

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Jan Kalous

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra anorganické technologie

Testování materiálových a agrochemických vlastností hybridních  
hydrogelů se škrobem

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Kalous**  
Osobní číslo: **C21510**  
Studijní program: **N0711A130015 Anorganická technologie**  
Téma práce: **Testování materiálových a agrochemických vlastností hybridních hydrogelů se škrobem**  
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

## Zásady pro vypracování

Hydrogely používané v zemědělství musí splňovat několik základních požadavků. Mezi hlavní patří regulace půdní vláhý. Pozornost je však nutné zaměřit také na možnosti zásobování rostlin živinami a také na chování hydrogelů v půdě, po skončení jejich živostnosti. Ve své práci se zaměřte na charakterizaci hybridního hydrogelu s obsahem škrobu.

1. Proveďte literární rešerši zaměřenou na hydrogely v zemědělství, zejména na typy používaných hydrogelů, jejich vlastnosti, toxicitu a biodegradabilitu.
2. Připravte hybridní hydrogel a ten charakterizujte jak z hlediska jeho materiálových vlastností, tak z hlediska možnosti zásobování rostlin živinami a také z hlediska jeho možného biologického rozkladu.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Bělina, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Testování materiálových a agrochemických vlastností hybridních hydrogelů se škrobem 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

Bc. Jan Kalous

## PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat paní Ing. Petře Kalendové, Ph.D. a Ing. Petrovi Bělinovi, Ph.D. za jejich cenné rady a poskytnuté informace při vedení této diplomové práce. Poděkování patří také mým rodičům za podporu po celou dobu studia.

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



## **ANOTACE**

Diplomová práce je zaměřena na přípravu a popis hydrogelů jako varianty pro zadržování vody v půdě a systém pro kontrolované uvolňování hnojiv. Blíže se věnuje tzv. hybridním hydrogelům. Byly syntetizovány hydrogely na bázi kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu a hydrogel na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu, u kterých byl zkoumán vliv zesílení pomocí N,N'-metylen-bis-akrylamidu na jejich vlastnosti. Stanovované vlastnosti hydrogelů byly stupeň bobtnání ve vodě, roztocích močoviny a roztocích NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Dále pak kinetika bobtnání ve vodě, uvolňování močoviny a NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> z hydrogelu do vodného prostředí a rychlost biodegradability v půdě a živném médiu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hydrogel, bobtnací poměr, řízené uvolňování živin, škrob, biodegradabilita

## **TITLE**

Testing of the material and agrochemical properties of hybrid hydrogels with starch

## **ANNOTATION**

This thesis is focused on the preparation and description of hydrogels. These are a variant for retaining water in the soil and controlled release of fertilizers. Hybrid hydrogels based on natural polymers are described. Hydrogels based on a copolymer of starch, acrylic acid, and acrylamide and a hydrogel based on a copolymer of acrylic acid and acrylic were synthesized, in which the effect of crosslinking formed by N,N'-methylene-bis-acrylamide on their properties was investigated. The determined properties of the hydrogels were the degree of swelling in water, swelling in urea solutions and swelling in NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solutions. The kinetics of swelling in water, the release of urea and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> from the hydrogel into the aqueous environment and the rate of biodegradability in soil and nutrient medium were also determined.

## **KEYWORDS**

Hydrogel, swelling ratio, controlled release of fertilizers, starch, biodegradability

