UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022 Josef Škorpík

Univerzita Pardubice
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Superabsorbenty na bázi derivátů celulózy

Bakalářská práce

2022 Josef Škorpík

University of Pardubice
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Superabsorbents based on cellulose and its derivates

Bachelor thesis

2022 Josef Škorpík

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Josef Škorpík**
Osobní číslo:	**C20304**
Studijní program:	**B0531A130025 Chemie**
Studijní obor:	**Chemie**
Téma práce:	**Superabsorbenty na bázi derivátů celulózy**
Zadávající katedra:	**Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem. Zaměřte se na popis syntézy a vlastností superabsorbentů.

2. Zjistěte, jak lze využít superabsorbenty na bázi derivátů celulózy k agrochemickým účelům.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petra Kalendová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Superabsorbenty na bázi derivátů celulózy 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Josef Škorpík

Poděkování

Největší poděkování patří vedoucí této bakalářské práce paní Ing. Petře Kalendové, Ph.D. za profesionální vedení, cenné rady, připomínky a čas strávený při tvorbě této bakalářské práce.

Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu během studia a svým kolegům za pomoc s orientací ve studiu.

Anotace

Tato bakalářská práce je zaměřena na popis superabsorbentů na bázi celulózy a jejich využití v zemědělství. Nejprve je zmíněn obecný popis a technologie pro výrobu hydrogelů. Další část je zaměřena na využití hydrogelů nejen v zemědělství ale také v medicíně. Také je popsána charakterizace hydrogelů na bázi celulózy jako bobtnací schopnost či popis vnitřní struktury. Nakonec je v práci podrobně uveden vliv superabsorbentů na bázi celulózy na půdu a růst rostlin.

Klíčová slova

Superabsorbent, celulóza, hydrogel, polymer, zemědělství

Annotation

This bachelor thesis is focused on the description of cellulose-based superabsorbents and their use in agriculture. First **part is** a general description **of hydrogels** and technology **used for** the production of hydrogels. The next part is focused on the use of hydrogels not only in agriculture but also in medicine. The characterization of cellulose-based hydrogels as a swelling ability or a description of the internal structure is also described. Finally, the effect of cellulose-based superabsorbents on soil is detailed. At last, the effect of cellulose-based superabsorbents on soil and plant growth is detailed.

Keywords

Superabsorbent, cellulose, hydrogel, polymer, agriculture

Obsah

Úvod 12
1. Hydrogely 13
1.1 Obecný popis hydrogelů 13
1.2 Rozdělení hydrogelů 13
1.3 Využití hydrogelů 14
1.4 Technologie používané pro výrobu hydrogelů 15
1.5 Mechanické vlastnosti hydrogelů 18
2. Hydrogely na bázi derivátů celulózy 19
2.1 Základní popis 19
2.2 Využití hydrogelů na bázi celulózy 20
2.3 Syntéza superabsorbentů na bázi celulózy 23
3. Charakterizace vlastností superabsorbentů na bázi derivátů celulózy 29
3.1 Rovnovážný bobtnací poměr 29
3.2 Charakterizace struktury hydrogelů 30
3.3 Degradace hydrogelů 33
4. Využití superabsorbentů na bázi celulózy v zemědělství 34
4.1. Vliv superabsorbentů na půdu 34
4.2 Vliv superabsorbentů na pěstování zemědělských plodin 37
Závěr 41
Použitá literatura 42

Seznam obrázků

Obrázek 1. Schématický diagram přípravy hydrogelu [19] 16
Obrázek 2. Vzorec celulózy 19
Obrázek 3. Ilustrace bobtnání superabsorbentu na bázi celulózy [30] 20
Obrázek 4. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou polymerace zesíťováním ve vodě [46] 24
Obrázek 5. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou inverzní suspenzní polymerace [47] 26
Obrázek 6. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou polymerace mikrovlnným zářením [49] 27
Obrázek 7. Ilustrace průběhu měření RBP [53] 30
Obrázek 8. FTIR spektra vybraných hydrogelů, modré polypyrrolu, červené polymeru polypyrrolu a celulózy, zelené celulózy a polypyrrol grafen oxidu [54] 31
Obrázek 9. SEM obrázek hydrogelu z celulózy a alginátu [56] 32
Obrázek 10. NMR spektrum kopolymeru celulózy [57] 33
Obrázek 11. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na čase u měřených vzorků. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59] 35
Obrázek 12. závislost obsahu vody v půdě na čase [60] 35
Obrázek 13. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na koncentraci iontů externího roztoku. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59] 36
Obrázek 14. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na pH externího roztoku. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59] 37
Obrázek 15. Hodnoty G_{index} tařinky, chrpy, okurky a ředkvičky [60] 38
Obrázek 16. (A) Vliv hydrogelu na procento sušiny listů, (B) vodní potenciál v listech, (C) listový turgorový tlak okurek vystavených vodnímu stresu [60] 40

Seznam zkratek a značek

UV	Ultrafialové
FDA	Americký úřad pro kontrolu potravin a léčiv
HPMC	Hydroxypropylmethylcelulóza
n-HAp	Nanokrystalický hydroxyapatit
CS	Chitosan
HPC	Hydroxypropylcelulóza
3D	Trojrozměrný
MA	Kyselina methakrylová
CMC	Karboxymethylcelulóza
MC	Methylcelulóza
RBP	Rovnovážný bobtnací poměr
RV	Retence vody
PB	Poměr bobtnání
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
AFM	Mikroskopie atomárních sil
NMR	Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie
KZV	Kapacita zachycené vody
VP	Vzdušná pórovitost
CP	Celková pórovitost

Úvod

Hydrogely vytváří 3D síť z biopolymerů a jsou schopny pojmout velké množství vody. Síťování hydrogelů může být fyzikální nebo chemické. Kvůli příčným vazbám se hydrogelové sítě nerozpouští ve vodě. Hydrogely jsou vysoce absorpční (mohou obsahovat více než 90 % vody) přírodní nebo syntetické polymerní sítě [1].

Celulóza je organická sloučenina se vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$, jedná se o polysacharid skládající se z lineárního řetězce několika stovek až tisíců jednotek beta-D-glukózy, které jsou spojené glykosidovou vazbou. Celulóza je důležitou strukturní složkou primární buněčné stěny zelených rostlin, mnoha forem řas a prvoků. Jedná se o nejhojnější organický polymer na Zemi. Díky svým vlastním hydroxylovým skupinám je možné celulózu využít pro výrobu superabsorbčních hydrogelů s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. V poslední době se všechny hydrogely na bázi celulózy považují za superabsorbenty a jejich použití se rozrůstá do více odvětví a napomáhá tomu fakt, že použitím těchto materiálů lze překonat problémy spojené se syntetickými superabsorbčními hydrogely. Ať se již jedná o odolnost v solných prostředích, biokompatibilitu, biodegradovatelnost či rychlost absorbce roztoku [2]. Vynikající biokompatibilita celulózy vedla ke studii jejího použití v buněčné terapii a využití produktů na bázi celulózy v biomedicínských aplikacích [3].

Cílem této bakalářské práce je vypracovat lietrární rešersi na téma superabsorbenty na bázi derivátů celulózy, které mají širokou škálu vlastností a použití. Představit způsoby jejich syntézy, jejich vlastnosti a možnosti využití v zemědělství.

1. Hydrogely

1.1 Obecný popis hydrogelů

V průběhu let vědci definovali hydrogely různými způsoby. Nejvíce se používá definice, že hydrogel je vodou nabobtnalá a zesítěná polymerní síť vyrobená reakcí jednoho nebo více monomerů. Další definice říká, že se jedná o polymerní materiál, který vykazuje schopnost bobtnat a zadržovat velké množství vody ve své struktuře, ale zároveň se ve vodě nerozpouští. Hydrogely získaly značnou pozornost v posledních padesáti letech díky jejich univerzálnosti a možnostem použití v široké škále aplikací [4]. Schopnost hydrogelů absorbovat vodu je způsobena hydrofilními funkčními skupinami, zatímco rozpustnost závisí na míře zesítění.

V nedávné době byly hydrogely definovány jako dvousložkové nebo vícesložkové systémy skládající se z trojrozměrné sítě polymerních řetězců a vody, která vyplňuje prostor mezi makromolekulami. V závislosti na vlastnostech polymerů, mimo jiné i na hustotě zesítění, mohou hydrogely obsahovat různá množství vody, avšak hmotnostní podíl vody zachycené ve struktuře je vždy mnohem větší než je hmotnostní zlomek polymeru. V praxi se k dosažení vysokého stupně bobtnání používají syntetické plymery které jsou v nezasítěné formě ve vodě rozpustné.

Materiály na syntézu hydrogelů se často dělí na dvě hlavní skupiny, jsou to syntetické zdroje (na petrochemickém základě) a přírodní. Přírodní zdroje lze ještě navíc rozdělit do dvou hlavních skupin, jedná se o hydrogely na bázi polysacharidů a další na bázi polypeptidových řetězců (proteinů). Hydrogely na přírodní bázi jsou obvykle připravené přidáním některých syntetických příměsí na přírodní substráty. Jedná se například o roubované kopolymery vinylových monomerů na polysacharidy. Největší část tvoří hydrogely petrochemického původu, jedná se o hydrogely z akrylových monomerů. V posledních dvaceti letech však došlo k postupnému nahrazení přírodních hydrogelů hydrogely syntetickými, které mají dlouhou životnost, vysokou pevnost a též vysokou sorpční kapacitu vody. Syntetické polymery mají také dobře definované stuktury, které lze připravit tak, aby poskyovaly přispůsobitelnou biodegrabilitu a jsou také stabilní při náhlých a prudkých změnách teplot [5].

1.2 Rozdělení hydrogelů

A) Rozdělení podle původu použitých komponentů:
    1. Přírodní
    2. Syntetické
B) Rozdělení podle polymerního složení:

1. *Homopolymerní hydrogely*: jejich polymerní síť je složena z jednoho druhu monomeru. Homopolymery mohou mít zesítěnou strukturu v závislosti na povaze monomeru a způsobu polymerace [6].
2. *Kopolymerní hydrogely*: se skládají ze dvou nebo více různých druhů monomerů s alespoň jednou hydrofilní skupinou, které jsou uspořádané v náhodném pořadí nebo alternativní konfiguraci podél řetězce polymerní sítě [7].
3. *Multipolymery:* interpenetrovaný hydrogel (IPN), který se skládá ze dvou nezávisle zesítěných syntetických, nebo přírodních polymerních složek, které jsou propletené. V semi-IPN hydrogelu je jednou složkou zesítěný polymer a další složkou je nezesítěný polymer [8].

C) Rozdělení na základě stupně uspořádání:

Hydrogely lze rozdělovat podle jejich fyzikální struktury a chemického složení:

1. Amorfní
2. Semikrystalické
3. Krystalické

D) Rozdělení podle typu zesíťování:

1. *Chemicky zesítěné* sítě mají trvalé spojení, zatímco
2. *fyzikální* sítě mají přechodná spojení, která vznikají buď zapletením polymerního řetězce, nebo fyzikálními interakcemi jako jsou například iontové interakce, vodíkové vazby nebo hydrofobní interakce [9].

E) Rozdělení podle tvaru:

Hydrogely mohou vypadat jako matrice, filmy nebo mikrokuličky, jejich tvar vlivňuje technika polymerace použitá při přípravném procesu.

F) Rozdělení podle elektrického náboje v síti:

1. Iontové (včetně kationtových nebo aniontových)
2. Amfoterní (obsahující kyselé i zásadité skupiny)
3. Zwitteriontové (obsahující jak kationtové, tak aniontové skupiny v každé opakující se jednotce)

1.3 Využití hydrogelů

Díky svým vlastnostem lze hydrogely aplikovat v široké škále odvětví, jako například při výrobě hygienických potřeb [10], v medicíně [11], v zemědělství [12], v farmacii při kontrolovaném vstřebávání léků v těle [13], jako přísady do potravin [14],

v biomedicínských aplikacích, v tkáňovém inženýrství [15], při ošetření ran [16] a dalších medicínských procedurách.

1.4 Technologie používané pro výrobu hydrogelů

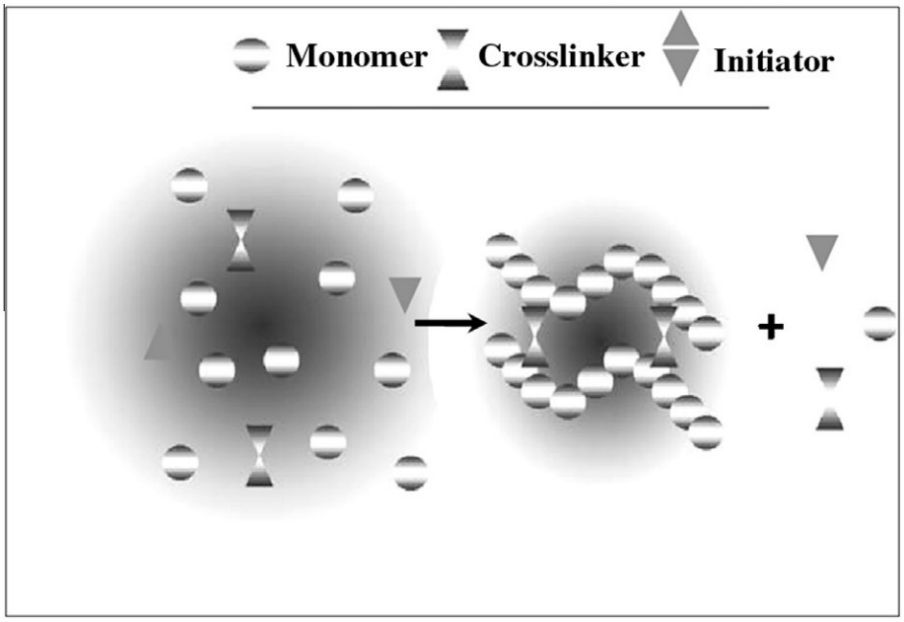
Podle definice jsou hydrogely polymerní sítě mající hydrofilní vlastnosti. Hydrogely se obecně připravují na bázi hydrofilních monomerů, nicméně někdy se při přípravě hydrogelu používají i hydrofobní monomery, a to k regulaci jeho bobtnacích vlastností v závislosti na konkrétních aplikacích.

