

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Jan Hroch

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko - technologická
Katedra anorganické technologie

Syntéza a charakterizace hydrogelu na bázi roubovaného kopolymeru škrobu,
kyseliny akrylové a akrylamidu

Bc. Jan Hroch

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Hroch**
Osobní číslo: **C15742**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Syntéza a charakterizace hydrogelu na bázi roubovaného kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte rešerši prací věnovaných syntéze, vlastnostem a potenciálnímu agrochemickému využití hydrogelů na bázi kopolymerů škrobu a syntetických monomerů.
2. Na základě poznatků získaných literární rešerší připravte hydrogely z různých druhů škrobu, kyseliny akrylové a jejích derivátů.
3. U připravených vzorků stanovte jejich fyzikálně chemické vlastnosti významné z hlediska jejich využití pro výživu rostlin a regulaci půdní vláh.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a navrhňte zaměření dalšího výzkumu v oblasti agrochemického využití biodegradabilních hydrogelů na bázi přírodních polysacharidů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce:

13. února 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 13. února 2018

Prohlášení:

Prohlašuji: Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.5.2018

Jan Hroch

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce, doc. Ing. Ladislavu Svobodovi, CSc. za odborné a organizační vedení při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat ostatním zaměstnancům Katedry anorganické technologie.

A také bych rád poděkoval své rodině za podporu při studiu na Univerzitě Pardubice.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Anotace

Byly připraveny a charakterizovány hydrogely na bázi kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu pro potenciální využití v zemědělství jako regulátory půdní vlhkosti a zdroje živin pro výživu rostlin. Hydrogely byly připraveny z kukuřičného, voskového kukuřičného, pšeničného, bramborového a rýžového škrobu. Hydrogely z kukuřičného škrobu byly zesítěné pomocí N,N'-methylen-bis-akrylamidu. U připravených hydrogelů byly studovány fyzikálně–chemické vlastnosti, jako je bobtnání hydrogelu ve vodě a v roztocích močoviny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rychlost vysychání nabobtnalého hydrogelu, jeho rozpustnost ve vodě, bobtnání hydrogelu ve vodě o různém pH, obsah živin v hydrogelu nabobtnalém v roztocích močoviny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rychlost uvolňování živin do vodného prostředí a kationtová výměnná kapacita hydrogelu.

Klíčová slova

hydrogely, superabsorbenty, škrob, roubované kopolymery škrobu, hnojiva, kyselina akrylová, akrylamid

Annotation

Hydrogels based on starch, acrylic acid and acrylamide copolymer were prepared and characterized for potential use in agriculture as soil moisture regulators and plant nutrients sources. Hydrogels have been prepared from corn starch, modified corn starch, wheat starch, potato starch and rice starch. Hydrogels based on corn starch have been cross-linked by N,N'-methylene-bis-acrylamide. Physicochemical properties were studied at the prepared hydrogels, such as swelling in water and solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and urea, rate of drying of swelled hydrogel, its solubility in the water, swelling of hydrogel in water depending on the pH, nutrient content in the hydrogel swelled in solutions of urea, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, realase rate of nutrients into the aqueous environment and cation-exchange capacity of hydrogel.

Keyword

hydrogels, superabsorbents, starch, starch based graft copolymers, fertilizes, acrylic acid, acrylamide

Obsah

Seznam zkratk	11
Úvod	12
1 Teoretická část	13
1.1 Hydrogely	13
1.1.1 Klasifikace hydrogelů	13
1.1.2 Využití hydrogelů	15
1.2 Škrob	17
1.2.1 Chemické vlastnosti škrobu	17
1.2.1.1 Amylóza	18
1.2.1.2 Amylopektin	18
1.2.1.3 Hydrolýza škrobu	19
1.2.2 Fyzikální vlastnosti škrobu	19
1.2.2.1 Vlastnosti škrobových zrn	19
1.2.2.2 Mazovatění škrobu	21
1.2.2.3 Retrogradace škrobu	23
1.2.3 Modifikované škroby	23
1.2.3.1 Chemicky degradované škroby	24
1.2.3.2 Oxidované škroby	24
1.2.3.3 Enzymově degradované škroby	25
1.2.3.4 Termicky modifikované a extrudované škroby	26
1.2.3.5 Substituované škroby	27
1.2.3.5.1 Estery škrobu	27
1.2.3.5.2 Ethery škrobu	30
1.2.3.5.3 Zesítněné škroby	30
1.2.4 Reakce škrobu s jinými látkami za vzniku hydrogelu	32
1.2.4.1 Reakce s kyselinou akrylovou	32
1.2.4.2 Reakce s chitosanem	35
1.2.4.3 Reakce s L-cysteinem	37
2 Experimentální část	40
2.1 Chemikálie	40
2.2 Použité přístroje	40
2.3 Pracovní postupy	42
2.3.1 Příprava hydrogelu pod inertní atmosférou	42

2.3.1.1	Příprava hydrogelů bez síťovacího činidla	42
2.3.1.2	Příprava hydrogelů se síťovacím činidlem	43
2.3.2	Příprava hydrogelu na vzduchu	43
2.3.3	Stanovení vlastností hydrogelů	44
2.3.3.1	Stanovení rychlosti bobtnání a bobtnacího poměru hydrogelů v destilované vodě.....	44
2.3.3.2	Stanovení rozpustnosti hydrogelu ve vodě při laboratorní teplotě	45
2.3.3.3	Stanovení rychlosti vysychání hydrogelu	45
2.3.3.4	Stanovení závislosti bobtnacího poměru hydrogelu na pH vody	46
2.3.3.5	Bobtnání hydrogelu v roztocích hnojiv	46
2.3.3.6	Studium rychlosti uvolňování hnojiv z hydrogelu	46
2.3.3.7	Stanovení obsahu hnojiv v hydrogelu nabobtnalém v jejich roztoku	47
2.3.3.8	Stanovení iontové výměnné kapacity hydrogelu.....	48
3	Výsledky a diskuze.....	49
3.1	Hodnocení přípravy hydrogelů	49
3.1.1	Příprava hydrogelu na vzduchu	49
3.1.2	Příprava hydrogelu pod inertní atmosférou	49
3.2	Stanovení vlastností hydrogelu	52
3.2.1	Stanovení rychlosti bobtnání a bobtnacího poměru hydrogelů v destilované vodě.....	52
3.2.2	Vliv reakční doby na bobtnací poměry hydrogelů	53
3.2.3	Závislost bobtnacího poměru na množství síťovadla	54
3.2.4	Vliv druhu škrobu na velikost bobtnacího poměru hydrogelu	55
3.2.5	Vliv množství akrylamidu na velikost bobtnacího poměru hydrogelu	56
3.2.6	Vliv druhu škrobu a množství akrylamidu na rozpustnost hydrogelu ve vodě při laboratorní teplotě.....	58
3.2.7	Vliv množství síťovadla na rozpustnost hydrogelu.....	60
3.2.8	Rychlost vysychání hydrogelu.....	61
3.2.9	Závislost bobtnacího poměru hydrogelu na pH vody	64
3.2.10	Bobtnání hydrogelu v roztocích hnojiv	65
3.2.10.1	Bobtnací poměry hydrogelu v roztocích hnojiv	66
3.2.10.2	Obsah hnojiv v hydrogelu nabobtnalém v jejich roztocích	69
3.2.10.3	Rychlost uvolňování hnojiv z hydrogelu nabobtnalého v jejich roztocích.....	71
3.2.11	Kationtově - výměnná kapacita hydrogelu	73
4	Závěr	75
5	Seznam použité literatury	80

Seznam obrázků	85
Seznam tabulek.....	87

Seznam zkratek

AA - kyselina akrylová

AAM - akrylamid

BP – bobtnací poměr

DSC - diferenční skenovací kalorimetrie

HPLC - vysoko účinná kapalinová chromatografie

MBA - N,N' - methylen – bis – akrylamid

KVK - kationtově výměnná kapacita

PSA - peroxidisíran amonný

R - rozpustnost

Úvod

Hydrogely jsou hydrofilní polymery, které umí absorbovat velké množství vody nebo vodných roztoků. Tato vlastnost je využívána v potravinářském, farmaceutickém a agrochemickém průmyslu. Mezi prvními aplikacemi byly syntetické hydrogely na bázi metakrylátů, ze kterých se vyráběly kontaktní čočky. V současné době je snaha nahradit syntetické hydrogely za hydrogely přírodního charakteru. Přírodní hydrogely neobsahují škodlivé látky, které by mohly znečišťovat životní prostředí. Jsou snadno biologicky odbouratelné, proto je na výzkum těchto biodegradabilních hydrogelů kladen důraz.

Pro agrochemické účely jsou hydrogely zkoumány ze dvou důvodů. Prvním důvodem je zlepšit hospodaření s půdní a srážkovou vodou v oblastech s nepříznivými klimatickými podmínkami. V dnešní době, kdy se zmenšuje množství srážek v některých oblastech, je to velmi aktuální téma. Zapravením hydrogelů do půdy selepší využití půdní vody rostlinami a sníží se náklady na zavlažování. Druhým důvodem je použití hydrogelů jako nosičů živin pro výživu rostlin s pozvolným nebo rychlým účinkem. Hydrogely s pomalým uvolňováním živin zabraňují přehnojení půdy a nedochází tak k jejímu zasolení a následnému znečištění spodních vod.

Škrob je významný přírodní polysacharid, který je tvořen směsí amylozy a amylopektinu. Nativní škrob nedosahuje optimálních fyzikálních, chemických a mechanických vlastností, a proto se před použitím různými způsoby modifikuje. Například vhodnou modifikací nativního škrobu lze připravit materiály vykazující vlastnosti superabsorbentů schopných vázat značná množství vody.

Cílem této diplomové práce byly příprava a studium vlastností hydrogelů na bázi kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu využitelných jako regulátory půdní vláhly a zdroj živin pro výživu rostlin.

1 Teoretická část

1.1 Hydrogely

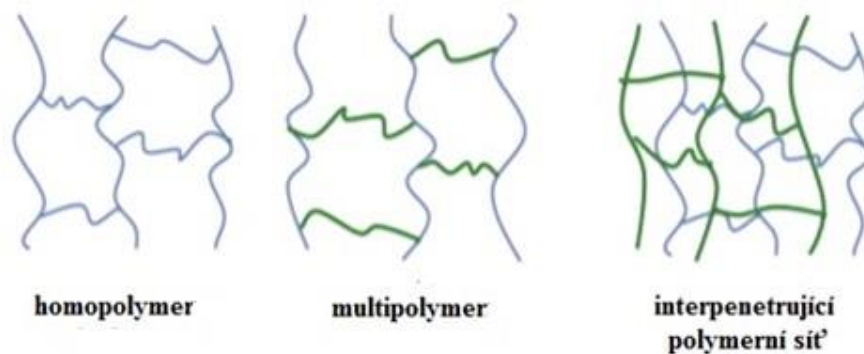
Jedná se o 3D zesíťované hydrofilní polymery, které jsou schopny absorbovat velké množství vody nebo vodných roztoků. Míra absorpce vody závisí na stupni polymerace, zesíťení a typu hydrofilních skupin. Hydrogely jsou málo rozpustné ve vodě, jejich hmotnost se nabobtnáním může zvýšit více než 10x [1].

1.1.1 Klasifikace hydrogelů

Podle množství přijaté vody lze hydrogely rozdělit na absorbenty a superabsorbenty. Absorpční hydrogely mohou přijmout do své struktury minimálně 20 % vody vůči své hmotnosti. Superabsorpční hydrogely přijímají více než 95 % vody [2].

Hydrogely lze dále rozdělit podle původu na přírodní a syntetické. Syntetické jsou vesměs vyrobeny na bázi polyakrylátů a polyakrylamidu. Jejich nevýhodou je, že jsou půdními bakteriemi rozkládány velmi pomalu nebo téměř vůbec, zbylé monomerní zbytky jsou řazeny mezi potenciální karcinogeny. Intenzívně jsou proto studovány hydrogely na přírodní bázi, jako nadějná alternativa se jeví polysacharidy. Jejich určitou nevýhodou je naopak zvýšená biodegradabilita půdními mikroorganismy a tím i kratší doba, po kterou si uchovávají své vlastnosti. Biodegradaci lze potlačit použitím síťovacích činidel, např. MBA [2; 3].

Z hlediska povahy polymeru lze hydrogely dělit na homopolymery, kopolymery, multipolymery a interpenetrující polymerní sítě (IPN). Homopolymery jsou látky, u kterých se v zesíťené struktuře vyskytuje jedna monomerní jednotka, v oblasti hydrogelů se příliš neuplatňují. Větší uplatnění mají kopolymery, což jsou látky, které jsou složeny ze dvou a více monomerních jednotek, kde alespoň jedna z nich by měla mít hydrofilní charakter. Složitější strukturu než kopolymery mají interpenetrující polymerní sítě, které se skládají ze dvou různých navzájem propojených polymerů, které tak tvoří propletenou strukturu. Poslední typ hydrogelu je multipolymer, který je složen minimálně ze třech monomerů, kde alespoň jeden z nich má hydrofilní charakter [3;4]. Na obrázku 1 jsou struktury těchto typů hydrogelů zobrazeny.



Obrázek 1: Struktury hydrogelů podle povahy polymeru [5]

Z hlediska interakcí s vodou lze hydrogely rozdělit na tyto skupiny:

- skupina - voda je v nich vázána silnými vodíkovými vazbami (H-H). Jedná se o nevratný děj, proto voda nemůže být uvolněna. Pohlcená voda zůstane v hydrogelu a zabraňuje další absorpci vody.
- II. skupina - patří mezi velmi dobré absorbenty, ale voda je poutána slabými chemickými vazbami, které neumožní dlouhodobější absorpci. Absorbovaná voda se rychle uvolňuje z hydrogelu.
- III. skupina - voda je poutána slabými vodíkovými a silnými Van der Waalsovými vazbami. Absorbovaná voda se zachytí a poté je postupně uvolňována [6].

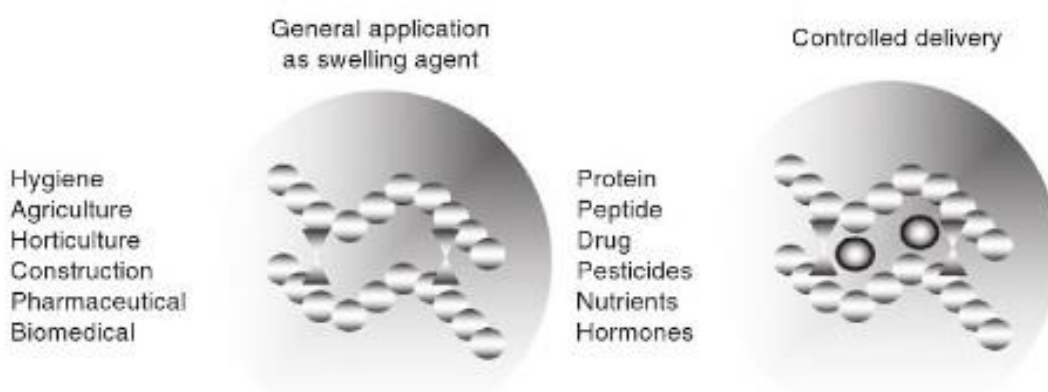
Hydrogely lze rovněž rozdělit podle elektrického náboje vedlejších skupin:

- Neutrální hydrogely - hydrogely bobtnají pouze ve vodném prostředí. Je to způsobeno interakcí vody a polymeru.
- Iontové hydrogely - bobtnání hydrogelu je závislé na stupni disociace iontových řetězců.
 - kationtové - bobtnání lépe probíhá při kyselém pH.
 - aniontové - bobtnání probíhá lépe při neutrálním až mírně zásaditém prostředí.

- amfoterní - bobtnání ovlivňuje izoelektrický bod [7].

1.1.2 Využití hydrogelů

Hydrogely v hydratovaném stavu vykazují dobré fyzikální, chemické, mechanické a environmentální vlastnosti. Těchto vlastností je proto využíváno např. v agrochemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu [7]. Na obrázku 2 jsou zobrazeny vybrané aplikace hydrogelů.



Obrázek 2: Vybrané aplikace hydrogelů [7]

Farmaceutický průmysl

Mezi prvními aplikacemi hydrogelů byla výroba kontaktních čoček z polyhydroxyethyl – metakrylátu. Výrobu si nechal patentovat český chemik Otto Wichterle [8].

Dále se hydrogely ve farmaceutickém průmyslu využívají jako biosenzory, nosiče léčiv, hojivé náplasti a obvazy. Hydrogely na bázi škrobu roubovaného kyselinou akrylovou se využívají ve formě tzv. mikrohydrogelů v chirurgických obvazech, kde plní antibakteriální funkci. Udrží navíc speciální mikroklima okolo ran a tím usnadňují hojení [9]. Rozšířená je aplikace ve formě kapslových nosičů léčiv. Pozvolným uvolňováním léčivé látky z hydrogelové kapsle dochází k jejímu rovnoměrnému dávkování [1].

Zemědělství

V zemědělství jsou hydrogely využívány jako půdní zlepšovače. Zlepšují využití půdní vláhly a přístup vody a minerálních látek ke kořenům rostlin. Opakovanými cykly bobtnání a vysychání rovněž provzdušňují půdu a přispívají k její drobtovité struktuře. Po aplikaci hydrogelů do půdy dochází ke snížení stresu rostlin při špatných klimatických

podmínkách (např. při nedostatku srážek). V tomto směru se jako perspektivní jeví polysacharidové hydrogely na bázi alginátu sodného a montmorilonitové matrice, které jsou charakteristické dlouhodobým uvolňováním vody a živin [4;10]. Hydrogely na bázi kyseliny akrylové jsou využívány na vázání těžkých kovů, na prevenci proti erozi půdy a na zvýšení dostupnosti vody pro rostliny [11].

Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu se hydrogely uplatňují jako zahušťovač a gelotvorné látky. Velmi využívanými látkami jsou modifikované škroby, rostlinné gummy nebo deriváty celulózy. Jedná se o látky přírodního charakteru, které nejsou zdraví škodlivé [12].

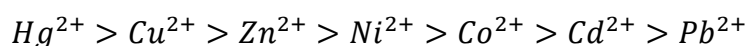
Další aplikace hydrogelů

Biologicky rozložitelné plasty

Jedná se o hodně diskutovatelné téma, neboť žijeme obklopeni plasty, a je proto žádoucí nalézt pro jejich výrobu biologicky rozložitelné látky. Vhodnými výchozími materiály jsou polyolefiny a polyestery roubované na biologicky rozložitelný škrob, čímž se sníží obsah nerozložitelných látek. Tyto plasty vykazují dobrou pevnost a odolnost vůči vodě [1].

Iontově-výměnná a flokulační činidla

V dnešní industriální době jsou problémy s čištěním odpadních vod. Nečistoty jsou složeny z dusíkatých látek, sloučenin fosforu, těžkých kovů (Cu^{2+} , Pb , Cr^{6+} , Hg^{2+}), virů, bakterií a dalších mikroorganismů. Největším problémem jsou těžké kovy, které jsou nebezpečné pro živé organismy. Z vody se odstraňují různými metodami: chemickým srážením, reverzní osmózou, použitím iontoměničů nebo elektrodialýzou. Tyto metody jsou poměrně drahé, proto se zkoumají levnější metody fungující na principu adsorpce. Zkoumají se hlavně adsorbenty přírodního charakteru - polysacharidy. Kopolymery škrobu s polyakrylamidem dosahují dobrých výsledků jako flokulační činidla, hydrogely na bázi hydrolyzovaného škrobu a kyseliny akrylové jsou sorbenty využitelnými pro odstranění těžkých kovů z odpadních vod [1]. Kopolymer škrobu a (poly)-meta-akrylamidu zachycuje těžké kovy v pořadí



a je vhodný zejména pro odstraňování rtuti [1].

1.2 Škrob

Škrob je velmi významný přírodní polysacharid složený ze směsi glukanu (polysacharidů tvořených z opakujících se molekul glukózy). Rostliny ho využívají jako zásobní zdroj energie [13]. Není toxický a je velmi dobře odbouratelný půdními mikroorganismy. Nejvíce se vyskytuje v semenech, kořenech a hlízách, proto se pro získání škrobu používají výhradně tyto části rostlin [14]. Vstupními látkami pro syntézu škrobu v rostlinách jsou sacharidy, které vznikají při fotosyntéze [15].

V České republice se škrob získává zejména ze semen obilovin (pšenice, kukuřice) a z hlíz brambor. Dalším, méně využívaným zdrojem jsou luštěniny (např. fazole). Složení škrobu a tvar škrobových zrn nejsou u všech rostlin stejné [14;16]. Obiloviny obsahují v suchém zrna 40 - 90 % škrobu, u luštěnin se jeho obsah pohybuje v rozmezí 30 - 70 % a hlízy brambor obsahují 65 - 85 % tohoto polysacharidu [17].

1.2.1 Chemické vlastnosti škrobu

Škrob je podle nomenklatury řazen mezi polysacharidy a lze ho popsat empirickým vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$. To znamená, že základ škrobu je tvořen tzv. anhydroglukózovou jednotkou (AHGU) o relativní molekulové hmotnosti 162. Jednotlivé jednotky jsou spojeny glykosidickou vazbou. Škrob je tvořen ze dvou homopolysacharidů: amylozy a amylopektinu. Nejčastěji škroby obsahují 25 - 30 % amylozy a 70 - 75 % amylopektinu. Zastoupení amylozy a amylopektinu ve škrobu je ovlivněno druhem plodiny, odrůdou a podmínkami, kde se rostlina pěstuje. Obsah škrobu a amylozy pro vybrané plodiny je zobrazen v tabulce 1. V současné době dochází k převratu ve šlechtění rostlin, kdy se obsah amylozy zvětšuje na úkor amylopektinu (tzv. amylozové škroby). Mimo uvedených polysacharidů škrob obsahuje malé množství anorganických sloučenin (nejčastěji ve formě derivátů kyseliny fosforečné), lipidy a proteiny [17;18].

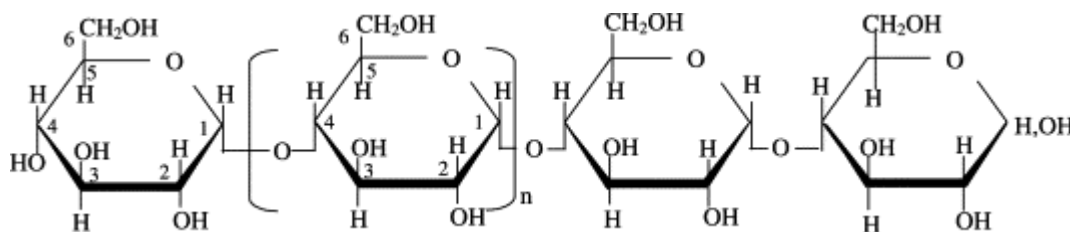
Tabulka 1: Obsah amylozy a škrobu ve vybraných plodinách [17]

Škrob	Obsah amylozy [%]	Obsah škrobu [%]
Bramborový	20-23	17-24
Kukuřičný	24-26	65-75
Voskový kukuřičný	0-1	65-75
Pšeničný	24-29	59-72
Rýžový	8-37	70-80

1.2.1.1 Amylóza

Amylóza tvoří ve škrobu dlouhý lineární polymer, který obsahuje α -(1→4) glykosidové vazby (viz. Obrázek 3). Relativní molekulová hmotnost amyλόzy není vždy stejná a pohybuje se mezi 200 až 1000 kDa. Rozdílné hodnoty jsou dány složením amyλόzy - obsahuje směs lineárních polymerů s různým stupněm polymerace. Stupeň polymerace závisí na podmínkách izolace škrobu a jeho původu. Dosahuje hodnot mezi 250 až 4500 glukózových jednotek [16; 17].

Charakteristickou vlastností amyλόzy je reakce s jodem, kdy dochází k intenzivnímu modrému zabarvení, vzniká komplex jodu s amyλόzovými makromolekulami. Amyλόza je dobře rozpustná v horké vodě. Následkem retrogradace ve vodných roztocích dochází k jejímu vylučování ve formě prášku. Enzymem α -amyλόzou se hydrolyzuje na disacharid maltózu [14].

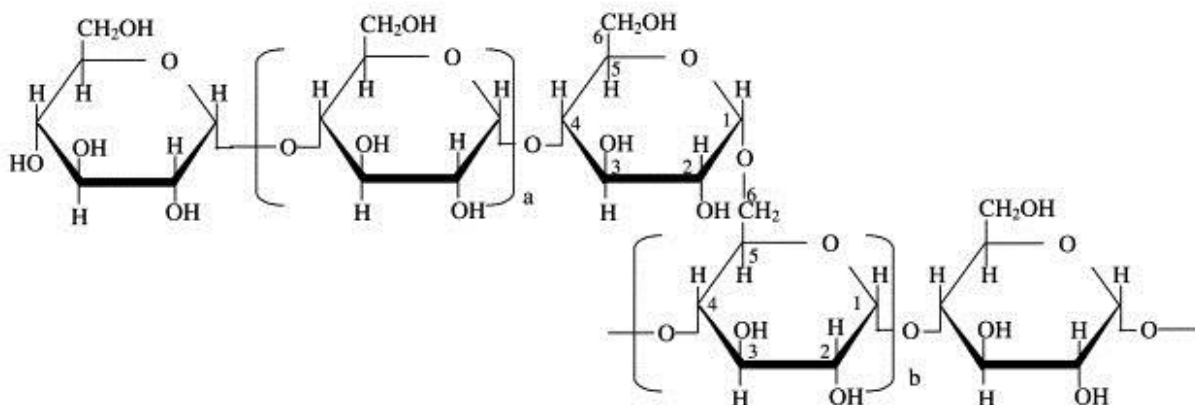


Obrázek 3: Schematické uspořádání amyλόzy [19]

1.2.1.2 Amylopektin

Amylopektin se ve škrobu nachází jako rozvětvený polysacharid. Stejně jako amyλόza je tvořen lineárními řetězci glukózových jednotek propojených glykosidickou vazbou α -(1→4). Od amyλόzy se odlišuje bočním větvením tvořeným glykosidickou vazbou α -(1→6), která se opakuje po 20 - 25 glukózových jednotkách (viz. Obrázek 4). Stupeň polymerace je větší než u amyλόzy a může dosahovat až 1 000 000 glukózových jednotek. Relativní molekulová hmotnost je také větší než u amyλόzy a dosahuje hodnot až 200 MDa. V makromolekule se nachází malé množství kyseliny fosforečné (až 0,17 %), která je esterově vázána [14].

Rozdílnou vlastností oproti amyloze je nerozpustnost v horké vodě. Amylopektin v ní tvoří mazové roztoky s vysokou viskozitou. Ve studené vodě pouze bobtná. S jodem v roztoku jodidu draselného reaguje za vzniku fialového zbarvení [14].



Obrázek 4: Schematické uspořádání amylopektinu [19]

1.2.1.3 Hydrolýza škrobu

Hydrolýzou škrobu dochází k jeho významné chemické změně, která se využívá hlavně v potravinářském průmyslu. Může být uskutečněna působením enzymu nebo pomocí kyselých katalýz. Při enzymové hydrolýze se uplatňuje enzym α -amyláza nebo β -amyláza, výsledným produktem je směs maltózy a β -dextrinu. Enzymy nejsou schopny štěpit vazbu (1 \rightarrow 6) u amylopektinu, a proto vzniká β -dextrin. Kyselá hydrolýza probíhá v prostředí HCl o pH = 2 – 2,5 za tvorby dextrinů, jejich štěpením postupně vznikají maltooligosacharidy, maltóza a jako konečný produkt hydrolýzy D-glukóza [20]. Jako příměsi se v něm vyskytují malá množství mastných kyselin a anorganických látek, která nelze zcela odstranit [18].