# OBSAH

Úvod.....	13
1. Teoretická část.....	14
1.1. Možnosti zadržování vody v půdě.....	14
1.2. Hydrogely.....	15
1.2.1. Dělení hydrogelů.....	16
1.2.2. Parametry hydrogelů.....	20
1.2.3. Hydrogely využívané v zemědělství.....	22
1.2.3.1. Biodegradabilita.....	23
1.2.3.2. Syntetické hydrogely.....	23
1.2.3.3. Hybridní hydrogely.....	24
1.2.4. Další možnosti využití hydrogelů.....	27
1.2.5. Typy využívaných hydrogelů a jejich vlastnosti.....	28
1.3. Škrob.....	29
1.3.1. Chemické vlastnosti.....	29
1.3.1.1. Amylóza.....	29
1.3.1.2. Amylopektin.....	30
1.3.2. Fyzikální vlastnosti.....	30
1.3.3. Želatinace (mazovatění) škrobu.....	31
1.3.4. Retrogradace škrobu.....	32
1.3.5. Techniky modifikace škrobu.....	32
1.3.5.1. Fyzikální metody modifikace.....	32
1.3.5.2. Chemické metody modifikace.....	33
1.3.5.3. Enzymatická modifikace.....	35
1.3.5.4. Biotechnologické modifikace.....	35
1.3.6. Hydrogely na bázi škrobu.....	35
2. Experimentální část.....	39
2.1. Použité chemikálie.....	39
2.2. Použité přístroje.....	39
2.3. Pracovní postupy.....	40
2.3.1. Syntéza hydrogelu.....	40
2.3.1.1. Syntéza hydrogelu na bázi kyseliny akrylové, akrylamidu a škrobu bez síťovacího činidla.....	41
2.3.1.2. Syntéza hydrogelu na bázi AA, AAm a škrobu se síťovacím činidlem.....	42
2.3.1.3. Syntéza hydrogelu na bázi AA/AAm bez síťovacího činidla.....	42
2.3.1.4. Syntéza hydrogelu na bázi AA/AAm se síťovacím činidlem.....	42
2.3.2. Stanovení vybraných vlastností hydrogelů.....	42
2.3.2.1. Kinetika bobtnání hydrogelu ve vodě.....	42
2.3.2.2. Stanovení bobtnacího poměru hydrogelu ve vodě.....	43



2.3.2.3.	Vysychání hydrogelu na vzduchu .....	44
2.3.2.4.	Bobtnavost v roztocích močoviny.....	44
2.3.2.5.	Bobtnavost v roztocích $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	44
2.3.2.6.	Stanovení uvolňování močoviny z hydrogelu.....	45
2.3.2.7.	Stanovení uvolňování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	45
2.3.2.8.	Stanovení biodegradability hydrogelu .....	46
2.3.2.9.	Stanovení míry biodegradability hydrogelu v půdě .....	46
2.3.2.10.	Měření biodegradability sledováním bakteriálního růstu.....	47
2.3.2.11.	Stanovení biodegradability měřením váhového úbytku hydrogelu.....	48
2.3.2.12.	Analýza hydrogelů na diferenčním skenovacím kalorimetru (DSC) a termogravimetrií (TG).....	48
2.4.	Výsledky a diskuse .....	49
2.4.1.	Syntéza hydrogelu .....	49
2.4.2.	Stanovení vybraných vlastností hydrogelů.....	50
2.4.2.1.	Kinetika bobtnání hydrogelu.....	50
2.4.2.2.	Stanovení vlivu síťovacího činidla na bobtnavost ve vodě.....	51
2.4.2.3.	Vysychání hydrogelu na vzduchu .....	54
2.4.2.4.	Bobtnavost v roztocích močoviny.....	54
2.4.2.5.	Bobtnavost v roztocích $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .....	57
2.4.2.6.	Měření uvolňování močoviny .....	58
2.4.2.7.	Měření uvolňování fosforečnanů .....	61
2.4.2.8.	Stanovení míry biodegradability hydrogelu v půdě .....	64
2.4.2.9.	Měření biodegradability sledováním bakteriálního růstu .....	67
2.4.2.10.	Stanovení biodegradability měřením váhového úbytku hydrogelu.....	68
2.4.2.11.	Analýza hydrogelů na diferenčním skenovacím kalorimetru (DSC) a termogravimetrií (TG).....	70
	ZÁVĚR .....	73
	Bibliografie .....	77