Syntetické polymery mohou být také aplikovány při přípravě hydrogelů na bázi přírodních polymerů, za předpokladu, že tyto polymery mají vhodné funkční skupiny [17].

Jakákoli technika, kterou lze použít k vytvoření zesítěného polymeru lze také použít k výrobě hydrogelu. Radikálová kopolymerizace/zesíťování se běžně používá k výrobě hydrogelů reakcí hydrofilních monomerů s multifunkčními síťovacími činidly. Ve vodě rozpustné lineární polymery, přírodního i syntetického původu jsou zesítěny za vzniku hydrogelů mnoha způsoby:

1. Spojení polymerních řetězců chemickou reakcí.
2. Využití ionizujícího záření ke generování volných radikálů
3. Fyzikální interakce, jako jsou zapletení, elektrostatika a tvorba krystalů [18].

Superabsorbenty se obvykle připravují z polárních monomerů. Obecně jsou používány tři nezbytná činidla pro přípravu hydrogelů: monomer, iniciátor a síťovací činidlo (viz. Obrázek 1.). Následně je třeba hydrogelovou hmotu promýt, aby se odstranily nečistoty, které zbyly z procesu přípravy. Jako je nezreagovaný monomer, iniciátory, síťovadla a nežádoucí produkty vznikající vedlejšími reakcemi [19].



Obrázek 1. Schématický diagram přípravy hydrogelu [19]

1.4.1 Bloková polymerizace

Blokové hydrogely mohou být vytvořeny z jednoho nebo více typů monomerů. Široká škála monomerů umožňuje připravit hydrogel s požadovanou fyzikální vlastností pro danou aplikaci. Do každé hydrogelové směsi se obvykle přidává malé množství síťovacích činidel. Polymerační reakce se obvykle zahajuje radioaktivním zářením, ultrafialovým zářením nebo chemickými katalyzátory.

Volba vhodného iniciátoru závisí na typu použitého monomeru a rozpouštědla. Polymerovaný hydrogel může být vyráběny v nejrůznějších formách, včetně filmů, membrán, tyčinek, částic a emulzí.

Bloková polymerace je nejjednodušší technikou využívanou pro výrobu polymerů, která zahrnuje pouze monomer a iniciátory rozpustné v monomeru. Doprovází ji vysoká rychlost a stupeň polymerizace kvůli vysoké koncentraci monomeru. Během polymerace se směs samovolně zahřívá, to způsobuje zvýšení rychlosti polymerace a také viskozity. Tomuto problému lze zabránit kontrolou reakce na nízké úrovni konverze. Blokovou polymeraci monomerů se vyrábí homogenní hydrogely se sklovitou, průhlednou polymerní sítí, která je velmi tvrdá. Při ponoření do vody síť nabobtná a stává se měkkou a pružnou [20].

1.4.2 Polymerace v roztoku

Iontové nebo neutrální monomery jsou při reakcích kopolymerů nebo při síťovacích reakcích smíchány s multifunkčním síťovacím činidlem. Jako tepelný iniciátor polymerace zde slouží redox iniciační systém nebo UV záření. Hlavní výhodou metody zesíťování v roztoku

nad metodou blokového polymerace je přítomnost rozpouštědla, které slouží jako teplonosné medium, a tudíž reguluje teplotu reakční směsi. Připravené hydrogely je třeba promýt promývacím roztokem, ten slouží k odstranění monomerů, oligomerů, síťovacího činidla, iniciátorů, rozpustných a extrahovatelných polymerů a dalších nečistot. Dochází k fázovému rozdělení, při kterém se vytvoří heterogenní hydrogel, pokud je množství vody během polymerace větší, než je obsah vody odpovídající rovnováze otoku.

Při této metodě se nejčastěji jako rozpouštědla používá voda, ethanol, směs vody a ethanolu a benzylalkohol. Syntetická rozpouštědla se z produktu odstraňují při tvorbě gelu bobtnáním hydrogelu ve vodě [21].

1.4.3 Suspenzní polymerace či inverzní suspenzní polymerace

Disperzní polymerace je velmi výhodná metoda výroby, jelikož je možné produkty získávat ve formě prášku nebo mikrokuliček, tudíž je není nutné následně mlít do požadovaného rozměru. Toto je možné, jelikož se používá způsob výroby typu voda v oleji (W/O) místo běžně používaného oleje ve vodě (O/W), proto se tento typ výroby někdy označuje jako inverzní suspenzní polymerace [22].

U tohoto způsobu výroby se používají monomery a iniciátor rozptýlené v uhlovodíkové fázi jakožto homogenní směs. Velikost a tvar vznikajícího hydrogelu zásadně ovlivňuje viskozitu vstupního roztoku monomeru, rychlost míchání, typ dispergátoru, velikost, tvar a celkovou konstrukci rotoru používaného k míchání směsi. Disperze reakční směsi je termodynamicky značně nestabilní a vyžaduje jak přidávání činidla snižujícího hydrofilně lipofilní rovnováhu, tak kontinuální míchání. V současné době probíhají diskuse o možnostech využití polymerace v heterogenní fázi [23].

1.4.4 Radikálová polymerace

Obecně platí, že hydrogely připravené blokovou polymerací mají v základu slabé struktury. Ke zlepšení mechanických vlastností můžeme na povrch hydrogelu naroubovat látky zvyšující pevnost a odolnost molekuly. Tato technika představuje generování volných radikálů na povrchu monomeru a poté polymeraci monomerů za vzniku kovalentně vázaného řetězce. Pro zesilování polymerů radikálovu polymerací se využívá mnoho různých technik [24].

Ionizující vysokoenergetické záření, jako jsou gama paprsky a elektronové paprsky, byly použity jako iniciátor k přípravě hydrogelů nenasycených sloučenin. Ozařováním vodného polymerního roztoku vede k tvorbě radikálů na polymerních řetězcích, také radiolýza molekul vody vede k tvorbě hydroxylových radikálů, které napadají polymerní řetězce, což vede k tvorbě makro-radikálů [25].

Rekombinací makro radikálů na různých řetězcích dojde k tvorbě kovalentních vazeb, takže nakonec je vytvořena zesítěná struktura. Příklady polymerů zesítěných radikálovou metodou jsou poly(vinylalkohol), poly(ethylenglykol) a poly(kyselina akrylová). Hlavní výhodou iniciace zářením oproti chemické iniciaci je výroba relativně čistých hydrogelů bez iniciátorů [26].

1.5 Mechanické vlastnosti hydrogelů

Aby byly hydrogely použitelné v praxi, musí splňovat různé nároky týkající se jejich mechanických vlastností. Způsoby měření těchto vlastností jsou rozepsány v kapitole 3. Vlastnosti ideálního hydrogelu používaném v zemědělství jsou [27]:

- Nejnižší možný obsah rozpustných látek a zbytkových monomerů.
- Nejvyšší možná absorpční kapacita v solném roztoku.
- Nejvyšší možná stabilita v bobtnajícím prostředí a během skladování.
- Nejnižší možná pořizovací cena.
- Požadovaná rychlost absorpce (ovlivňována velikostí částic a pórovitostí) v závislosti na požadavcích aplikace.
- Nejvyšší možná absorbance při mechanickém zatížení.
- Nejvyšší možná biologická rozložitelnost bez tvorby toxických látek
- Schopnost opětovné absorpce po vysušení (je-li to požadováno)
- Fotostabilita.
- Hydrogel musí být ideálně bezbarvý, bez zápachu a absolutně netoxický.
- Hydrogel musí mít neutrální pH po nabobtnání ve vodě.

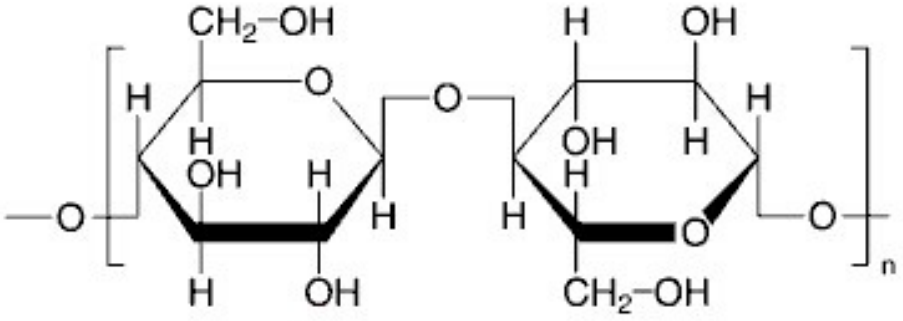
Samozřejmostí je, že je nemožné, aby hydrogel současně splňoval všechny výše uvedené vlastnosti. V praxi dochází k tomu, že jsou hydrogely zaměřeny na jednu vybranou vlastnost, a naopak v ostatních bodech značně selhávají. Ve výrobní praxi proto musí být výrobní reakce optimalizovány tak, aby byla dosažena odpovídající rovnováha mezi požadovanými vlastnostmi a účelem použití. Například hydrogely využívané pro výrobu hygienických produktů musí mít co nejvyšší absorpční rychlost, nejnižší míru opětovného bobtnání a nejnižší možný obsah zbytkových monomerů. Na druhé straně hydrogely využívané pro kontrolované uvolňování léků v těle musí být porézní, mít malou bobtnavost a musí být schopné odolávat výkyvům teplot a rozdílnému pH prostředí [28].

2. Hydrogely na bázi derivátů celulózy

2.1 Základní popis

Celulóza je nejčastěji se vyskytující polymer glukózy, který se řadí mezi sacharidové polymery. Jedná se o hlavní složku rostlin a přírodních vláken, jako je bavlna, konopí a len, které jsou obnovitelné, biokompatibilní, biologicky odbouratelné, mají nulová toxicitu a nízké výrobní náklady. Celulóza se pro komerční účely izoluje ze dřeva odstraněním ostatních složek (lignin, hemicelulóza, oleje aj.). Celulózové vlákno se používá v papírenském a textilním průmyslu. V současné době probíhá rozvoj bakteriální celulózy, kterou produkuje bakterie Acetobacter Xylinum, jež jsou krmené pouze kokosovou vodou ze zralých kokosových ořechů. Jejím derivátem jsou umělá vlákna, jako je acetát celulózy nebo viskóza, surovina k výrobě umělého hedvábí nebo celofánu [29]. Bylo zjištěno, že i přes výjimečnou biologickou odbouratelnost celulózových vláken, nedochází ke snížení jejich mechanické pevnosti a zvýšení rozpustnosti v roztocích a rozpouštědlech. Biokompatibilní vlastnosti zase umožňují využití v in vivo prostředí (v živém organismu), jelikož materiály vyrobené z celulózy jsou biologicky odbouratelné [2].

Jelikož celulóza disponuje vlastními hydroxylovými skupinami, jak je viditelné na Obrázku 2, lze ji využít pro výrobu superabsorbentů s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Hydrogely na bázi celulózy mají mimo jiných vlastností dokonalou odolnost v solném prostředí, perfektní biokompatibilitu, vysokou biodegradovatelnost, vysokou rychlost absorpce roztoku, vysokou bobtnavost a nízký koeficient tření [30].



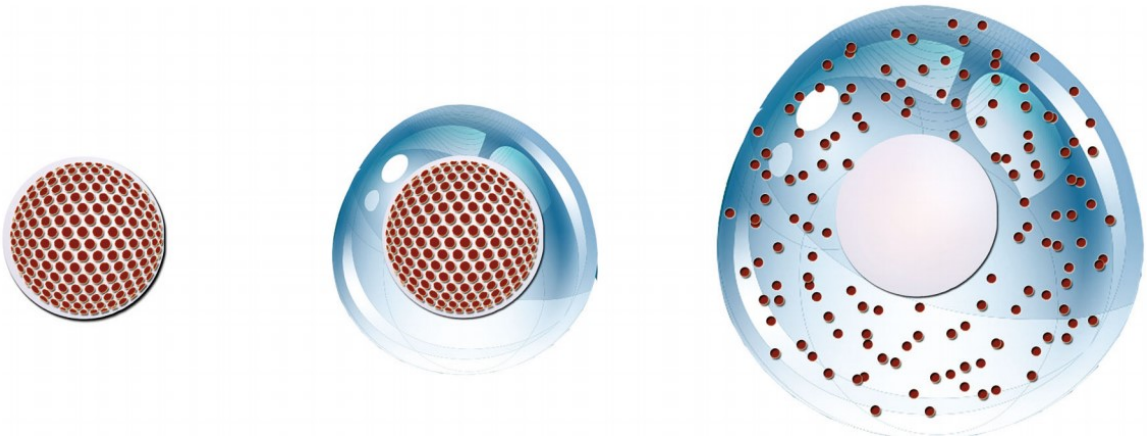
Obrázek 2. Vzorec celulózy

Hydrogely lze také syntetizovat tak, aby reagovaly na různé změny fyzikálních podmínek prostředí, nejčastěji používané jsou hydrogely reagující na změny teploty. Tyto vlastnosti superabsorbentům dodávají teplotně citlivá síťovací činidla. Pro tyto materiály je typické, že dochází spíše ke skupenské změně produktu, mění se z pevné látky na gel, případně

naopak, zatímco hydrogely s chemicky zasíťovanými teplotními čidly reagují na změnu teploty změnou objemu (Obrázek 3.).