1.2.2 Fyzikální vlastnosti škrobu

Jedná se o bílý až mírně nažloutlý silně hygroskopický prášek. Jen pro představu - vysušená bramborová škrobová zrna mohou pohltit ze vzduchu o teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 75 % až 10% vody [18]. Skladování škrobu v suchém a uzavřeném prostředí nečiní problémy, ale pokud je vystaven vlhkosti, snadno bobtná [21]. Důležitými fyzikálními vlastnostmi škrobu jsou mazovatění a retrogradace.

1.2.2.1 Vlastnosti škrobových zrn

Pro každý druh škrobu jsou zrna charakteristická svým tvarem a velikostí. Jejich průměrná velikost se pohybuje v rozmezí 2 - 150 μ m [18]. Škrobová zrna se dělí podle počtu krystalizačních jader na jednoduchá (pouze jedno jádro) a složená (více jader).

Pod mikroskopem lze objevit jednotlivé vrstvy ukládané okolo jádra. Tato jádra mohou být uložena centricky nebo excentricky [21].

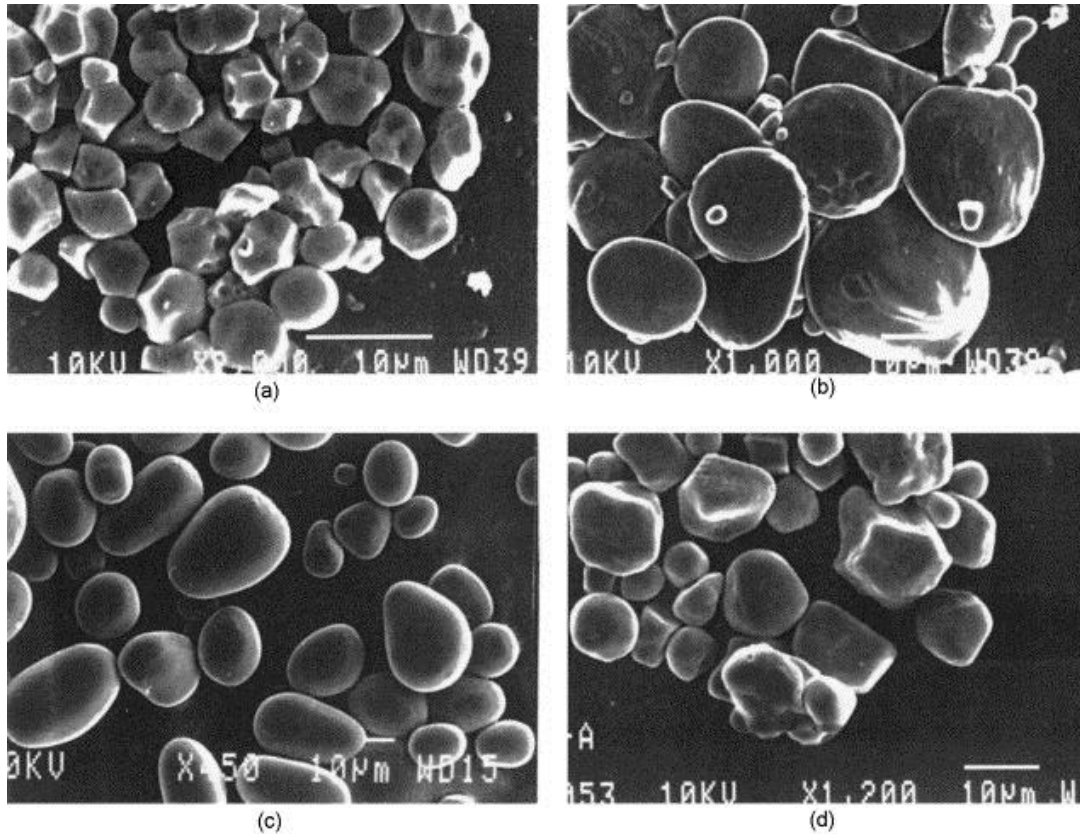
Podle stupně krystalinity zrn se rozeznávají 4 polymorfní typy škrobu, které se označují A, B, C a V. Nejstabilnější je typ A, který se vyskytuje u cereálních škrobů (kromě vysoce amylozových). Typ B je nejméně stabilní a vyskytuje se u škrobů s vysokým obsahem amylozy (kořenová zelenina, brambory). Typ C je přítomen v luštěninách, vzniká retrogradací nestálého typu B. Poslední typ je označován jako V. Vzniká v želatinových škrobech, kde dochází k interakci amylozy s mastnými kyselinami [22].

Ve velikosti a tvaru škrobových zrn různého původu existují poměrně značné rozdíly. Kukuřičný škrob má zrna kulovitého nebo hranatého tvaru o průměrné velikosti 15 až 25 μm [18].

Bramborový škrob obsahuje zrna oválného tvaru o velikosti mezi 15 – 100 μm . Pro výrobu jsou velká zrna lépe zpracovatelná a získává se z nich škrob vyšší kvality [18].

Pšeničný škrob lze charakterizovat obsahem zrn s čočkovitým až kruhovitým tvarem o velikosti 2 – 35 μm . Pšeničná zrna jsou tvarem velmi podobná ječmenným a žitným zrnům, proto se těžko od sebe odlišují [18].

Rýžový škrob má z uváděných škrobů nejmenší zrna, jejich velikost se pohybuje v rozmezí 3 – 8 μm . Zrna mají hranatý tvar a kvůli malé velikosti se těžko získávají. Velmi často zrna tvoří konglomeráty a tvoří tak složitou strukturu [18]. Mikroskopické snímky škrobových zrn izolovaných z různých rostlin jsou uvedeny na obrázku 5.



Obrázek 5: Snímky škrobových zrn získané skenovacím elektronovým mikroskopem: a) rýžová zrna, b) pšeničná zrna, c) bramborová zrna, d) kukuřičná zrna [23]

1.2.2.2 Mazovatění škrobu

Jedná se o velmi významnou fyzikální vlastnost škrobu, která má pro každý druh škrobu charakteristickou počáteční teplotu mazovatění. Celý proces je založen na několika krocích. Ve studené vodě tvoří zrna pouze suspenzi. Zvyšováním teploty dochází ke zvýšení absorpce vody, zrna bobtnají, zvyšuje se viskozita roztoku, obsah krystalové struktury se snižuje a stoupá podíl amorfní formy. Celý děj je vratný až do počáteční teploty mazovatění, která je dána určitým rozmezím teplot. Tento údaj lze získat experimentálně například za pomoci DSC. Po překročení intervalu teplot mazovatění je děj již nevratný [24]. Teplotní intervaly mazovatění a hodnoty entalpie tohoto procesu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Teploty mazovatění pro různé druhy škrobů stanovené metodou DSC [23]

Škrob	Škrob : voda	Interval teploty mazovatění [°C]	ΔH mazovatění [J/g]
Kukuřičný	1:1,5	62,3 - 84,3	14,0
	1:3	64,1 - 74,9	12,3
Voskový kukuřičný	1:3	64,2 - 74,6	15,4
Pšeničný	1:1,5	51,2 - 76	9,0
	1:3	57,1 - 66,2	10,7
Rýžový	1:1,5	62 - 97,5	11,0
	1:3	70,3 - 80,2	13,2
Bramborový	1:1,5	57,2 - 80,3	17,4

Vzhledem ke své menší velikosti jsou do vody přednostně uvolňovány molekuly amylozy, viskozita suspenze se postupně zvyšuje a vzniká tzv. škrobový maz. S dalším růstem teploty pokračuje destrukce škrobových zrn až do vzniku rovnováhy mezi složením vodné fáze a zbytků škrobu [24; 25].

Následným chladnutím mazu se jeho viskozita v důsledku tvorby vodíkových vazeb mezi amylozou a amylopektinem zvyšuje. Pokud je koncentrace škrobu v suspenzi dostatečná, vzniká pevná 3D síť s obsahem velkého množství vody. Tato síť se nazývá škrobový gel [17].

1.2.2.3 Retrogradace škrobu

Retrogradace škrobu je děj, který se týká hlavně amylozy, amylopektinu pouze v omezené míře. Po zmazovatění škrobu není ustanovena termodynamická rovnováha, proto dochází u škrobových gelů, past a disperzí po určité době ke změnám ve struktuře. Tato změna je založena na intermolekulární asociaci mezi řetězci amylozy. Dochází ke ztrátám vazebných míst, kde byly poutány molekuly vody, která je ze struktury uvolňována a škrobové gely získají vyšší pevnost a gumovitou strukturu. Jedná se tak o opak procesu mazovatění [26].

Retrogradace škrobu je ovlivněna mnoha faktory, např. obsahem amylozy a stupněm její polymerace, pH, teplotou a obsahem vody. Nejlépe probíhá retrogradace u gelů s obsahem vody 45 - 50 %. Retrogradace je potlačována solemi (NaCl), cukry nebo lipidy, které tvoří s amylozou inkluzní sloučeniny [27]. Ke studiu tohoto procesu se používají různé reologické, spektroskopické, chromatografické a mikroskopické techniky, jako nejužitečnější se jeví metoda DSC [28].

1.2.3 Modifikované škroby

Fyzikální a chemické vlastnosti nativních škrobů nejsou vždy vyhovující, proto se dostupnými způsoby upravují. Modifikace může být provedena chemicky (např. oxidované škroby), enzymaticky (např. výroba maltodextrinů) a fyzikálně (např. termicky upravené škroby) [29].

Podle způsobu modifikace lze škroby rozdělit na:

- chemicky degradované škroby
- oxidované škroby
- enzymově degradované škroby
- termicky modifikované a extrudované škroby
- substituované škroby
 - estery škrobu
 - škrobové ethery
 - zesítné škroby [30].

1.2.3.1 Chemicky degradované škroby

Modifikace je většinou provedena přidavkem kyseliny sírové nebo kyseliny chlorovodíkové do 40 % škrobové suspenze při mírně zvýšené teplotě 35 - 52 °C po dobu 2 - 10 hodin. Po zreagování je škrobová suspenze zneutralizována zředěným NaOH nebo sodou a promyta vodou. Modifikovaný škrob je oddělen ze suspenze filtrací a poté usušen [18; 30].

Při chemické degradaci dochází ke štěpení amylozy a amylopektinu hlavně v amorfní oblasti, čímž dochází ke snížení polymeračního stupně. V průběhu degradace vzniká různorodá směs, v které lze nalézt neporušený škrob a škrob rozštěpený až na glukózu [12].

Chemicky degradované škroby jsou využívány v textilním průmyslu na úpravu textilních vláken, ve stavebnictví pro výrobu sádkokartonu [31], v potravinářském průmyslu pro svoje želírující schopnosti [12].

1.2.3.2 Oxidované škroby

V molekule škrobu se primárně oxidují alkoholické skupiny na uhlíku C₆ na karboxylové skupiny. Sekundárně lze oxidovat alkoholické skupiny na uhlíku C₂ nebo C₃ na ketonové skupiny. Pokud probíhá současná oxidace na uhlíku C₂ a C₃, vznikne dialdehyd, při otevření pyranového kruhu vzniká dikarboxylová kyselina [29].

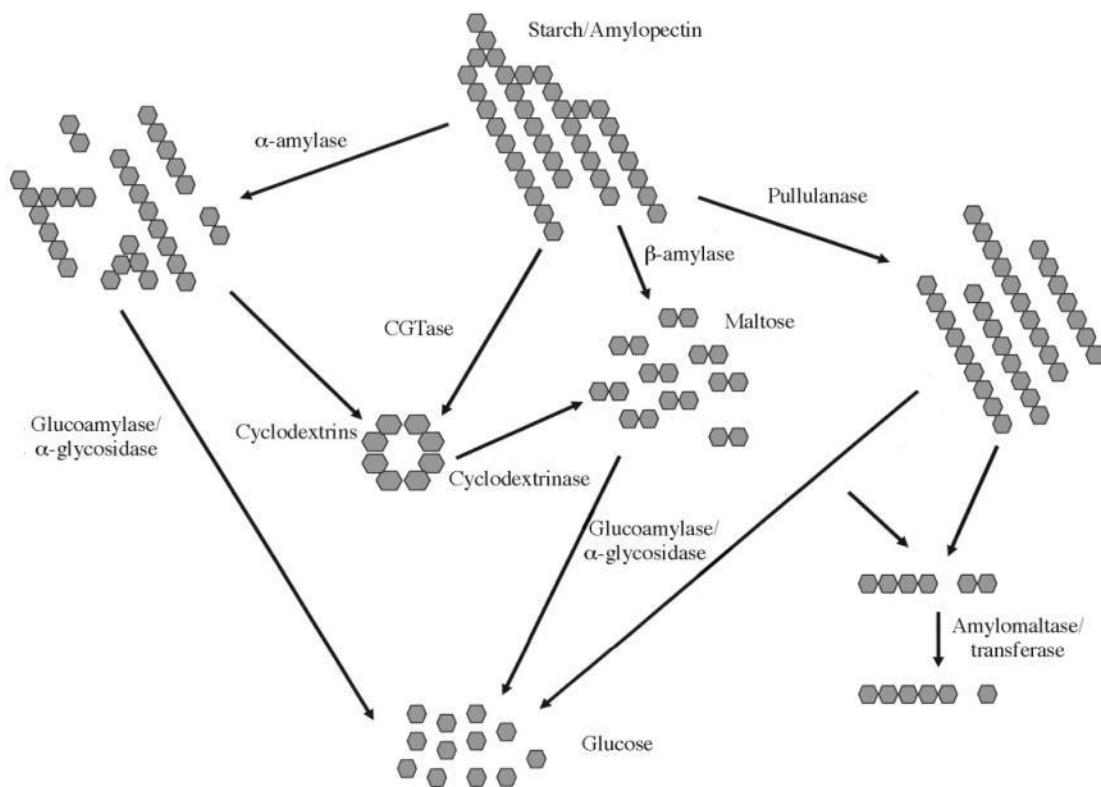
Oxidační reakce lze rozdělit na selektivní a neselektivní. Při selektivní oxidaci je oxidován pouze jeden typ alkoholických skupin. Praktický význam selektivní oxidace má pouze oxidace kyselinou jodistou nebo kyselinou dusičnou. Kyselina jodistá oxiduje alkoholické skupiny na uhlíku C₂ a C₃ za vzniku dialdehydu a kyselina dusičná oxiduje alkoholickou skupinu na uhlíku C₆ za vzniku kyseliny polyglukuronové. Z praktického hlediska je více využívána neselektivní oxidace. Může být provedena v kyselém prostředí KMnO₄ nebo v zásaditém prostředí za pomoci NaClO [32].

Oxidované škroby jsou využívány v papírenském průmyslu a v potravinářském průmyslu jako zahuš'ovadla, stabilizátory a želatiny pod označením E 1404 [30; 33].

1.2.3.3 Enzymově degradované škroby

Enzymovou degradací vznikají dextriny, maltooligosacharidy, maltosa a glukóza. Enzymy, které jsou použity pro štěpení škrobu, se nazývají amylázy [32]. Na obrázku 6 jsou zobrazeny kroky a produkty enzymatické hydrolýzy. Enzymy, které hydrolyzují škrob, lze rozdělit na:

- α - amylázy - mohou štěpit pouze vazbu α -D(1→4). Patří mezi endogenní enzymy. Působením α -amylázy vzniká maltóza, glukóza, isomaltoza. Při hydrolýze se pomalu zvyšuje množství redukujících látek a dochází k rychlému poklesu viskozity roztoku. Enzym je označován jako „ztekucující“.
- β - amylázy - obdobně jako α - amylázy mohou štěpit α -D(1→4) vazbu. U amylopektinu je štěpení zastaveno na rozvětvení α -D(1→6), tím vznikají hraniční dextriny. β - amylázy jsou řazeny mezi exogenní enzymy. Při štěpení se rychle zvyšuje množství redukujících látek a dochází k pomalému poklesu viskozity v roztoku. Podle charakteru chování produktů enzymové hydrolýzy je enzym označován jako „zcukřující“.
- Glukoamyláza - štěpí vazby α -D(1→4) a α -D(1→6), avšak rychleji je štěpena vazba α -D(1→4). Je řazena mezi exogenní enzymy.
- Pullulanazy a isomaltáza - mohou štěpit pouze vazbu α -D(1→6) v amylopektinu. Po ukončení štěpení zůstane v roztoku pouze amylóza [30].



Obrázek 6: Schéma možných kroků enzymatické hydrolýzy škrobů [34]

1.2.3.4 Termicky modifikované a extrudované škroby

Princip termické modifikace škrobu je založen na zamezení tvorby vodíkových můstků mezi hydroxylovými skupinami škrobu odstraněním hydratační vody. Tím dojde ke zvýšení množství volných hydroxylových skupin, které zvyšují rozpustnost modifikovaného škrobu ve studené vodě [12; 16].

K termické modifikaci jsou v průmyslu využívány válcové sušárny, na které je nanesena suspenze škrobu. Povrch válce je ohříván na teplotu 120 - 150 °C, při této teplotě dochází nejdříve ke zmazování škrobu, který se poté nanáší v tenké vrstvě a suší. Termicky modifikované škroby se uplatňují v potravinářském průmyslu (např. pudink připravený za studena, termixy, mlékařenské polotovary) [29; 30].

Vznik extrudovaných škrobů je založen na kombinovaném působení zvýšené teploty a mechanického namáhání. Škrob s vlhkostí 15 - 30 % je přiveden do extrudéru, kde je zahřát za pomoci tření, mechanické komprese a vyhřívání pláště na teplotu 125 - 180 °C. Tyto škroby se využívají v papírenském průmyslu, textilním průmyslu a ve slévárenství [30].

1.2.3.5 Substituované škroby

Základní stavební jednotkou škrobu je glukóza, která obsahuje dvě (větvení amylopektinu) nebo tři volné hydroxylové skupiny. Škrob se může chovat jako vícesytný alkohol, a proto lze u něj provést esterifikaci a etherifikaci. Hydroxylové skupiny na uhlíku C₆ a C₂ jsou velmi reaktivní [30]. Z tohoto důvodu lze substituované škroby rozdělit:

- estery škrobu
- ethery škrobu
- zesítné škroby [12].

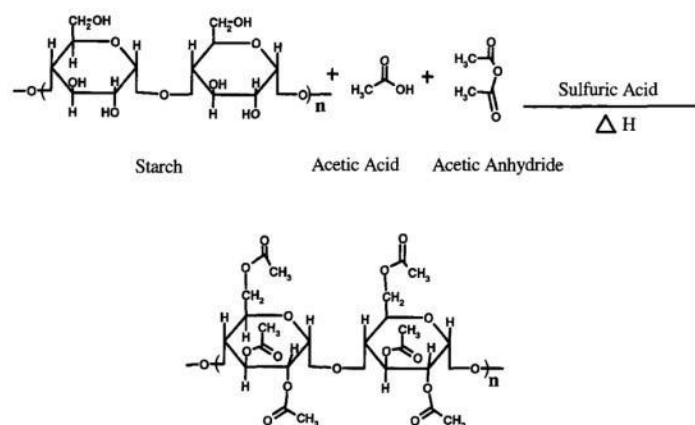
1.2.3.5.1 Estery škrobu

Estery škrobu jsou deriváty, které vznikají reakcí mezi hydroxylovými skupinami na škrobu a anorganickými nebo organickými kyselinami. V průmyslu jsou vyráběny acetyl estery škrobu (acetáty), fosforečné estery škrobu (fosfáty) a sukcináty škrobu [32].

Acetáty škrobu

Acetáty se vyrábí reakcí škrobové suspenze s anhydridem kyseliny octové v mírně zásaditém prostředí při 38 °C. V zásaditém prostředí probíhá nežádoucí rozklad anhydridu kyseliny octové a acetátu škrobu. Další možností výroby acetátu je reakce vinyl acetátu se škrobem při pH 9 - 10. U této reakce může probíhat nežádoucí hydrolýza vinyl acetátu a samotného produktu [35].

Další možnou přípravou acetátu je reakce škrobu s kyselinou octovou, anhydridem kyseliny octové v kyselém prostředí. Reakční schéma je zobrazeno na obrázku 7. Jako katalyzátor byla použita kyselina sírová. Tento možný způsob výroby je zatím ve stadiu výzkumu [36].

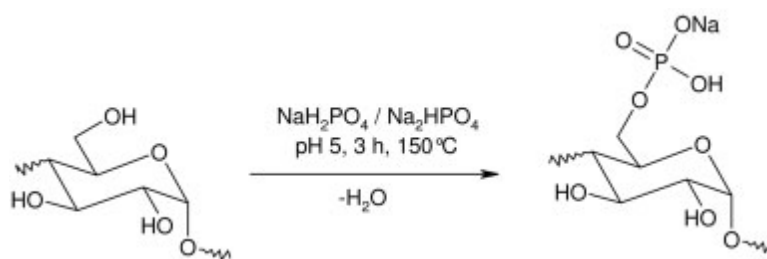


Obrázek 7: Reakční schéma přípravy acetátu škrobu [36]

V potravinářském průmyslu je acetát škrobu označen jako E1420 a používá se jako zahuš'ovadlo pro mražená jídla, na přípravu uzených mas a grilovaných kuřat. Další využití je v oblasti výroby biodegradabilních plastů, lepidel a papírenských pojiv [30].

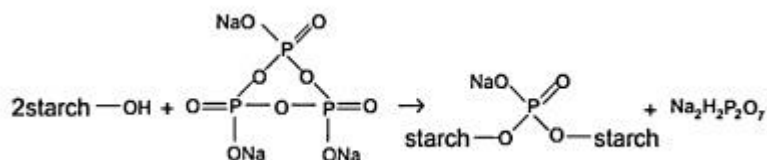
Fosfáty škrobu

Fosfáty škrobu lze získat esterifikací za pomoci fosforylačních činidel (ortofosfáty, metafosforečnany, fosforylchlorid). Příkladem přípravy je reakce škrobu v mírně kyselém prostředí se směsí NaH_2PO_4 a Na_2HPO_4 při teplotě 150 – 180 °C po dobu 3 - 4 hodiny [37]. Reakční schéma vzniku fosfátu škrobu je zobrazeno na obrázku 8.



Obrázek 8: Reakční schéma vzniku fosfátu škrobu [37]

Druhou možností přípravy fosfátu škrobu je reakce s trimetafosforečnanem sodným (STMP). Nejdříve je škrob rozmíchán v destilované vodě s malým množstvím Na_2CO_3 a NaCl . Poté je do škrobové suspenze vloženo fosforylační činidlo STMP. Reakční směs je kontinuálně míchána a ohřívána na 50 °C po dobu 80 minut při pH 6 – 7. Po ukončení reakce je produkt promyt a sušen [38]. Popis reakce je zobrazen na obrázku 9.

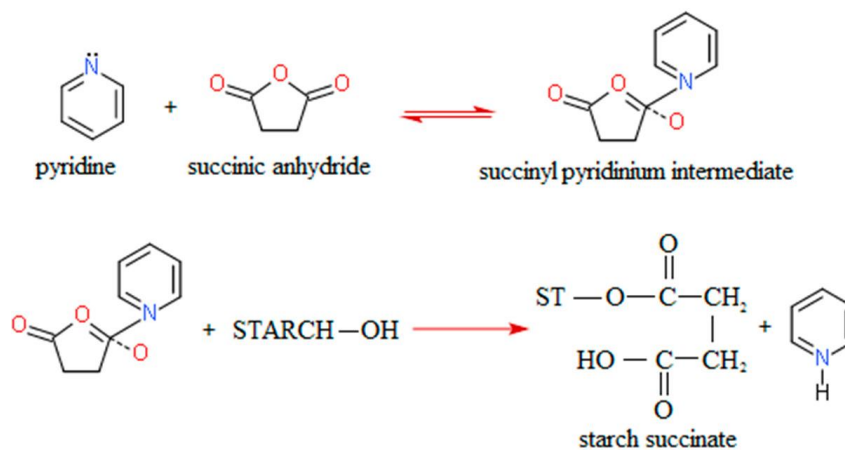


Obrázek 9: Reakční schéma vzniku zesíťovaného fosfátu škrobu [38]

V potravinářském průmyslu jsou fosfáty hojně využívány. Škrobový monofosfát je značen jako E 1410 a využívá se v konzervách na vázání vody, pro výrobu zmrzliny, majonézy nebo pomazánek. Mírně zesíťovaný fosforečnanový diester škrobu je označován jako E 1412 a je využíván jako zahušťovadlo a stabilizátor v masném průmyslu [30].

Sukcináty škrobu

Sukcinát škrobu lze připravit reakcí škrobu s anhydridem kyseliny jantarové a pyridinem, který v reakci funguje jako katalyzátor. Reakce je vedena při teplotě 115 °C a při neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí. Na obrázku 10 je reakce popsána ve dvou krocích. Nejdříve vznikne sukcinyl pyridiniový meziprodukt, který poté reaguje se škrobem za vzniku sukcinátu škrobu [39].



Obrázek 10: Reakční schéma přípravy sukcinátu škrobu [39]

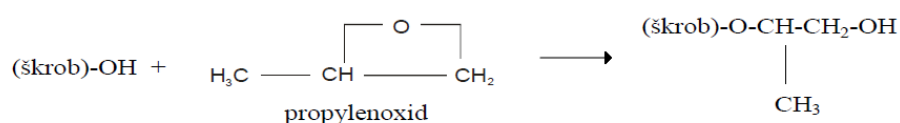
Sukcinát může být použit pro výrobu masných výrobků, zahušťovadel a stabilizátorů [39].

1.2.3.5.2 Etery škrobu

Etery mohou vznikat třemi způsoby:

- otevřením oxiranového kruhu
- Williamsovou syntézou – nukleofilní substituce
- Michaelisovou syntézou – adice na nenasycené sloučeniny [29].

Ether škrobu může být vyroben reakcí škrobu s propylenoxidem (viz. Obrázek 11). Jedná se o etherifikaci s otevřením oxiranového kruhu. Produktem je hydroxypropylether, který je v potravinářském průmyslu označován jako E1440. Používá se mimo jiné pro úpravu bavlněných nití a na výrobu lepidel na textilní potisk [30].

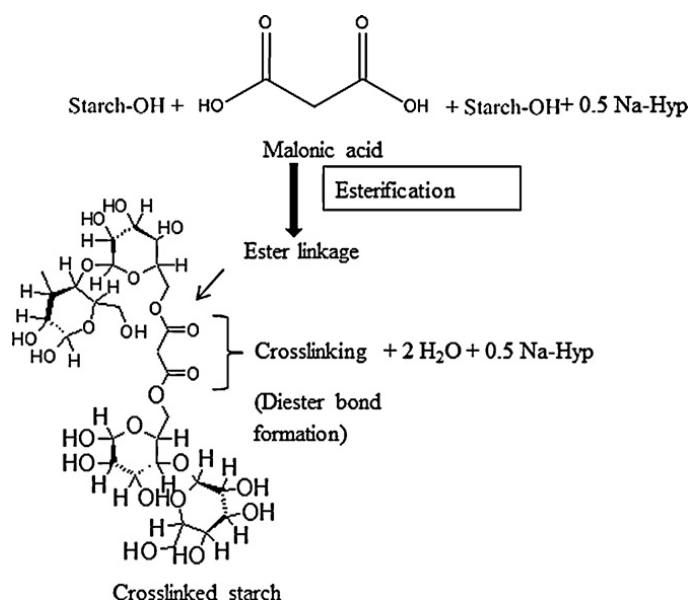


Obrázek 11: Reakční schéma vzniku hydroxypropyletheru škrobu [30]

1.2.3.5.3 Zesítené škroby

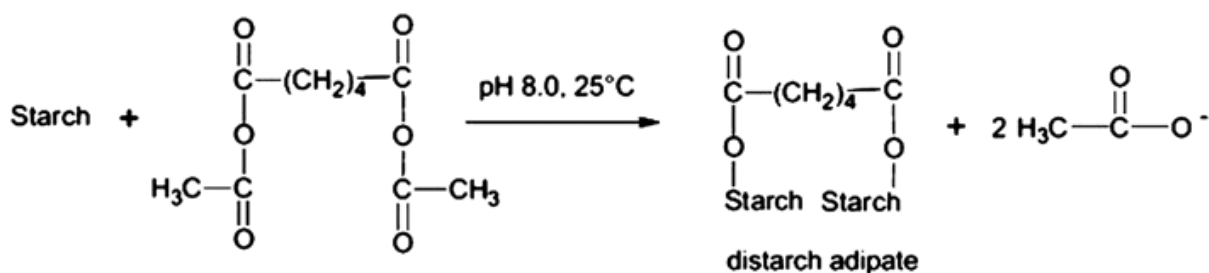
Vznik zesíteného škrobu je podmíněn použitím síťovacích činidel pro tvorbu intermolekulárních nebo intramolekulárních vazeb mezi škrobovými řetězci. Jako síťovací činidla jsou používána: epichlorhydrin (EPI), POCl_3 , trimetafosfát sodný (STMP), kyselina adipová, anhydrid kyseliny octové, anhydrid kyseliny jablečné, kyselina citrónová atd. [40]. Nevýhodou některých síťovacích činidel je jejich toxicita. Prokázaná toxicita na člověka byla zjištěna například u POCl_3 , proto se nesmí škrob síťovaný oxichloridem fosforečným používat v potravinářském a agrochemickém průmyslu [41].