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Princip fungování hydrogelu jako regulátoru půdní vláhly [6] .....	15
Obrázek 2 Grafické znázornění IPN a semi-IPN [16] .....	17
Obrázek 3 Znázornění chemicky a fyzikálně zesítní hydrogelu [18] .....	17
Obrázek 4 Vznik vodíkových vazeb mezi kyselinou tříslou (TA) a poly(N-vinylpyrrolidonem) [6] .....	19
Obrázek 5 a) N,N'-metylen-bis-akrylamid (MBA), b) n=1 ethylenglykol dimethakrylát, n=2 diethylenglykol dimethakrylát n=3 triethylenglykol dimethakrylát, c) trimethylolpropan trimethakrylát, d) tetramethylethylendiamin, e) glyoxal [13].....	20
Obrázek 6 Typy vody vázané v hydrogelech [7] .....	21
Obrázek 7 Strukturní vzorec akrylamidu [40] .....	24
Obrázek 8 Strukturní vzorec kyseliny akrylové [43].....	24
Obrázek 9 Deacetylace chitinu na chitosan [53] .....	26
Obrázek 10 Strukturní vzorec amylozy [67].....	30
Obrázek 11 Strukturní vzorec amylopektinu [67] .....	30
Obrázek 12 Příprava zesítněného škrobu reakcí s trimetafosfátem [77] .....	34
Obrázek 13 Esterifikace škrobu pomocí acetanhydridu [77].....	34
Obrázek 14 Syntéza hydroxypropyletheru škrobu [77].....	35
Obrázek 15 Mechanismus roubování akrylamidu na škrob v přítomnosti $Ce^{4+}$ jako iniciátoru radikálové reakce [82] .....	36
Obrázek 16 Mechanismus roubovací kopolymerace kyseliny akrylové (AA) na $\kappa$ -karagenan (KC) [84].....	37
Obrázek 17 Mechanismus přípravy hydrogelu na bázi celulózy zesítněného kyselinou citrónovou [85] .....	38
Obrázek 18 Aparatura pro syntézu hydrogelu .....	40
Obrázek 19 Reakční mechanismus reakce syntézy hydrogelu škrob-g-(AA-AAm), a) iniciace, b) kopolymerace, c) vznik makroradikálu, d) zesíťování, roubování [86] .....	41
Obrázek 20 a) monofilový sáček, b) průběh měření pro určení kinetické bobtnavosti T-bag metodou .....	43
Obrázek 21 Aparatura používaná k měření rychlosti uvolňování hnojiv do vodného prostředí, a) peristaltické čerpadlo, b) zásobník demineralizované vody, c) kolona s vzorkem hydrogelu, d) odměrná baňka pro jímání roztoku s vylouhovaným hnojivem .....	46
Obrázek 22 Aparatura pro měření biodegradability hydrogelu v půdě .....	47
Obrázek 23 a) hydrogel škrob-g-(AA-AAm), b) hydrogel AA-AAm.....	49
Obrázek 24 Vliv MBA na kinetiku bobtnání vzorků hydrogelů škrob-g-(AA-AAm) .....	50
Obrázek 25 Vliv MBA na kinetiku bobtnání hydrogelů na bázi kopolymeru AA-AAm.....	51
Obrázek 26 Vliv použití MBA na schopnost bobtnání hydrogelu na bázi škrob-g-AA-AAm) .....	52
Obrázek 27 Vliv použití MBA na schopnost bobtnání hydrogelu na bázi kopolymeru (AA-AAm) .....	52
Obrázek 28 Hodnoty BP pro vybrané typy hydrogelů .....	53
Obrázek 29 Vysychání hydrogelů na vzduchu .....	54
Obrázek 30 AA-AAm a) před a b) po oplachu močoviny na povrchu denaturovaných ethanolem.....	55
Obrázek 31 Bobtnavost hydrogelů v roztocích močoviny.....	56
Obrázek 32 Množství močoviny ve struktuře hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm) ..	56
Obrázek 33 Bobtnací poměry hydrogelů v roztocích $NH_4H_2PO_4$ .....	57
Obrázek 34 Množství $NH_4H_2PO_4$ ve struktuře hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm) ..	58
Obrázek 35 Kalibrační řada roztoků močoviny .....	59