Samozřejmostí je také schopnost hydrogelů reagovat na změny chemických podmínek prostředí. Jedná se například o změnu pH, koncentrace iontů a oxidujících či redukujících činidel [31].

Kromě toho mají tyto materiály schopnost absorbovat oleje, které jsou často obsaženy v odpadech a často představují hrozbu pro životní prostředí. Navíc dochází k neustálému vývoji nových vlastností, které ještě více rozšiřují jejich možné pole působení.



Obrázek 3. Ilustrace bobtnání superabsorbentu na bázi celulózy [30]

2.2 Využití hydrogelů na bázi celulózy

2.2.1 Produkty osobní hygieny

Superabsorbční hydrogely na bázi derivátů celulózy jsou široce využívány jako součást produktů osobní hygieny. Díky tomu, že postupně uvolňují nahromaděnou kapalinu v podobě vlhkosti, napomáhají zlepšovat zdraví a celkový stav pokožky uživatele. Tohoto jevu se značně využívá nejen v nemocničních zařízeních a institucích starajících se o nemohoucí. Rodiče dětí zase využívají schopnost hydrogelů pojmout velké objemy kapaliny v podobě jednorázových plen s náplní ze superabsorbčních polymerů. Mimo jiné vzrostl zájem o využití těchto materiálů v produktech proti inkotinenci u dospělých či ve speciálních sportovních soupravách, kde pomáhají udržovat pokožku suchou a předcházejí vzniku vyrážek [10].

2.2.2 Zemědělství

Hydrogely na bázi celulózy budí značný zájem na poli zemědělství. Je to způsobeno nejen svojí biodegradabilitou, ale hlavně potřebou snížit spotřebu vody a optimalizovat využití vodních zdrojů v zemědělství a zahradnictví. Využití těchto materiálů je klíčové pro budoucnost tohoto odvětví [12].

2.2.3 Kontrola obsahu vody v lidském těle

Celulózové hydrogely jsou značně využívány v in vivo aplikacích. Například se využívají pro odstranění přebytečné vody z těla při selhání ledvin anebo při edémech. V praxi dochází k orálnímu užití hydrogelu v práškové formě, ten bez problému projde žaludečními šťávami do střeva, kde při průchodu absorbují okolní vodu. Hydrogel se následně vylučuje stolicí [16].

2.2.4 Estetická medicína

Hydrogely mohou být také využity jako výplně měkkých tkání nebo pro jejich zvětšení a estetické vylepšení. Tyto materiály mohou být syntetického i přírodního původu. Methylcelulóza je polysacharidový derivát schválený americkým Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv (FDA), který může představovat alternativu k již existujícím syntetickým a přírodním plnivům. Bylo zjištěno, že methylcelulózové hydrogely s funkčními metakrylátovými skupinymi mohou sloužit jako výplňový materiál měkkých tkání, a dokonce podporují proliferaci (růst a hojení) fibroblastů [32].

Korejští vědci injektovovali směs polymethylmethakrylátu, dextranu a hydroxypropyl methylcelulózy potkanům do nosolabiálních záhybů, načež zjistili, že tato směs bezpečně a efektivně působí proti stárnutí. Tento pokus následně úspěšně zopakovali u devatenácti pacientů [33].

2.2.5 Tkáňové inženýrství

Hydroxypropylmethylcelulóza (HPMC) také známá jako hypromelóza, patří mezi deriváty celulózy. Mezi její nejvýznamnější vlastnosti patří rozpustnost ve vodném prostředí, schopnost vytvářet tenký film a biokompabilita. Toho se využívá například v tkáňovém inženýrství, směsi s HPMC se často používají pro vyztužení nebo opravu poškozených kostí, například byla vytvořena vysoce kompozitní porézní konstrukce skládající se z HPMC, nanokrystalického hydroxyapatitu (n-HAp) a chitosanu (CS), které bylo využito pro opravu trabekulární kosti [34].

Karboxymethylcelulóza (CMC) neboli celulózová guma je derivát celulózy s karboxymethylovou skupinou ($–CH_2–COOH$). Tento superabsorpční hydrofilní přírodní polymer má významné chelatační a deformační schopnosti. Využívá se hlavně pro inženýrství kostních tkání.

Například byla vyrobena biologicky odbouratelná kompozitní konstrukce vyrobená z bioaktivního skla, CMC a chitosanu pro opravu kostí a hemostázu (srážení krve) i při jejich kritickém poškození [35].

2.2.6 Řízené vstřebávání léků v těle

Ethery celulózy jsou ve farmacii široce uznávané jako pomocné látky. Využití materiálů na bázi celulózy se mohutně rozrostlo v oborech nanofarmakologie a farmakologie hlavně kvůli výzkumu chytrých nosičů léčiv. Tyto nosiče mohou být vyrobeny z matric inteligentního hydrogelu, který může reagovat na změnu působení iontové síly, antigenů, pH, záření, ultrazvuku, magnetického pole a teploty. Můžeme tedy zařídit, že lék začne působit až na námi požadovaném místě, tohoto jevu se využívá hlavně při léčbě nádorových onemocnění, kdy lék působí přímo na metastázu a nezasahuje okolní tkáň [14].

Pomocí hydroxypropylmethylcelulózy a kyseliny methakrylové byl vyroben inteligentní hydrogelový matricový systém schopný reagovat na změny pH, který slouží jako nosné medium pro léky, které musí projít chemicky nezměněny žaludkem, nebo jako nosné medium při léčbě rakoviny [36]. Dále může HPMC sloužit i jako regulátor uvolňování léčiva do organismu, využívá se toho například nanogelů pro uvolňování inzulínu, které jsou schopny reagovat na změnu pH a teploty [37].

Hydroxypropylcelulóza (HPC) je derivátem celulózy, který slouží hlavně jako nosič léčivé látky v těle. Schopnost HPC reagovat na teplotu se využívá při vývoji inteligentních nosičů léčiv. Avšak probíhají i výzkumy, při kterých slouží HPC k jiným účelům, jako je 3D hydrogel s velkým bobtnacím poměrem skládající se z HPC a bifunkční anhydrid kyseliny methakrylové (MA), který je schopný přeměnit kmenové buňky odvozené z tukové tkáně na adipocyty (tukové buňky) [38].

Stejně jako HPMC i HPC se používá jako regulátor uvolňování léčiva do organismu, například byl vyvinut regulátor citlivý na změnu teploty a pH založený na kyselině itakonové a HPC [39].

2.2.7 Léčení ran

Hydrogely představují ideální prostředek pro výrobu obvazů a jiných prostředků na krytí ran, a to kvůli vlhkému prostředí pro urychlení hojení. Pro tento účel se využívají amorfní hydrogely, které jsou obvykle fyzikálně zesítěné, což vede ke snižování jejich viskozity s postupným absorbováním fyziologického roztoku. Vytvářejí se z nich také nepřilnavé obvazy, které lze z rány odstranit bez toho, aniž by ji poškodily [40].

Proběhlo několik výzkumů jejichž cílem bylo vyvinout materiály na bázi celulózy pro hojení ran. Povedlo se například vyvinout hydrogel obsahující hydroxypropylmethylcelulózu, ofloxacin a biologicky odbouratelná mikrovlákna z chirurgických stehů, tento hydrogel vedl ke zvýšení rychlosti hojení ran [41]. Hydrogel

z hydroxypropylcelulózy s nízkou adhezní silou, který je schopný udržovat adekvátní vlhkost pro hojení ran [42]. A také hydrogel z karboxymethylcelulózy impregnované kaštanovým medem pro hojení diabetických vředů [43].

2.2.8 Regenerativní medicína

Hydrogely na bázi celulózy jsou ideální materiály pro využití v regenerativní medicíně, jejíž podstata je podporovat buňky během syntézy nových tkání. Hydrogely na bázi methylcelulózy (MC) jsou skupinou termosenzitivních hydrogelů, které jsou schopny měnit svou afinitu k vodě v závislosti na jejich teplotě. Tyto vlastnosti způsobují hydrofilní (–OH) a hydrofobní ($–OCH_3$) skupiny ve struktuře methylcelulózy. Toto chování vyvolává zájem pro aplikace regenerativní medicíny včetně aplikací tkáňového inženýrství a buněčné terapie [12].

V posledních deseti letech bylo provedeno několik výzkumů zaměřujících se na využití MC v tkáňovém inženýrství při aplikaci buněčných pletiv pro kultivaci kmenových buněk odvozených z tukové tkáně [44].

Další studie se týkala podpory regenerace centrální nervové soustavy, byl vyvinut injektovatelný hydrogel vyrobený z hyaluronan-MC kompozitu pro tkáňové inženýrství centrálního nervového systému [45].

2.3 Syntéza superabsorbentů na bázi celulózy

2.3.1 Polymerace zesíťováním ve vodě

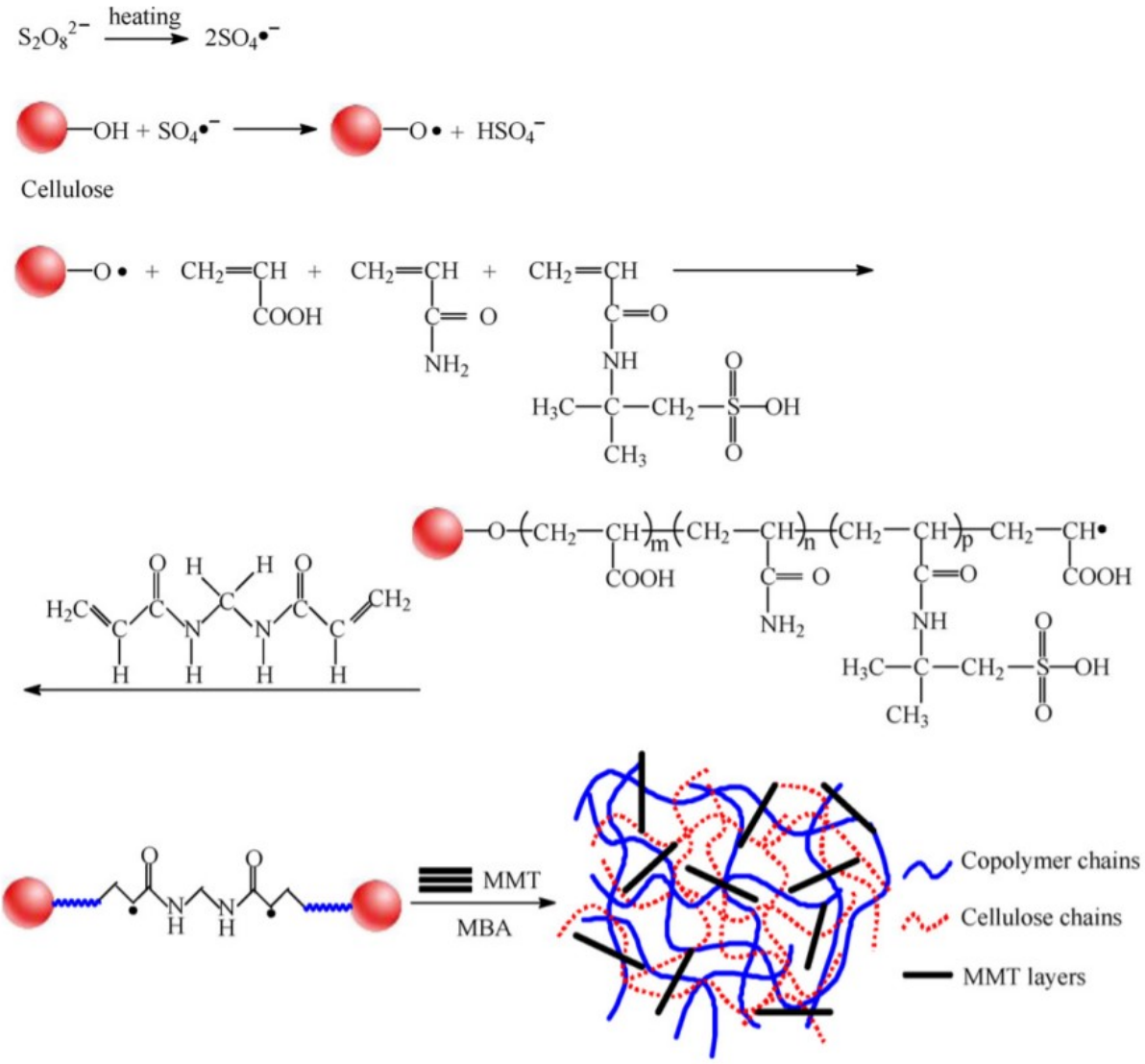
Jedná se o nejčastěji používanou metodu přípravy hydrogelů. Polymerace ve vodném prostředí je bezpečná a vykazuje vysoký stupeň polymerace. Jedná se také o levné a pohodlné výrobní řešení, které poskytuje dobrou kontrolu nad vznikajícím teplem polymerizující se směsi. Navíc většina síťovadel, iniciátorů, monomerů a makromolekul celulózy vykazuje dobrou rozpustnost ve vodě.