Zesítený škrob může být připraven reakcí škrobu s kyselinou malonovou a fosforanem sodným. Škrob je ponechán mazovatět při teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 45 minut. Po zmazovatění je ke škrobu přidána kyselina malonová a fosforan sodný, který v reakci funguje jako katalyzátor. Směs se kontinuálně míchá při teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Poté je produkt odléván, aby tvořil tenké filmy, které jsou sušeny. Pro dokonalé zesítení jsou filmy lisovány v lisu při teplotě $120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut [42]. Na obrázku 12 je zobrazeno reakční schéma přípravy zesíteného škrobu pomocí kyseliny malonové.



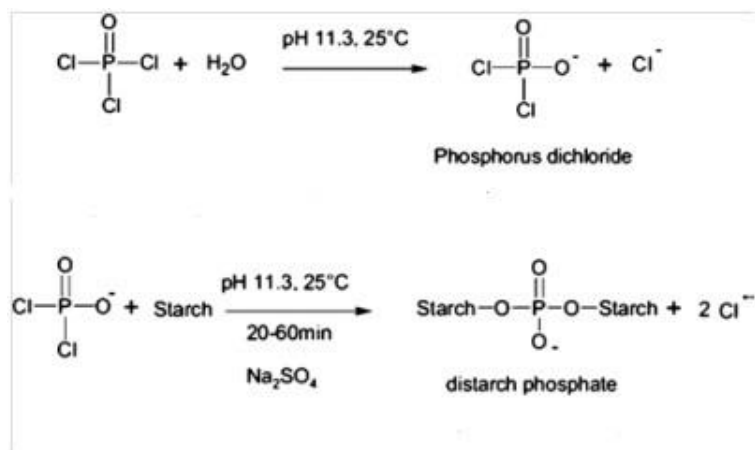
Obrázek 12: Zesítnění škrobu kyselinou malonovou [42]

Pro přípravu zesítněného škrobu mohou být použity i jiné dikarboxylové kyseliny, např. kyselina adipová. Reakce probíhá v mírně zásaditém prostředí při teplotě 25 - 30 °C. Hodnota pH je udržována za pomoci roztoku kyseliny adipové a anhydridu kyseliny octové. Současně se síťováním škrobu může probíhat i acetylace hydroxylových skupin škrobu [43]. Zesítnění škrobu kyselinou adipovou je zobrazeno na obrázku 13.



Obrázek 13: Zesítnění škrobu kyselinou adipovou [43]

Další možností přípravy zesítněného škrobu je reakce škrobu s POCl₃ za vzniku fosfátu škrobu. Zesítnění škrobu POCl₃ je závislé na pH, proto je reakce vedena v zásaditém prostředí, kdy se dosahuje vysoké konverze. Zesítnění je katalyzováno síranem sodným [43]. Průběh reakce je popsán dvěma kroky na obrázku 14.



Obrázek 14: Zesítnění škrobu pomocí POCl_3 [43]

Zesítněné škroby jsou využívány v potravinářském (zahuš'ovadla, stabilizátory, atd.), textilním a papírenském průmyslu [29].

1.2.4 Reakce škrobu s jinými látkami za vzniku hydrogelu

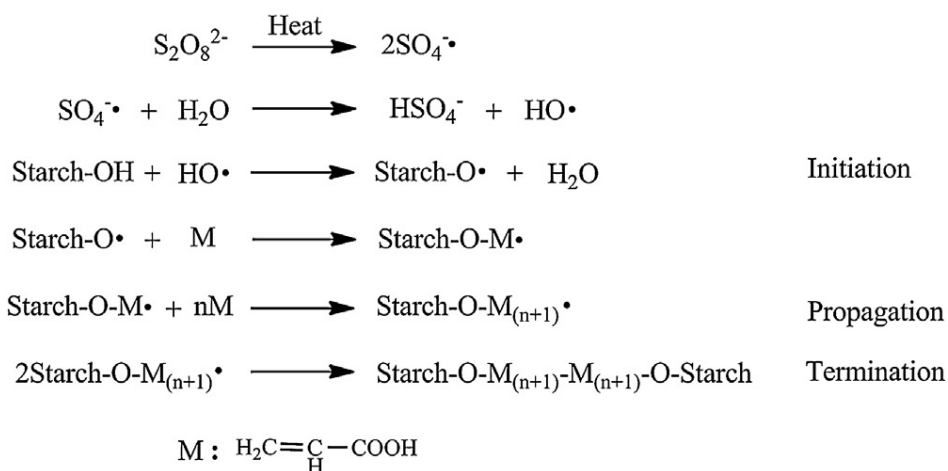
1.2.4.1 Reakce s kyselinou akrylovou

Vlastnosti kyseliny akrylové

Jedná se o triviální název pro 2 – propenovou kyselinu se vzorcem $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$. Kyselina akrylová je bezbarvá kapalina s charakteristickým štiplavým zápachem. Její molární hmotnost je 72,063 g/mol, teplota varu 141°C a teplota tání $13,5^\circ\text{C}$ [44]. Výchozí surovinou pro její výrobu je propylen, který je katalyticky oxidován při teplotě 400°C na meziprodukt akrolein. Následná oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou probíhá při teplotě okolo 300°C . Využití kyseliny akrylové je různorodé, lze ji použít k výrobě akrylátů do nátěrových hmot, superabsorbentů (dětské plenky, hygienické produkty), jako dispergační činidlo [45].

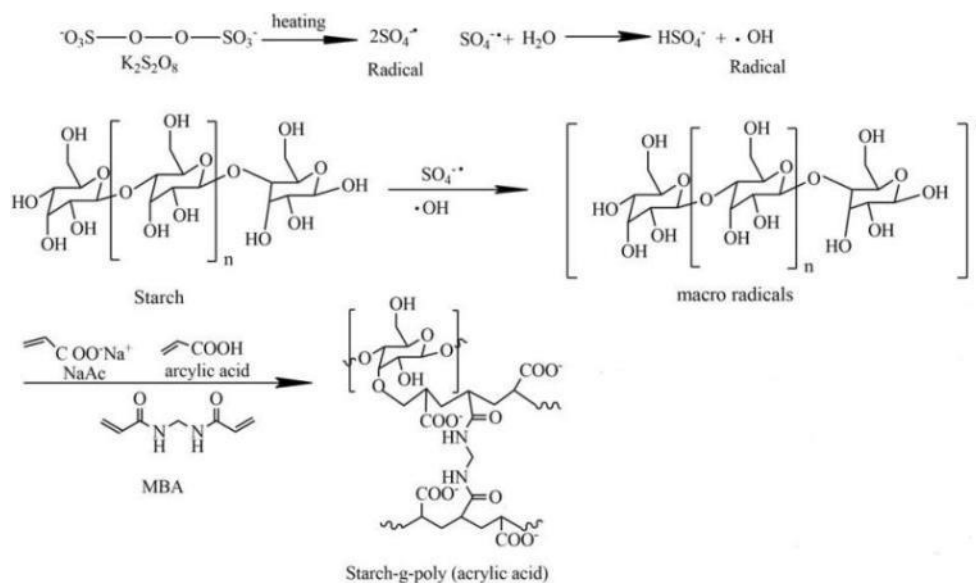
Reakce škrobu s kyselinou akrylovou

Příkladem reakce škrobu s kyselinou akrylovou je radikálová polymerace, kde je jako iniciátor použit peroxodisíran draselný. Reakce je nastartována ohřevem na 60°C [46]. Jednotlivé reakční kroky jsou popsány na obrázku 15.



Obrázek 15: Popis radikálové polymerace škrobu graftedvaného kyselinou akrylovou [46]

Analogické reakční schéma vzniku graft-kopolymeru (roubovaného kopolymeru) kyseliny akrylové se škrobem zesítěného MBA je popsáno v literatuře [47] (viz Obrázek 16). Reakce je iniciována ohřevem, při kterém z peroxodisíranu draselného vznikají síranové a následně z vody hydroxylové radikály, které v dalším kroku reagují s amyložou za vzniku polymerového radikálu. Jeho reakcí s částečně zneutralizovanou kyselinou akrylovou a zesítěním MBA vznikne graft - kopolymer kyseliny akrylové a škrobu. Vlastnosti tohoto produktu mohou být dále modifikovány, např. zeolitem [47]. V tabulce 3 je zobrazen vliv přídavku zeolitu 4A na bobtnací poměry tohoto kompozitního hydrogelu.



Obrázek 16: Reakční schéma vzniku – graft - kopolymeru škrobu a kyseliny akrylové [47]

Tabulka 3: Vliv obsahu zeolitu v graft - kopolymeru škrobu a kyseliny akrylové na bobtnací poměr hydrogelu [47]

Obsah zeolitu [%]	Bobtnací poměr [g vody/g navážky]
0	320±5
5	367±5
10	511±5
20	357±5
30	340±5
40	280±5

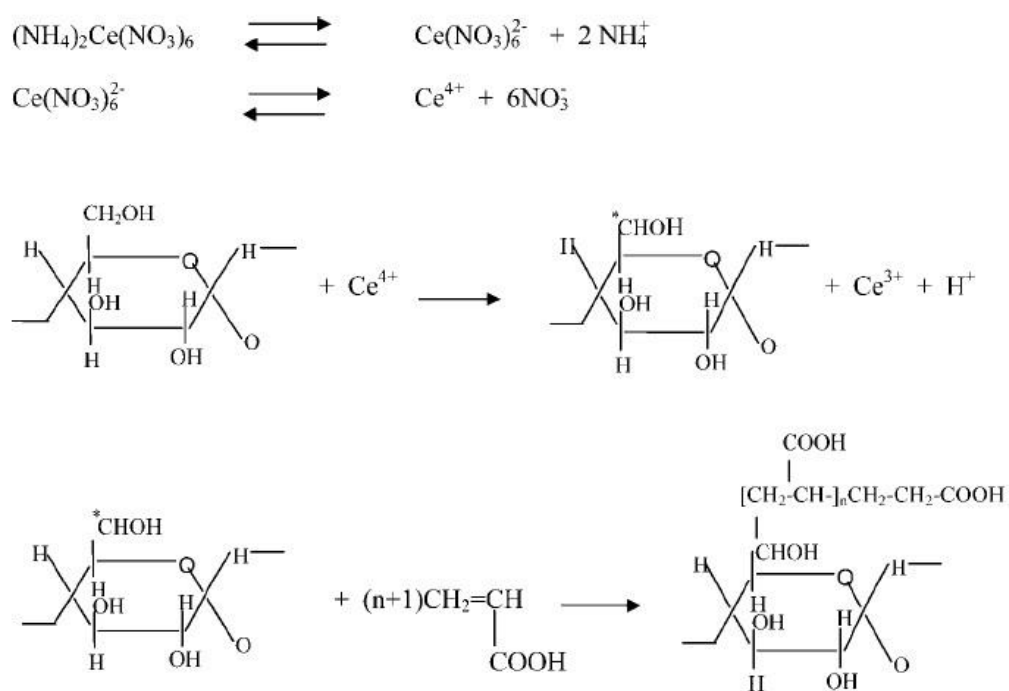
V téže literatuře bylo popsáno bobtnání škrobového - graft - kopolymeru kyseliny akrylové s 10 % zeolitu v roztocích močoviny. Hodnoty bobtnacích poměrů a obsahu močoviny v hydrogelu jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Závislost bobtnacích poměrů a obsahu močoviny na koncentraci roztoku močoviny pro hydrogel s 10 % zeolitu [47]

Koncentrace roztoku močoviny [mol/l]	Bobtnací poměr [g roztoku močoviny/ g navážky]	Obsah močoviny v hydrogelu [%]
0	511,7	0
0,01	521,6	8,8
0,02	518,6	15,8
0,04	531,8	31,3
0,08	551,3	40,1
0,12	530,3	42,3

Obdobný kopolymer škrobu, MBA a kyseliny akrylové byl připraven za použití iniciátoru dusičnanu amonno – ceričitého, jako modifikátor byl použit –montmorillonit sodný [48]. Syntéza byla vedena pod inertní dusíkovou atmosférou. Škrob byl ponechán mazovatět v roztoku s dusičnanem amonno - ceričitým, k reakční směsi byly poté přidávány AA, NaOH a MBA. Samotný hydrogel bez modifikátoru měl bobtnací poměr 715 g vody/g hydrogelu, přídavek 1 % Na - montmorillonitu vedl k 927 g vody/ g hydrogelu a 3 % sodného montmorillonitu k bobtnací poměru 806 g vody/ g hydrogelu [48].

Další reakční schéma kopolymeru škrobu s kyselinou akrylovou je popsáno na obrázku 17. Reakce je iniciována ceričitými ionty, které se redukují na cerité ionty a přitom oxidují amylozu, na kterou se poté naváže kyselina akrylová [49].

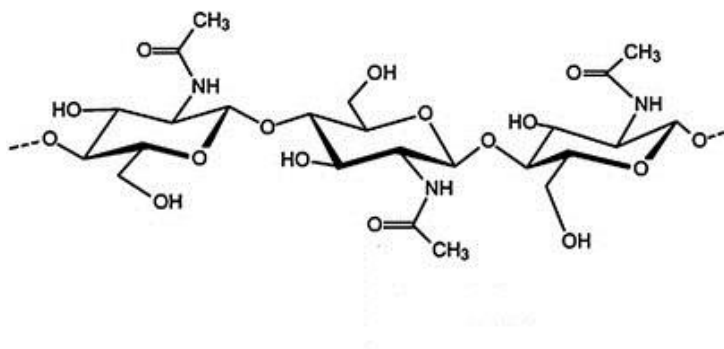


Obrázek 17: Reakční schéma vzniku –graft kopolymeru škrobu s kyselinou akrylovou [49]

1.2.4.2 Reakce s chitosanem

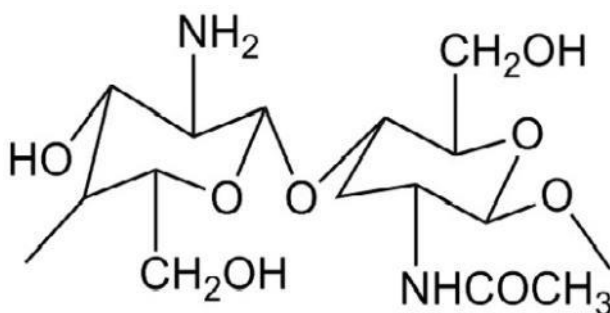
Vlastnosti chitosanu

Chitosan je derivátem chitinu, který patří mezi velmi důležité přírodní biopolymery, neboť je hlavní složkou kutikuly korýšů, krabů, krevet, hmyzu a jiných členovců. Tito živočichové se dokonce komerčně chovají za účelem získání chitinu. Chemický název chitinu zní β-(1-4)-N-acetyl-D-glukosamin, strukturní vzorec je znázorněn na obrázku 18 [50].



Obrázek 18: Struktura chitinu [51]

Samotný chitosan se komerčně vyrábí převážně přímo z ochranných krunýřů živočichů. Výroba je založena na N- deacetylaci pomocí koncentrované zásady (KOH, NaOH) a zahříváním na teplotu okolo 100 °C. Celkový stupeň N-deacetylace je větší než 50 % a produkt je složen ze dvou strukturních jednotek: 2-amino-2-deoxy-D-glukopyranosy a 2-acetamido-2-deoxy-D-glukopyranosy (viz. Obrázek 19) [52]. Chitosan ve své struktuře může obsahovat až jeden milion jednotek. Je velmi dobře rozpustný ve vodě, kyselinách a organických rozpouštědlech. Není však rozpustný v zásaditých roztocích [17].

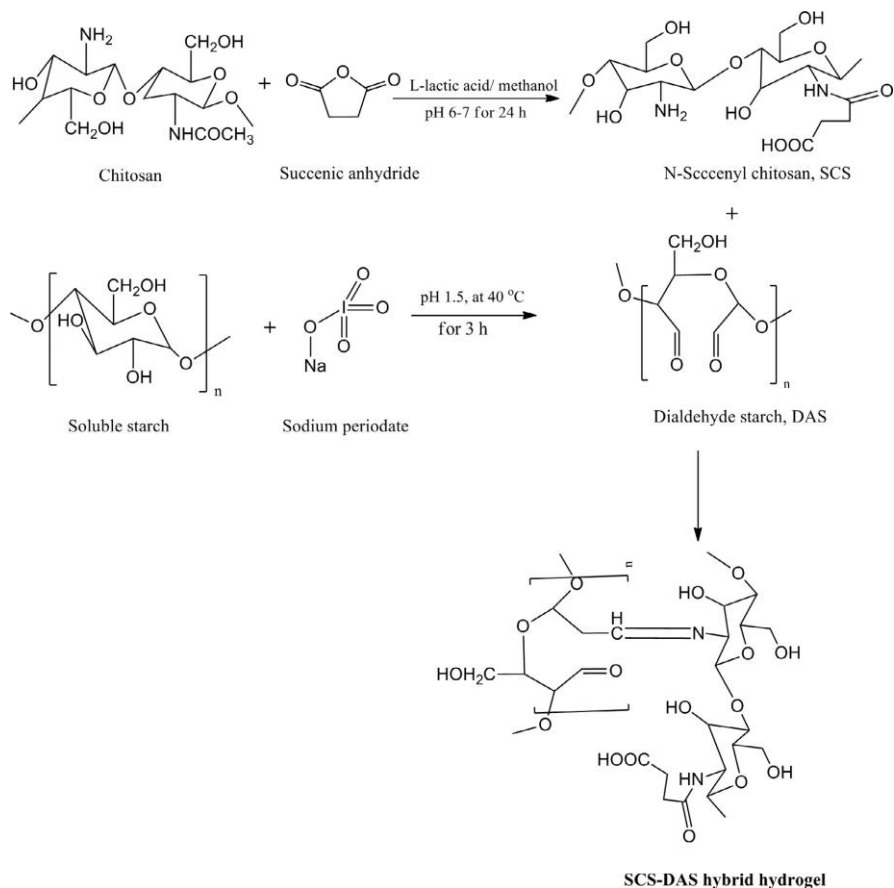


Obrázek 19: Strukturní vzorec chitosanu [53]

Reakce škrobu s chitosanem

Zajímavou tématikou je spojování dvou rozdílných polysacharidů do velkých makromolekul. Příkladem je příprava hydrogelu na bázi škrob - chitosan. Prvním krokem syntézy je příprava N- sukcinyl chitosanu, která spočívá v rozmíchání chitosanu v kyselině mléčné, methanolu a anhydridu kyseliny jantarové. Dokonalého promísení je docíleno po jednom dni míchání. Výsledný polymer chitosanu je poté vysrážen úpravou pH (6-7) a několikrát promýván. Druhým krokem je příprava škrobového derivátu za pomoci jodistanu. Škrobový polymer je poté vysrážen acetonem a dokonale promýván. Posledním krokem je

smíchání vzniklých polymerů za vzniku hydrogelového komplexu [53]. Celý postup je popsán na obrázku 20.



Obrázek 20: Příprava chitosan - škrobového hydrogelu [53]

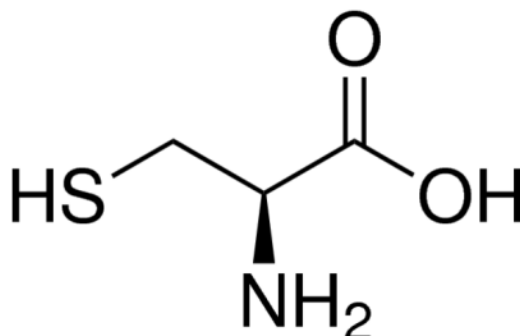
Takto vzniklý hybridní hydrogel má potenciální využití ve tkáňovém inženýrství (např. náhrada chrupavek) [53].

1.2.4.3 Reakce s L-cysteinem

Vlastnosti L - cysteinu

Cystein je řazen mezi neesenciální aminokyseliny. Vyskytuje se v lidském těle jako důležitá aminokyselina s obsahem síry. Tělo si ho syntetizuje nejčastěji ze serinu a methioninu [54]. Komerčně se cystein vyrábí extrakcí z prasečích štětín, kopyt nebo vlasů [55]. Chemické složení lze popsat vzorcem $C_3H_7NO_2S$ a je zobrazeno na obrázku 21. Molekulová hmotnost cysteinu je 121,15 g/mol, teplota tání je 240 °C. Thiolová skupina cysteinu se může reverzibilně oxidovat na cystin, který je složen ze dvou zbytků cysteinu

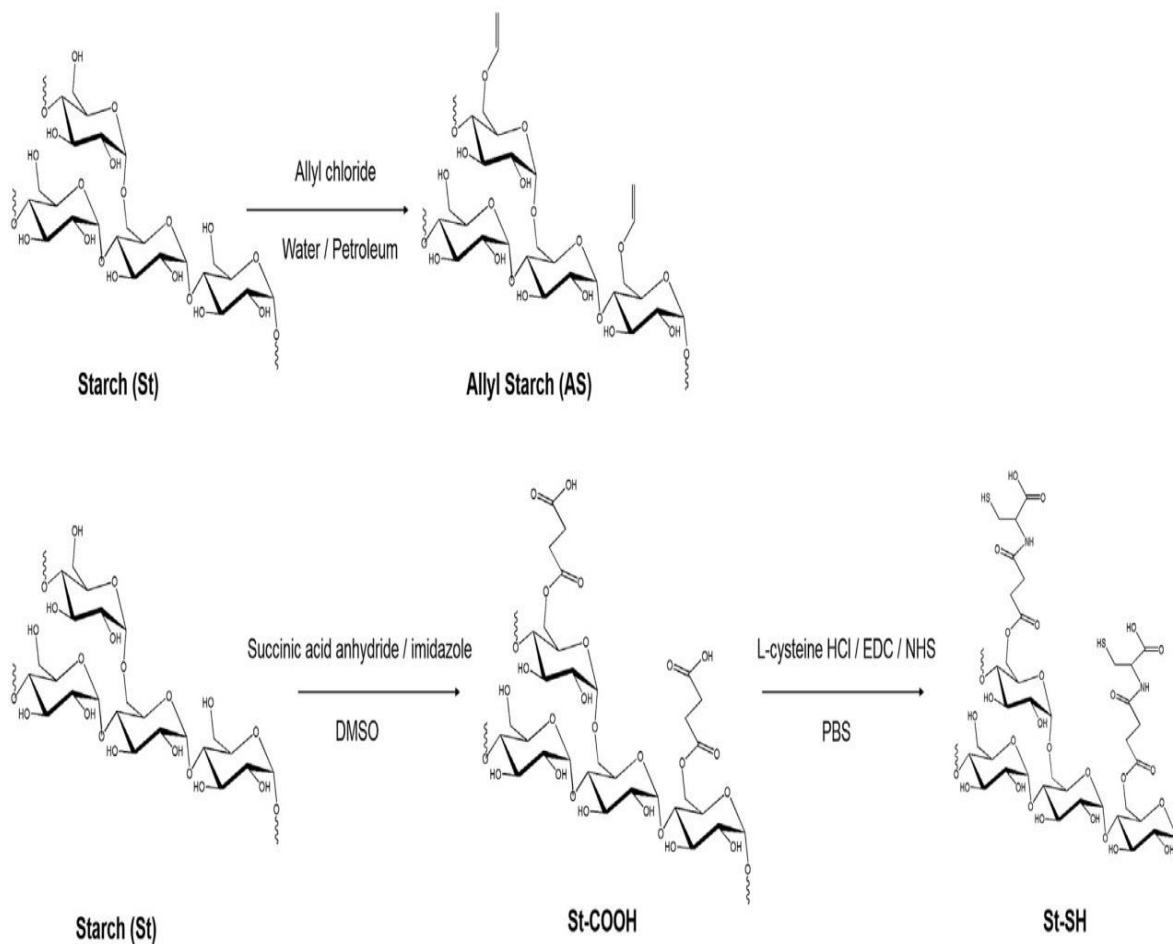
spojených přes disulfidovou vazbu. Thiolová skupina má navíc i vysokou afinitu k těžkým kovům (rtuť, kadmium, olovo), takže cystein na sebe dokáže tyto kovy navázat a stává se pro lidské tělo dobrým antioxidantem [54].



Obrázek 21: Struktura L-cysteinu [56]

Reakce škrobu s L – cysteinem

Jako další příklad biologicky odbouratelného hydrogelu lze uvést produkt připravený z thiolového a allylového derivátu škrobu. Dobrá odbouratelnost tohoto hydrogelu je dána nutnou přítomností α – amylázy. Příprava hydrogelu spočívá v syntéze allylového škrobu a karboxylového škrobu. Příprava allylového škrobu je založena na reakci škrobu s allylchloridem v prostředí NaOH, cetyltrimethyl amonium bromidem (CTAB) a etherem. Po skončení reakce byl produkt oddělen, zneutralizován kyselinou octovou a vysrážen etanolem. Druhým krokem je příprava karboxylovaného škrobu reakcí škrobu s anhydridem kyseliny jantarové v prostředí imidazolu a dimethylsulfoxidu (DMSO), produkt byl z reakční směsi vysrážen isopropanolem a použit na přípravu thiolového škrobu. Ta je založena na reakci karboxylovaného škrobu s L-cystein hydrochloridem v prostředí fosfátového pufru, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylkarbodiimidu hydrochloridu (EDC) a N-hydroxysukcinimidu (NHS). Takto připravený thiolový škrob byl zfiltrován a vysušen. Posledním krokem bylo smíchání thiolového škrobu s allylovým škrobem v prostředí 4-(2-hydroxyethoxy)fenyl-(2-hydroxy-2-propyl) ketonu pod UV lampou za vzniku hydrogelu. Schémata přípravy obou škrobových derivátů jsou znázorněna na obrázku 22. Takto připravený hydrogel dosahoval bobtnacího poměru v rozmezí 58 - 112 g vody/g navážky [57].