Obrázek 36	Ověření opakovatelnosti měření na promývací aparatuře .....	60
Obrázek 37	Uvolňování močoviny z hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) .....	60
Obrázek 38	Uvolňování močoviny z hydrogelu (AA-AAm) .....	61
Obrázek 39	Kalibrační řada roztoků fosforečnanů .....	62
Obrázek 40	Průběh vyplavování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ do vodného prostředí, a) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ uvnitř struktury hydrogelu, b) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ uvolněný do vodného prostředí .....	63
Obrázek 41	Uvolňování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ z škrob-g-(AA-AAm) do vodného prostředí .....	63
Obrázek 42	Uvolňování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ z (AA-AAm) do vodného prostředí .....	64
Obrázek 43	Záznam z potenciometrické titrace a vyhodnocení bodů ekvivalence .....	65
Obrázek 44	Vliv MBA na biologický rozklad hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) .....	66
Obrázek 45	Zesíťovaný hydrogel škrob-g-(AA-AAm) po 24 týdnech v půdě .....	66
Obrázek 46	Růst <i>Pseudomonas aeruginosa</i> během expozice v prostředí testovaných hydrogelů .....	67
Obrázek 47	Růst <i>Bacillus subtilis</i> během expozice v prostředí testovaných hydrogelů .....	68
Obrázek 48	Váhový úbytek vzorků hydrogelu po 6 týdnech expozice v prostředí <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	69
Obrázek 49	Váhový úbytek vzorků hydrogelu po 6 týdnech expozice v prostředí <i>Bacillus subtilis</i> .....	70
Obrázek 50	Záznam tepelného toku na teplotě při tepelné analýze pomocí vzorků škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm) pomocí DSC .....	71
Obrázek 51	Záznam z termogravimetrické analýzy vzorku nezesíťovaného hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) .....	72
Obrázek 52	Záznam z termogravimetrické analýzy vzorku nezesíťovaného hydrogelu (AA-AAm) .....	72

## **SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK**

**IPN** – Interpenetrating network

**MBA** – N,N'-methylen-bis-akrylamid

**AA** – kyselina akrylová

**AM** – akrylamid

**BP** – bobtnací poměr

**PSA** – peroxodisíran amonný

**HPLC** – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

## Úvod

Zemědělství je z velké míry závislé na podnebí a musí v posledních letech čelit výzvám změn klimatických podmínek, kterými jsou delší období sucha a nárazové deště s vydatnějšími úhrny srážek. Jednou z možností řešení těchto výkyvů počasí je použití hydrogelů. Zemědělské hydrogely jsou hydrofilní polymerní materiály se zesítenou strukturou na syntetické nebo přírodní bázi zlepšující účinnost využití vody v půdě a mimo jiné tím omezují erozi vrchní vrstvy půdy. Následně mohou zadržovanou vodu postupně uvolňovat, a tím při déle trvajícím suchu zpomalit ztrátu vody z půdy a zajistit zásobování rostlin. Tím se také snižují nároky na četnost a náklady na zavlažování. Pro agrochemické využití nacházejí hydrogely uplatnění ještě jako látky dodávající do půdy živiny pro rostliny. Cílem je větší efektivita při hnojení půdy, kdy hydrogely zajišťují pozvolné uvolňování živin ze své struktury, které způsobuje snadnější dávkování hnojiv rostlinám a omezuje nadměrné užívání hnojiv. Testovány jsou i hydrogely, které postupně do půdy uvolňují látky pro ochranu rostlin.

V současnosti je patrná snaha o nahrazování syntetických látek používaných k výrobě zemědělských hydrogelů látkami přírodního původu, nejčastěji polysacharidy jako jsou škrob, celulóza nebo chitin. Výhodou použití těchto látek je nejen nižší riziko intoxikování obdělávané půdy, případně podzemních vod, ale také lepší biologická rozložitelnost a současně dodání živin pro mikroorganismy žijící v půdě.

Jednou z přírodních surovin používaných k přípravě hybridních hydrogelů na přírodní bázi je škrob skládající se z dvou typů polysacharidů, amylozy a amylopektinu. Vlastnosti přírodního škrobu je možné upravovat pomocí několika typů modifikací zlepšujících jeho vlastnosti.

Diplomová práce se věnuje studiu vlastností hydrogelů potenciálně použitelných v agrochemickém průmyslu. Bližší zaměření je na posouzení vlivu použití síťovacího činidla na vlastnosti hydrogelů a jejich schopnost podléhat biologickému rozkladu.