Proces polymerace je nejprve zahájen pomocí iniciátoru, který je aktivován pomocí teploty nebo záření. Iniciátor způsobí, že makromolekula celulózy produkuje volné radikály, následně vzniklé volné radikály interagují s monomery za vzniku roubovaného kopolymeru.

Jako chemický mono-iniciátor může sloužit například persulfát, anebo jako bi-iniciátor různé redox systémy, které se používají i jako ternární iniciátory. V případě fyzikálních iniciátorů se využívá záření indukované plazmy a mikrovlnného záření [23].

Na obrázku 4 je uvedeno navrhované schéma syntézy superabsorbčního hydrogelu na bázi kopolymeru celulózy, kyseliny akrylové a akrylamidu polymerací ve vodném roztoku.

Jako iniciátor byl použit peroxodisíran draselný, ten inicioval volné radikály na celulózovém substrátu, následně tyto volné radikály zachytily vodík z hydroxylových skupin celulózy a začali generovat alkylové radikály. Tvorba řetězce byla vyvolána působením alkylových radikálů na akrylový monomer. Jako síťovací činidlo byl použit methylenbisakrylamid (MBA) a montmorillonit (MMT) [46].



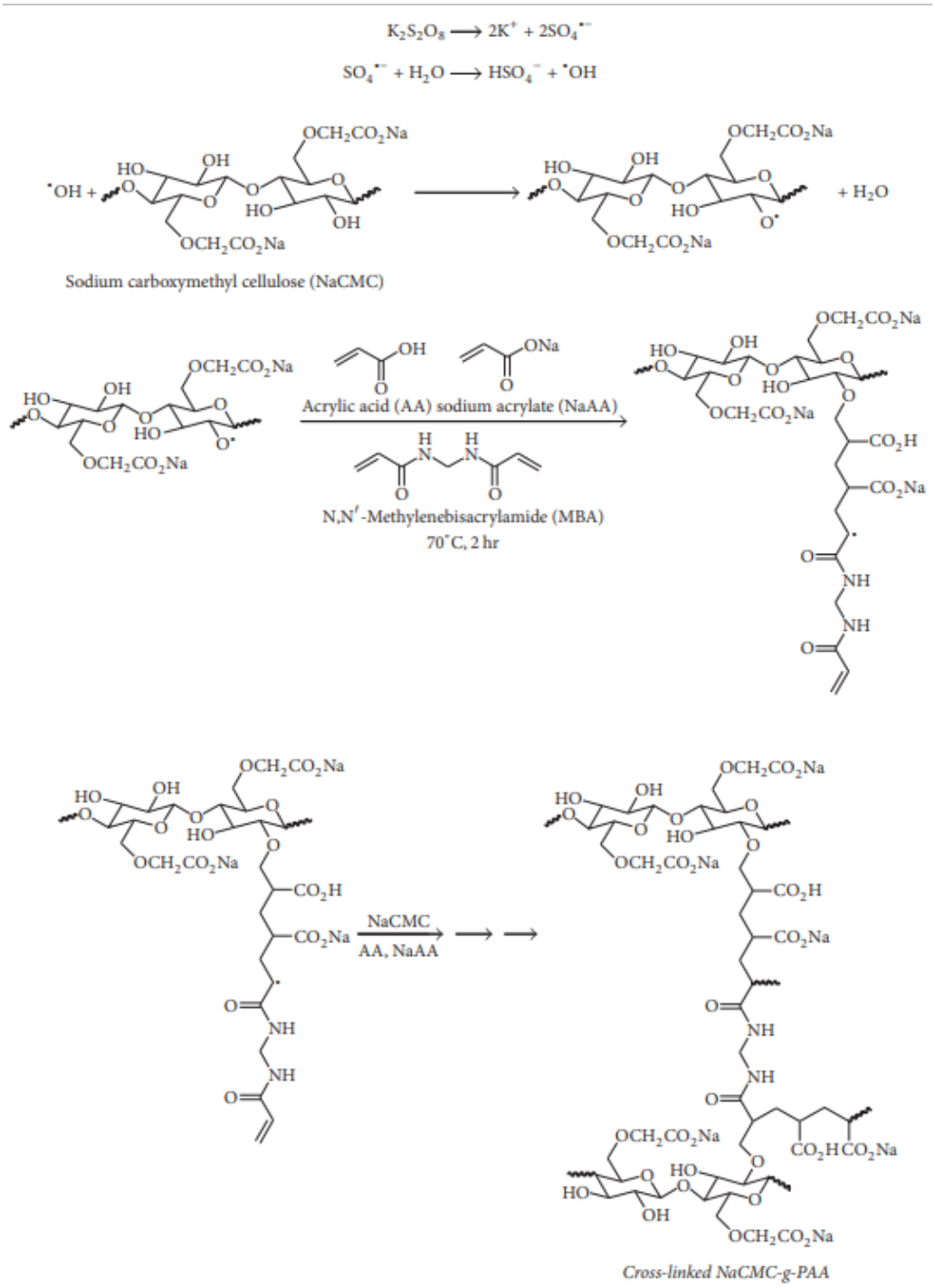
Obrázek 4. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou polymerace zesíťováním ve vodě [46]

2.3.2 Inverzní suspenzní polymerace

Suspenzní polymerace v inverzní fázi se běžně používá k přípravě sférických hydrogelů nebo mikročástic o velikosti od 1 μ do 1 mm. U této metody se využívá dvou disperzních fází, vodné a organické, pro urychlení rozpouštění monomeru v organické fázi se využívají povrchově aktivní látky. Touto technikou se polymerují silně hydrofilní monomery, avšak problematika této metody spočívá v odstranění organického rozpouštědla, jako je například

toluen nebo n-hexan, z produktu. Pro odstranění organického rozpouštědla se používají promývací lázně obsahující alkoholové roztoky [24].

Na obrázku 5 je uvedeno navrhované schéma syntézy superabsorbentu získaného inverzní suspenzní polymerací ze sodné soli karboxymethylcelulózy. Jako iniciátor byl použit peroxodisíran draselný, ten byl spolu s karboxycelulózou obsažen ve vodné fázi, která byla následně dispergována v organické fázi. Výsledný produkt byl opakovaně promýván ethanolem, čímž byl zbaven zbylé organické fáze. Reakční směs byla míchána patnáct minut při 40 °C [47].



Obrázek 5. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou inverzní suspenzní polymerace [47]

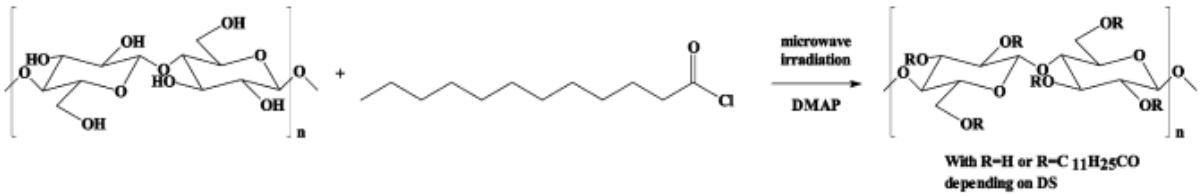
2.3.3 Polymerizace s mikrovlnným zářením

Polymerace iniciovaná mikrovlnným zářením má specifické výhody nad ostatními využívanými technikami, jedná se o silnější penetrační schopnost, rychlé zahřívání reakční směsi a vyšší účinnost. Jedná se o jednoduchý výrobní postup, při kterém nedochází k úniku odpadů a vede k čistší výrobě celulózových superabsorbentů.

Výzkumy zjistili, že hydrogely vyrobené pomocí mikrovlnného záření vykazovaly větší rychlost vysychání a rychlost bobtnání než stejné hydrogely vyrobené konvenčními metodami. Byla též dokázána větší rychlost polymerace než při běžném způsobu zahřívání reakční směsi, způsobená snížením aktivační energie síťovacího činidla [48].

Tato metoda se využívá třeba pro výrobu hydrogelů z bakteriální celulózy a akrylamidu, tento produkt je necytotoxický a má hemokompatibilní vlastnosti. Bylo zjištěno, že většina reakcí probíhá nejlépe při použití výkonu 160 W mikrovlnného výkonu a expozičním čase devět minut.

Na obrázku 6 je uvedeno navrhované schéma syntézy superabsorbentu polymerací mikrovlnným zářením. Celulóza byla ponechána jednu hodinu v destilované vodě při 4 °C, aby částečně nabobtnala. Následně k ní byl přidán lauroyl chlorid a 4-(dimethylamino)pyridin, výsledná směs byla zahřívána po dobu devíti minut při 160 W, teplota reakční směsi se pohybovala mezi 140 a 165 °C [49].



Obrázek 6. Navrhovaný reakční mechanismus pro syntézu superabsorbentu na bázi celulózy metodou polymerace mikrovlnným zářením [49]

2.3.4 Metody fyzikální syntézy

Ve srovnání s chemickými metodami jsou tyto metody diametrálně rozdílné, jelikož metody fyzikální syntézy se týkají molekulárního síťování, kde iontové nebo vodíkové vazby polymerů interagují navzájem mezi sebou.

Jedním ze způsobů tvorby hydrogelů je metoda kryogenního zpracování, při které vznikají takzvané „kryogely“. V gelech při této metodě vznikají silné vodíkové vazby, které se vytvářejí během procesů zmražení a následného rozmražení. Kryogely disponují také schopností bobtnat při změně pH prostředí a bioadhezí, schopností držet se na tkáni pomocí povrchových sil. Vzniklé produkty se čistí samotnou kryotechnologií a UV zářením [50].

Další metody výroby, jako je ozařování elektronovým paprskem nebo jiné fyzikální interakce mezi polymery se považují za vhodnou cestu k získání superabsorpčních hydrogelů na bázi celulózy disponující atypickým tvarem, jedná se například o makroporézní houbovité hydrogely. Ty se využívají pro hojení ran v podobě obvazů, který zvládnou udržovat vhodné prostředí a absorbovat exsudáty [51]. K výrobě superabsorbentů se využívá i ultrazvuk. Ten

posloužil k aktivaci reakční směsi a řízení zesíťování hydrogelu z vláken celulózy a bambusu dialýzou alkalické suspenze. [52].

3. Charakterizace vlastností superabsorbentů na bázi derivátů celulózy

3.1 Rovnovážný bobtnací poměr

Rovnovážný bobtnací poměr (RBP) je zkoumán hlavně kvůli uplatnění v oblasti tkáňového inženýrství, farmacie a zemědělství. Hydrogely jsou bobtnány v destilované vodě nebo ve fyziologických roztocích. RBP vyjadřuje poměr hmotnosti nabobtnalého hydrogelu ku sušenému hydrogelu a lze ho vypočítat dle rovnice (1). Proces bobtnání je uveden na obrázku 7.

$$RBP = \frac{w_s}{w_d} \tag{1}$$

Kde w_s představuje hmotnost nabobtnaného hydrogelu a w_d je hmotnost suchého hydrogelu při dané teplotě.

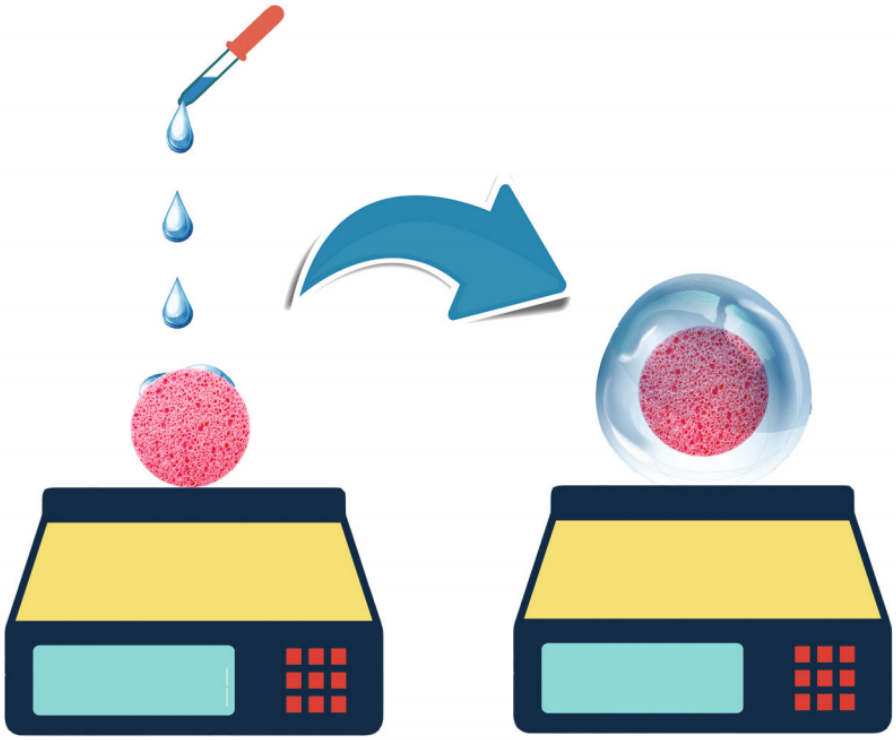
Během bobtnání hydrgelu lze také zaznamenat retenci vody (RV). Ta se měří ponořením hydrogelu do specifického iontového roztoku, v daných časových intervalech je hydrogel vytažen a po odstranění přebytečného roztoku na svém povrchu zvážen. Vzorec výpočtu RV představuje rovnice (2).

$$RV = \frac{w_t - w_d}{w_s} \times 100 \tag{2}$$

Kde w_t je hmotnost nabobtnalého hydrogelu v danou dobu t.