Obrázek 22: Schémata přípravy thiolového a allylového škrobu [57]

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie

Hydroxid draselný p.a, Lach – Ner s.r.o., Neratovice

N,N'- methylen-bis-akrylamid, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA

Peroxodisíran amonný p.a., Lachema N.P., Brno

Kyselina akrylová 99 %, Sigma – Aldrich, USA

Akrylamid, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA

Kukuřičný škrob, Sigma – Aldrich, USA

Voskový kukuřičný škrob, Sigma – Aldrich, Německo

Rýžový škrob, Sigma – Aldrich, Německo

Pšeničný škrob, Sigma – Aldrich, USA

Bramborový škrob, Sigma – Aldrich, Německo

Kyselina chlorovodíková p.a., PENTA, Chrudim

Močovina p.a., Lachema N.P., Brno

Dusičnan vápenatý tetrahydrát p.a., PENTA, Chrudim

Síran amonný p.a., Lach – Ner s.r.o., Neratovice

Chlorid barnatý dihydrát p.a., Lachema N.P., Brno

Dusík 99,99%, Linde Gas, a.s. ČR

Etanol denaturovaný

2.2 Použité přístroje

Sušárna UNB 400, Memmert, Německo

Analytické váhy AV264C, Ohaus, USA

Předvážky Scaltec SPO 51, Scaltec Instruments GmbH, Německo

pH metr pHi 04, Labio a.s., ČR

Vakuová sušárna „Vacuo – Temp, J.P. Selecta, Španělsko

Magnetická míchačka s ohřevem Heidolph Mr Hei - Standard, Německo

Trojhrdlá baňka o objemu 100 ml s kulatým dnem a aparatura pro inertní dusíkovou atmosféru

Konduktometr InoLab Level 2 s elektrodou TETRA Con 325, WTW, Německo

Program na zpracování vodivostních dat MultiLab, WTW, Německo

Filtrační aparatura – odsávací baňka a Büchnerova nálevka

Termostat Julabo F 25 – ME, JULABO Labortechnik GmbH, Německo

Kapalinový chromatograf sestavený z čerpadla LC-AD20, UV-VIS detektoru SPD-20A (obojí od Shimadzu Corp., Japonsko), amperometrického detektoru DECADE Elite SC (Antec Scientific, Nizozemsko), kolony Separon SGX C18, 150x3 mm, 5 μ (Tessek, ČR) a nástřikového ventilu typ D se smyčkou o objemu 10 μ (ECOM, spol. s r.o.)

Laboratorní teploměr

Skenovací elektronový mikroskop JSM 7500F, JEOL Ltd.

Běžné laboratorní nádobí

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Příprava hydrogelu pod inertní atmosférou

Na obrázku 23 je zobrazena aparatura pro přípravu hydrogelu pod inertní dusíkovou atmosférou.



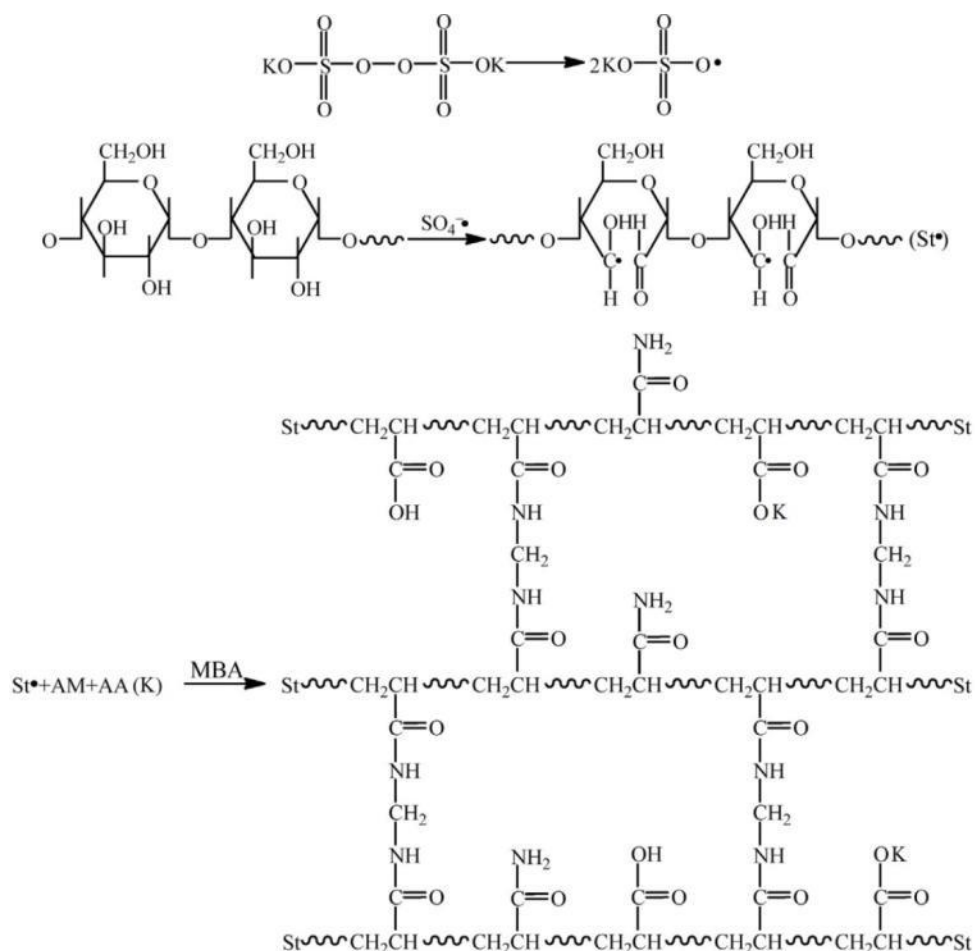
Obrázek 23: Aparatura pro přípravu hydrogelu pod inertní atmosférou

2.3.1.1 Příprava hydrogelů bez síťovacího činidla

Hydrogel byl připraven dle upraveného postupu převzatého z literatury [58; 59]. Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo odměřeno 10 ml destilované vody a 0,5 g nebo 1,0 g AAM. Po jeho rozpuštění za míchání na elektromagnetické míchačce během cca 2 - 3 minut. Poté se za stálého míchání přidalo 1,9 ml AA a směs se zneutralizovala 2,5 ml 45 % KOH na pH = 6-7, což bylo ověřeno pH metrem. Zneutralizovaná směs byla poté ohřívána na vodní lázni na $40\pm 3^{\circ}\text{C}$ a poté byla 12 minut při této teplotě probublávána dusíkem. Následně byly přidány 2,0 g škrobu, přívod dusíku se zavedl nad hladinu reakční směsi a po 10 minutách míchání bylo přidáno 0,5 ml 1 % roztoku PSA jako iniciátoru. Poté byla směs míchána po dobu 30 – 35 minut za neustálého ohřevu na $40\pm 3^{\circ}\text{C}$ na vodní lázni a pod dusíkovou atmosférou do vzniku viskózní konzistence. Poté byla baňka zazátkována a vložena na 2 hodiny do sušárny vyhřáté na 75°C . Gumovitý produkt byl rozstříhán na malé kousky o velikosti cca 1 – 2 mm a sušen při laboratorní teplotě 1 – 2 dny do konstantní hmotnosti.

2.3.1.2 Příprava hydrogelů se síťovacím činidlem

Příprava hydrogelu byla provedena postupem uvedeným v kapitole 2.3.1.1 s tím rozdílem, že společně s 0,5 ml 1% roztoku PSA bylo přidáno 0,5 ml, 0,25 ml nebo 0,15 ml 1 % roztoku MBA. Směs byla poté míchána asi 15 minut za neustálého ohřevu na $40 \pm 3^\circ\text{C}$ na vodní lázni pod dusíkovou atmosférou a poté vložena v uzavřené baňce na 2 hodiny do sušárny vyhřáté na 75°C . Produkt byl rozstříhán a sušen při laboratorní teplotě do konstantní teploty. Na obrázku 24 je zobrazeno reakční schéma přípravy zesítěného hydrogelu.



Obrázek 24: Schémata reakcí probíhajících během přípravy hydrogelu za pomoci síťovacího činidla MBA [60]

2.3.2 Příprava hydrogelu na vzduchu

Do kádinky o objemu 25 ml bylo předloženo 10 ml destilované vody a za míchání na míchačce bylo přidáno 1,9 ml kyseliny akrylové a 1,0 g AAM. Po dokonalém rozpuštění akrylamidu byla směs zneutralizována 2,5 ml 45 % KOH na $\text{pH} = 6-7$ (měřeno pH – metrem).

Následně byla přidána navážka škrobu 2,0 g a po 10 minutách míchání bylo přidáno 0,5 ml 1% roztoku PSA a 0,5 ml 1 % roztoku MBA. Reakční směs byla míchána 15 minut, poté byla převedena do krystalizační misky a vložena na 2 hodiny do sušárny vyhřáté na 75°C. Produkt byl vyjmut z krystalizační misky, ponechán oschnout při laboratorní teplotě a rozstříhán na malé kousky.

2.3.3 Stanovení vlastností hydrogelů

2.3.3.1 Stanovení rychlosti bobtnání a bobtnacího poměru hydrogelů v destilované vodě

Ke studiu rychlosti bobtnání hydrogelu a stanovení bobtnacího poměru byla použita tzv. metoda T-bag (viz. Obrázek 25). Na analytických vahách bylo naváženo 25 mg hydrogelu připraveného podle návodů v kap. 2.3.2 a 2.3.1. Hydrogel byl vložen do monofilního sáčku předem zváženého v suchém i mokřém stavu. Sáček s hydrogelem byl poté vložen do 250 ml kádinky se 100 ml destilované vody. Hydrogel byl ponechán bobtnat a každou půlhodinu byl se sáčkem vážen. Bobtnání bylo ukončeno po 3 hodinách, kdy byla zaznamenána maximální bobtnavost, která se již dále nezvyšovala. Sáček se vzorkem byl poté sušen ve vakuové sušárně při 85 °C do konstantní hmotnosti. Ze zjištěných hmotností byl vypočítán bobtnací poměr (BP) hydrogelu dle vztahu:

$$BP \left[\frac{g \text{ vody}}{g \text{ sušiny}} \right] = \frac{m_1 - m_2 - m_3 - m_4}{m_3 - m_4} \quad (1)$$

m_1 – hmotnost nabobtnalého hydrogelu a mokřého sáčku [g]

m_2 – hmotnost mokřého sáčku [g]

m_3 – hmotnost suchého sáčku se sušinou hydrogelu [g]

m_4 – hmotnost suchého sáčku [g]



Obrázek 25: Monofilní sáček s nabobtnalým hydrogelem (metoda T-bag)

2.3.3.2 Stanovení rozpustnosti hydrogelu ve vodě při laboratorní teplotě

Nabobtnalý hydrogel připravený postupem uvedeným v kap. 2.3.3.1 byl po vyndání z vody sušen při laboratorní teplotě (23 ± 1 °C) do konstantní hmotnosti. Po dokonalém vysušení byl vzorek se sáčkem zvážen a ze zjištěného rozdílu hmotností suchého hydrogelu před a po bobtnání byla spočítána jeho rozpustnost (R) v mg/100 ml destilované vody:

$$R = m_0 - m_3 - m_4$$

kde m_0 je navážka suchého hydrogelu, význam symbolů m_3 a m_4 je stejný, jako v kap. 2.3.3.1. Je však třeba poznamenat, že takto stanovená hodnota rozpustnosti je pouze orientační, neboť část rozpuštěného hydrogelu pravděpodobně zůstává obsažena v sušině nabobtnalého hydrogelu a skutečná rozpustnost tak bude o něco vyšší.

2.3.3.3 Stanovení rychlosti vysychání hydrogelu

Nabobtnalý hydrogel připravený postupem uvedeným v kap. 2.3.3.1 byl po vyndání z vody ponechán při laboratorní teplotě volně vysychat a ve zvolených časových intervalech byl vážen až do dosažení konstantní hmotnosti. Ze získaných údajů byla zjištěna rychlost vysychání hydrogelu.

2.3.3.4 Stanovení závislosti bobtnacího poměru hydrogelu na pH vody

Postupem uvedeným v kap. 2.3.3.1 byl stanoven bobtnací poměr hydrogelu ve vodě, jejíž pH bylo upraveno 0,1 – 0,001 M HCl a KOH na hodnoty 3; 4; 5; 6; 7 a 8. Pro každé pH byl experiment 3x zopakován a vypočten aritmetický průměr bobtnacího poměru.

2.3.3.5 Bobtnání hydrogelu v roztocích hnojiv

K přípravě 250 ml nenasyčených roztoků zvolených hnojiv o koncentraci 4 mol.l⁻¹ bylo navažováno 60,06 g močoviny, 236,15 g dusičnanu vápenatého tetrahydrátu a 132,14 g síranu amonného. Navážky byly rozpuštěny za neustálého míchání v destilované vodě v kádince 250 ml, poté byly roztoky kvantitativně převedeny do 250 ml odměrné baňky a doplněny vodou po rysku. Z takto připravených roztoků bylo do 150 ml kádinky odměřeno odměrným válcem 100 ml a přidáno 0,5 g hydrogelu. Po 3 hodinách byl nabobtnalý hydrogel zfiltrován na Büchnerově nálevce, převeden na hodinové sklo, a poté byl sušen ve vakuové sušárně při 85 °C.

2.3.3.6 Studium rychlosti uvolňování hnojiv z hydrogelu

Uvolňování síranu amonného a dusičnanu vápenatého

Do úzké 150 ml kádinky bylo vloženo magnetické míchadlo, vneseno 100 ml destilované vody. Kádinka byla poté vložena do vodní lázně vyhřívané duplikátorově na teplotu 25 °C. Do kapaliny byla ponořena vodivostní elektroda a hodnoty vodivosti změřené konduktometrem InoLab byly ukládány pomocí programu MultiLab na PC. Nejdříve byla změřena vodivost destilované vody, poté byly přidány 0,2 g hydrogelu obsahujícího síran nebo dusičnan (příprava viz kap. 2.3.3.5) a byla zaznamenávána vodivost roztoku v 10 sekundových intervalech až do dosažení téměř konstantní maximální hodnoty. Měření pokračovalo ještě asi 10 minut, pak bylo ukončeno. Pro každé hnojivo bylo měření zopakováno 3x a z výsledných hodnot vodivosti byl vypočítán aritmetický průměr.

Uvolňování močoviny

Do 150 ml kádinky bylo vneseno 100 ml destilované vody a 0,3 g hydrogelu obsahujícího močovinu (příprava viz kap. 2.3.3.5). V určitých časových intervalech pak bylo z kádinky odebíráno po 0,5 ml roztoku do 50 ml odměrných baněk, ve kterých byl objem roztoku následně doplněn vodou po rysku. Obsah močoviny byl stanoven metodou HPLC na

koloně Separon SGX C18, s 2% (v/v) vodným roztokem metanolu jako mobilní fází o průtoku 0,4 ml.min⁻¹ a s UV detekcí při 195 nm. Dávkovaný objem analyzovaného roztoku činil 10 µl. Měření bylo ukončeno, když koncentrace močoviny v odebraných vzorcích dosáhla maxima a dále se již neměnila.

2.3.3.7 Stanovení obsahu hnojiv v hydrogelu nabobtnalém v jejich roztoku

Konduktometrické stanovení síranu amonného

Základní standardní roztok síranu amonného byl připraven rozpuštěním 3,0 g síranu (naváženo s přesností na 4 desetinná místa) v destilované vodě a doplněním objemu v odměrné baňce 250 ml po rysku. Z takto připraveného roztoku bylo odpipetováno 2; 5; 8; 10; 12; 15 a 20 ml do 100 ml odměrných baněk, které byly doplněny destilovanou vodou. U každého roztoku byla změřena vodivost a ze zjištěných hodnot byla sestrojena kalibrační přímka. Následně byla změřena vodivost 4 M (NH₄)₂SO₄ před a po nabobtnání 0,5 g hydrogelu a na základě znalosti objemů těchto roztoků a rovnice kalibrační přímky byl vypočítán obsah síranu v roztocích a poté i v hydrogelu.

Konduktometrické stanovení dusičnanu vápenatého

Na analytických vahách byly naváženy 2,0 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého s přesností na 4 desetinná místa. Navážka byla poté kvantitativně vnesena do 250 ml odměrné baňky, rozpuštěna v destilované vodě a objem roztoku doplněn vodou po rysku. Z takto připraveného roztoku bylo odpipetováno 2; 4; 6; 8; 10; 12 a 15 ml do 100 ml odměrných baněk a objem byl doplněn po rysku destilovanou vodou. U každého roztoku byla změřena vodivost, ze zjištěných hodnot byla sestrojena kalibrační přímka a vypočítány její regresní koeficienty. Další postup stanovení obsahu dusičnanu vápenatého v hydrogelu nabobtnalém v jeho roztoku byl shodný se stanovením síranu amonného, výchozí koncentrace roztoku dusičnanu byla rovněž 4 mol.l⁻¹.

Chromatografické stanovení močoviny

Stanovení močoviny bylo provedeno na pracovišti KAnT metodou iontové chromatografie se spektrofotometrickým detektorem. Podmínky stanovení jsou uvedeny v kap. 2.3.3.6. Základní standardní roztok močoviny byl připraven rozpuštěním 54,5 mg této látky ve vodě a doplněním v odměrné baňce na 100 ml. Z něho bylo do odměrných baněk o objemu 50 ml odpipetováno 2; 3; 5; 10 a 20 ml a doplněno vodou po rysku. Pomocí

integračního SW Clarity byly vyhodnoceny plochy píků získaných analýzou kalibračních roztoků, z těchto hodnot byla vypočítána rovnice kalibrační přímky závislosti plocha píku – koncentrace analytu a s její pomocí stanoven obsah močoviny ve výluhu hydrogelu získaném při měření rychlosti jejího vyluhování (viz kap. 2.3.3.6).

2.3.3.8 Stanovení iontové výměnné kapacity hydrogelu

Na analytických vahách bylo naváženo 0,5 g hydrogelu s přesností na 4 desetinná čísla. Do úzké 150 ml kádinky bylo vloženo míchadlo a 1 M roztok $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, u kterého byla změřena vodivost. Do tohoto roztoku byl vnesen navážený hydrogel, který byl ponechán bobtnat 3 hodiny. Po nabobtnání byl hydrogel zfiltrován přes skládaný filtrační papír a u filtrátu byla změřena vodivost. Celý proces bobtnání byl opakován, dokud nebylo dosaženo stejné vodivosti filtrátu a 1 M roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tj. do nasycení hydrogelu vápenatými ionty. Poté byl hydrogel ponechán vyluhovat v demineralizované vodě, aby došlo k vymytí zbytku roztoku dusičnanu vápenatého z hydrogelu. Po 3 hodinách loužení byl hydrogel zfiltrován přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena vodivost. Celý proces promývání demineralizovanou vodou byl opakován až do dosažení shodné vodivosti mezi filtrátem a demineralizovanou vodou. Poté byl hydrogel ponechán v 1 M roztoku $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a po tříhodinových cyklech byla měřena vodivost filtrátu, dokud nebyla stejná s vodivostí 1M BaCl_2 . Získané filtráty byly kvantitativně převáděny do 500 ml odměrné baňky a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. U tohoto roztoku byl následně stanoven obsah vápenatých iontů metodou iontové chromatografie.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Hodnocení přípravy hydrogelů

3.1.1 Příprava hydrogelu na vzduchu

Nejdříve byl připraven hydrogel za přístupu vzduchu k reakční směsi tvořené kukuřičným škrobem, částečně zneutralizovanou kyselinou akrylovou, akrylamidem, iniciátorem (PSA) a síťovadlem (MBA) podle návodu v kapitole 2.3.2. Tímto postupem byl připraven balek produktu gelovité, mírně mazlavé konzistence, který byl pro lepší manipulaci ponechán jeden den dosušit při laboratorní teplotě a poté rozstříhán na drobné kousky použité k dalším experimentům.

Produkt, k jehož přípravě nebylo použito síťovací činidlo - MBA, měl charakter viskózní, mazlavé hmoty, její vysušení při laboratorní teplotě trvalo několik dní, teprve poté ji bylo možné nastříhat a podrobit bobtnacím testům.

3.1.2 Příprava hydrogelu pod inertní atmosférou

Jelikož je o kyslíku známo, že jeho molekuly na sebe váží volné radikály, což vede ke snížení výtěžku radikálových polymeračních reakcí, byla graft-polymerace kyseliny akrylové a akrylamidu na škrob provedena také pod inertní atmosférou, se síťovadlem (viz kap. 2.3.1.2) i bez něho (viz kap. 2.3.1.1).

3.1.2.1 Příprava hydrogelu bez síťovadla

K přípravě vzorků hydrogelu byly použity různé druhy škrobu: kukuřičný, pšeničný, rýžový, bramborový a voskový kukuřičný škrob.

Každý druh škrobu se v reakční směsi choval stejně až do přidavku iniciátoru. Reakční směs obsahující bramborový škrob po přidání PSA do 20 minut zhoustla natolik, že ji elektromagnetické míchadlo nedokázalo dále promíchávat a byla vložena do sušárny, v níž proběhla vlastní polymerační reakce. Produkt byl velmi lepivý a mazlavý a pro lepší vyjmutí z baňky bylo nutné použít 5 ml etanolu. Před rozstříháním na kousky 1 – 2 mm se ponechal produkt při laboratorní teplotě dosušit. Reakční směsi s pšeničným a rýžovým škrobem po přidavku iniciátoru sice vytvořily viskózní hmotu, která však byla i po 35 minutách dobře míchatelná. Zhoustnutí a zgelovatění proběhlo až v sušárně při teplotě 75°C. Produkty nebyly

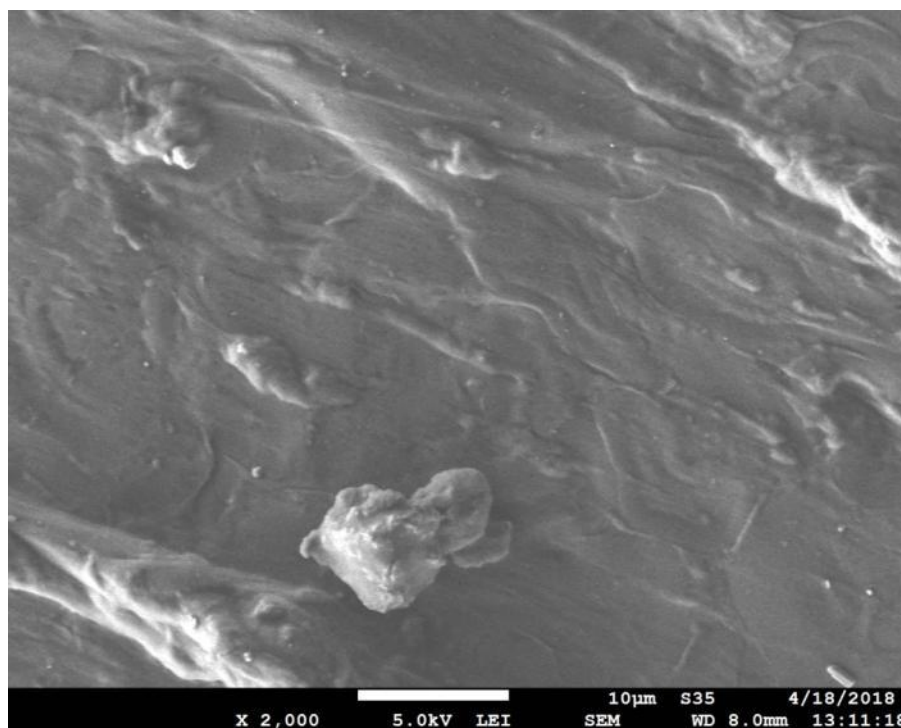
lepivé a mazlavé jako v případě bramborového škrobu, snadno se z baňky vyjmuly a po oschnutí byly rozstříhány a ponechány vyschnout. Škrob z kukuřice po přidavku iniciátoru zmazovatěl do 30 minut, voskový kukuřičný škrob po 35 minutách. V obou případech byl produktem velmi tuhý gumovitý balek lehce nahnědlé barvy. Vzhled finálních produktů připravených z kukuřičného a bramborového škrobu je zachycen na obrázku 26.



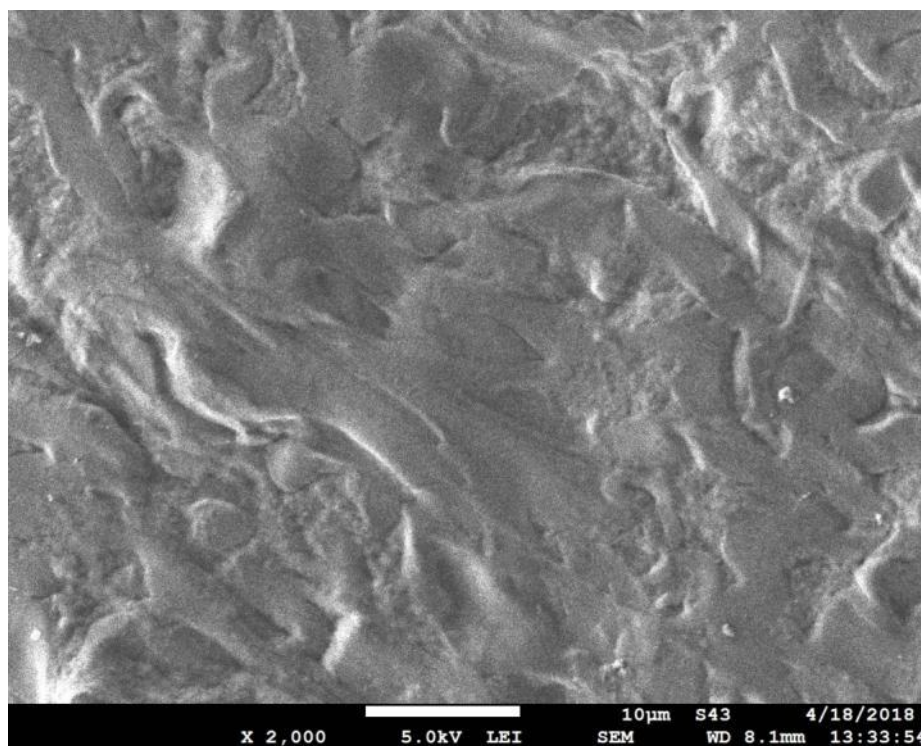
Obrázek 26: Hydrogel z kukuřičného škrobu (vlevo) a bramborového škrobu (vpravo)

3.1.2.2 Příprava hydrogelu se síťovacím činidlem

K přípravě hydrogelu se strukturou zpevněnou MBA jako síťujícím činidlem byl pro porovnání použit pouze kukuřičný škrob (viz kap. 2.3.1.2). Postup podle literatury [58; 59] byl upraven tak, aby bylo možné reakční směs před vložením do sušárny vyhřáté na teplotu 75°C homogenizovat na elektromagnetické míchačce alespoň po dobu 15 minut. Za tímto účelem byly roztoky MBA a PSA vneseny do reakční směsi současně a kyselina akrylová v ní byla zneutralizována ještě před přidáním škrobu. Tím došlo k naředění reakční směsi a snížení její viskozity tak, že ji bylo možné požadovanou dobu promíchávat a nebylo již třeba dodatečně upravovat její pH ve fázi, kdy měla pastovitou konzistenci prakticky znemožňující měření a otupení její kyselosti. Zesítním 1% roztokem MBA mělo být dosaženo nižší rozpustnosti hydrogelu, zvýšení jeho pevnosti a bobtnavosti. Zesítnění bylo provedeno s různými poměry síťovadla a škrobu (0,00485 mmol MBA / g škrobu; 0,0081 mmol MBA / g škrobu; 0,0162 mmol MBA / g škrobu). Na obrázku 27 je mikroskopický snímek suchého hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu při zesítnění 0,0162 mmol MBA/ g škrobu, na obrázku 28 pak snímek suchého hydrogelu bez síťovadla. V morfologii povrchu obou vzorků jsou jen malé rozdíly.



