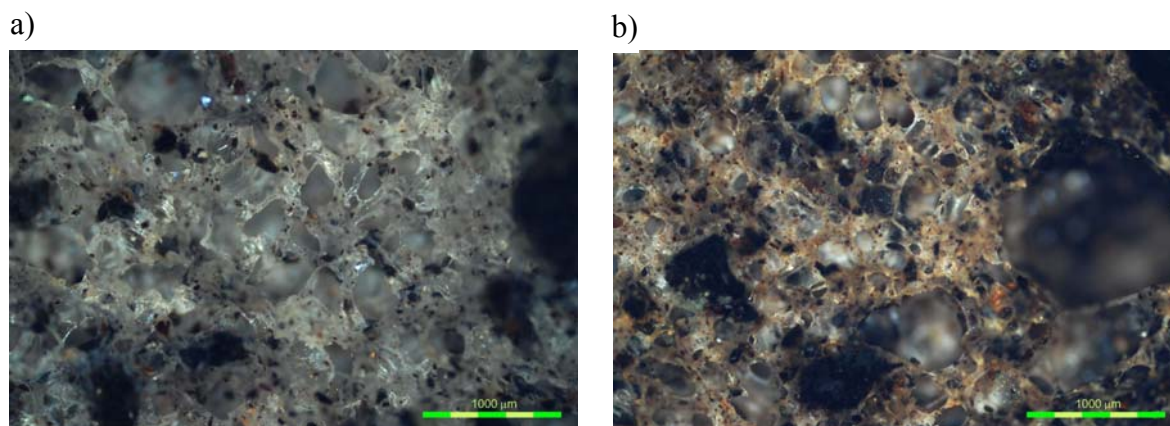
4.2 Tuhé PVAI pěny s imobilizovaným lignitem

Pro výběr hub k dalším experimentům bylo důležitých více faktorů. Požadované parametry byly především velký objem pórů a rychlý průběh zádrže vody. V úvahu bylo nutné brát i užitný objem hub, který byl omezován deformací výsledného tvaru nadměrnou tvorbou vodíku. Tyto vlastnosti splňovaly tuhé PVAI pěny o reakčním složení 0,05-5,5/4,5 a 0,075-5,5/4,5.

4.2.1 Velikost pórů tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem

Velikosti pórů vzorků hub s imobilizovaným lignitem uvádí Tabulka 12. Stejně jako u hub bez lignitu platí, že použitím vyššího obsahu hliníku získáme menší velikost pórů. Lignit obsahuje značné množství karbonylových, hydroxylových a karboxylových funkčních skupin, jenž mohou v kyselém prostředí snadno reagovat za vzniku esterových či acetalových vazeb. Proto lignit funguje obdobně jako síťovací činidlo a s jeho vzrůstajícím dávkováním se zmenšuje velikost pórů.

V pravé části Obr. 32b je vidět, že velikost pórů nebyla pouze v rozmezí jenž uvádí Tabulka 12, ale výjimečně se vyskytly značně větší póry.



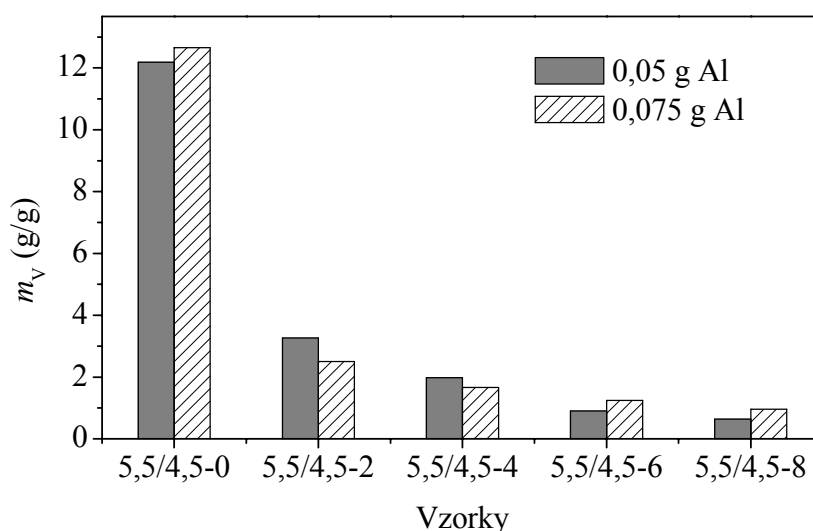
Obr. 32 Nafocené plátky hub s lignitem: a) 0,05-5,5/4,5-2; b) 0,05-5,5/4,5-8