Pokud je výpočet hmotnosti vzorku použit před a po ponoření do destilované vody, tak se bobtnací poměr (PB) vypočítá dle rovnice (3), jedná se o základní vzorec používaný pro výpočet bobtnacího poměru. Pomocí stejného vzorce lze vypočítat i opakované nabobtnání hydrogelu [53].

$$PB = \frac{w_s - w_d}{w_d} \times 100 \tag{3}$$



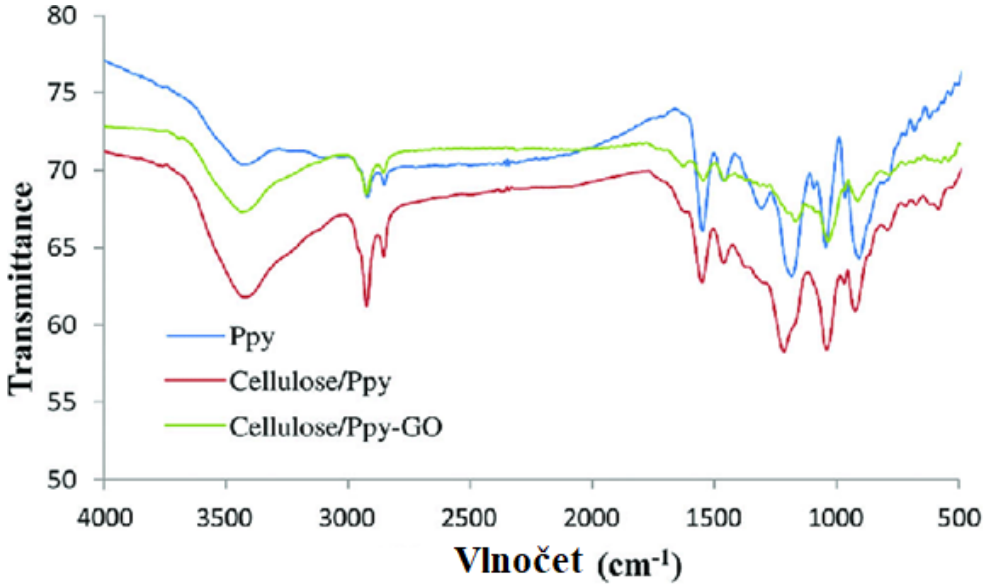
Obrázek 7. Ilustrace průběhu měření RBP [53]

3.2 Charakterizace struktury hydrogelů

3.2.1 Infračervená spektroskopie

K určování a charakterizace struktur hydrogelů slouží infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Infračervené světlo je vedeno přes interferometr a poté přes vzorek (nebo naopak). Pohyblivé zrcadlo uvnitř přístroje mění distribuci infračerveného světla, které prochází interferometrem. Přímo zaznamenaný signál, nazývaný „interferogram“, představuje světelný výstup jako funkci polohy zrcadla. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření.

Pro měření se vzorky nejprve rozemelou na prášek, následně se smíchají s prášky o známém složení, které slouží jako plnidla, za účelem vytvoření práškové směsi. V poslední fázi je směs stlačena na transparentní disk a poté vystavena infračervenému světlu. Výsledky jsou poté analyzovány za účelem prozkoumání použitých materiálů tvořících hydrogely (Obrázek 8.) [54].



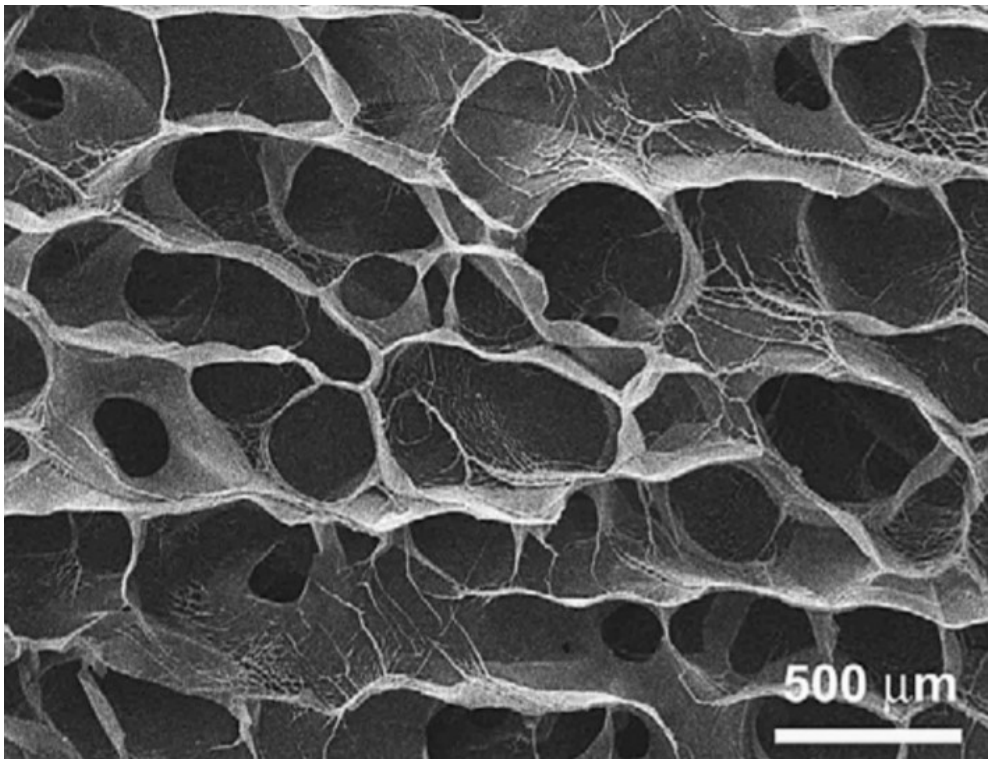
Obrázek 8. FTIR spektra vybraných hydrogelů, modré polypyrrolu, červené polymeru polypyrrolu a celulózy, zelené celulózy a polypyrrol grafen oxidu [54]

3.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací, nebo též skenovací, či řádkovací elektronový mikroskop (SEM), je elektronový mikroskop, který využívá k zobrazování pohyblivého svazku elektronů. Slouží převážně k topografické analýze různých materiálů převážně velmi malých objektů, či objektů s detaily které běžný optický mikroskop nerozpozná. Princip měření spočívá v tom, že na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů (prochází jej po řádcích – odtud řádkovací). Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz (Obrázek 9.).

Základní součástky přístroje jsou detektor a elektronový tubus, nejpoužívanější typ detektoru se nazývá SE detektor (detektor sekundárních elektronů), který má poměrně velkou rozlišovací schopnost během pozorování (5–15 nm). Elektronový tubus slouží k urychlování a směrování elektronů směrem ke vzorku. Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno, umístěné v tzv. Wehneltově válci. Svazek elektronů je upravován a zaostřován elektromagnetickými čočkami. Tubus obsahuje zpravidla jednu nebo více kondenzorových čoček, objektivovou čočku, vychylovací cívky rastrů a cívky stigmátorů pro korekci astigmatismu.

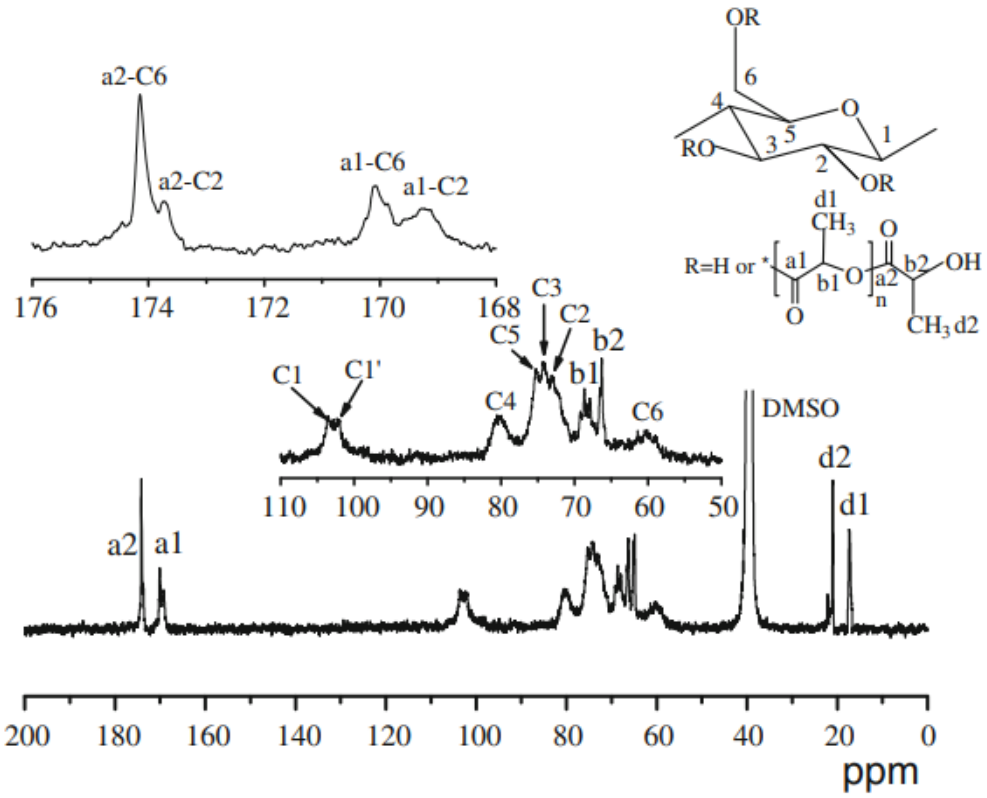
Dopad paprsku elektronů na vzorek způsobí emisi sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, RTG záření a jiných signálů ze vzorku, které jsou pak detekovány a analyzovány detektorem [55].



Obrázek 9. SEM obrázek hydrogelu z celulózy a alginátu [56]

3.2.3 Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie

Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie (NMR) je spektroskopická technika pro pozorování lokálních magnetických polí kolem atomových jader. Princip metody spočívá v absorpci radiofrekvenčního záření vzorkem umístěným v silném magnetickém poli. V jádře atomu měřeného vzorku dochází ke spinové rezonanci a přechodům mezi energetickými stavy. Měřením těchto dějů získáme hodnoty, které jsou jedinečné nebo vysoce charakteristické pro jednotlivé sloučeniny, v moderní praxi organické chemie je NMR spektroskopie vhodnou metodou k identifikaci monomolekulárních organických sloučenin (Obrázek. 10) [57].



Obrázek 10. NMR spektrum kopolymeru celulózy [57]

3.3 Degradace hydrogelů

Výzkum degradace hydrogelů na bázi celulózy je klíčový pro jejich využitelnost. Toto měření může být prováděno souběžně s bobtnáním superabsorbentů. Pokud se měří biodegradace materiálu, je vzorek umístěn do aktivovaného kalu. Ten se skládá ze suspendované směsi vločkotvorných, vláknitých a volných mikroorganismů v odpadní vodě a dalších pevných organických a anorganických látek, která vznikají při biochemickém aktivačním procesu čištění odpadních vod. Měření probíhá za dané teploty po dobu několika dní. Během měření se zaznamenává spotřeba kyslíku, podle které se následně určuje kontingent biodegradace struktury hydrogelů. Experimentálně bylo prokázáno, že karboxymethylcelulóza degraduje rychlostí deset až patnáct procent za 25 dní, avšak superabsorbenty se vyrobené z bavlněných vláken se po 25 dnech zcela odbouraly [58].

4. Využití superabsorbentů na bázi celulózy v zemědělství

V posledních čtyřiceti letech došlo ke značnému rozšíření užívání hydrogelů pro zemědělské účely s cílem zlepšit dostupnost vody pro zemědělské plodiny a zamezení ztrát hnojiv v povrchových a spodních vodách použitím hydrogelů s postupným uvolňováním hnojiv. Většina tradičních hydrogelů dostupných trhu jsou produkty na bázi akrylátu, které nejsou biologicky odbouratelné. Avšak rostoucí zájem o ochranu životního prostředí přivádí pozornost k superabsorbentům na bázi celulózy, které jsou zcela biologicky odbouratelné a biokompatibilní pro zemědělské užití.