Obrázek 27: Snímek suchého hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu zesítěného MBA v poměru 0,0162 mmol MBA/g škrobu (pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 2000x)



Obrázek 28: Snímek hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu bez síťovacího činidla (pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 2000x)

3.2 Stanovení vlastností hydrogelu

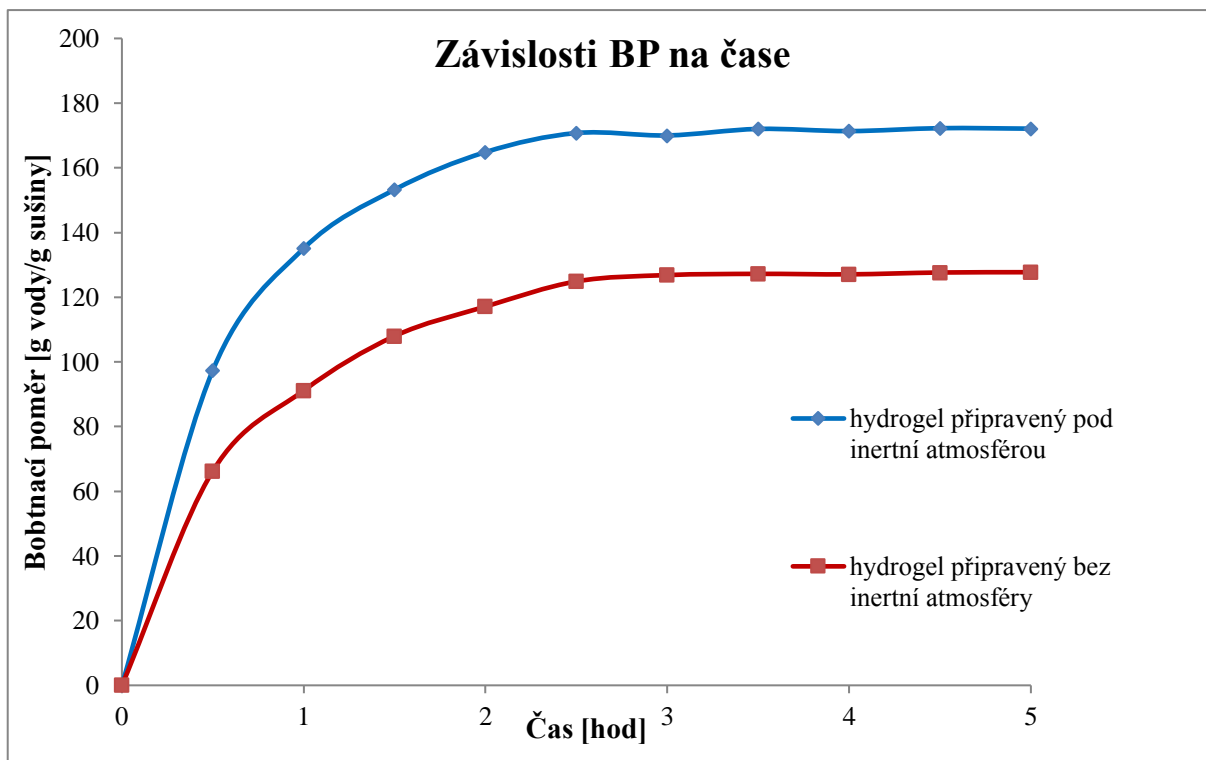
Cílem hodnocení připravených hydrogelů bylo nalézt podmínky, za kterých lze připravit hydrogel, který by měl vlastnosti vhodné pro aplikace v zemědělství, zejména vysokou bobtnavost, nízkou rozpustnost, vyhovující pevnost, případně i využitelnou kationtově výměnnou kapacitu.

3.2.1 Stanovení rychlosti bobtnání a bobtnacího poměru hydrogelů v destilované vodě

Stanovení bobtnacích poměrů bylo provedeno pro všechny hydrogely připravené podle postupů uvedených v kap. 2.3.1 a 2.3.2 založených na tzv. metodě T-bag (metodě čajového sáčku). Jedním z cílů těchto experimentů bylo zjistit čas, za který dojde k maximálnímu nabobtnání hydrogelu destilovanou vodou. Experimenty byly provedeny podle návodu v kap. 2.3.3.1.

Porovnání časových průběhů bobtnacích poměrů pro kukuřičný škrob připravený pod inertní atmosférou a bez inertní atmosféry je znázorněno na obrázku 29. U obou hydrogelů bylo použito stejné množství síťovadla MBA (0,0162 mmol/ g škrobu), stejná reakční doba, tj. doba setrvání reakční směsi v sušárně při teplotě polymerace (2 hodiny) a stejná teplota v sušárně (75 °C). Hydrogel připravený pod inertní atmosférou měl mírně vyšší maximální bobtnací poměr než hydrogel připravený na vzduchu. Lze to vysvětlit tím, že použitím inertní atmosféry nedochází k pohlcení volných radikálů z iniciátoru vzdušným kyslíkem. Vzniklá kopolymerní síť je hustší a obsahuje více míst pro vázání molekul vody. Je proto vhodné vést přípravu kvalitních hydrogelů pod inertní atmosférou.

Z obrázku 29 je dále patrné, že maximálního nasycení hydrogelů vodou je dosaženo po 3 hodinách bobtnání. Maximální množství vody, které hydrogel připravený bez inertní atmosféry pojal, je 124 g vody/ g sušiny. Pro úplnost je třeba zmínit, že relativní směrodatná odchylka stanovení bobtnacích poměrů pro 3 opakované experimenty se pohybovala v rozmezí 6,9 - 7,8 % Hydrogel připravený pod inertní atmosférou pohltil 170 g vody/ g sušiny s relativní směrodatnou odchylkou v rozmezí 3,1 - 4,2 %.

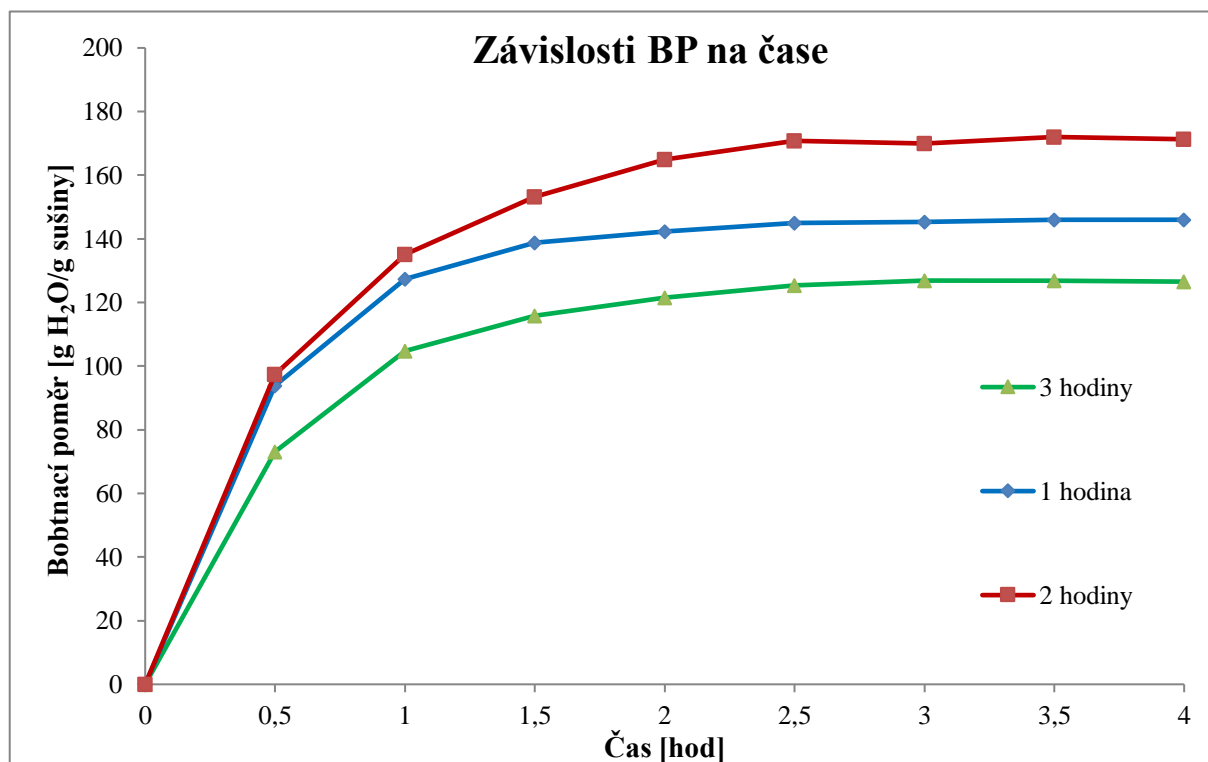


Obrázek 29: Časové průběhy bobtnání hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou a na vzduchu

3.2.2 Vliv reakční doby na bobtnací poměry hydrogelů

Na obrázku 30 jsou zobrazeny bobtnací poměry hydrogelů pro různou dobu syntézy v sušárně. Experiment byl proveden na hydrogelu připraveném z kukuřičného škrobu a AAM s navázkou 1,0 g podle návodu v kap. 2.3.1 při teplotě 75 °C. Cílem experimentu bylo zjistit, jak dlouho je nutné ponechat reakční směs při této teplotě, aby proběhlo optimální zesítnění hydrogelu. Vysoké zesítnění totiž snižuje vnikání vody do gelové struktury a dochází tak k poklesu bobtnání. Pokud je malé zesítnění, dochází ke zvýšení rozpustnosti hydrogelu kvůli zvýšenému výskytu vodorozpustných monomerů a polymerních řetězců, což se projeví poklesem množství absorbované vody. Na uvedeném obrázku 30 je patrné, že jako nejvhodnější doba syntézy při teplotě 75 °C se jeví 2 hodiny, bobtnací poměr takto připraveného hydrogelu dosáhl hodnoty 170 g vody/ g sušiny . Reakční směs, která byla ponechána při této teplotě po dobu 1 hodiny, vedla k hydrogelu s maximálním bobtnacím poměrem 145 g vody/ g sušiny, což lze vysvětlit menším zesítněním gelové struktury. Naopak v reakční směsi, která byla ponechána při dané teplotě 3 hodiny, došlo nejspíše k hustšímu zesítnění struktury a tím došlo k poklesu maximálního bobtnacího poměru na 126 g vody/g

sušiny. Pro úplnost je třeba zmínit, že relativní směrodatná odchylka pro všechna stanovení bobtnacích poměrů pro 3 opakované experimenty se pohybovala v rozmezí 4,2 - 7,8 %.

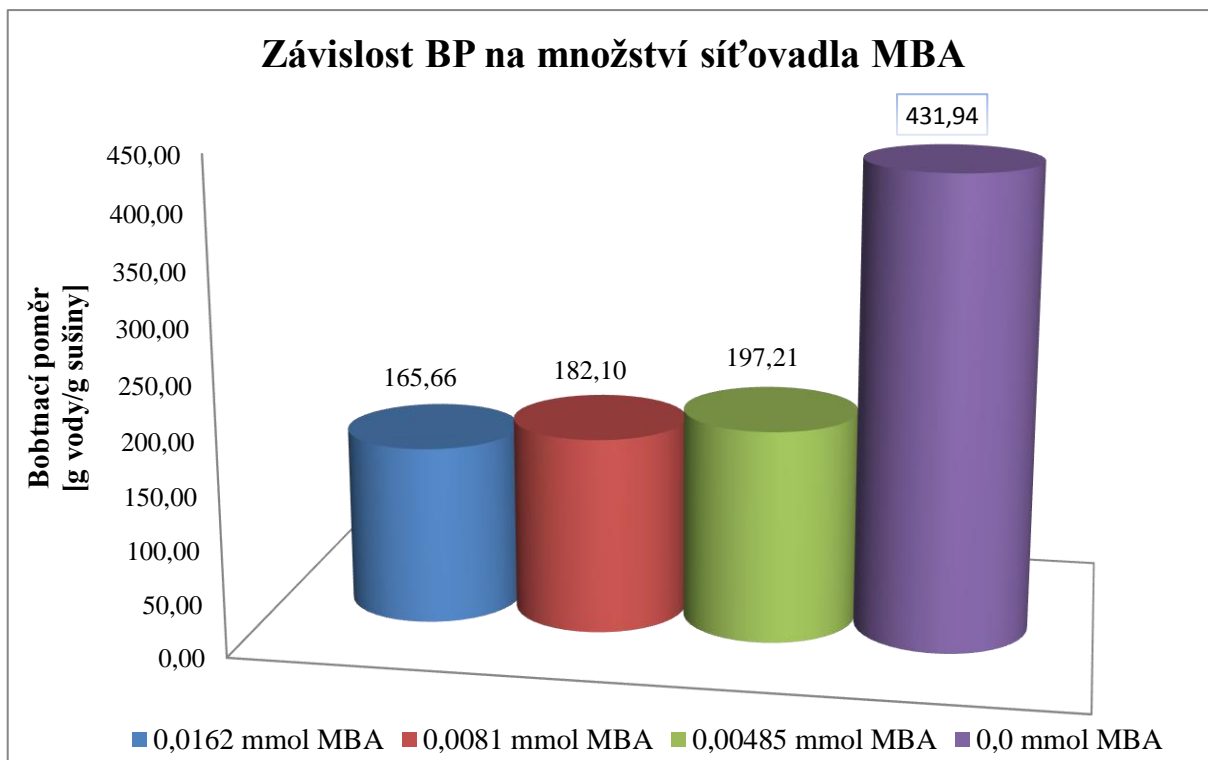


Obrázek 30: Časové průběhy bobtnání hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou pro různé reakční doby

3.2.3 Závislost bobtnacího poměru na množství síťovadla

Stanovení bobtnacích poměrů bylo provedeno podle návodu v kap. 2.3.3.1, pro experimenty byly použity hydrogely připravené podle návodu v kap. 2.3.1.

Závislost bobtnacího poměru na množství síťovadla MBA byla testována na hydrogelu z kukuřičného škrobu připraveném pod inertní atmosférou. Získaná závislost je znázorněna na obrázku 31. Je patrné, že nejvyššího bobtnacího poměru bylo dosaženo u hydrogelu bez přídavku síťovadla (432 g vody/g sušiny) hydrogelu. Pokud bylo použito síťovadlo v množství 0,0162 mmol/ g škrobu, byl bobtnací poměr jen 166 g vody/ g sušiny. S klesajícím obsahem síťovadla se bobtnací poměr nepatrně, nicméně prokazatelně zvyšuje (uvedené hodnoty BP jsou průměrem ze tří měření. Z obrázku 31 je patrné, že i malé množství síťovadla 0,00485 mmol/g škrobu negativně ovlivňuje bobtnací poměr, zesítěný hydrogel hůře přijímá vodu do své struktury.



Obrázek 31: Porovnání BP pro hydrogely připravené z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou pro různá množství síťovadla MBA

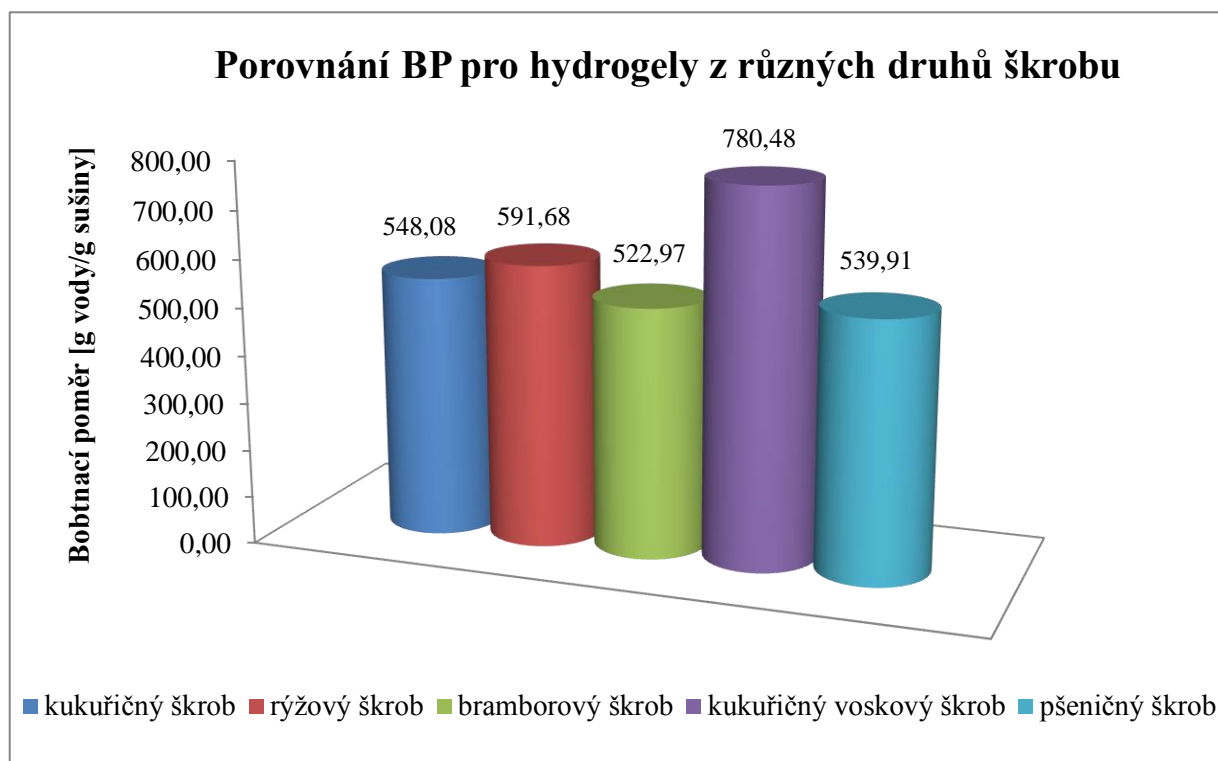
3.2.4 Vliv druhu škrobu na velikost bobtnacího poměru hydrogelu

Porovnání bobtnacích poměrů hydrogelů připravených z různých druhů škrobů je zobrazeno na obrázcích 32 a 33. K přípravě hydrogelů byl použit postup uvedený v kap. 2.3.1.1 s navážkami 0,5 g a 1,0 g akrylamidu. Bobtnací poměry byly studovány na hydrogelech z pšeničného, kukuřičného, voskového kukuřičného, bramborového a rýžového škrobu. Hydrogely z každého druhu škrobu a pro obě navážky AAM byly připraveny ve 3 vzorcích.

Z obrázku 32 je patrné, že u hydrogelů, k jejichž přípravě bylo použito 0,5 g akrylamidu, bylo velmi vysoké bobtnavosti dosaženo u produktu z voskového kukuřičného škrobu, u něhož bobtnací poměr dosahoval průměrné hodnoty 780 g vody/ g sušiny s relativní směrodatnou odchylkou 6,9 %. O více než 200 g vody/g sušiny nižší, přibližně stejné bobtnací poměry vykazovaly hydrogely z kukuřičného a pšeničného škrobu (548 g vody/ g sušiny, resp. 540 g vody/ g sušiny s relativní směrodatnou odchylkou 5,2 %). Nejnižší hodnota BP (i když rozdíl od obou předchozích hydrogelů leží v rozmezí experimentálních nepřesností) byla stanovena u hydrogelu z bramborového škrobu (523 g vody/ g sušiny s

relativní směrodatnou odchylkou 5,9 %). Hydrogel z rýžového škrobu měl bobtnací poměr 592 g vody/ g sušiny s relativní směrodatnou odchylkou 6,5 %

Vysoká hodnota BP u hydrogelu z voskového kukuřičného škrobu je zřejmě způsobena vysokým obsahem amylopektinu (až 99 %), jehož obsah v ostatních škrobech je na úkor amylozy o cca 20% nižší. Hydrogely z těchto škrobů mají tak bobtnací poměry téměř o 200 – 250 g vody/ g sušiny nižší.



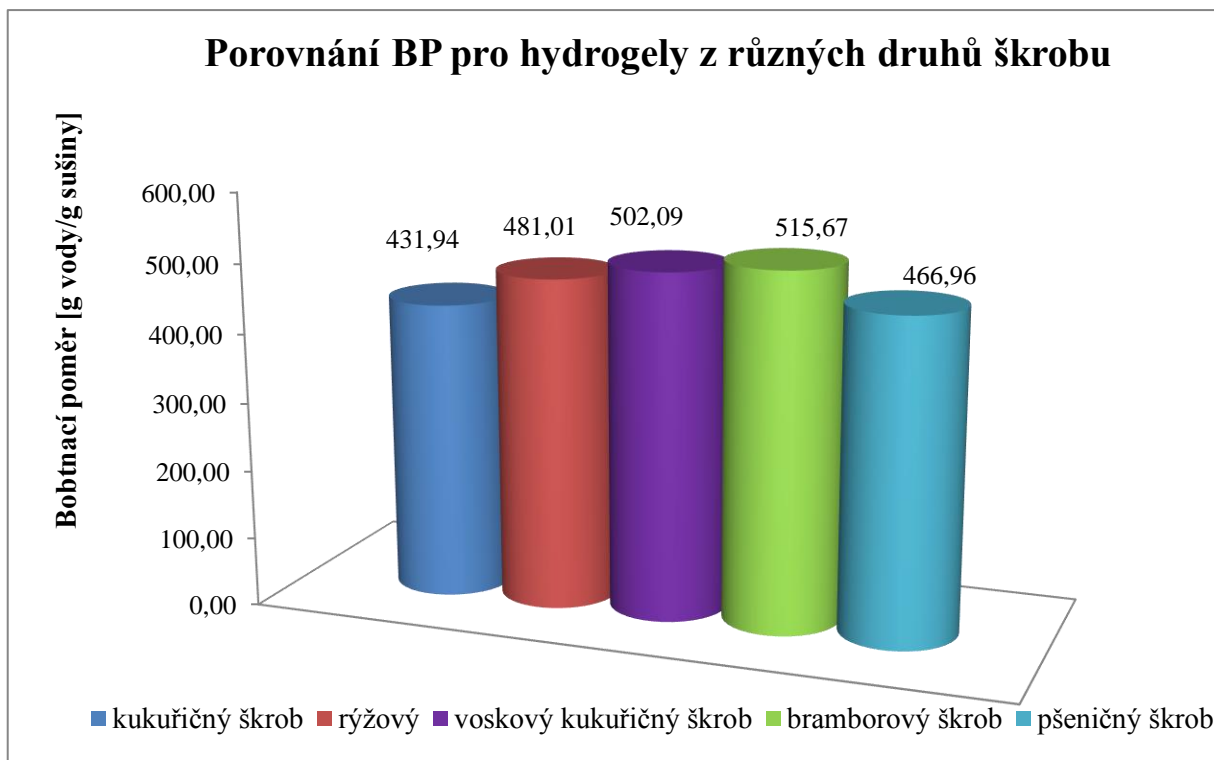
Obrázek 32: Porovnání BP pro hydrogely připravené z různých druhů škrobů pod inertní atmosférou s 0,5 g AAM

3.2.5 Vliv množství akrylamidu na velikost bobtnacího poměru hydrogelu

Bobtnací poměry hydrogelů připravených z různých škrobů s navázkou 1,0 g AAM jsou zobrazeny na obrázku 33. Jak je z něho vidět, nejlépe bobtnaly hydrogely připravené z bramborového a voskového kukuřičného škrobu. Hydrogel připravený z bramborového škrobu vykazoval bobtnací poměr 516 g vody/g sušiny, hydrogel z voskového kukuřičného škrobu 502 g vody/ g sušiny. Hydrogel připravený z rýžového škrobu měl bobtnací poměr 481 g vody/ g sušiny, z pšeničného škrobu 467 g vody/ g sušiny a z kukuřičného škrobu 432 g vody/ g sušiny. S výjimkou hydrogelu z bramborového škrobu došlo u všech ostatních

hydrogelů zvýšením obsahu akrylamidu v reakční směsi z 0,5 g na 1,0 g ke snížení bobtnací schopnosti o cca 20%, u voskového škrobu až o 35%. Relativní směrodatná odchylka se u stanovení bobtnacích poměrů pohybovala v rozmezí 4,2 - 6,8 %.

U hydrogelu připraveného z bramborového škrobu se tedy neprojevila závislost bobtnacího poměru na množství akrylamidu v rozmezí 0,5 – 1,0 g AAM, což může být způsobeno rozdílným vlivem AAM na hustotu polymerní sítě hydrogelů ze škrobů různého původu a více či méně odlišných fyzikálně chemických vlastností. Naopak největší rozdíl v bobtnacích poměrech je patrný u hydrogelu připraveného z voskového kukuřičného škrobu, kdy hydrogel s navázkou 0,5 g akrylamidu měl bobtnací poměr 780 g vody/ g sušiny a hydrogel připravený s navázkou 1,0 g akrylamidu 502 g vody/ g sušiny. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben menší hustotou polymerní sítě hydrogelu s navázkou 0,5 g AAM, kdy voda lépe proniká do jeho struktury, a větší koncentrací dostupných hydrofilních funkčních skupin, ke kterým se může vázat. U hydrogelu připraveného z rýžového škrobu a 0,5 g AAM byl bobtnací poměr 592 g vody/ g sušiny, u navážky 1,0 g akrylamidu 481 g vody/ g sušiny, rozdíl bobtnacích poměrů je tedy 111 g vody/ g sušiny. Hydrogel připravený z pšeničného škrobu měl rozdíl bobtnacích poměrů 73 g vody/ g sušiny, hydrogel z kukuřičného škrobu 116 g vody/ g sušiny. Jak ukázaly testy rozpustnosti hydrogelů (kap. 3.2.6), rozdíly v bobtnacích poměrech souvisí i se zvýšenou rozpustností hydrogelů při menší navážce AAM. Je tedy patrné, že i akrylamid se podílí na hustotě zesílení hydrogelu.



Obrázek 33: Porovnání BP pro hydrogely připravené z různých druhů škrobů pod inertní atmosférou s navázkou 1,0 g AAM

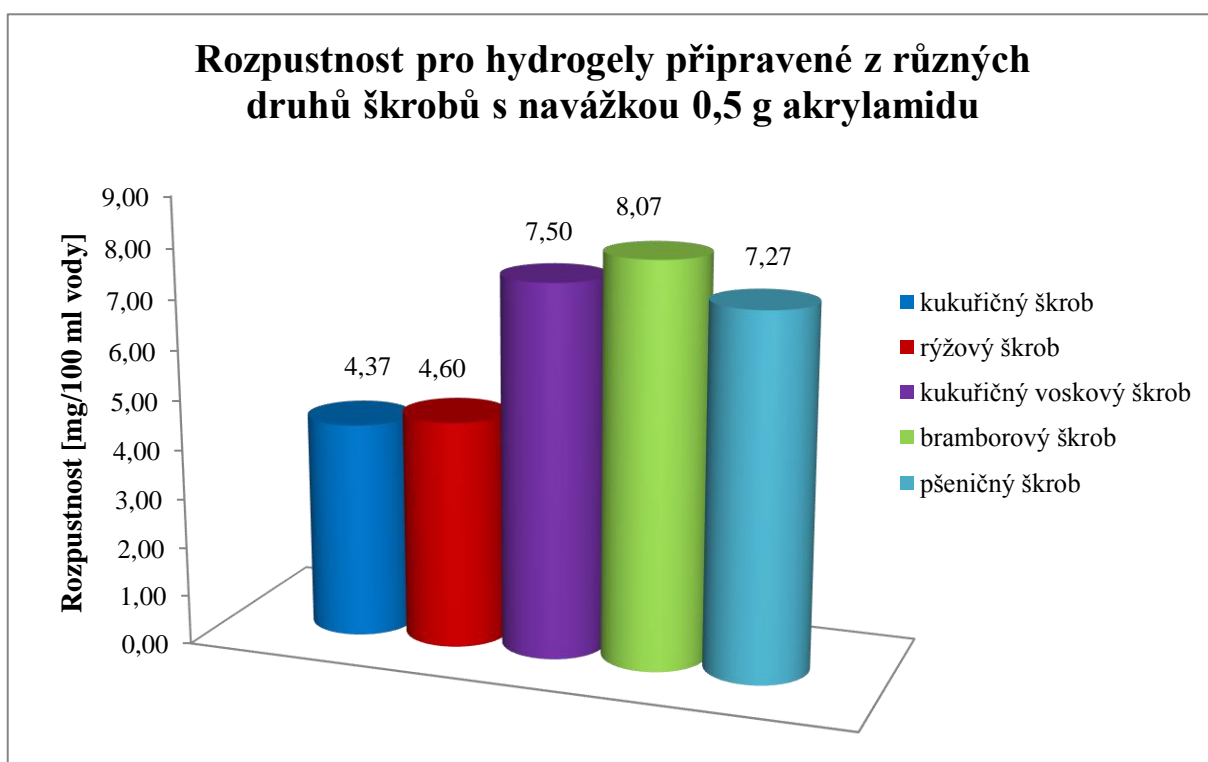
3.2.6 Vliv druhu škrobu a množství akrylamidu na rozpustnost hydrogelu ve vodě při laboratorní teplotě

Hydrogel jako regulátor půdní vlhkosti by měl vykazovat co nejnižší rozpustnost ve vodě. U připravených vzorků hydrogelů byla měřena při laboratorní teplotě podle návodu v kap.2.3.3.2. Rozpustnost byla měřena pro každý hydrogel 3x a poté byla spočítána průměrná hodnota.