Tabulka 12 Velikost pórů PVAI hub s imobilizovaným lignitem

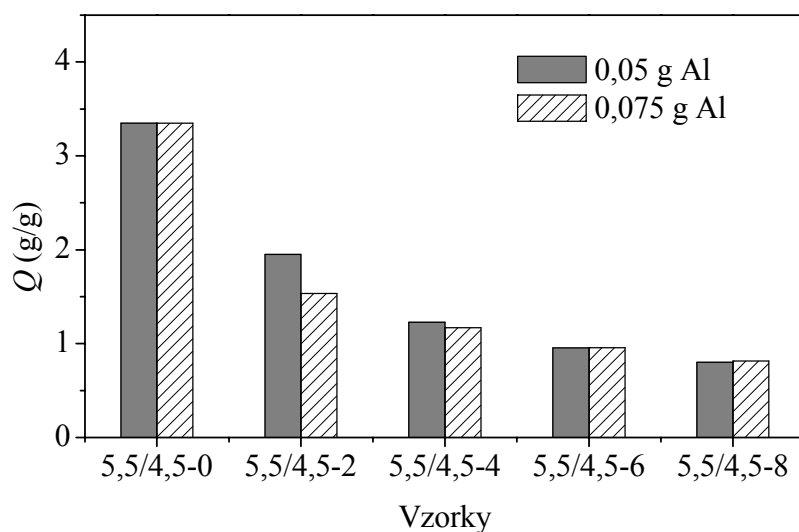
Tvrdiví směs	Lignit (g)	Velikost pórů [μm]	
		0,05 g Al	0,075 g Al
5,5/4,5	0	400–1000	400–800
5,5/4,5	2	200–600	200–500
5,5/4,5	4	200–600	200–400
5,5/4,5	6	200–400	200–400
5,5/4,5	8	100–400	100–400

4.2.2 Objem pórů a stupeň nabotnutí tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem

Hmotnost zadržené vody a stupeň nabotnutí, ukázané na Obr. 33 a Obr. 34, byly v souladu s průběhem velikosti pórů. Jejich hodnoty tedy klesaly s narůstajícím dávkování lignitu do reakční směsi. Významným poznatkem je fakt, že i přes značný pokles objemu pórů si houby s imobilizovaným lignitem zachovaly strukturu otevřených pórů stejně jako měla výchozí tuhá pěna.



Obr. 33 Hmotnost vody zadržené póry tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem



Obr. 34 *Stupeň nabobtnání tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem*