## **1. Teoretická část**

### **1.1. Možnosti zadržování vody v půdě**

Dostatečné množství vody v půdě je nezbytné pro správný růst rostlin. Množství vody, které je půda schopna zadržet je vyjadřováno retenční vodní kapacitou půd a jedná se o vodu zadrženu v systému kapilárních pórů. Dalším důležitým ukazatelem je využitelná vodní kapacita půd vyjadřující množství vody využitelné pro určité druhy pěstovaných plodin. Schopnost půdy zadržovat vodu, nejčastěji ve formě srážek, je dána vlastnostmi půdy. Ty jsou formovány několika faktory, mezi které patří: půdotvorné procesy na pozadí určitého podloží, klimatické podmínky ovlivňující zvětrávací procesy mateční horniny a působení mikroorganismů, vegetace nebo působení spodní vody [1; 2].

Zlepšení schopnosti půdy déle a ve větším množství zadržovat vodu bývá řešena zejména v oblastech s nižším nebo nepravidelným množstvím srážek. I ve vlhkém podnebí je třeba pro správné výnosy některé druhy plodin zavlažovat. Pro snížení intervalů zavlažování a redukci množství použité vody se také využívají techniky zvyšující dobu zadržení vody v půdě. Využívá se změna způsobu obdělávání půdy, mulčování a přidání organického nebo synteticky připraveného materiálu do půdy [1].

#### **Obdělávání půdy**

Způsob obdělávání půdy ovlivňuje fyzikální vlastnosti půdy. Používání těžké techniky vede ke zhutnění půdy, tedy snížení objemu pórů schopných zadržovat vodu. Obecně lze volbou použité techniky mírnit nežádoucí účinky na schopnost půdy zadržovat vodu [3].

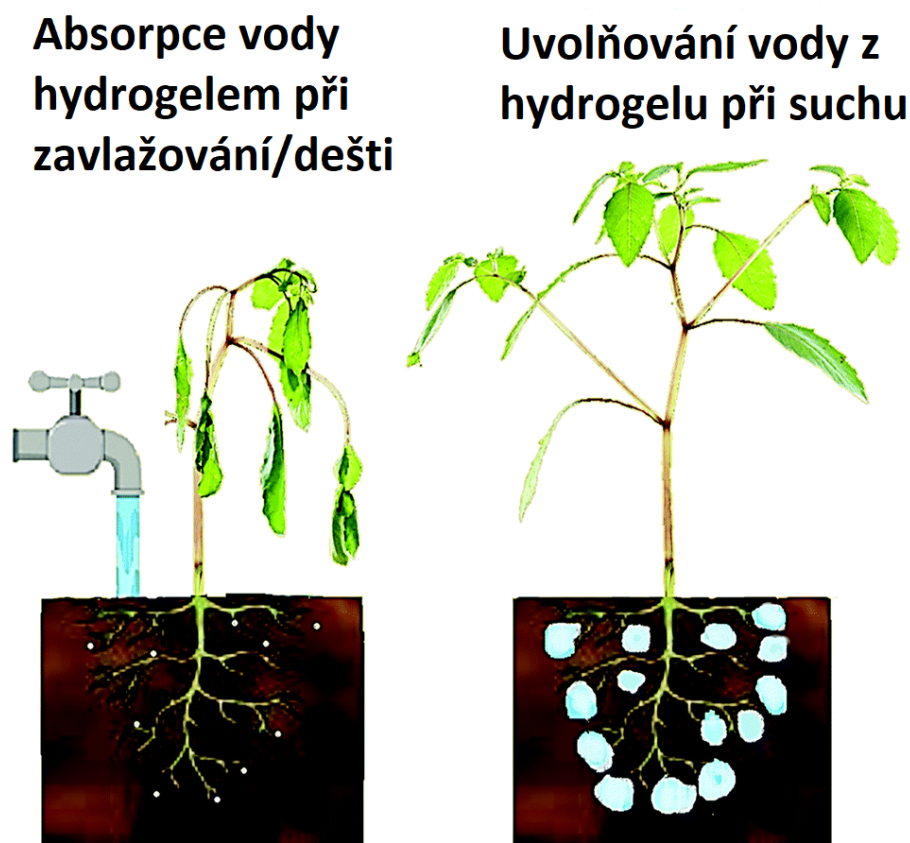
#### **Mulčování**

Mulčování je způsob ochrany půdy před ztrátou vody pomocí materiálu umístěného na povrch půdy, nejčastěji ve vrstvě 2–10 cm nebo ve formě fólií. Použity mohou být materiály organického původu, nejčastěji kůra, sláma, tráva, listí nebo syntetické materiály, obvykle ve formě fólií. Příkladem používaných materiálů jsou fólie z polyethylenu nebo netkané textilie. Kromě zabránění ztráty vody je mulčování přínosné z důvodu potlačení růstu plevelů, snížení eroze a v případě použití organického materiálu dodání živin a zlepšení struktury půdy [4].