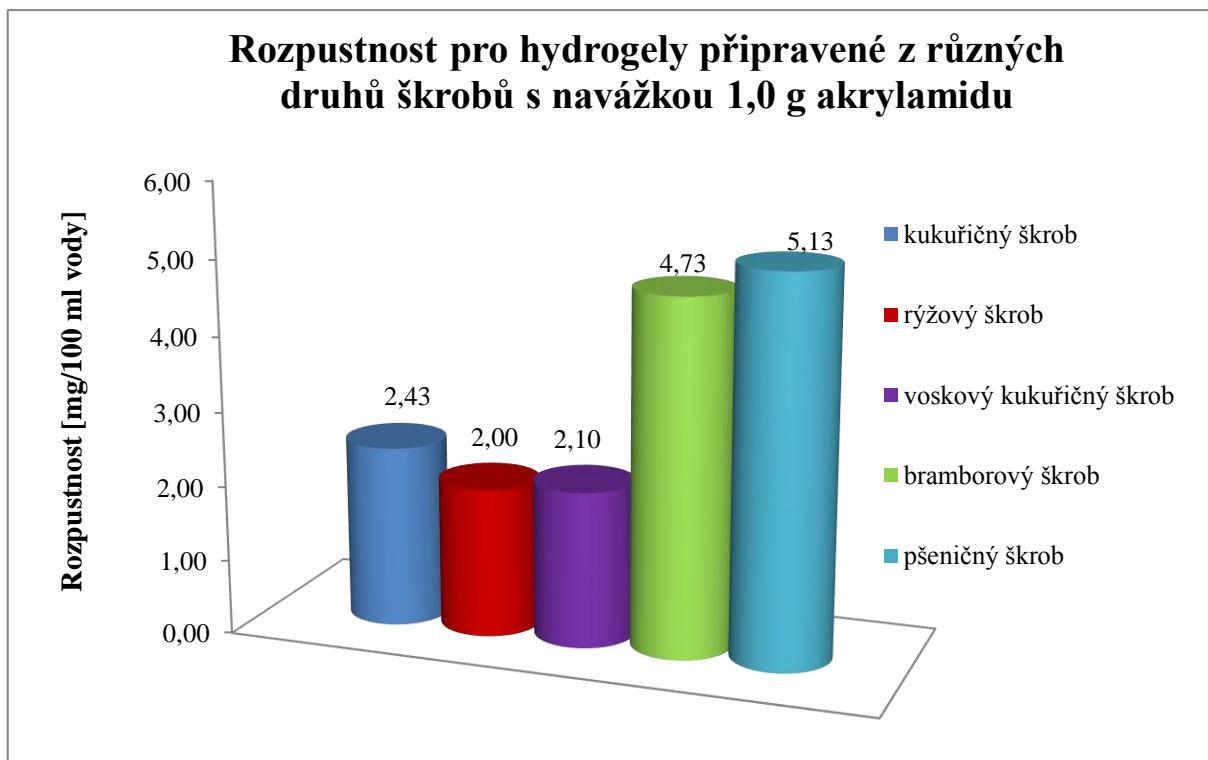
Na obrázcích 34 a 35 jsou zobrazeny rozpustnosti hydrogelů připravených z různých druhů škrobů s navázkami AAM 0,5g a 1,0 g. Je vidět, že rozpustnost stoupá se snížením navážky akrylamidu a že se tedy tento monomer významně podílí na stupni polymerace a zesílení struktury hydrogelu.

Hydrogel připravený z bramborového škrobu vykazoval oproti ostatním hydrogelům v obou případech vysokou rozpustnost. Pro navášku 1,0 g AAM činila 4,73 mg/ 100 ml vody a pro navášku 0,5 g AAM 8,07 mg/100 ml vody. Mohlo to být způsobeno rychlým zhoustnutím reakční směsi při přípravě, kdy nemuselo dojít k její dostatečné homogenizaci a následnému zesílení struktury. Hydrogel připravený z pšeničného škrobu také vykazoval

zvýšenou rozpustnost v obou případech. Pro navážku 1,0 g AAM 5,13 mg/ 100 ml vody a pro navážku 0,5 g AAM 7,27 mg/100 ml vody. Je to zřejmě způsobeno větším množstvím amylozy ve škrobu (až 24 %), která zvyšuje jeho rozpustnost ve vodě. Nejmenší rozpustnosti v obou případech vykazovaly hydrogely připravené z rýžového škrobu a z kukuřičného škrobu, což je dáno vyšším obsahem amylopektinu. Hydrogel připravený z voskového kukuřičného škrobu vykazoval při navážce 1,0 g AAM nízkou rozpustnost 2,10 mg/100 ml vody a při navážce 0,5 g AAM 7,50 mg/ 100 ml vody. Z hlediska aplikačního lze uvedené rozpustnosti hydrogelů považovat za vyhovující v případě použití v oblastech s nízkými srážkami a s půdou o nízké vlhkosti. V místech srážkově bohatých, intenzívně zavlažovaných, s půdami zamokřenými, lze očekávat jejich rychlejší vymývání. Tomu by měly odpovídat i aplikované dávky hydrogelu.



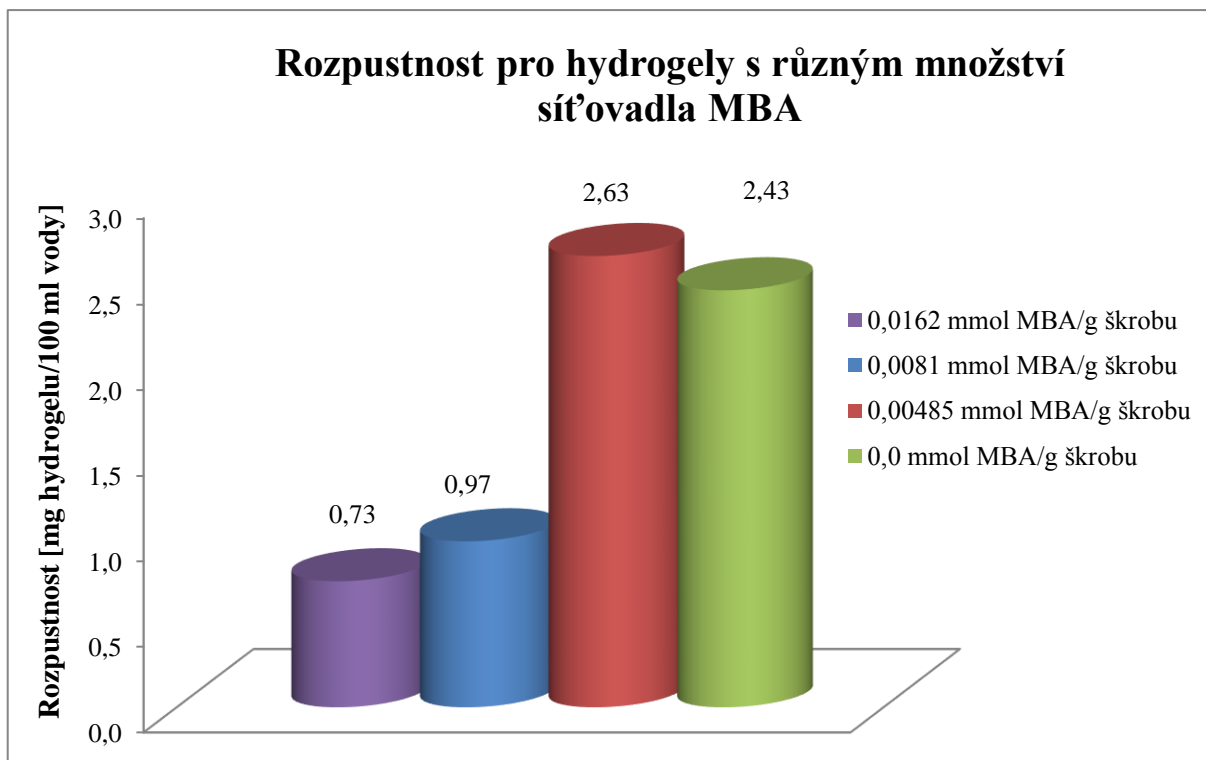
Obrázek 34: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z různých druhů škrobu s navážkou 0,5 g akrylamidu



Obrázek 35: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z různých druhů škrobu s navázkou 1,0 g akrylamidu

3.2.7 Vliv množství síťovadla na rozpustnost hydrogelu

Rozpustnosti hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou, s navázkou 1,0 g akrylamidu a s rozdílným množstvím síťovadla MBA jsou znázorněny na obrázku 36. Hydrogel připravený s největším množstvím síťovadla (0,0162 mmol/g škrobu) dosahoval velmi nízké hodnoty rozpustnosti 0,73 mg/100 ml vody. Hydrogel připravený s množstvím síťovadla 0,0081 mmol/g škrobu měl hodnotu rozpustnosti 0,97 mg/100 ml vody, s 0,00485 mmol MBA/g škrobu 2,63 mg/100 ml vody a hydrogel bez síťovadla měl rozpustnost 2,43 mg/ 100 ml vody. Z toho je patrné, že snížením množství síťovadla dochází ke zvýšení rozpustnosti hydrogelu, což je důsledek menšího zesílení gelové struktury.

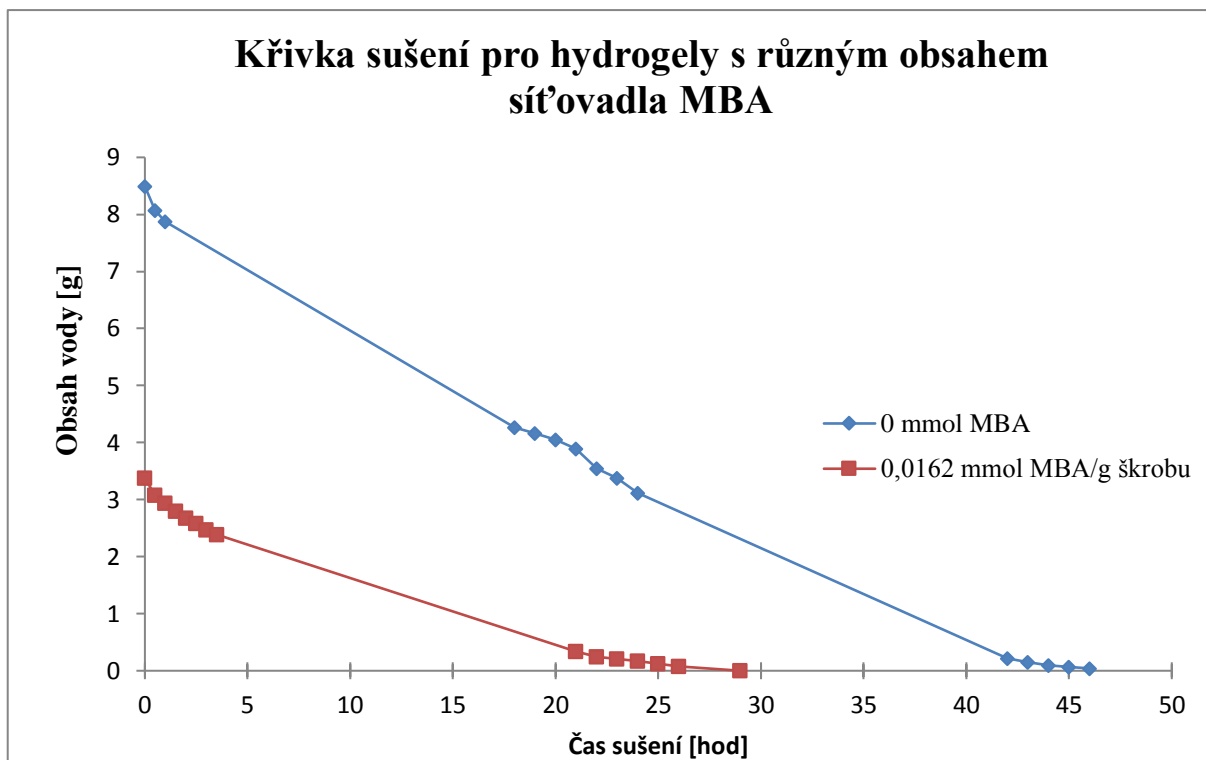


Obrázek 36: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu a různého množství síťovadla MBA

3.2.8 Rychlost vysychání hydrogelu

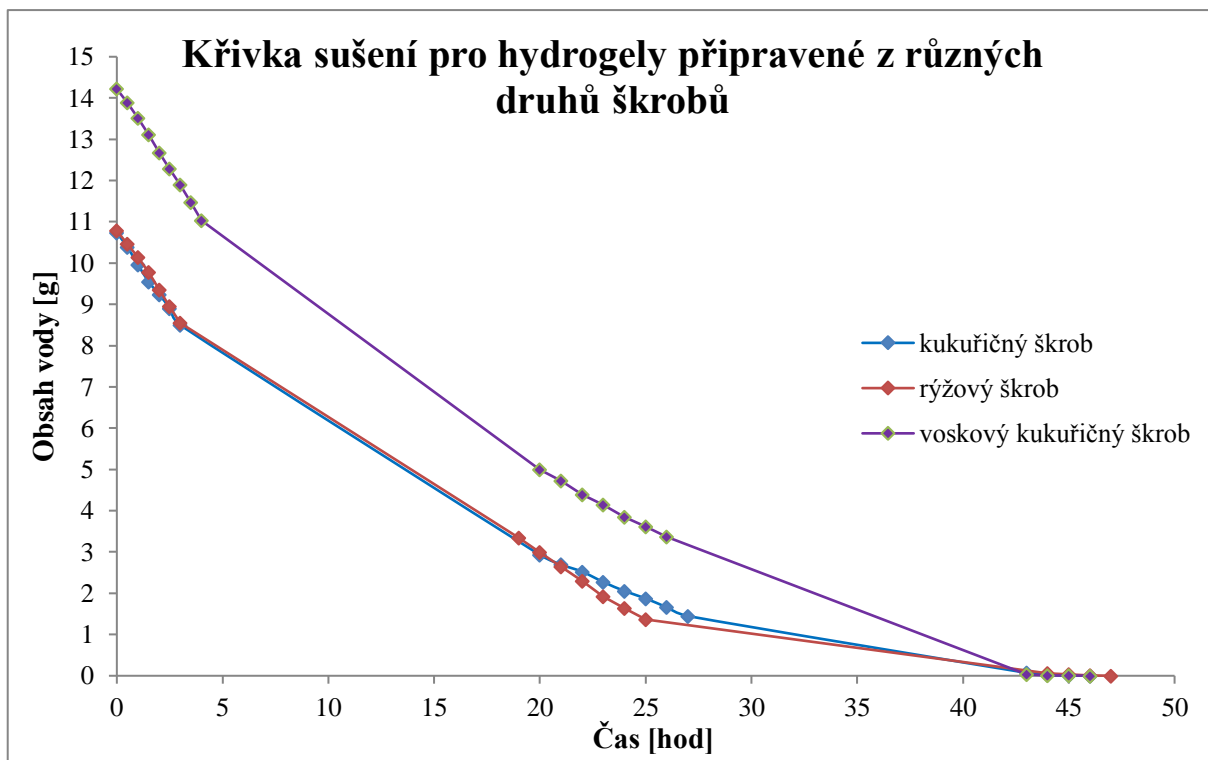
Cílem tohoto experimentu bylo stanovit dobu, za kterou bude nabobtnalý hydrogel vysušen při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti. Stanovení rychlosti vysychání bylo provedeno metodou T – bag podle návodu v kap. 2.3.3.3. Nabobtnalý hydrogel v sáčku byl vážen v 30 nebo 60 minutových intervalech. Pro experiment byly použity hydrogely připravené podle návodu v kap. 2.3.1.

Křivky sušení pro hydrogely připravené z kukuřičného škrobu, s navázkou 1,0 g AAM, bez síťovadla a s 0,0162 mmol MBA/g škrobu jsou zobrazeny na obrázku 37. Z obrázku je patrné, že hydrogel bez síťovadla obsahoval vysoké množství vody 8,49 g a vysychal do konstantní hmotnosti 46 hodin. Hydrogel s vysokým obsahem síťovadla obsahoval pouze 3,37 g vody a dosáhl konstantní hmotnosti za 29 hodin vysychání.

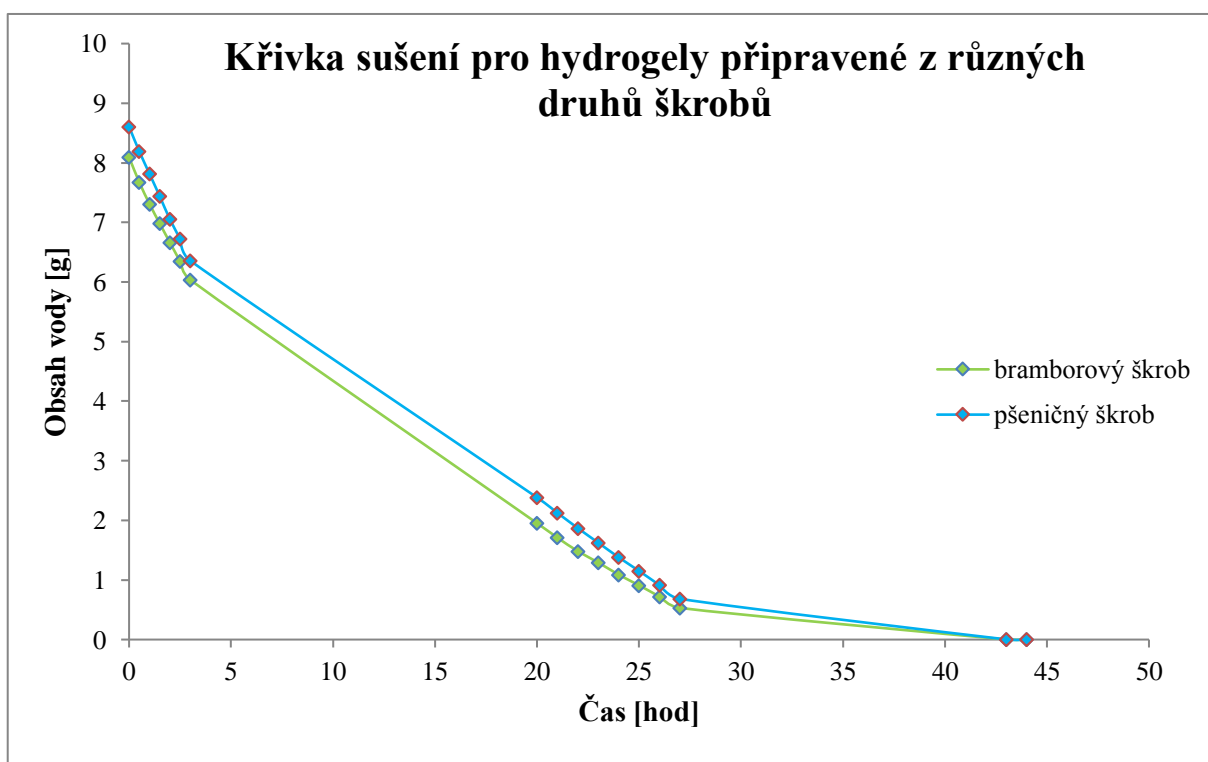


Obrázek 37: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z kukuřičného škrobu

Na obrázcích 38 a 39 jsou zobrazeny křivky sušení hydrogelů připravených z různých druhů škrobů, bez síťovacího činidla MBA a s navázkou 1,0 g AAM. Z obou obrázků je patrná rychlá ztráta vody na začátku měření. Jedná se o povrchovou vodu, která není nijak vázaná. Největší množství vody 14,22 g absorboval hydrogel připravený z voskového kukuřičného škrobu, konstantní hmotnosti dosáhl do dvou dnů. Hydrogel připravený z rýžového škrobu obsahoval 10,78 g vody, hydrogel připravený z kukuřičného škrobu obsahoval 10,73 g vody, hydrogel připravený z bramborového škrobu obsahoval 8,19 g vody a hydrogel připravený z pšeničného škrobu obsahoval 8,61 g vody. Doba vysychání hydrogelů činila cca 30 – 40 hodin a byla úměrná absorbovanému množství vody. Přesné časy nebylo možné určit, neboť konstantní hmotnosti bylo dosahováno v nočních hodinách a nebyl k dispozici přístroj pro kontinuální záznam časového průběhu hmotnosti sušeného hydrogelu.



Obrázek 38: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z kukuřičného, rýžového a voskového kukuřičného škrobu

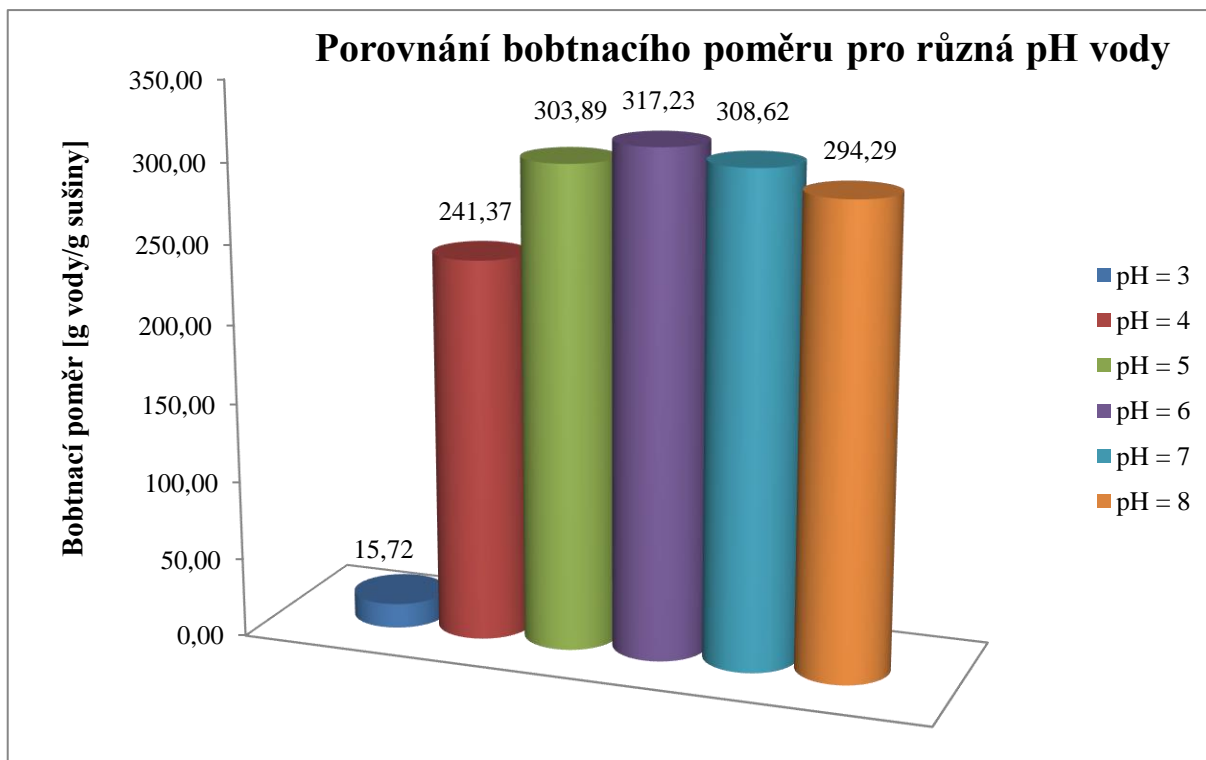


Obrázek 39: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z pšeničného a bramborového škrobu

3.2.9 Závislost bobtnacího poměru hydrogelu na pH vody

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit chování hydrogelu při různých pH demineralizované vody. Hydrogely používané jako půdní zlepšovače by měly vykazovat dobrou stabilitu v oblastech se slabě kyselou až neutrální půdní reakcí, neboť takové pH se nejčastěji vyskytuje v hospodářsky obdělávaných půdách. V této práci proto nebylo nutné studovat chování hydrogelu při pH vyšším než 8 a menším než 3. Pro experiment byl použit hydrogel připravený z kukuřičného škrobu podle kap. 2.3.1.1 (s 1,0 g AAM).

Sledování bobtnacího poměru hydrogelu pro různá pH bylo provedeno metodou T – bag podle návodu v kap. 2.3.3.4. Ke zlepšení měření pH demineralizované vody byl k ní při každém měření přidán 1 ml 0,1M KCl za účelem zvýšení její vodivosti. Ke studiu bobtnacích poměrů při různém pH byl použit vzorek z kukuřičného škrobu, který byl připraven pod inertní atmosférou s 1,0 g AAM a bez síťovadla. Výsledky jsou zpracovány a zobrazeny na obrázku 40. Při pH = 3 téměř nedochází k nabobtnání, což je zřejmě důsledek hydrolyzy amylozy a poškození 3D struktury hydrogelu. Při pH = 4 došlo k výraznému zvýšení bobtnacího poměru, maximálních hodnot je dosaženo v oblasti mírně kyselé až neutrální (pH = 5 – 7). Při pH = 8 došlo již k mírnému poklesu bobtnavosti, rozdíl od maxima je však nepatrný. Připravené hydrogely jsou tedy stabilní a jejich bobtnavost dostatečně vysoká pro jejich aplikace jako regulátorů půdní vláhly na zemědělsky využívaných půdách.



Obrázek 40: Závislost bobtnacího poměru hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou s 1,0 g AAM na pH vody

3.2.10 Bobtnání hydrogelu v roztocích hnojiv

Za účelem zjištění, zda mohou hydrogely sloužit jako zdroje živin pro výživu rostlin, byly hydrogely nabobtnány v nenasycených roztocích močoviny, síranu amonného a dusičnanu vápenatého o koncentraci 4 mol.l^{-1} (viz kap. 2.3.3.5). Tyto látky byly vybrány jako zdroje dusíku, tedy nejčastěji používané živiny. Sledovanými vlastnostmi hydrogelů byly bobtnací poměry, obsah živin v sušině hydrogelu a rychlost uvolňování živin z hydrogelu do vody. Experimenty byly provedeny na hydrogelech připravených pod inertní atmosférou z kukuřičného škrobu podle návodu v kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.2 (1,0 g akrylamidu + 0,0162 mmol MBA/g škrobu; 1,0 g AAM bez MBA). Vzhled nabobtnalých částic je zachycen na obrázcích 41 a 42.