4.2.3 Termogravimetrická analýza

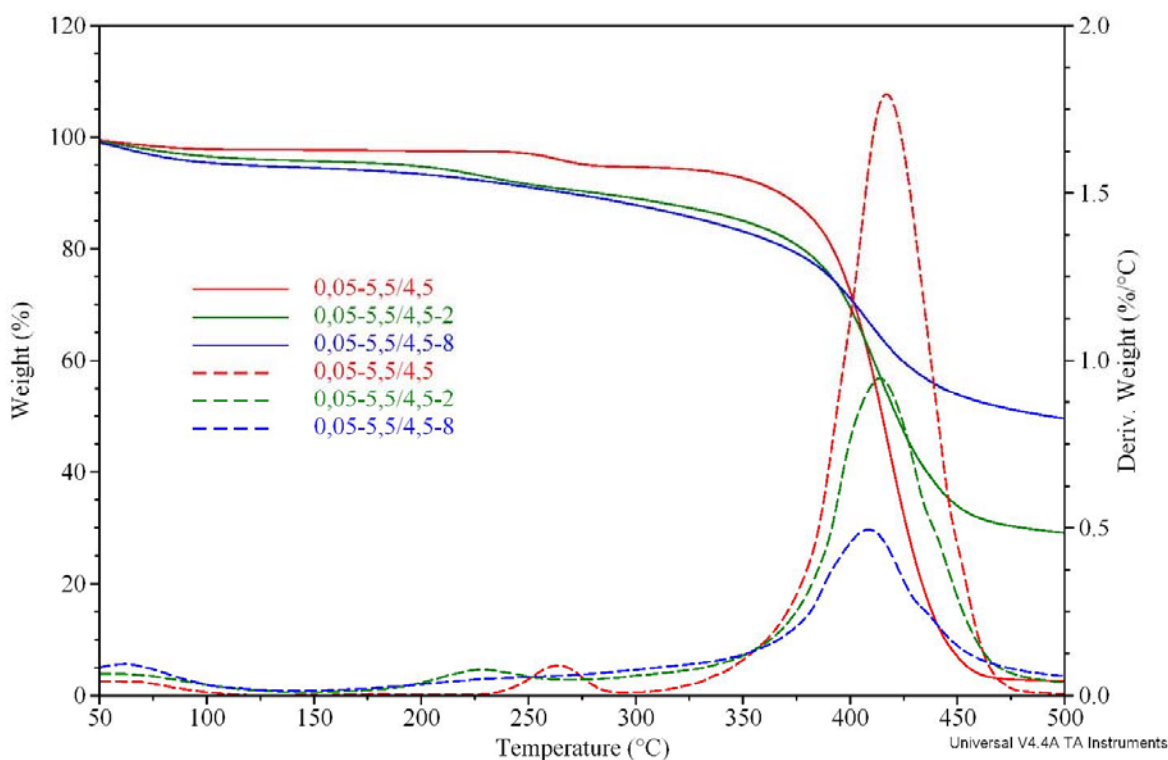
Vyhodnocením TG a DTG křivek bylo zjištěno, že hmotnostní změny vzorků probíhají ve třech teplotních oblastech.

- V rozmezí teplot 25–100 °C dochází k odpaření zbytkové vlhkosti navázané slabými fyzikálními silami.
- Druhá oblast při 100–355 °C je charakteristická mírným poklesem hmotnosti vzorků, který se nejvíce projevuje u hub s nejvyšším obsahem lignitu. Tento úbytek hmotnosti u vzorku 0,05-5,5/4,5-8 dosahující 17,55 hm. % při 355 °C je převážně způsoben vypařením nejenom fyzikálně, ale i chemicky vázané vody přímo ze struktury lignitu.
- Při teplotách vyšších jak 355 °C dochází k nejvýraznější degradaci polymeru. Hmotnostní úbytek tedy závisí na obsahu lignitu v tuhé pěně a činí 96,68 hm. % u vzorku bez lignitu a 47,96 hm. % u houby s největším obsahem lignitu.

Odečtením bodů onsetu a endsetu v oblasti nejvýraznější degradace bylo zjištěno, že začátek i konec nejstrmějšího úbytku hmotnosti je při stejných teplotách a tedy nezávisí na množství lignitu obsaženém v tuhé PVAI pěně.

Tabulka 13 *Úbytek hmotnosti (hm. %) vzorků hub se vzrůstajícím obsahem lignitu*

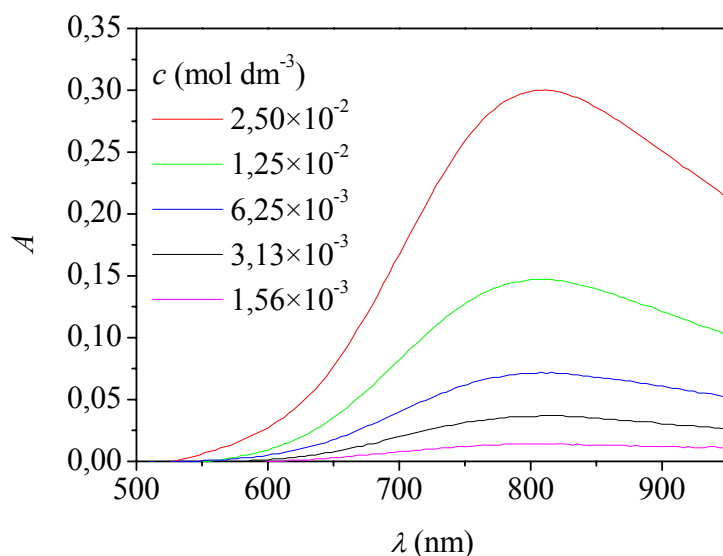
Vzorek	T (°C)		
	100	355	465
0,05-5,5/4,5	2,14	8,48	96,68
0,05-5,5/4,5-2	3,43	15,01	68,77
0,05-5,5/4,5-8	4,55	17,55	47,96