#### **Půdní přísady**

Nejčastěji se využívají odpady z rostlinné a živočišné výroby, které mohou být použity přímo nebo až po jejich úpravě, například kompostováním. Pro další navýšení retenční kapacity se využívají materiály jako zeolit, bentonit nebo hydrogely. Zeolity jsou přírodní

nebo syntetické hlinitokřemičitany, skládající se ze systému spojených komor a kanálek, které jim dávají vysokou sorpční kapacitu. Bentonity jsou jílovité horniny, díky své struktuře a bobtnavosti zlepšují retenční schopnost půdy. Oproti zeolitům a bentonitu vynikají hydrogely vyšší mírou zadržování vody [5]. Hydrogely jsou blíže popsány v kapitole 1.2 a princip jejich fungování jako regulátoru půdní vláhý je zobrazen na Obrázku 1.



Obrázek 1 Princip fungování hydrogelu jako regulátoru půdní vláhý [6]

## 1.2. Hydrogely

Hydrogely jsou polymerní materiály, které jsou schopny díky jejich trojrozměrné zesíťované struktuře zachytit značné množství vody. K jejich přípravě se používají monomery obvykle rozpustné ve vodě, které se vlivem polymerace stávají ve vodě prakticky nerozpustnými. Typy vzájemného propojení polymerních řetězců mohou být fyzikální nebo chemické. Zadržení neboli absorpce vody je způsobena přítomností hydrofilních skupin ve struktuře hydrogelu, kterými mohou být například  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CONH}_2$ . Mimo vody jsou hydrogely schopny absorbovat širokou škálu jiných rozpouštědel [6]. Vlastnosti vzniklého hydrogelu závisí na řadě faktorů. Mimo jiné na reakčním čase, reakční teplotě, typu a koncentraci monomerů, typu a množství iniciátoru nebo na použití síťovacího činidla [7].

### 1.2.1. Dělení hydrogelů

Rozdělení hydrogelů je možné na základě několika kritérií:

#### **Původ přítomného polymeru**

Hydrogely se nejčastěji připravují z polárních monomerů, tj. takových jenž obsahují ve své struktuře polární kovalentní vazbu (C–O, H–O nebo N–H). Podle původu monomeru se rozlišují na hydrogely na bázi přírodních polymerů, syntetické hydrogely a kombinace přírodních a syntetických polymerů, tzv. hybridní hydrogely. Do první skupiny patří hydrogely na bázi celulózy, alginátu, agarózy, pektinu, škrobu, chitosanu, kolagenu a dalších přírodních látek [8].

Pro přípravu syntetických hydrogelů lze využít např. kyselinu akrylovou, akrylamid, (hydroxyethyl)metakrylát nebo vinylacetát [9].

První laboratorně připravený syntetický hydrogel byl poly(2-hydroxyethylmethakrylát) vyroben roku 1936, který byl poté roku 1960 použit k výrobě prvních kontaktních čoček [10].

Často využívaným typem hydrogelu je zesíťovaný kopolymer akrylátu a kyseliny akrylové případně tento kopolymer roubovaný (graftovaný) přírodním polymerem škrobu za vzniku hybridního hydrogelu. Nevýhodou těchto hydrogelů na přírodní bázi je vyšší míra biodegradability a tím kratší doba, kdy si uchovávají své původní vlastnosti, to lze do určité míry ovlivnit použitím síťovacích činidel [11].