Obrázek 41: Snímky hydrogelu po nabobtnání ve 4 mol.l⁻¹ (NH₄)₂SO₄ (vlevo) a 4 mol.l⁻¹ Ca(NO₃)₂ (vpravo)



Obrázek 42: Snímky hydrogelu po nabobtnání v roztoku močoviny o koncentraci 4 mol.l⁻¹

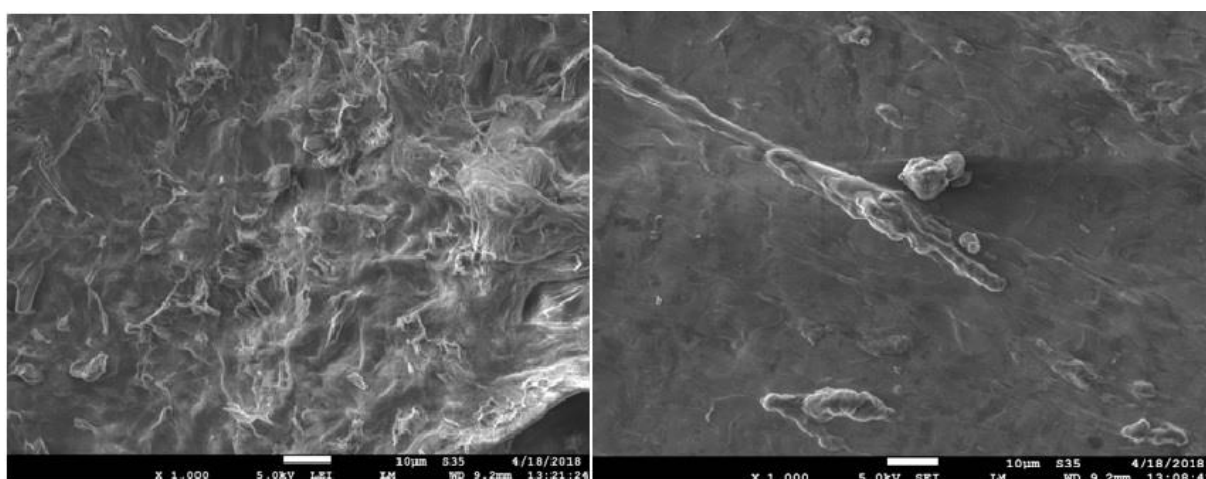
3.2.10.1 Bobtnací poměry hydrogelu v roztocích hnojiv

Stanovení bobtnacích poměrů v nenasycených roztocích hnojiv bylo provedeno podle návodu 2.3.3.5. U všech hnojiv bylo bobtnání ukončeno po 3 hodinách. Po nabobtnání byly hydrogely zfiltrány bez promývání, aby nedošlo k vymytí absorbovaných živin. Filtrovatelnost nabobtnalých hydrogelových částic se živinami byla velmi dobrá.

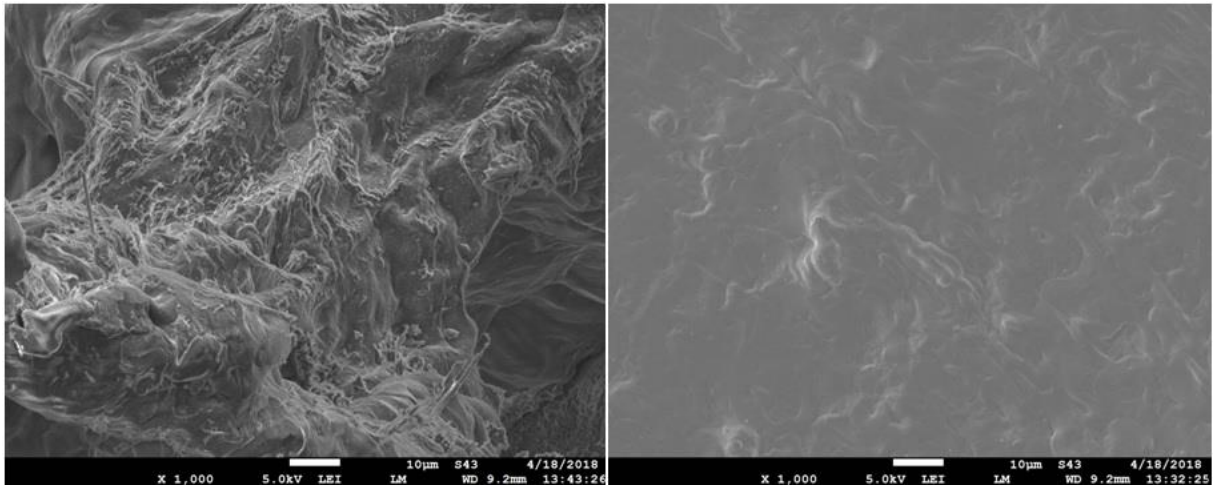
Z tabulky 5 je patrné, že hydrogel bez síťovadla vykazoval u všech roztoků hnojiv o něco větší bobtnací poměr než zesítný hydrogel, nicméně několikanásobně menší, nežli při bobtnání v samotné vodě. V případě síranu amonného dosahoval bobtnací poměr zesítného hydrogelu 2,14 g roztoku síranu amonného/ g sušiny, u hydrogelu bez síťovadla 3,32 g roztoku síranu / g sušiny. Hodnoty jsou velmi nízké, což je důsledek omezeného pronikání roztoků elektrolytů do hydrogelové struktury.

Ještě nižších hodnot bobtnacích poměrů bylo dosaženo při absorpci roztoku dusičnanu vápenatého. Zesítný hydrogel zadržel 0,74 g dusičnanového roztoku/ g sušiny, hydrogel bez síťovadla 0,81 g roztoku/ g sušiny. Důvod je stejný, jako v případě síranu amonného.

Naopak bobtnání hydrogelu v roztoku močoviny přineslo velmi dobré výsledky. U hydrogelu bez síťovadla bylo dosaženo bobtnacího poměru 169,14 g močovinného roztoku/ g sušiny, zesítný hydrogel absorboval 93,28 g močovinného roztoku / g sušiny. Vysoké bobtnací poměry jsou důsledkem interakcí močoviny s polárními skupinami hydrogelu za vzniku vodíkových vazeb. Do jaké míry k těmto interakcím dochází uvnitř gelové struktury nelze posoudit, v každém případě k nim dochází na povrchu hydrogelu, jak je patrné z obrázků 42; 43 a 44. Již z těchto výsledků lze usuzovat, že testované hydrogely nebudou dobrými nosiči hnojiv iontové povahy, mohou však být saturovány sloučeninami neutrálními, zejména schopnými interakcí s hydrogelovou maticí, jak ukázal příklad močoviny.



Obrázek 43: Snímky zesítného hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou nabobtnalého v roztoku močoviny (vlevo) a před nabobtnáním (vpravo). Pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 1000x.



Obrázek 44: Snímky nezesítěného hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou nabobtnalého v roztoku močoviny (vlevo) a před nabobtnáním (vpravo). Pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 1000x.

Tabulka 5: Bobtnací poměry škrobových hydrogelů v nenasycených roztocích hnojiv

Typ hydrogelu	Bobtnací poměr [g roztoku/g sušiny]		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Močovina
Hydrogel bez síťovadla	3,32	0,81	169,14
Hydrogel se síťovadlem	2,14	0,74	93,28

3.2.10.2 Obsah hnojiv v hydrogelu nabobtnalém v jejich roztocích

Postup stanovení obsahu síranu amonného, dusičnanu vápenatého a močoviny v hydrogelu nabobtnalém v roztocích těchto hnojiv o koncentraci 4 mol.l^{-1} je popsán v kap. 2.3.3.7).

Výsledky těchto experimentů jsou shrnuty do tabulky 6. Hydrogel se síťovadlem absorboval 57,27 % síranu amonného, bez síťovadla 68,83 %, což lze vysvětlit tím, že u hydrogelu se síťovadlem molekuly síranu amonného hůře pronikaly do vnitřní struktury než u hydrogelu bez síťovadla. Obsah amoniakálního dusíku v hydrogelu se síťovadlem byl 12,14%, hydrogel bez síťovadla obsahoval 14,58 % dusíku. Množství síry v hydrogelu se síťovadlem dosahovalo 13,9 %, v hydrogelu bez síťovadla 16,7 % síry.

Dusičnan vápenatý byl testovaným hydrogelem zadržován v menší míře, nežli síran amonný. Stejně jako u absorpce roztoku síranu amonného, tak i v případě dusičnanu vápenatého hydrogel bez síťovadla absorboval větší množství hnojiva (49,16 %) ve srovnání se zesítěným hydrogelem (34,55 %) Procentuální obsah dusičnanového dusíku u hydrogelu bez síťovadla byl 5,83 %, u hydrogelu se síťovadlem pouze 4,1 %. Obsah vápníku v obou hydrogelech byl tedy také nízký (8,34 % v hydrogelu nezesítěném, 5,86 % v hydrogelu zesítěném). Z hlediska obsahu dusíku je tedy koncentrovanějším zdrojem této živiny hydrogel nasycený roztokem síranu amonného, jeho výhodou je i přítomnost síry.

Jak již naznačovaly hodnoty bobtnacích poměrů hydrogelů nabobtnalých v roztocích hnojiv, podstatně vyšší absorpci ve srovnání se síranem amonným a dusičnanem vápenatým bylo možné očekávat v případě zadržování močoviny. Velmi dobrých výsledků dosahoval hydrogel bez síťovadla, který obsahoval 92,9 % močoviny, což odpovídá obsahu dusíku 43,31 %. Tato hodnota je blízká obsahu dusíku v močovině (46 %). U zesítěného hydrogelu byl obsah močoviny menší a dosahoval stále velmi vysokých 78,6 % (obsah dusíku 36,64 %). Hydrogely, zesítěné i nezesítěné, nabobtnalé v roztoku močoviny a následně vysušené mohou tedy být používány i jako bohatý zdroj dusíku.

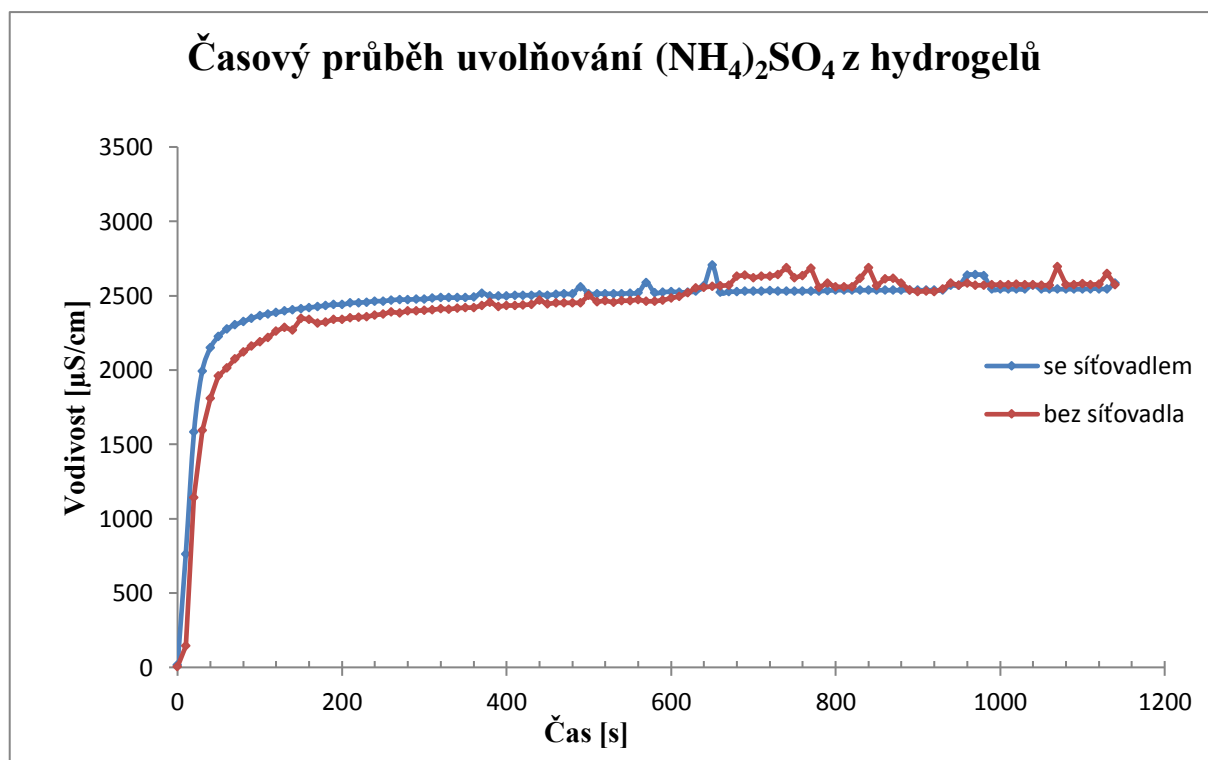
Tabulka 6: Obsahy močoviny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v hydrogelu na bázi kukuřičného škrobu nabobtnalého v roztocích hnojiv o koncentraci 4 mol.l^{-1}

Typ hydrogelu	Obsah živin [%]				
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Močovina
	N	S	Ca	N	N
Hydrogel bez síťovadla	68,83		49,16		92,9
	14,58	16,7	8,34	5,83	43,31
Hydrogel se síťovadlem	57,27		34,55		78,6
	12,14	13,9	5,86	4,1	36,64

3.2.10.3 Rychlost uvolňování hnojiv z hydrogelu nabobtnalého v jejich roztocích

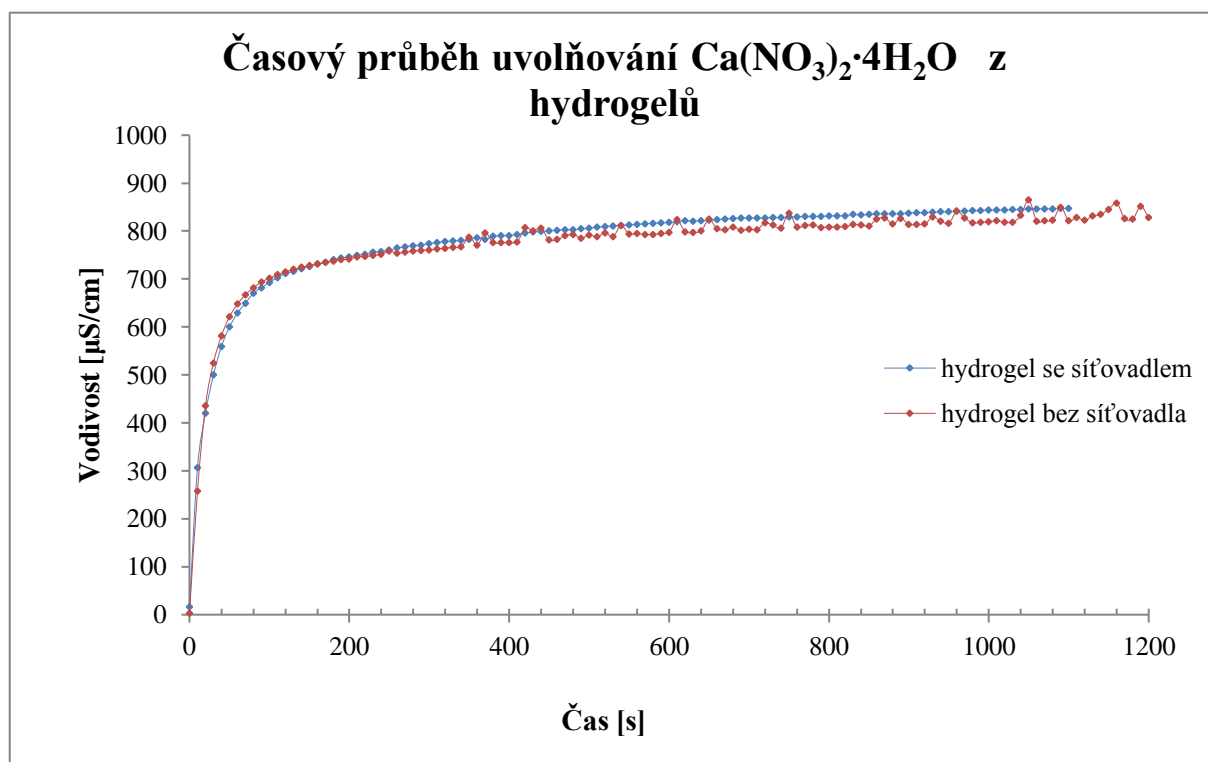
Postup, kterým byla studována rychlost uvolňování síranu amonného, dusičnanu vápenatého a močoviny z hydrogelů nabobtnalých v jejich roztocích a následně vysušených, je uveden v kap. 2.3.3.6. Výsledkem těchto testů byly tzv. rozpouštěcí křivky, což jsou časové závislosti koncentrací látek uvolňovaných z hydrogelu do vodného prostředí. V případě síranu amonného a dusičnanu vápenatého byla mírou jejich koncentrace v roztoku jeho vodivost, u močoviny, jejíž roztoky jsou nevodivé, byla metodou HPLC stanovována přímo její koncentrace v odebíraných vzorcích výluhu. Porovnávány byly rovněž průběhy uvolňování hnojiv z hydrogelu zesítěného a nezesítěného, připravených pod inertní atmosférou (viz kap. 2.3.1.2 ; 2.3.1.1 s 1,0 g AAM).

Na obrázku 45 jsou zobrazeny časové závislosti vodivosti, které odpovídají rychlosti uvolňování síranu amonného do demineralizované vody. U obou hydrogelů došlo k velmi rychlému vyloužení síranu během cca 5 minut, zesítění hydrogelu se na rychlosti uvolňování prakticky neprojevalo. .



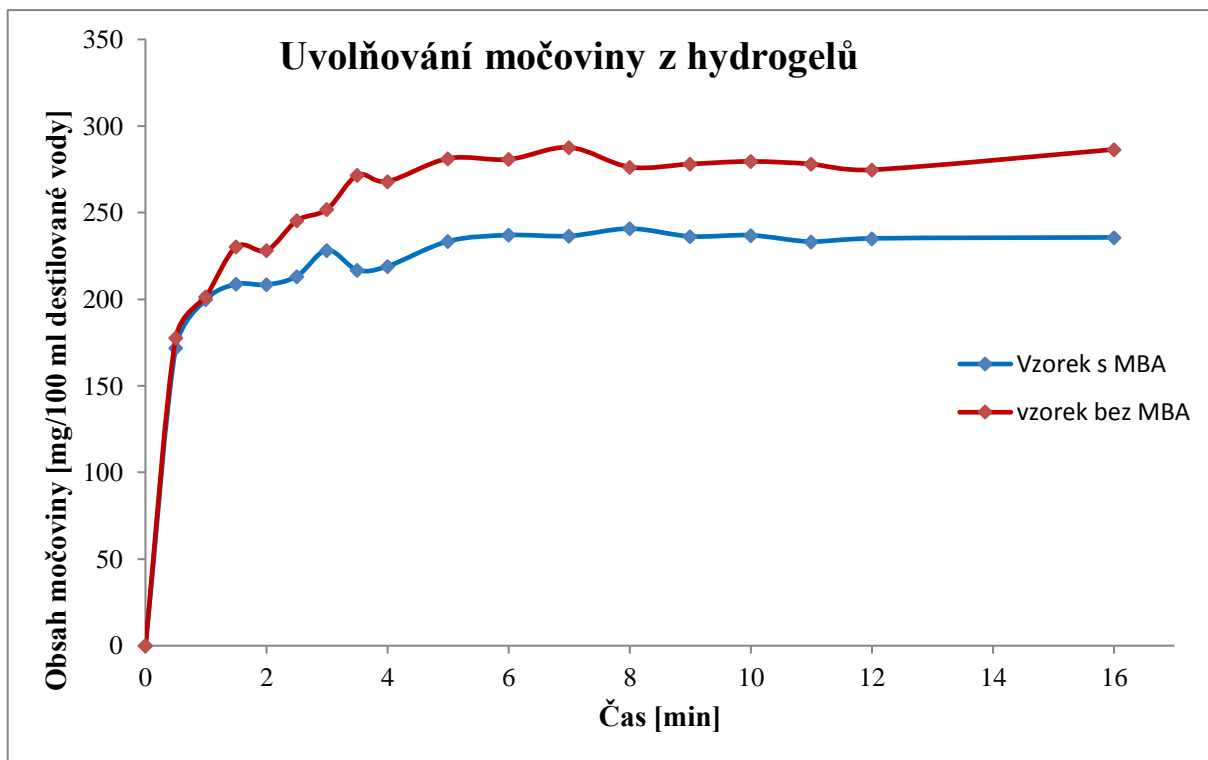
Obrázek 45: Časové průběhy uvolňování $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ z hydrogelů nabobtnalých v jeho roztoku o koncentraci 4 mol.l^{-1}

Rychlost uvolňování dusičnanových iontů z obou hydrogelů nasycených ve 4 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ je zobrazena na obrázku 46. I v tomto případě je z obrázku patrné, že uvolnění dusičnanu vápenatého proběhlo velmi rychle, u obou hydrogelů do cca 5 minut.



Obrázek 46: Časové průběhy uvolňování $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ z hydrogelů nabobtnalých v jeho roztoku o koncentraci 4 mol.l^{-1}

Průběhy uvolňování močoviny jsou zobrazeny na obrázku 47. Je z něho vidět, že i v tomto případě dochází k rychlému uvolnění hnojiva z hydrogelu, do 8 minut dojde k jeho úplnému přechodu z obou hydrogelů do roztoku. Hydrogel bez síťovadla MBA uvolnil 280 mg močoviny/100 ml demineralizované vody, hydrogel se síťovadlem 236 mg/100 ml demineralizované vody. Lze tedy konstatovat, že testované škrobové hydrogely mohou být zdrojem rychle dostupných živin a nemohou být používány jako hnojiva s dlouhodobým účinkem.

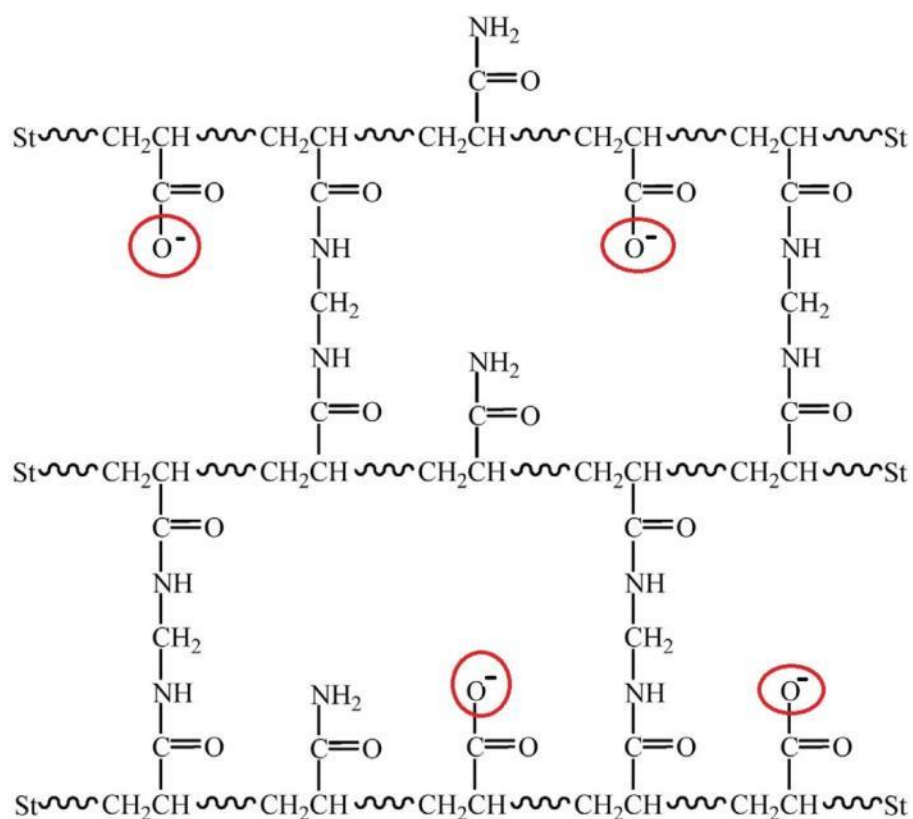


Obrázek 47: Časové průběhy uvolňování močoviny z hydrogelů nabobtnalých v roztoku o koncentraci močoviny 4 mol.l⁻¹

3.2.11 Kationtově - výměnná kapacita hydrogelu

Stanovení kationtově výměnné kapacity (KVK) hydrogelu bylo provedeno podle návodu v kap. 2.3.3.8. Iontová výměna byla sledována u hydrogelu se síťovacím činidlem (0,0162 mmol MBA/g škrobu) připraveného z kukuřičného škrobu podle návodu v kap. 2.3.1.2.

Metoda je založena na zjištění množství vápenatých iontů zachycených na karboxylových skupinách kyseliny akrylové vázané ve struktuře hydrogelu viz. Obrázek 48.



Obrázek 48: Struktura roubovaného kopolymeru kyseliny akrylové, akrylamidu a škrobu zesíťovaného MBA [60]

Koncentrace vápenatých iontů ve výluhu hydrogelu nasyceného vápenatými ionty roztokem chloridu barnatého byla stanovena metodou iontové chromatografie kationtů. Bylo zjištěno, že navažované množství suchého hydrogelu (0,5 g) vážalo 0,9 mmol iontů Ca^{2+} , tedy že kationtově výměnná kapacita testovaného hydrogelu činí 3,6 mmol jednomocných kationtů/g suchého hydrogelu. To odpovídá např. 144 mg vápníku/g suchého hydrogelu. Jestliže se KVK půd pohybuje v rozmezí od cca 10 mmol/100 g (lehké půdy) do cca 30 mmol/100 g (těžké půdy) [61], pak je KVK testovaného hydrogelu více než 10 krát vyšší a jeho předpokládané použití na lehkých půdách příznivě ovlivní nejen jejich vodní režim, ale i schopnost zadržovat výměnným způsobem půdní kationty, včetně živin z aplikovaných hnojiv.

4 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo vypracovat literární rešerši týkající se syntézy, vlastností a využití hydrogelů na bázi roubovaného kopolymeru škrobu a syntetických monomerů. U takto připravených vzorků hydrogelů stanovit fyzikálně - chemické vlastnosti, které jsou významné z hlediska aplikace v zemědělství pro výživu rostlin a regulaci půdní vláhly. Naměřené výsledky kriticky zhodnotit a navrhnout zaměření dalšího výzkumu v oblasti agrochemického využití biodegradabilních hydrogelů na bázi přírodních polysacharidů.

Teoretická část diplomové práce byla zaměřena na rozdělení, obecný popis a využití hydrogelů. Dále bylo popsáno složení škrobu, modifikace škrobu a deriváty škrobu za vzniku hydrogelu.

V experimentální části byly z nativních druhů škrobů připraveny hydrogely na bázi kopolymerů škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu. Hydrogely připravené z kukuřičného škrobu byly zesítěny N,N'-methylen – bis-akrylamidem. Pro experimenty byly jako výchozí zvoleny poměry reaktantů a reakční podmínky doporučené v lit. [58].

U škrobových hydrogelů byly stanoveny bobtnací poměry, aby bylo možné určit, zda jsou vhodné pro použití v zemědělství jako regulátory půdní vlhkosti. Všechny uváděné hodnoty jsou aritmetickým průměrem výsledků 3 opakovaných experimentů. Zesítěné hydrogely připravené z kukuřičného škrobu pod inertní dusíkovou atmosférou měly hodnotu bobtnacího poměru 170 g vody/ g sušiny. Pokud byl zesítěný hydrogel připraven na vzduchu, měl hodnotu bobtnacího poměru pouze 124 g vody/ g sušiny. Proto byly další hydrogely připravovány výhradně pod inertní dusíkovou atmosférou, která eliminovala negativní vliv přítomnosti kyslíku na průběh radikálové kopolymerace.