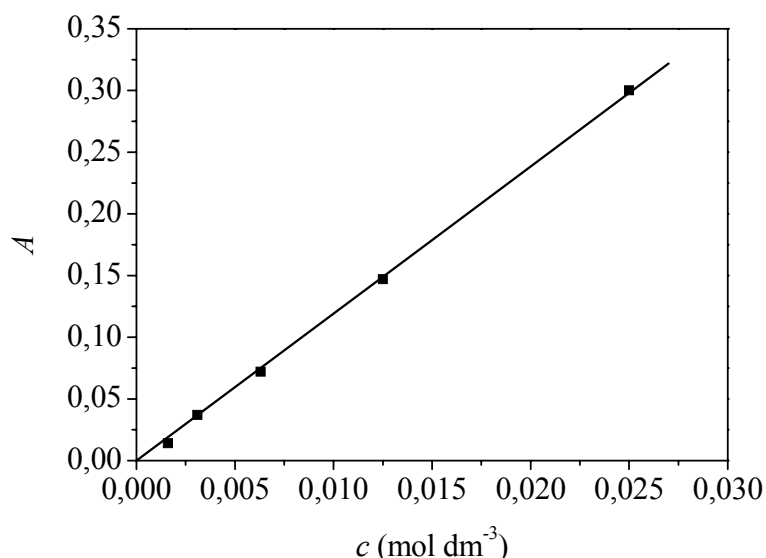
Obr. 35 TG a DTG křivky vzorků hub se vzrůstajícím obsahem lignitu

4.2.4 Sorpce Cu^{2+} iontů na tuhých pěnách s imobilizovaným lignitem

Na UV-VIS spektrometru byly proměřeny absorpční spektra vodných roztoků síranu měďnatého o různých koncentracích (Obr. 36). Měďnaté ionty vykazovaly maximum absorpce při vlnové délce 808 nm, při které pak byly brány hodnoty absorbancí pro kalibraci metodou kalibrační křivky (Obr. 37). Tyto hodnoty byly proloženy přímkou lineární regrese a její směrnice byla dosazena do vztahu (11), čímž byla zjištěna hodnota koncentrace měďnatých iontů v roztoku za adsorpční rovnováhy.



Obr. 36 UV-VIS absorpční spektra pro různé koncentrace vodného roztoku síranu měďnatého



Obr. 37 Kalibrační křivka pro vodný roztok síranu měďnatého

Pomocí rovnic (10) a (12) byla spočítána adsorbovaná množství Cu^{2+} iontů vztážená na 1 g sorbentu. Výsledky shrnuje Tabulka 14.