4.1. Vliv superabsorbentů na půdu

4.1.1 Vliv superabsorbentů na hydrologické vlastnosti půdy

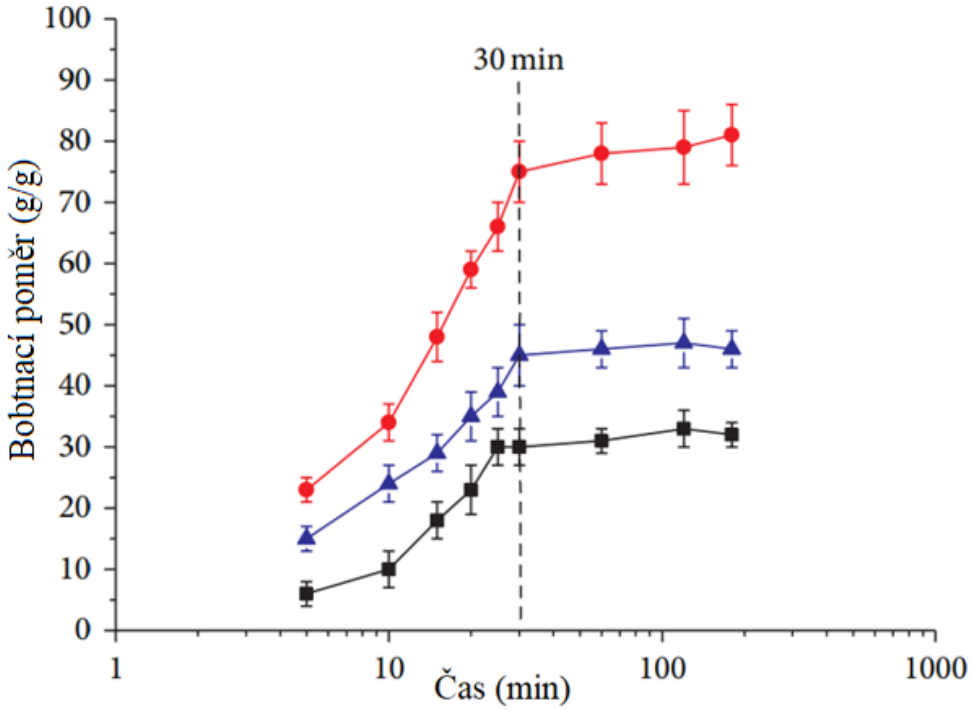
Ve vědecké práci Demitri a kol. (2013) byl proveden pokus s cílem vylepšit hydrologické účinky perlitu. Tento materiál se vyznačuje vysokou pórovitostí a relativně nízkou kapacitou zadržování vody, také se jedná o jednu z nejpoužívanějších složek pro pěstování rostlin na nepůdním substrátu.

Pro experiment byly připraveny květináče obsahující perlit a 0,2, 0,5 a 1 hmotnostních procent hydrogelu skládajícího se ze sodné soli karboxymethylcelulózy a hydroxymethylcelulózy. Každý květináč byl na třicet minut ponořen do vody a následně byl ponechán šedesát minut odstát, aby z něj odtekla nezachycená voda, následně byla stanovena kapacita zachycené vody (KZV), vzdušná pórovitost (VP) a celková pórovitost (CP) (Tab. 1.).

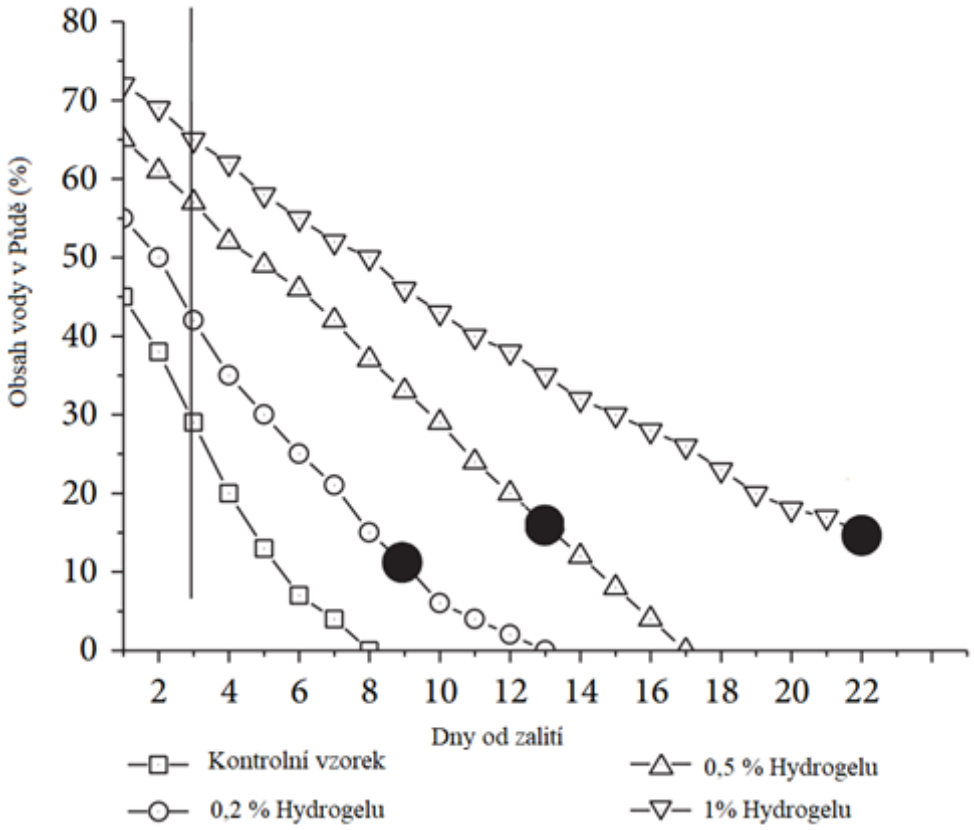
Tabulka 1. Naměřené hodnoty sledovaných typů substrátu [60]

Značka	Typ substrátu	KZV [%]	VP [%]	CP [%]
■	Perlit + 0,2 hm% hydrogelu	28,3	44,2	72,6
▲	Perlit + 0,5 hm% hydrogelu	36.2	38,9	75,1
●	Perlit + 1 hm% hydrogelu	41,8	37,5	79,3

U všech vzorků byl změřen rovnovážný bobtnací poměr v destilované vodě po dobu třiceti minut, tato doba byla vyhodnocena jako přijatelná pro aplikaci hydrogelu v zemědělství (Obr. 11.).



Obrázek 11. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na čase u měřených vzorků. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59]



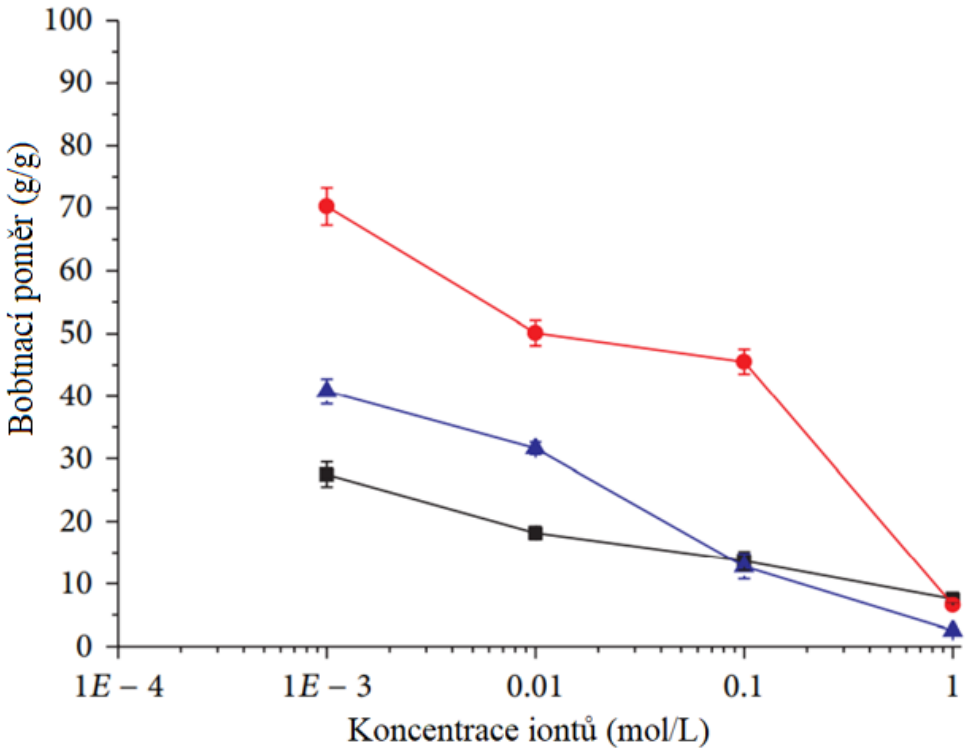
Obrázek 12. závislost obsahu vody v půdě na čase [60]

Na obrázku 12 je graficky znázorněna závislost obsahu vody v půdě na čase, ze získaných dat je zřejmé, že stačí aby půda obsahovala pouze 0,5 hm% hydrogelu a dosáhneme více než dvojnásobné doby hydratace půdy. Černé tečky zobrazují okamžiky, kdy půda obsahovala nedostatek vláhy pro pěstování plodin.

4.1.2 Vliv rozpuštěných iontů na absorbční vlastnosti hydrogelu

Ve stejné studii proběhlo měření vlivu rozpuštěných iontů na absorpční schopnosti hydrogelu. Podle očekávání bylo u všech testovaných vzorků zjištěno, že jsou velmi citlivé na změny iontové síly.Tento jev vyvolává přítomnost polyelektrolytu sodné soli karboxymethylcelulózy v polymerní síť, o které je známo, že vede k vytvoření Donnanovy rovnováhy mezi gelem a okolním roztokem.

Je zřejmé, že zvyšující se iontová síla externího roztoku snížila schopnost vzorků absorbovat vodu. Účinek iontové síly byl zvláště patrný pro vzorek obsahující 1 % hydrogelu, který však vykazoval nejvyšší bobtnací poměr i při relativně vysokých hodnotách koncentrace iontů (např. 0,1 M) (Obr. 13.) [59].

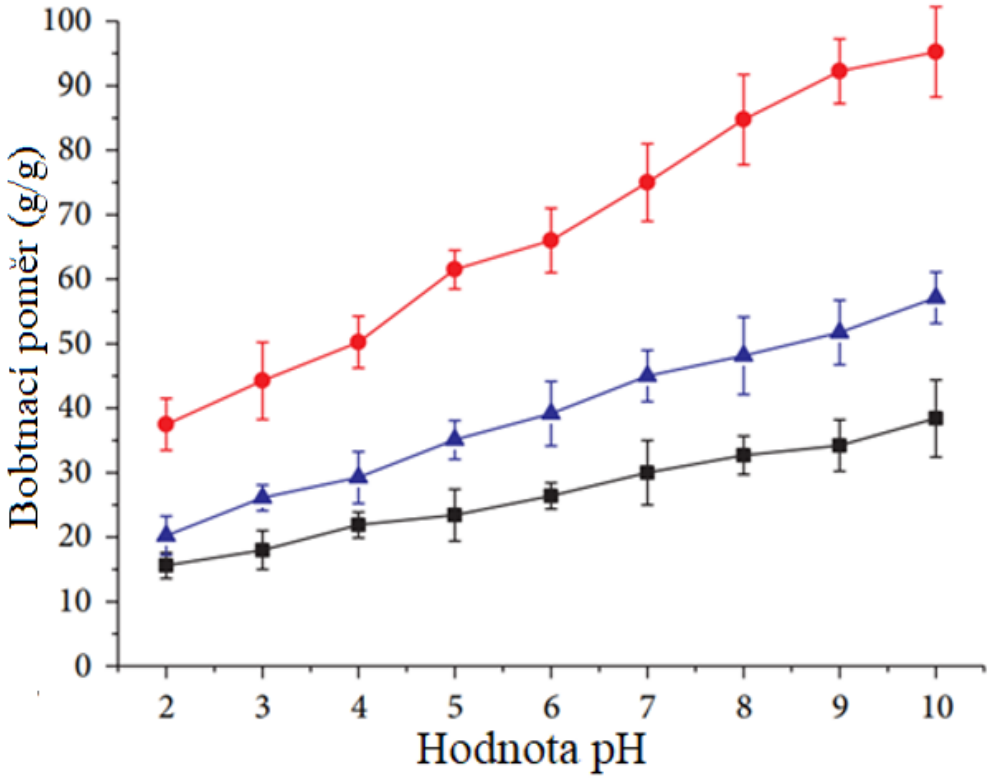


Obrázek 13. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na koncentraci iontů externího roztoku. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59]

4.1.3 Vliv pH na absorpční vlastnosti hydrogelu

Vzhledem k tomu, že hydrogely jsou velmi citlivé na kolísání pH, bylo možno pozorovat zvýšení rovnovážného bobtnacího poměru při zvýšení pH externího roztoku

z hodnoty pH 2 na pH 10(Obr. 14.). Tato skutečnost souvisí s disociací karboxylových skupin na řetězci karboxymethylcelulózy, což zřetelně souvisí s pH okolního prostředí. S klesáním pH vnějšího prostředí, klesá i počet záporných nábojů vázaných k řetězci polymeru. Tento jev snižuje iontový příspěvek k Donnanově rovnováze, což negativně ovlivňuje rovnovážný bobtnací poměr [59].