Byly optimalizovány podmínky syntézy hydrogelů požadovaných vlastností, jako jsou doba polymerace, obsah akrylamidu a síťujícího činidla v reakční směsi. Jako nejvhodnější doba syntézy byla při teplotě 75°C stanovena na 2 hodiny, kdy byl získán produkt s bobtnacím poměrem 170 g vody/g sušiny. Hydrogel připravený po jednodinové polymeraci při téže teplotě měl hodnotu bobtnacího poměru 145 g vody/ g sušiny, tříhodinová syntéza vedla k produktu o bobtnacím poměru 126 g vody/ g sušiny.

U hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou byly porovnány výsledky bobtnacích testů při použití různého množství síťovacího činidla.

Hydrogel připravený s 0,0162 mmol MBA/g škrobu měl bobtnací poměr 166 g vody/g sušiny, 0,0081 mmol MBA/g škrobu vedlo k hydrogelu s bobtnacím poměrem 182 g vody/ g sušiny, další snížení obsahu MBA na hodnotu 0,00485 mmol MBA/ g škrobu vedlo k bobtnacímu poměru 197 g vody/g sušiny a hydrogel, u kterého nebylo vůbec použito síťovací činidlo, měl hodnotu bobtnacího poměru 432 g vody/ g sušiny. I minimální přídavek síťovadla tedy vedl ke zpevnění 3D struktury gelu natolik, že došlo k výraznému omezení jeho bobtnací schopnosti. Z tohoto hlediska není zesílení gelové struktury žádoucí.

Dále byla studována bobtnavost hydrogelů připravených ze škrobů různého původu a současně s rozdílným obsahem akrylamidu (0,5 g a 1,0 g). Velmi zajímavých hodnot bobtnacího poměru bylo dosaženo u hydrogelu připraveného z tzv. voskového kukuřičného škrobu (škrob s velmi nízkým obsahem amylozy) a s 0,5 g AAM (780,4 g vody/ g sušiny). Při obsahu AAM 1,0 g hodnota bobtnacího poměru poklesla, ale byla stále velmi vysoká (502,1 g vody/ g sušiny). Bobtnavosti ostatních druhů škrobu pro obsah 0,5 g AAM v reakční směsi byly srovnatelné a pohybovaly se okolo 550 g vody/g (viz Obrázek 32). Na základě získaných údajů (viz kap. 3.2.4 a 3.2.5) lze konstatovat, že s výjimkou hydrogelu z bramborového škrobu došlo u všech ostatních hydrogelů zvýšením obsahu akrylamidu v reakční směsi z 0,5 g na 1,0 g ke snížení bobtnací schopnosti o cca 20%, u voskového škrobu až o 35%, stále však dosahovaly příznivých hodnot, cca 450 g vody/g sušiny hydrogelu.

Další důležitou vlastností, která byla u hydrogelů připravených pod inertní atmosférou zkoumána, je jejich rozpustnost ve vodě při laboratorní teplotě. Byl sledován vliv množství síťovadla, akrylamidu i původu použitého škrobu (viz kap. 3.2.6; 3.2.7). Na vzorcích hydrogelu z kukuřičného škrobu bylo zjištěno, že se stoupajícím množstvím síťovadla v reakční směsi jejich rozpustnost klesá. Jestliže u hydrogelu připraveného bez použití MBA činila rozpustnost 2,43 mg/100 ml vody, u hydrogelu, k jehož přípravě bylo použito 0,0162 mmol MBA/g škrobu, to bylo pouze 0,73 mg/100 ml vody,

Obdobný vliv na rozpustnost hydrogelů měl i obsah akrylamidu, což bylo ověřováno na vzorcích hydrogelů připravených z různých druhů škrobu bez použití síťovadla a s 0,5 g nebo 1,0 g AAM. Zvýšením obsahu AAM v reakční směsi z 0,5 g na 1,0 g došlo u hydrogelů připravených ze všech testovaných druhů škrobu k poklesu rozpustnosti o 28% (pšeničný škrob z 7,27 mg/100 ml na 5,13 mg/100 ml) až 72% (voskový kukuřičný škrob z 7,5 mg/100 ml na 2,10 mg/100 ml).

Testy bobtnavosti a rozpustnosti hydrogelů připravených roubováním kyseliny akrylové a akrylamidu na škrob prokázaly, že důsledkem zvyšujícího se obsahu MBA jako síťovacího činidla a AAM jako monomerní složky kopolymerační reakce je na jedné straně žádoucí pokles rozpustnosti hydrogelu, na straně druhé však dochází ke snížení bobtnacího poměru. Nicméně jak prokázaly zatím jen orientační experimenty, opakováním cyklů bobtnání a sušení sice postupně dochází k úbytku hydrogelu, ale i po 3 těchto cyklech je zbytek hydrogelu schopen zadržet značná množství vody, řádově desítky až stovky g/g sušiny. A jelikož cílem práce je syntéza hydrogelů se sníženým obsahem nežádoucích látek, mezi něž MBA a AAM patří, lze přesto jako regulátor půdní vlhkosti doporučit škrobové hydrogely, k jejichž přípravě nebylo použito MBA a obsah akrylamidu byl 0,25 g AAM/g škrobu.

Zesítnění pomocí MBA a s tím související pokles bobtnavosti se promítly i do rychlejšího vysychání nabobtnalého hydrogelu (kap. 3.2.8). Hydrogel bez síťovacího činidla vyschl při laboratorní teplotě během 46 hodin, zesítněný produkt do 29 hodin. Doba vysychání nabobtnalých hydrogelů byla úměrná množství absorbované vody.

Z hlediska praktického využití hydrogelů jako pomocné půdní látky (regulátoru půdní vláhy a zdroje živin) je důležitým parametrem i jejich chemická stabilita a bobtnací schopnost při různých hodnotách půdní reakce. Bylo zjištěno (viz kap. 3.2.9), že škrobové hydrogely roubované kyselinou akrylovou a akrylamidem jsou stabilní v oblasti $\text{pH} = 4 - 8$, což je rozmezí půdní reakce zemědělsky využívaných půd, v něm tyto hydrogely dosahují také maximálních bobtnacích poměrů.

Do jaké míry mohou připravené hydrogely sloužit jako zdroje živin prokázaly experimenty, při nichž bylo testováno, jaké množství roztoků vybraných dusíkatých hnojiv jsou schopny absorbovat a následně tyto látky uvolnit. Jako nosiče dusíku byly zvoleny močovina, dusičnan vápenatý a síran amonný. U hydrogelů nabobtnalých ve čtyř-molárních roztocích těchto látek byly stanoveny bobtnací poměry, obsah živin ve vysušeném hydrogelu a rychlost jejich uvolnění do destilované vody. Testování těchto vlastností bylo provedeno na hydrogelu připraveném z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou, s 1,0 g AAM, bez síťovadla a s 0,0162 mmol MBA/g škrobu. Výsledky jsou diskutovány v kap. 3.2.10.

Stejně jako v případě bobtnání ve vodě, i zde bylo dosaženo vyšších bobtnacích poměrů s nezesítněným hydrogelem, i když v případě obou anorganických solí rozdíly nebyly

příliš vysoké. Nezesítený hydrogel nabobtnalý v roztocích síranu amonného a dusičnanu vápenatého vykazoval velmi malé hodnoty bobtnacích poměrů. V případě roztoku síranu amonného to bylo 3,32 g roztoku síranu /g sušiny, obsah dusíku ve vysušeném hydrogelu činil 14,6 % a obsah síry 16,7 %. U dusičnanu vápenatého činil bobtnací poměr nezesíteného hydrogelu 0,81 g roztoku/g sušiny, obsah dusíku ve vysušeném hydrogelu 5,8 % a obsah vápníku 8,3%. Uvolnění obou solí z vysušeného hydrogelu proběhlo do cca 5 minut.

V porovnání s bobtnáním hydrogelů v roztocích $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ několikanásobně vyšších bobtnacích poměrů bylo dosaženo v případě absorpce roztoku močoviny. U zesíteného hydrogelu měl bobtnací poměr hodnotu 93,3 g močoviny/g sušiny, obsah močovinného dusíku ve vysušeném hydrogelu činil 36,6 %. Nezesítený hydrogel vykazoval bobtnací poměr dokonce 169,1 g močoviny/g sušiny a obsah dusíku 43,3 %. Vysoké množství zadržené močoviny je zřejmě důsledek vodíkových interakcí mezi molekulami močoviny a hydroxylovými a aminovými funkčními skupinami hydrogelu. K uvolnění veškeré močoviny zadržené hydrogelem trvalo bez ohledu na zesíťování 8 minut. Hydrogely nabobtnalé v močovinně mohou tedy být koncentrovaným a rychlým zdrojem dusíku při odstraňování jeho půdního deficitu a jsou proto zajímavým tématem z hlediska využití v zemědělství při výživě rostlin.

Jako poslední prakticky využitelný parametr byla u testovaných hydrogelů studována jejich kationtově výměnná kapacita způsobená přítomností karboxylových skupin vnesených do jejich struktury kyselinou akrylovou. Jedná se o vlastnost, která má pro kvalitu půd velký význam, neboť vypovídá o jejich schopnosti výměnným způsobem vázat kladně nabitě ionty, mezi něž patří i mnohé živiny (např. Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , kationty mikroprvků) U škrobového hydrogelu byla stanovena KVK 360 mmol jednomocných kationtů/100 g suchého hydrogelu. Jestliže se KVK půd pohybuje v rozmezí cca 10 – 30 mmol/100 g půdy, pak je KVK testovaného hydrogelu více než 10 krát vyšší a jeho předpokládané použití na lehkých půdách příznivě ovlivní nejen jejich vodní režim, ale i schopnost zadržovat výměnným způsobem půdní kationty, včetně živin z aplikovaných hnojiv.

Biodegradabilní hydrogely na bázi škrobů roubovaných kyselinou akrylovou a akrylamidem mohou tedy být vhodnou ekologickou alternativou ke komerčním plně syntetickým polymerům kyseliny akrylové a akrylamidu. Vysoké bobtnavosti je dosaženo při sníženém obsahu potenciálně rizikového akrylamidu, lze je aplikovat v menších dávkách nežli syntetické produkty vykazující nižší bobtnavost (v rozmezí 250 - 300 g vody/g navážky) [62;

63], vedle funkce regulátoru půdní vláhly mohou být zdrojem živin, zejména močovinového dusíku. Nezanedbatelnou předností je i jejich poměrně vysoká kationtově výměnná kapacita. Další výzkum by měl být zaměřen na optimalizaci podmínek syntézy studovaného typu hydrogelů, na odstranění zbytkových monomerních nečistot z produktu a na přípravu kvalitních škrobových či jiných polysacharidových biodegradovatelných hydrogelů graftedovaných zdravotně zcela nezávadnými monomery. Žádoucí by byl rovněž vývoj hydrogelů s pomalejším uvolňováním absorbované vody a živin.

5 Seznam použité literatury

1. **KALIA, Susheel and SABAA, M.W.**. *Polysaccharide based graft copolymers*. Heidelberg : Springer, 2013. ISBN 978-3-642-36566-9.
2. **Cai, Wensheng and Gupta, B. Ram.** *Hydrogels*. [Kirk -Othmer Encyclopedia of chemical technology] Hoboken, USA : Auburn University, 2012. DOI: 10.1002/0471238961.0825041807211620.a01.pub2.
3. **Ahmed, Enas M.** Hydrogel: Preparation, characterization and application. *Journal of Advanced Research*. 2, 2013, Sv. 6, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
4. **Singh, Kumar Shailesh, Dhyani, Archana and Juyal, Divya.** Hydrogel: Preparation, Characterization and applications. *The Pharma Innovation Journal*. str.25-32, 2017.
5. **Peppas, N.A., Kanelberger, M.A. and Slaughter, B.V.** Hydrogels. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. str. 385-395, 2012, Sv. 9.
6. **Pluhařová, Lenka.** *Diplomová práce: Vliv síťovacích činidel na vlastnosti hydrogelů na bázi bramborového škrobu*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2014.
7. **Ottenbrite M., Raphael, Park, Kinam and Okano, Teruo.** *Biomedical applications of hydrogels handbook*. New York : Springer Science, 2010. ISBN 978-1-4419-5919-5.
8. **Kyle, Robert A., Steensma P., David and Shampo A., Marc.** Otto Wichterle— Inventor of the First Soft Contact Lenses. *Mayo Clinic Proceedings*. 2016, Sv. 91, 3.
9. **Pujol-Villa, Ferran, et al.** Bioelectrochromic hydrogel for fast antibiotic-susceptibility testing. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, Sv. 511, stránky 251-258.
10. **Guilherme R., Marcos, et al.** Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier. *European Polymer Journal*. 2015, Sv. 72, stránky 365-385.
11. **Kabiri, K., et al.** Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. *Journal of Materials Science*. str.5711-5735, 2010, Sv. 45, 21.
12. **Kodet, Josef, Šotolová, Ilona a Štěrbá, Slavoj.** *Plníci, zahušťovací, gelotvorné a stabilizační látky pro potraviny*. Praha : Středisko potravinářských informací, 1993. ISBN 80-85120-32-1.
13. **Odstrčil, Jaroslav.** *Biochemie*. Brno : Institut pro další vzdělávání pracovníků ve zdravotnictví, 1995. ISBN 80-7013-190-X.
14. **Hoza Ignác, Sumczynski, Daniela, Lazárková, Zuzana, Budínský, Pavel.** *Potravinářská biochemie I*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. ISBN 978-80-7318-936-5.

15. **Čegan, Alexander, Štěpánková, Šárka a Korecká, Lucie.** *Obecná biochemie pro speciální chemicko-biologické obory.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2012. ISBN 978-80-7395-470-3.
16. **Čepička, Jaroslav.** *Obecná potravinářská technologie.* Praha : Ediční a audiovizuální centrum VŠCHT, 1995. ISBN 80-7080-239-1.
17. **Velíšek, Jan a Hajšlová, Jana.** *Chemie potravin 1.* Tábor : OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-17-6.
18. **Tregubov, Nikolaj.** *Technológia škrobu a výrobkov zo škrobu.* Bratislava : Vydavateľstvo ľahký a potravinársky priemysel, 1986.
19. **Tester, F. Richard, Karkalas, John and Xin, Qi.** Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science.* Glasgow Caledonian University, 2004, Sv. 39, 2.
20. **Davídek, Jiří, Janíček, Gustav a Pokorný, Jan.** *Chemie potravin.* Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
21. **Dudáš, František a spol.** *Skladování a zpracování rostlinných výrobků.* Praha : Státní zemědělské nakladatelství, 1981.
22. **Bačáková, Martina.** *Diplomová práce: Obsah amylosy a amylopektinu v pšeničné mouce.* Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012.
23. **Singh, Narpinder, et al.** Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry.* Guru Nanak Dev University, Indie, 2003, Sv. 81, 2.
24. **Gonera, A. and Cornillon, P.** Gelatinization of Starch/Gum/Sugar Systems Studied by using DSC, NMR, and CSLM. *Starch/Stärke. Starch - Stärke.* 54, 2002, Sv. 11, str 508 - 516.
25. **Zobel, HENRY F.** Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. *Starch: Chemistry and Technology.* Food Science and Technology, 1984, str. 285-309.
26. **Les, Copeland, et al.** Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids.* str. 1527-1534, 2009, Sv. 23, 6.
27. **Kadlec, Pavel.** *Tehnologie sacharidů.* Praha : VŠCHT Praha, 2000. ISBN 80-708-0400-9.
28. **Shujun, Wang, et al.** Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive reviews in food science and food safety.* str. 568 - 585, 2015, Sv. 14, 5.
29. **Kadlec, Pavel a další.** *Přehled tradičních potravinářských výrob.* Ostrava : Key Publishing s.r.o., 2012. ISBN 978-80-7418-145-0.
30. **Kadlec, Pavel, a další.** *Technologie potravin: Co byste měli vědět o výrobě potravin?* Ostrava : Key Publishing s.r.o., 2009. ISBN 978-80-7418-051-4.
31. **Němeček, Lukáš.** *Diplomová práce: Modifikované škroby jako perspektivní hydrogely pro agrochemické využití.* Pardubice : Univerzita Pardubice, 2012.

32. **Drdák, M a další.** *Základy potravinářských technologií.* Bratislava : Malé centrum, 1996. ISBN 80-967064-1-1
33. E1404 - Oxidovaný škrob. *Fér Potravina.* [Online] [Citace: 1. 4 2018.] <http://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E1404>.
34. **Eliasson, Charlotte-Ann.** *Starch in food: Structure, function and applications.* Cambridge - Anglie : Woodhead Publishing Limited and CRC Press, 2004. ISBN 1-85573-909-7.
35. **Horáková, Michaela.** Diplomová práce: Příprava a studium vlastností hydrogelů na bázi škrobů. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2014.
36. **Lepeniotis, Stefanos and Feuer, Bernice I.** Synthesis of starch acetate: Statistical designed experiments to optimize the reaction conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* str.229-243, 1997.
37. **Liebner, Falk, Fischer, Klaus and Passauer, Lars.** Starch Phosphate Hydrogels. Part I: Synthesis by Mono-phosphorylation and Cross-linking of Starch. *Starch.* str. 621-627, 2009, Sv. 61, 11.
38. **Gao, Fei, et al.** Preparation and characterization of starch crosslinked with sodiumtrimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. *Carbohydrate Polymers.* str.310-318, 2014, Sv. 103.
39. **Ačkar, Durdica, et al.** Starch Modification by Organic Acids and Their Derivatives:Review. *Molecules.* str.19554-19570, 2015, Sv. 20.
40. **BeMiller, James N. and Huber, Kerry C.** Starch. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1. 2011.
41. **Woo, Kyungsoo and Seib, Paul A.** Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate polymers.* str.263-271, 1997, Sv. 33, 4.
42. **Dastidar, Ghosh Trina and Netravali, N. Anil.** 'Green' crosslinking of native starches with malonic acid and their properties. *Carbohydrate Polymers.* str.1620-1628, 2012, Sv. 90, 4.
43. **Shah, Nimish and Mewada, Rajubhai Kanaiyalal.** Crosslinking of starch and its effect on viscosity behaviour. *Reviews in Chemical Engineering.* str.265-270, 2016, Sv. 32, 2.
44. Acrylic acid. *PubChem - Open chemistry database.* [Online] [Citace: 10. 2 2018.] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6581>
45. Monomery: Výroba důležitých monomerů na bázi propylenu. *Petroleum.cz.* [Online] [Citace: 11. 2 2018.] <http://www.petroleum.cz/vyrobky/monomery.aspx>.
46. **Chen, Qing, et al.** Synthesis and characterization of amylose grafted poly(acrylic acid)and its application in ammonia adsorption. *Carbohydrate Polymers.* str.429-434, 2016, Sv. 153.

47. **Zhang, Yan, Lin, Zhao and Chen, Yizhong.** Synthesis and Characterization of Starch-g-Poly(acrylic acid)/Organo-Zeolite 4A Superabsorbent Composites With Respect to Their Water-Holding Capacities and Nutrient-Release Behavior. *Polymer composites*. str. 1838 -1848, 2017, Sv. 38, 9.
48. **Al, Ebru, et al.** Synthesis and Properties of Starch-Graft-Acrylic Acid/Na-Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels. *Journal of applied polymer science*. str.16-22, 2008, Sv. 109, 1.
49. **Keles, Sibel, Güçlü, Kamze and Güçlü, Kubilay.** Competitive Removal of Nickel (II), Cobalt (II),and Zinc (II) Ions from Aqueous Solutions by Starch-Graft-Acrylic Acid Copolymers. *Journal of applied polymer science*. str. 1800-1805, 2007, Sv. 106, 3.
50. **Rinaudo, Marguerite.** Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. str.603-632, 2006, Sv. 31, 7.
51. **Zubber, Mohammad, Barikani, Mehdi and Zia Mahmood, Khalid.** Chitin and Chitosan Based Blends, Composites and Nanocomposites. *Advances in Natural Polymers*. str.55-119, 2012, Sv. 18.
52. **Paul, Willi, et al.** Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*. str. 641-678, 2009, Sv. 34, 7.
53. **Kamoun, A. Elbadawy.** N-succinyl chitosan–dialdehyde starch hybrid hydrogels for biomedical applications. *Journal of Advanced Research*. str.69-77, 2016, Sv. 7, 1.
54. Cysteine. *PubChem - Open chemistry database*. [Online] [Citace: 2. 3 2018.] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5862>.
55. Éčka - katalog přídatných látek. *dTest*. [Online] [Citace: 1. 3 2018.] <https://www.dtest.cz/ecka/430/e-920-l-cystein?section=6>.
56. L-cysteine. *Sigma-Aldrich*. [Online] [Citace: 12. 3 2018.] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/168149?lang=en®ion=CZ>.
57. **Li, Yansling, et al.** A biodegradable starch hydrogel synthesized via thiol-ene click. *Polymer Degradation and Stability*. str.75-82, 2017, Sv. 137.
58. **Doane, McKee Wiliam, Doane, Wiliam Steven and Savich H., Milan.** *Superabsorbent polymers in agricultural applications*. US 2008/0113866 A1 Salt Lake City, USA, 15. 5 2008.
59. **Huajun, Liu, et al.** *Preparation method of starch-grafted polyacrylic acid super absorbent resin*. CN103554371A Čína, 5. 2 2014. Superabsorbent.
60. **Zhu, Baodong, et al.** Structure and properties of semi-interpenetrating network hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. str.448-455, 2015, Sv. 133.
61. **Poláková Šárka a další.** Bazální monitoring zemědělských půd 1992 - 2001, ÚKZÚZ Brno, 2002.
62. Agrisorb. *Agroprotec*. [Online] [Citace: 8. 5 2018.] <http://www.agroprotec.cz/data/Agrisorb.pdf>.

63. Návod k použití - Hydrogel. *Hydrogel - šetří vodu*. [Online] [Citace: 8. 5 2018.]
http://hydrogel.cz/download/Hydrogel_navod_k_pouziti_CZ2017-etiketa.pdf.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Struktury hydrogelů podle povahy polymeru	14
Obrázek 2: Vybrané aplikace hydrogelů	15
Obrázek 3: Schematické uspořádání amylózy	18
Obrázek 4: Schematické uspořádání amylopektinu.....	19
Obrázek 5: Snímky škrobových zrn získané skenovacím elektronovým mikroskopem: a) rýžová zrna, b) pšeničná zrna, c) bramborová zrna, d) kukuřičná zrna.....	21
Obrázek 6: Schéma možných kroků enzymatické hydrolýzy škrobů.....	26
Obrázek 7: Reakční schéma přípravy acetátu škrobu.....	28
Obrázek 8: Reakční schéma vzniku fosfátu škrobu.....	28
Obrázek 9: Reakční schéma vzniku zesíťovaného fosfátu škrobu	29
Obrázek 10: Reakční schéma přípravy sukcinátu škrobu.....	29
Obrázek 11: Reakční schéma vzniku hydroxypropyletheru škrobu	30
Obrázek 12: Zesíťování škrobu kyselinou malonovou	31
Obrázek 13: Zesíťování škrobu kyselinou adipovou.....	31
Obrázek 14: Zesíťování škrobu pomocí POCl_3	32
Obrázek 15: Popis radikálové polymerace škrobu graftedovaného kyselinou akrylovou	33
Obrázek 16: Reakční schéma vzniku – graft - kopolymeru škrobu a kyseliny akrylové	33
Obrázek 17: Reakční schéma vzniku –graft kopolymeru škrobu s kyselinou akrylovou	35
Obrázek 18: Struktura chitinu.....	36
Obrázek 19: Strukturní vzorec chitosanu.....	36
Obrázek 20: Příprava chitosan - škrobového hydrogelu.....	37
Obrázek 21: Struktura L-cysteinu.....	38
Obrázek 22: Schémata přípravy thiolového a allylového škrobu	39
Obrázek 23: Aparatura pro přípravu hydrogelu pod inertní atmosférou	42
Obrázek 24: Schémata reakcí probíhajících během přípravy hydrogelu za pomoci síťovacího činidla MBA	43
Obrázek 25: Monofilní sáček s nabobtnalým hydrogelem (metoda T-bag)	45
Obrázek 26: Hydrogel z kukuřičného škrobu (vlevo) a bramborového škrobu (vpravo).....	50
Obrázek 27: Snímek suchého hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu zesíťovaného MBA v poměru 0,0162 mmol MBA/g škrobu (pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 2000x).....	51
Obrázek 28: Snímek hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu bez síťovacího činidla (pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 2000x).....	51
Obrázek 29: Časové průběhy bobtnání hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou a na vzduchu	53
Obrázek 30: Časové průběhy bobtnání hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou pro různé reakční doby	54
Obrázek 31: Porovnání BP pro hydrogely připravené z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou pro různá množství síťovacího činidla MBA	55
Obrázek 32: Porovnání BP pro hydrogely připravené z různých druhů škrobů pod inertní atmosférou s 0,5 g AAM.....	56

Obrázek 33: Porovnání BP pro hydrogely připravené z různých druhů škrobů pod inertní atmosférou s navázkou 1,0 g AAM	58
Obrázek 34: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z různých druhů škrobu s navázkou 0,5 g akrylamidu	59
Obrázek 35: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z různých druhů škrobu s navázkou 1,0 g akrylamidu	60
Obrázek 36: Porovnání rozpustnosti hydrogelů připravených z kukuřičného škrobu a různého množství síťovadla MBA	61
Obrázek 37: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z kukuřičného škrobu	62
Obrázek 38: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z kukuřičného, rýžového a voskového kukuřičného škrobu	63
Obrázek 39: Křivky sušení pro hydrogely připravené pod inertní atmosférou z pšeničného a bramborového škrobu	63
Obrázek 40: Závislost bobtnacího poměru hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou s 1,0 g AAM na pH vody	65
Obrázek 41: Snímky hydrogelu po nabobtnání ve 4 mol.l ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ (vlevo) a 4 mol.l ⁻¹ Ca(NO ₃) ₂ (vpravo)	66
Obrázek 42: Snímky hydrogelu po nabobtnání v roztoku močoviny o koncentraci 4 mol.l ⁻¹ ..	66
Obrázek 43: Snímky zesítěného hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou nabotnalého v roztoku močoviny (vlevo) a před nabobtnáním (vpravo). Pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 1000x	67
Obrázek 44: Snímky nezesítěného hydrogelu připraveného z kukuřičného škrobu pod inertní atmosférou nabotnalého v roztoku močoviny (vlevo) a před nabobtnáním (vpravo). Pořízeno skenovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 1000x	68
Obrázek 45: Časové průběhy uvolňování (NH ₄) ₂ SO ₄ z hydrogelů nabobtnalých v jeho roztoku o koncentraci 4 mol.l ⁻¹	71
Obrázek 46: Časové průběhy uvolňování Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O z hydrogelů nabobtnalých v jeho roztoku o koncentraci 4 mol.l ⁻¹	72
Obrázek 47: Časové průběhy uvolňování močoviny z hydrogelů nabobtnalých v roztoku o koncentraci močoviny 4 mol.l ⁻¹	73
Obrázek 48: Struktura roubovaného kopolymeru kyseliny akrylové, akrylamidu a škrobu zesítěného MBA	74

Seznam tabulek

Tabulka 1: Obsah amylozy a škrobu ve vybraných plodinách	17
Tabulka 2: Teploty mazovatění pro různé druhy škrobů stanovené metodou DSC	22
Tabulka 3: Vliv obsahu zeolitu v graft - kopolymeru škrobu a kyseliny akrylové na bobtnací poměry	34
Tabulka 4: Porovnání bobtnacích poměrů a obsahu močoviny pro hydrogel s 10 % zeolitu ..	34
Tabulka 5: Bobtnací poměry škrobových hydrogelů v nenasycených roztocích hnojiv	68
Tabulka 6: Obsahy močoviny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v hydrogelu na bázi kukuřičného škrobu nabobtnalého v roztocích hnojiv o koncentraci 4 mol.l^{-1}	70