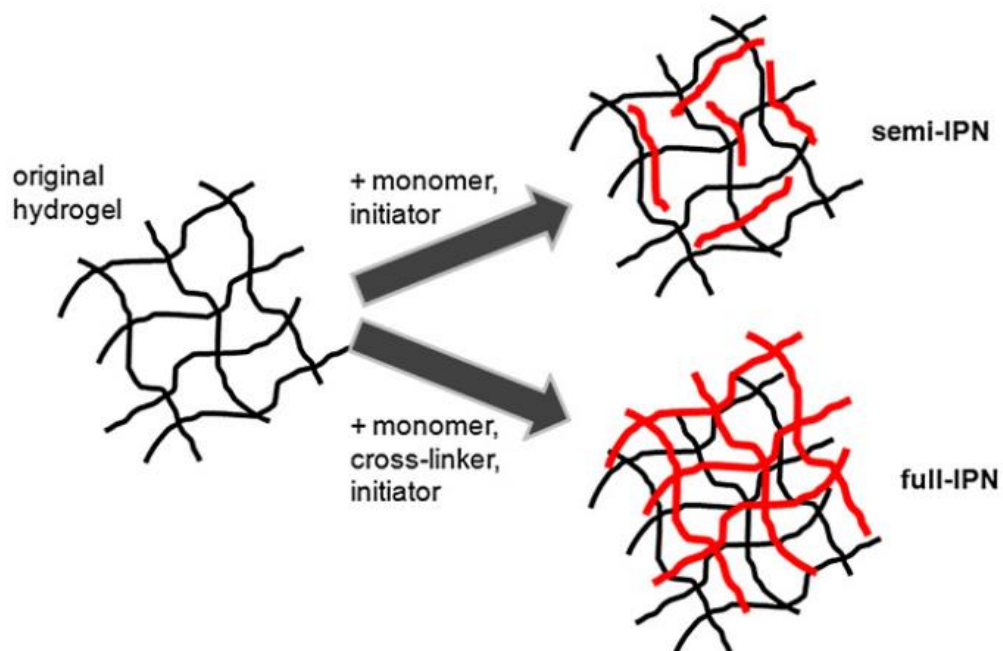
#### **Fyzikální struktura**

Rozlišovat lze hydrogely amorfní s nekystalickou strukturou, semi krystalické se zastoupením krystalické i amorfní fáze a hydrogely s krystalickou strukturou [11].

#### **Složení zesíťného polymeru**

Je možné rozlišit čtyři skupiny hydrogelů podle jejich složení, tj. homopolymery, kopolymery, multipolymery a multipolymerní interpenetrační polymerní sítě (IPN). Homopolymery se skládají pouze z jednoho typu hydrofilního monomeru, kopolymery jsou tvořeny dvěma a multipolymery třemi a více typy monomerů, ze kterých musí mít minimálně jeden hydrofilní povahu, aby byl hydrogel schopen poutat vodu do své struktury. Uvedené typy jsou tvořeny pouze jedním druhem polymeru [12; 10]. Dvěma různými druhy vzájemně zesíťných syntetických nebo přírodních polymerů jsou tvořeny IPN. Tento typ hydrogelů disponuje ve srovnání s homo a kopolymery vyšší mechanickou pevností a lepší bobtnavostí [13; 14]. U tzv. semi-IPN hydrogelů je jeden polymer zesíťovaný, v jeho struktuře jsou vloženy lineární řetězce druhého typu polymeru. [15; 13]. Rozdíl mezi IPN a semi-IPN je znázorněn na Obrázku 2.