Obrázek 14. Závislost rovnovážného bobtnacího poměru na pH externího roztoku. Významy křivek jsou popsány v Tabulce 1. [59]

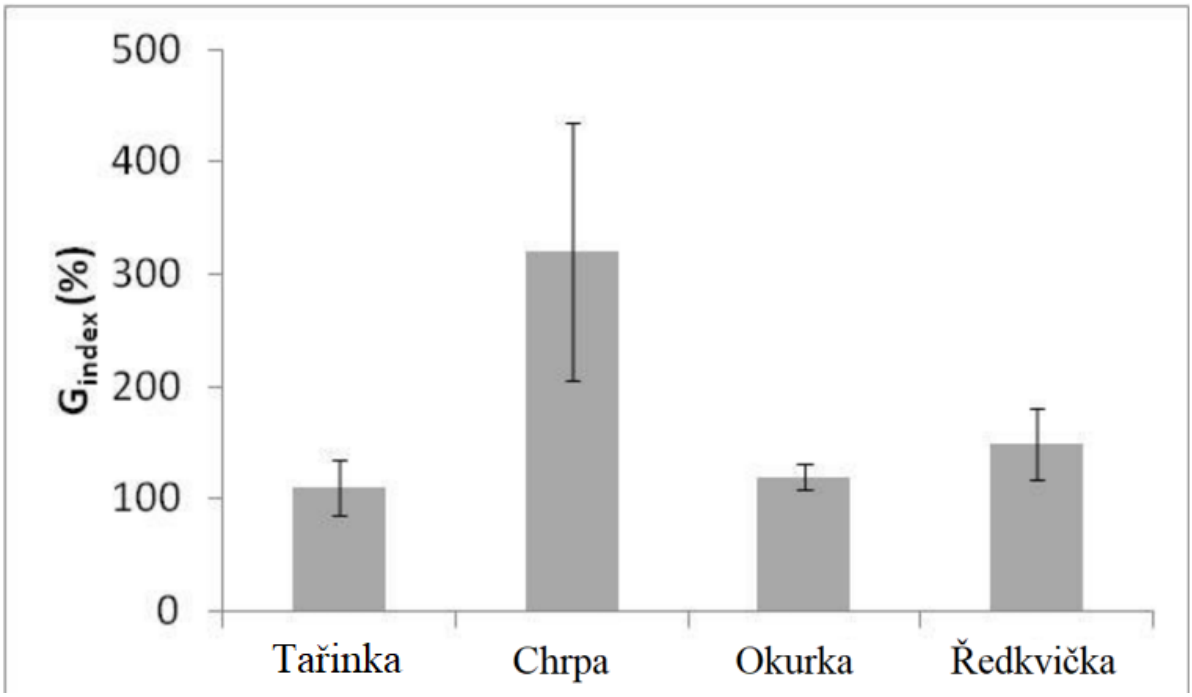
4.2 Vliv superabsorbentů na pěstování zemědělských plodin

Ve vědecké práci Montesano a kol. (2015) byl proveden pokus zaměřený na analýzu fytotoxicity hydrogelu skládajícího se ze sodné soli karboxymethylcelulózy a hydroxymethylcelulózy. Semena ředkvičky, okurky, tařinky a chrpy byla umístěna v petriho miskách (15 semen na misku), ty byly naplněny 10 ml destilované vody, nebo hydrogelem nasyceným destilovanou vodou. Vzorky byly vloženy do růstové komory (Conviron PGW 36) při teplotě 25 °C na tři dny v temných podmínkách. Index klíčení (G_{index}) byl stanoven podle následující rovnice:

$$G_{index} = [(G/G_0) \cdot (L/L_0)] \cdot 100 \quad (4)$$

Kde G a L představují počet vyklíčených semen a délku kořene v přítomnosti hydrogelu a G_0 a L_0 představují počet vyklíčených semen a délku kořene ve standartních podmínkách.

Semena konzumních ani okrasných druhů rostoucích v přítomnosti hydrogelu nevykazovala žádný příznak fytotoxicity. G_{index} všech čtyř testovaných druhů byl vysoko nad 60 %, což je limit, při kterém se testovaný superabsorbent považuje za nefytotoxický (Obr. 15.). Chrpa prokázala velmi vysoký vývoj kořenů a klíčení semen v přítomnosti hydrogelu oproti vzorkům pěstovaných při standartních podmínkách. Absence fytotoxicity je první požadavek na látky používané pro podporu růstu rostlin, z tohoto hlediska můžeme hydrogel považovat za absolutně bezpečný pro rostliny [60].



Obrázek 15. Hodnoty G_{index} tařinky, chrpy, okurky a ředkvičky [60]

Dále byl ve stejné práci proveden kultivační pokus zabývající se vlivem superabsorbentů na růst okurek. Bylo použito několik plastových květináčů o objemu 9 litrů, které byly naplněny písčitou půdou s 18 gramy hydrogelu a několik květináčů bez hydrogelu. Květináče byly umístěny na lavice, aby nebyly ve styku se zemí a hnojení bylo zajištěno kapkovým zavlažovacím systémem s automatizovaným časovačem. Cyklus zavlažování byl upraven tak, aby byl substrát při každém zavlažování maximálně zavlažen. Sazenice okurky byly přesazeny poté, co na nich vyrostl třetí pravý list.

V pokusu byly použity 4 typy vzorků s okurkou, vzorek bez hydrogelu, vzorek s hydrogelem, vzorek bez hydrogelu vystavený stresu z nedostatku vody a vzorek s hydrogelem též vystavený stresu z nedostatku vody. Tyto rostliny byly 34 dnů po přesazení odstaveny od zalévání vodou na 24 hodin. Bylo zkoumáno patnáct rostlin od každého vzorku. Třicátý pátý den po přesazení byla změřena výška rostlin, celková čerstvá biomasa, listová plocha, množství

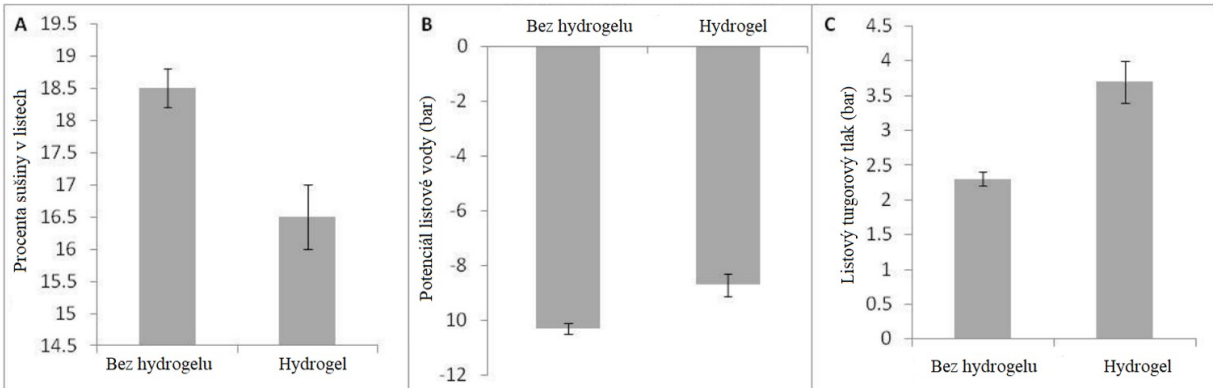
vody v rostlinách bylo zjištěno měřením sušiny listů, vodní potenciál (pomocí Sholanderovi tlakové bomby), osmotický potenciál a turgorový tlak (tlak roztoku na buněčnou stěnu).

Výsledky pokusu s kultivací okurek ukázaly, že vzorky zasazené do substrátu obsahujícího písčitou půdu a hydrogel byly vyšší, měly více celkové čerstvé biomasy a větší listovou plochu (Tab. 2.).

Tabulka 2. Růstové parametry vypěstovaných vzorků [60]

Vzorek	Výška rostliny [cm]	Celková čerstvá biomasa [g/rostlina]	Listová čerstvá biomasa [g/rostlina]	Stonková čerstvá biomasa [g/rostlina]	Hmotnost plodů [g/rostlina]	Listová plocha [cm^2/rostlina]
Bez hydrogelu	158	913	285	264	364	8770
S hydrogelem	180	1753	468	427	858	14275

Rostliny pěstované v přítomnosti hydrogelu, které byly vystavené kontrolovanému vodnímu stresu vykazovaly větší hydrataci listové tkáně, což ukazuje nižší procento sušiny listů (18,5 vs. 16,5 % (Obr. 16 A). Tento výsledek byl také potvrzen vyšší hodnotou vodního potenciálu listové vody (-10,3 vs -8,7 bar) a turgorovým tlakem (2,3 vs 3,7 bar) u vzorků obsahujících hydrogel (Obr. 16 B a 16 C) nebyly pozorovány žádné rozdíly v osmotickém potenciálu v listech. Výsledky potvrzují pozitivní účinky hydrogelů, které podstatně přispěly k podpoře růstu rostlin a ke snížení škodlivých účinků vodního stresu. Nicméně během průběhu experimentu se rozdíly v obsahu vody v substrátech postupně zmenšovaly, což naznačuje možné změny bobtnavosti hydrogelu. Toto chování bylo pozorováno i v jiných předchozích studiích a je pravděpodobně spojeno s častými cykly dehydratace a hydratace, které je typické pro zavlažování rostlinných plodin a přítomnosti solí hnojiv, které mají vliv na bobtnání hydrogelů [60].



Obrázek 16. (A) Vliv hydrogelu na procento sušiny listů, (B) vodní potenciál v listech, (C) listový turgorový tlak okurek vystavených vodnímu stresu [60]

Závěr

Tato bakalářská práce byla zaměřena na superabsorbenty na bázi celulózy, které mají širokou škálu využití. Důležitou aplikací superabsorbentů v této bakalářské práci je v zemědělství, a to převážně kvůli jejich vlastnostem, jako je odolnost v solných prostředích, biokompatibilita, biodegradovatelnost či rychlost absorbce roztoku.

První část bakalářské práce byla věnována obecné charakteristice hydrogelů. Je v ní popsáno rozdělení hydrogelů a možnosti jejich využití. Kapitola dále popisuje základní technologie využívané pro syntézu hydrogelů a požadavky na vlastnosti získaných produktů.

Druhá část bakalářské práce byla zaměřena přímo na superabsorbenty na bázi celulózy. Obsahuje základní popis celulózy a hydrogelů, které se z ní získávají. Vyjmenovává odvětví, ve kterých se díky svým vlastnostem používají. Dále podrobně popisuje způsoby syntézy superabsorbentů.

Další kapitola představuje způsoby charakteristiky vlastností a složení hydrogelů. Popisuje způsob měření a výpočtu rovnovážného bobtnacího poměru. Způsoby charakterizace složení hydrogelů pomocí instrumentálních metod jako je infračervená spektroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie a nukleární magnetická rezonanční spektrometrie.

Poslední kapitola podrobně popisuje konkrétní vědecké studie, které se zaměřují na použití superabsorbentů na bázi celulózy v zemědělství. Popisuje vliv hydrogelů na absorpční vlastnosti půdy a též jejich vliv na pěstování kulturních plodin.

Studie zaměřená na výzkum vlivu hydrogelů na vlastnosti půdy ukázala, že při použití 1 hm% hydrogelu v substrátu se více než dvojnásobně zvýší jeho kapacita zadržené vody. Díky tomu si půdní substrát udrží vláhu po více než čtyřnásobnou dobu. Hydrogely též prokázaly dostatečnou odolnost vůči výkyvům pH a vlivu iontů v půdě.

Studie zaměřená na výzkum vlivu hydrogelů pro pěstování rostlin prokázala, že hydrogely na bázi derivátů celulózy jsou nefytotoxické pro pěstované plodiny. Rostliny pěstované za pomoci hydrogelů vytvořili o 92 % více biomasy a hmotnost jejich plodů byla více než dvojnásobná. Výsledky studie dokazují, že plošné využití hydrogelů v zemědělství by mohlo značně napomoci v boji proti nedostatku potravin a ubývání zemědělské plochy.

Použitá literatura

[1] GHORBANI, SADEGH, H. EYNI, S. R. BAZAZ, et al. Hydrogels Based on Cellulose and its Derivatives: Applications, Synthesis, and Characteristics. *Polymer Science, Series A* [online]. 2018, **60**(6), 707-722 [cit. 2021-5-14]. ISSN 0965-545X.

[2] I. OHMINE and T. TANAKA, J. Chem. Phys. 77, 5725 (1982).

[3] MIYAMOTO, TAKEAKI, S. TAKAHASHI, H. ITO, H. INAGAKI a Y. NOISHIKI. Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1989, **23**(1), 125-133 [cit. 2021-5-14]. ISSN 0021-9304.

[4] AHMED, ENAS M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. Journal of Advanced Research. 2015, 6(2), 105-121 [cit. 2021-05-13]. ISSN 20901232.

[5] LI, YUHUI, G. HUANG, X. ZHANG, B. LI, Y. CHEN, T. LU, T. J. LU a F. XU. Magnetic Hydrogels and Their Potential Biomedical Applications. Advanced Functional Materials. 2013, 23(6), 660-672 [cit. 2021-05-13]. ISSN 1616301X.

[6] IIZAWA, TAKASHI, H. TAKETA, M. MARUTA, T. ISHIDO, T. GOTOH and S. SAKOHARA. Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. Journal of Applied Polymer Science. 2007, 104(2), 842-850 [cit. 2021-05-13]. ISSN 00218995.

[7] YANG, LIBO, J. S. CHU a J. A. FIX. Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation. International Journal of Pharmaceutics [online]. 2002, 235(1-2), 1-15 [cit. 2021-05-13]. ISSN 03785173.

[8] HACKER, MICHAEL and H. NAWAZ. Multi-Functional Macromers for Hydrogel Design in Biomedical Engineering and Regenerative

Medicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015, **16**(11), 27677-27706 [cit. 2021-5-13]. ISSN 1422-0067.