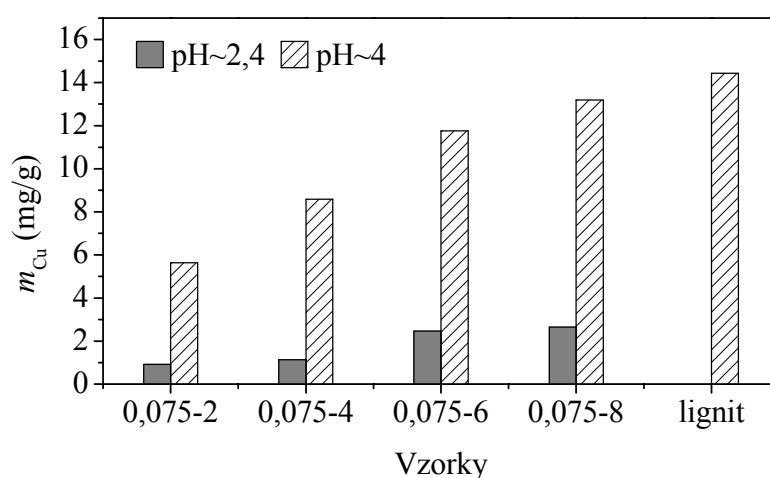
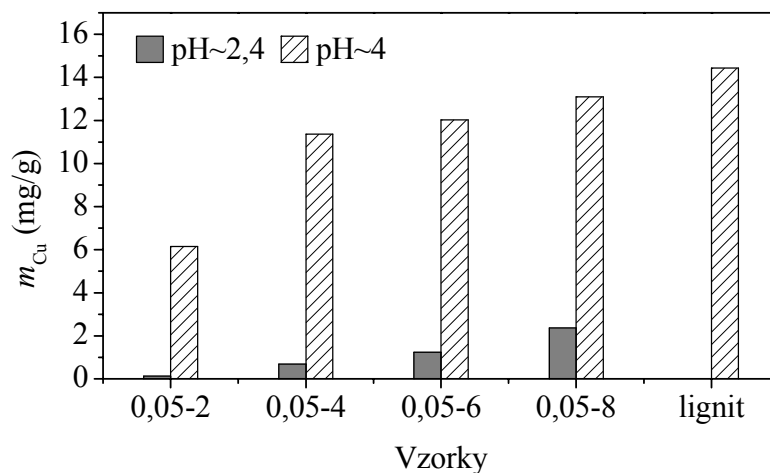
Hodnoty $\text{pH} \sim 2,4$ odpovídají vodným roztokům síranu měďnatého protřepávaných se vzorky hub. Je tedy zřejmé, že k neutralizaci zbytkové kyselosti ve vyrobených PVAI houbách nestačí pouze promývání vodou, ale je nutné použít buď slabou zásadu nebo pufr. Jelikož uvolňování kyselosti z houby do roztoku probíhalo postupně, k neutralizaci byl zvolen pufr, jenž udržel po celou dobu pH v požadovaném rozmezí 4–5.

Ze získaných hodnot se potvrdilo, že adsorpce měďnatých iontů na lignitu je výrazně závislá na pH vodného roztoku a při $\text{pH} \sim 2,4$ dosahuje pouze 10–15% efektivnosti oproti $\text{pH} \sim 4$. Z Obr. 38 vyplývá, že se vzrůstajícím obsahem lignitu v houbách se zvedá jejich adsorpční kapacita. Tabulka 14 ukazuje adsorbované množství Cu^{2+} iontů na lignitu a tuhých PVAI pěnách s proměnlivým obsahem lignitu. Tabulka 15 porovnává hodnoty zjištěné v této práci s údaji pro jiné adsorbenty publikovanými v odborném článku [26].

Tabulka 14 Adsorbované množství měďnatých iontů na 1 g sorbentu (lignitu a tuhých pěnách s proměnlivým obsahem lignitu) při různých hodnotách pH

Vzorek	m_{Cu} [mg/g]		Vzorek	m_{Cu} [mg/g]	
	$\text{pH} \sim 2,4$	$\text{pH} \sim 4$		$\text{pH} \sim 2,4$	$\text{pH} \sim 4$
0,05-5,5/4,5-2	0,13	6,15	0,075-5,5/4,5-2	0,92	5,64
0,05-5,5/4,5-4	0,69	11,36	0,075-5,5/4,5-4	1,13	8,58
0,05-5,5/4,5-6	1,24	12,03	0,075-5,5/4,5-6	2,46	11,76
0,05-5,5/4,5-8	2,36	13,10	0,075-5,5/4,5-8	2,65	13,19
Lignit	*	14,43	Lignit	*	14,43

* Roztoky obsahující čistý lignit měly pH přibližně 4 nejen s přidavkem pufru, ale i bez něho. Proto není v tabulce zahrnuta adsorpce lignitu při $\text{pH} \sim 2,4$.