[9] Singh A., S. P. Kumar, G. V. Kumar, G. Garima. Hydrogels: a review. 2010;4(2):Article 016. ISSN: 0976-044X [September–October].

[10] S. M. IBRAHIM, K. M. EL SALMAWI, and A. ZAHRAN, J. Appl. Polym. Sci. 104, 2003 (2007)

[11] HAMIDI, Mehrdad, A. AZADI and P. RAFIEI. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008, **60**(15), 1638-1649 [cit. 2021-5-13]. ISSN 0169409X.

[12] CHEN X., B.D. MARTIN, T.K. NEUBAUER, R.J. LINHARDT, J.S. DORDICK and D.G. RETHWISCH. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels. *Carbohydrate Polymers*. 1995, **28**(1), 15-21 [cit. 2021-5-13]. ISSN 01448617.

[13] SIKAREEPAISAN, PANPRUNG, U. RUKTANONCHAI a P. SUPAPHOL. Preparation and characterization of asiaticoside-loaded alginate films and their potential for use as effectual wound dressings. *Carbohydrate Polymers* . 2011, **83**(4), 1457-1469 [cit. 2021-5-13]. ISSN 01448617.

[14] TABATA Y. Biomaterial technology for tissue engineering applications. J R Soc Interf 2009;6:S311–24.

[15] SHANTHA K. L., HARDING D. R. Synthesis and evaluation of sucrose-containing polymeric hydrogels for oral drug delivery. J Appl Polym Sci 2002;84:2597

[16] RAJU KM, RAJU MP. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications. Polym Int 2001;50:946–51.

[17] TAKEDA H., TANIGUCHI Y. Production process for highly water absorbable polymer. US Patent 1985; 4,525,527

[18] LOVETT, J. R., L. P. D. RATCLIFFE, N. J. WARREN, S. P. ARMES, M. J. SMALLRIDGE, R. B. CRACKNELL a B. R. SAUNDERS. A Robust Cross-Linking Strategy for Block Copolymer Worms Prepared via Polymerization-Induced Self-Assembly. *Macromolecules*. 2016, **49**(8), 2928-2941 [cit. 2021-5-26]. ISSN 0024-9297.

[19] KIATKAMJORNWONG S. Superabsorbent polymers and superabsorbent polymer composites. Science Asia 2007;33(Suppl):1.3943

[20] OGATA, TOMONARI, K. NAGAYOSHI, T. NAGASAKO, S. KURIHARA a T. NONAKA. Synthesis of hydrogel beads having phosphinic acid groups and its adsorption ability for lanthanide ions. *Reactive and Functional Polymers*. 2006, **66**(6), 625-633 [cit. 2021-5-14]. ISSN 13815148.

[21] HUNKELER, D. Synthesis and characterization of high molecular weight water-soluble polymers. *Polymer International*. 1992, **27**(1), 23-33 [cit. 2021-5-14]. ISSN 09598103.

[22] WATANABE, NAOTAKA, Y. HOSOYA, A. TAMURA a H. KOSUGE. Characteristics of water-absorbent polymer emulsions. *Polymer International*. 1993, **30**(4), 525-531 [cit. 2021-5-14]. ISSN 09598103.

[23] TALAAT HA, SOROUR MH, ABOULNOUR AG, SHALAAN HF, AHMED E. M., AWAD AM, AHMED MA. Development of a multi component fertilizing hydrogel with relevant techno-economic indicators. Am-Euras J Agric Environ Sci 2008;3(5):764–70.

[24] QUNYI T. and Z. GANWEI. Rapid synthesis of a superabsorbent from a saponified starch and acrylonitrile/AMPS graft copolymers. *Carbohydrate Polymers*. 2005, **62**(1), 74-79 [cit. 2021-5-26]. ISSN 01448617.

[25] KARADAð E, SARAYDIN D, GUVEN O. Radiation induced superabsorbent hydrogels. acrylamide/itaconic acid copolymers. Macromol Mater Eng 2001;286:34–42.

[26] AJJI, Z., G. MIRJALILI, A. ALKHATAB a H. DADA. Use of electron beam for the production of hydrogel dressings. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008, **77**(2), 200-202 [cit. 2021-5-14]. ISSN 0969806X.

[27] ZOHURIAAN-MEHR MJ. Super-absorbents. Tehran: Iran Polymer Society; 2006, p. 2–4 [in Persian].

[28] ZOHURIAAN-MEHR MOHAMMAD J., K. KOUROSH. Superabsorbent polymer materials: a review. Iran Polym J 2008;17(6):451–77.

[29] KLEMM, DIETER, B. HEUBLEIN, H. P. FINK a A. BOHN. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005, **44**(22), 3358-3393 [cit. 2021-5-15]. ISSN 1433-7851.

[30] BAE, YOU HAN, T. OKANO a S. W. KIM. "On–Off" Thermocontrol of Solute Transport. I. Temperature Dependence of Swelling of N-Isopropylacrylamide Networks Modified with Hydrophobic Components in Water. *Pharmaceutical Research*. 1991, **08**(4), 531-537 [cit. 2021-5-16]. ISSN 07248741.

[31] GOLD, GITTEL T., D. M. VARMA, D. HARBOTTLE, M. S. GUPTA, S. S. STALLING, P. J. TAUB and S. B. NICOLL. Injectable redox-polymerized methylcellulose hydrogels as potential soft tissue filler materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2014, **2014**(4), n/a-n/a [cit. 2021-5-15]. ISSN 15493296

[32] Y. B. LEE, E. J. SONG, S. S. KIM, J. W. KIM, and D. S. YU, J. COSMET. Laser Ther. 16, 185 (2014).

[33] FARZAM RAD, VAHIDEH, M. PANAHI, R. JAMALI, A. DARUDI a A. R. MORADI. Non-invasive in situ monitoring of bone scaffold activity

by speckle pattern analysis. *Biomedical Optics Express*. 2020, **11**(11), 6324-6336 [cit. 2021-5-15]. ISSN 2156-7085.

[34] BAGHERI, MASSOUMEH, S. SHATERI, H. NIKNEJAD a A. Akbar ENTEZAMI. Thermosensitive biotinylated hydroxypropyl cellulose-based polymer micelles as a nano-carrier for cancer-targeted drug delivery. *Journal of Polymer Research* . 2014, **21**(10), 567 [cit. 2021-5-15]. ISSN 1022-9760.

[35] ZHAO, Di, X. SHI, T. LIU, X. LU, G. QIU and K. J. SHEA. Synthesis of surfactant-free hydroxypropyl methylcellulose nanogels for controlled release of insulin. *Carbohydrate Polymers*. 2016, **151**(4), 1006-1011 [cit. 2021-5-15]. ISSN 01448617.

[36] S. P. HOO, Q. L. LOH, Z. YUE, J. FU, T. T. TAN, C. CHOONG, and P. P. ChAN, J. MATER. Chem. B 1, 3107 (2013)

[37] AGUBATA, CHUKWUMA O., C. OKEREKE, I. T. NZEKWE, R. I. ONOJA and N. C. OBITTE. Development and evaluation of wound healing hydrogels based on a quinolone, hydroxypropyl methylcellulose and biodegradable microfibres. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2016, **89**(4), 1-10 [cit. 2021-5-15]. ISSN 09280987.

[38] HASSANPOUR, SORAYA a M. BAGHERI. Dual-responsive semi-IPN copolymer nanogels based on poly (itaconic acid) and hydroxypropyl cellulose as a carrier for controlled drug release. *Journal of Polymer Research*. 2017, **24**(6), 447–453 [cit. 2021-5-15]. ISSN 1022-9760.

[39] CHEN, H. LI, J. PAN, Z. YAN, Z. YAO, W. FAN a C. GUO. Biodegradable composite scaffolds of bioactive glass/chitosan/carboxymethyl cellulose for hemostatic and bone regeneration. *Biotechnology Letters*. 2015, **37**(2), 457-465 [cit. 2021-5-15]. ISSN 0141-5492.

[40] LIANG H., Q. HUANG, B. ZHOU, et al. Self-assembled zein–sodium carboxymethyl cellulose nanoparticles as an effective drug carrier and

transporter. *Journal of Materials Chemistry B*. 2015, **3**(16), 3242-3253 [cit. 2021-5-15]. ISSN 2050-750X.

[41] WINTER, GEORGE D. Formation of the Scab and the Rate of Epithelization of Superficial Wounds in the Skin of the Young Domestic Pig. *Nature*. 1962, **193**(4812), 293-294 [cit. 2021-5-15]. ISSN 0028-0836.

[42] JABBARI E., ed. Chestnut Honey Impregnated Carboxymethyl Cellulose Hydrogel for Diabetic Ulcer Healing. *Polymers*. 2017, **9**(12), 248 [cit. 2021-5-27]. ISSN 2073-4360.

[43] THIRUMALA, W. S. GOEBEL and E. J. WOODS. Manufacturing and Banking of Mesenchymal Stem Cells. Expert Opinion on Biological Therapy, Early Online:1-19 (2013)

[44] PAZARÇEVIREN, A. ENGIN, A. TEZCANER a Z. EVIS. Multifunctional natural polymer-based metallic implant surface modifications. *Biointerphases*. 2021, **16**(2), 258-266 [cit. 2021-5-16]. ISSN 1934-8630.

[45] KLINPITUKSA, PAIROTE and P. KOSAIYAKANON. Superabsorbent Polymer Based on Sodium Carboxymethyl Cellulose Grafted Polyacrylic Acid by Inverse Suspension Polymerization. *International Journal of Polymer Science*. 2017, **2017**(30), 1-6 [cit. 2021-5-27]. ISSN 1687-9422.

[46] BAO, YAN, J. MA a Na LI. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. 2011, **84**(1), 76-82 [cit. 2021-5-16]. ISSN 01448617.

[47] ALLAN, G. GRAHAM, B. B. KRIEGER a D. W. WORK. Dielectric loss microwave degradation of polymers: Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1980, **25**(9), 1839-1859 [cit. 2021-6-23]. ISSN 00218995.

[48] M. FREDIANI, G. GIACHI, L. ROSI, and P. FREDIANI, in Microwave Heating, Ed. by U. Chandra (IntechOpen, London, 2011)

[49] H. FENG, J. LI, and L. WANG, BioResources 5, 1484 (2010)

[50] GUAN, YING, J. BIAN, F. PENG, X. M. ZHANG a R. C. SUN. High strength of hemicelluloses based hydrogels by freeze/thaw technique. *Carbohydrate Polymers*. 2014, **101**(101), 272-280 [cit. 2021-5-16]. ISSN 01448617.

[51] MOHAMAD, NAJWA, M. C. I. MOHD AMIN, M. PANDEY, N. AHMAD a N. F. RAJAB. Bacterial cellulose/acrylic acid hydrogel synthesized via electron beam irradiation: Accelerated burn wound healing in an animal model. *Carbohydrate Polymers*. 2014, **114**(114), 312-320 [cit. 2021-5-16]. ISSN 01448617.

[52] FLORY, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *The Journal of Chemical Physics*. 1950, **18**(1), 108-111 [cit. 2021-5-16]. ISSN 0021-9606.

[53] HINTERSTOISSER, B. L. SALMÉN. Application of dynamic 2D FTIR to cellulose. *Vibrational Spectroscopy*. 2000, **22**(1-2), 111-118 [cit. 2021-5-17]. ISSN 09242031.

[54] GHORBANI, SADEGHT, H. EYNI, S. R. BAZAZ, et al. Hydrogels Based on Cellulose and its Derivatives: Applications, Synthesis, and Characteristics. *Polymer Science, Series A* [online]. 2018, **60**(6), 707-722 [cit. 2021-6-23]. ISSN 0965-545X. Dostupné z: doi:10.1134/S0965545X18060044

[55] ZHAO, H, J KWAK, Z CONRADZHANG, H BROWN, B AREY a J HOLLADAY. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*. 2007, **68**(2), 235-241 [cit. 2021-6-24]. ISSN 01448617.

[56] CHANG, Chunyu, B. DUAN and L. ZHANG. Fabrication and characterization of novel macroporous cellulose–alginate hydrogels. *Polymer*. 2009, **50**(23), 5467-5473 [cit. 2021-7-9]. ISSN 00323861.

[57] GUO, YANZHU, Q. LIU, H. CHEN, X. WANG, Z. SHEN, X. SHU and R. SUN. Direct grafting modification of pulp in ionic liquids and self-assembly behavior of the graft copolymers. *Cellulose*. 2013, **20**(2), 873-884 [cit. 2021-6-24]. ISSN 0969-0239.

[58] LANTHONG P., R. NUISIN and S. KIATKAMJORNWONG. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2006, **66**(2), 229-245 [cit. 2021-6-23]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2006.03.006

[59] DEMITRI C., F. SCALERA, M. MADAGHIELE, A. SANNINO a A. MAFFEZZOLI. Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture. *International Journal of Polymer Science*. 2013, **2013**(13), 1-6 [cit. 2021-5-29]. ISSN 1687-9422.

[60] MONTESANO F. F., A. PARENTE, P. SANTAMARIA, A. SANNINO and F. SERIO. Biodegradable Superabsorbent Hydrogel IncreasesWater Retention Properties of Growing Media and Plant Growth. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*. 2015, **4**(4), 451-458 [cit. 2021-5-29]. ISSN 22107843.