Obr. 38 Adsorbované množství Cu^{2+} iontů na lignitu a tuhých PVAI pěnách s proměnlivým obsahem lignitu při různých hodnotách pH (pro lepší přehlednost grafu nebylo uvedeno v popisu vzorků složení jejich tvrdící směsi, které je 5,5/4,5)

Tabulka 15 Porovnání adsorbovaného množství Cu^{2+} iontů z vodných roztoků na různých sorbentech

Vzorek	m_{Cu} [mg/g]
0,05-5,5/4,5-8	13,1
Jihomoravský lignit	14,4
Ilginský lignit	17,8
Beysehirský lignit	18,9
Aktivní uhlí Merck	7,2

5 ZÁVĚR

Cílem předložené diplomové práce bylo připravit tuhé pěny založené na acetalizovaném PVAI metodou napěnění plynnými reakčními zplodinami a u vyrobených pěn prostudovat vliv složek reakční směsi na výsledné vlastnosti. V rámci práce byla také studována možnost ukotvení lignitu (jako účinného sorbentu pro těžké kovy) do hmoty pěny.

Měření velikosti pórů a určením hmotnosti vody zadržené v pórech PVAI hub bylo zjištěno, že hodnoty těchto parametrů klesají jak se vzrůstajícím dávkováním hliníkového prášku, tak s vyšší koncentrací formaldehydu v tvrdící směsi. Pro výrobu dobře průtočných porézních materiálů měly nejvhodnější vlastnosti PVAI houby o složení reakční směsi 0,05-5,5/4,5 a 0,075-5,5/4,5 (viz 3.2.2). Tyto tuhé pěny jsou schopné nasáknout vodu až o šestnáctinásobku své vlastní hmotnosti.

IR spektra tuhých PVAI pěn ukázala nové píky při 2870 a 2790 cm^{-1} odpovídající valenčním vibračním skupinám $-\text{CH}_2-\text{O}-$ a dále pás vibrací při 1189, 1143, 1076 a 1033 cm^{-1} , který je spojen se vznikem skupiny $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Tyto údaje dokazují vznik formalu jak v podobě šestičlenného kruhu, tak ve formě intermolekulárního spoje. Nové píky zároveň vykazovaly vyšší intenzitu pro větší koncentrace formaldehydu v tvrdící směsi. Tímto FTIR spektroskopie potvrdila, že reakcí PVAI s formaldehydem vznikají acetaly, jejichž stupeň acetalizace závisí na množství dávkovaného aldehydu.

Z TGA vyplývá, že acetalizační reakce výrazně pozměnila termickou stálost PVAI, kdy začátek degradace u čistého PVAI probíhá při 260 $^{\circ}\text{C}$ a u acetalizovaného PVAI až od 350 $^{\circ}\text{C}$.

Měření velikosti pórů tuhých PVAI pěn s imobilizovaným lignitem byl zjištěn podobný trend jako u hub bez lignitu a tedy, že použitím vyššího obsahu hliníku získáme menší velikost pórů. Hodnoty velikostí pórů i hmotností vody zadržené v pórech PVAI houby klesaly s narůstajícím dávkováním lignitu do reakční směsi. I přes značný pokles těchto parametrů si houby s imobilizovaným lignitem zachovaly strukturu otevřených pórů stejně jako měla výchozí tuhá pěna.

Vyhodnocením dat z TGA bylo zjištěno, že množství lignitu obsažené v tuhé PVAI pěně neovlivňuje teploty, při kterých začíná i končí oblast převážné degradace vzorků.

UV-VIS spektroskopickým stanovením koncentrací měďnatých iontů ve vodných roztocích před a po dosažení adsorpční rovnováhy se potvrdilo, že adsorpce měďnatých iontů na tuhých PVAI pěnách s ukotveným lignitem je výrazně závislá na pH vodného roztoku a při $\text{pH}\sim 2,4$ dosahuje pouze 10–15% efektivnosti oproti $\text{pH}\sim 4$. Množství měďnatých iontů sorbovaných na 1 g vzorku tuhé PVAI pěny s maximálním obsahem imobilizovaného lignitu bylo určeno při $\text{pH}\sim 4$ na 13,1 mg/g, což je pouze mírně nižší hodnota než 14,4 mg/g stanovených pro samotný lignit.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Semicrystalline Polymers to Ziegler-Natta Catalysts*. 3rd ed., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003, vol. 8, ISBN 0-471-28781-4.
- [2] Mowiol Polyvinyl Alcohol. Sulzbach / Hessen: Clariant GmbH, 1999, 105 s.
- [3] Solomons, T., Graham, W. *Organic Chemistry*. 6th ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 1218 s. ISBN 0-471-01342-0.
- [4] Mleziva, J., Šňupárek, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vyd., Praha: Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [5] Ducháček, V. *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995. 354 s. ISBN 80-7080-421-3.
- [6] Finch, C. A. *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*. 1st ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992, 598 s. ISBN 0-471-25892-X.
- [7] Flory, P. J. Intramolecular Reaction between Neighboring Substituents of Vinyl Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 1939, vol. 61, s. 1518–1521.
- [8] Chetri, P., Dass, N. N. Preparation of poly(vinyl formal) of high acetalization. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 15, s. 3951–3956.
- [9] Kusudou, T., et al. *Polyvinyl acetal and its use*. United States Patent 7056977 (2006).
- [10] Rosenblatt, S. *Injection molded PVA sponge*. United States Patent 5554658 (1996).
- [11] Pospich, G., et al. *Open-pore molded article based on polyvinyl acetals, and a process for its preparation*. United States Patent 4430447 (1984).
- [12] Zimmermann, W., et al. *Open-cell shaped article made of acetalized polyvinyl alcohol and process for its manufacture*. United States Patent 4296210 (1981).
- [13] Chen, G., et al. *Polyvinyl acetate sponge and method for producing same*. United States Patent Application Publication 0046783 (2003).
- [14] Rosenblatt, S. *Medical surgical sponge and method of making the same*. United States Patent 4098728 (1978).
- [15] Cercone, R. J. *Wound dressing including polyvinyl acetal sponge material*. United States Patent 5928665 (1999).
- [16] Young, Y., et al. Effects of PVA sponge containing chitoooligosaccharide in early stage of wound healing. *Journal of material science: materials in medicine*, 2004, vol. 15, s. 297–301.
- [17] Rosenblatt, S. *Sponge lure*. United States Patent 5170580 (1992).
- [18] Bartovská, L., Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 192 s. ISBN 80-7080-475-0.
- [19] Mleziva, J., Kálal, J. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986, 384 s.
- [20] Pekař, M., Klučáková, M. Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *CHEMagazín*, 2003, roč. 13, č. 1, s. 8–10.
- [21] Mikulášová, B., Lapčík, L., Mašek, I. Lignit: struktura, vlastnosti, použití. *Chem. listy*, 1997, roč. 91, s. 160–168.
- [22] Böhm, S., Voltrová, S. *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 152 s. ISBN 80-7080-235-9.

- [23] Stevens, M. P. *Polymer chemistry: An Introduction*. 3rd ed., New York: Oxford University Press, 1999, 551 s. ISBN 0-19-512444-8.
- [24] Brown, M. E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004, 280 s. ISBN 1-4020-0472-9.
- [25] *Mikroskop: Wikipedie, otevřená encyklopedie* [online]. Poslední revize 6.4.2008 [cit. 2008-04-26]. Dostupné z <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskop>>.
- [26] Pehlivan, E., Arslan, G. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*, 2007, vol. 88, s. 99–106.
- [27] Dinesh, M., Subhash, Ch. Single, binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 299, s. 76–87.
- [28] Ruiz, J., et al. Synthesis and properties of hydrogels from poly(vinyl alcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride, *Polymer*, 2001, vol. 42, s. 6347–6354.
- [29] Holland, B. J., Hay, J. N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer*, 2001, vol. 42, s. 6775–6783.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

cP	centipoas
DTG	derivační termogravimetrie
FTIR	infračervená Fourierova transformace
IR	infračervená
PAL	povrchově aktivní látka
PVAI	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVF	polyvinylformal
TGA	termogravimetrická analýza
UV-VIS	ultrafialová-viditelná