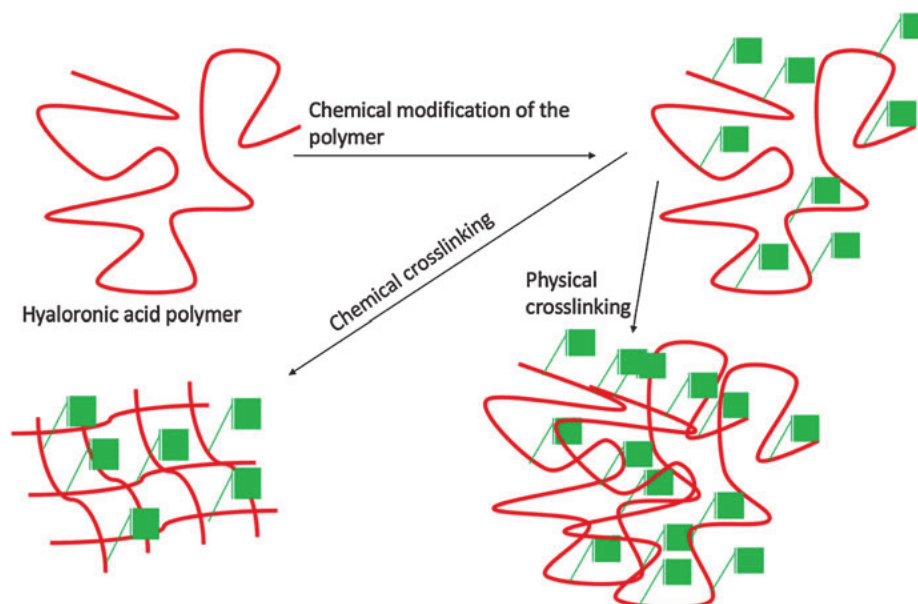




Obrázek 2 Grafické znázornění IPN a semi-IPN [16]

### Způsob zesítnění hydrogelu

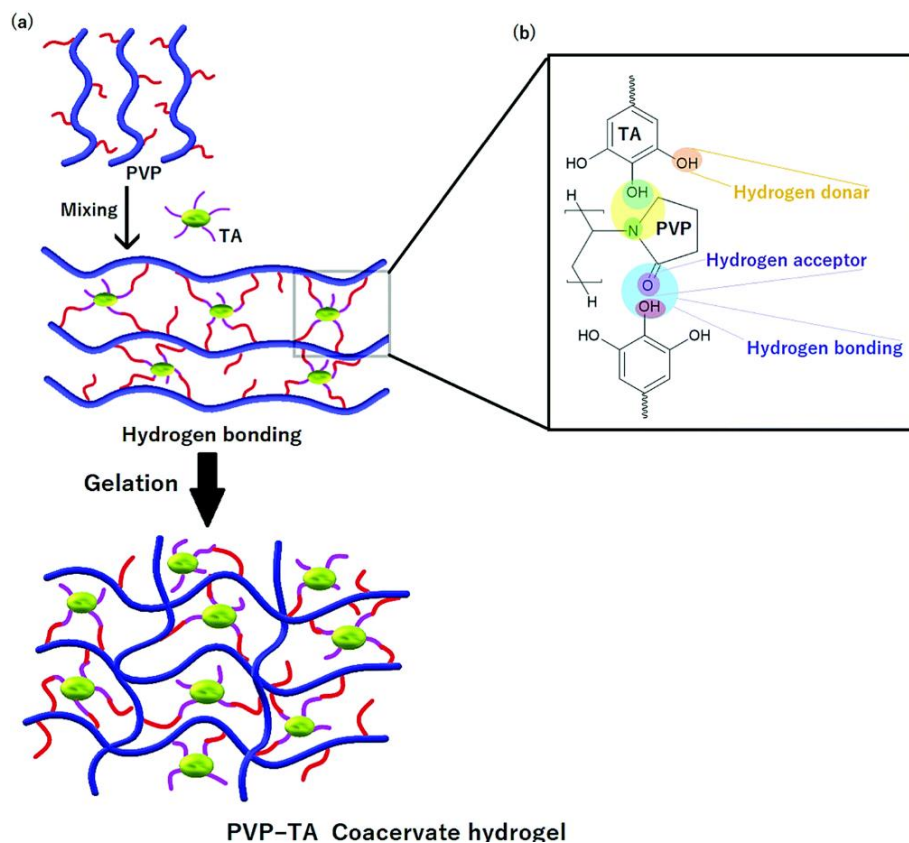
Existují dva základní způsoby zesítnění polymerů podle povahy spojů. Chemicky zesíťované polymery mají pevná, trvalá spojení kovalentní vazbou. Naopak fyzikální spojení bývají přechodná, vznikají často propletením nebo fyzikálními interakcemi (vodíkové vazby, iontové a hydrofobní interakce) mezi polymerními řetězci. Při syntéze a vzniku hydrogelu se uplatňují oba způsoby, většinou současně [17].



Obrázek 3 Znázornění chemicky a fyzikálně zesítnění hydrogelu [18]

Fyzikální způsob spojení polymerů za vzniku 3D sítě probíhá i bez použití síťovacích činidel při syntéze. Možnosti fyzikálního spojení jsou:

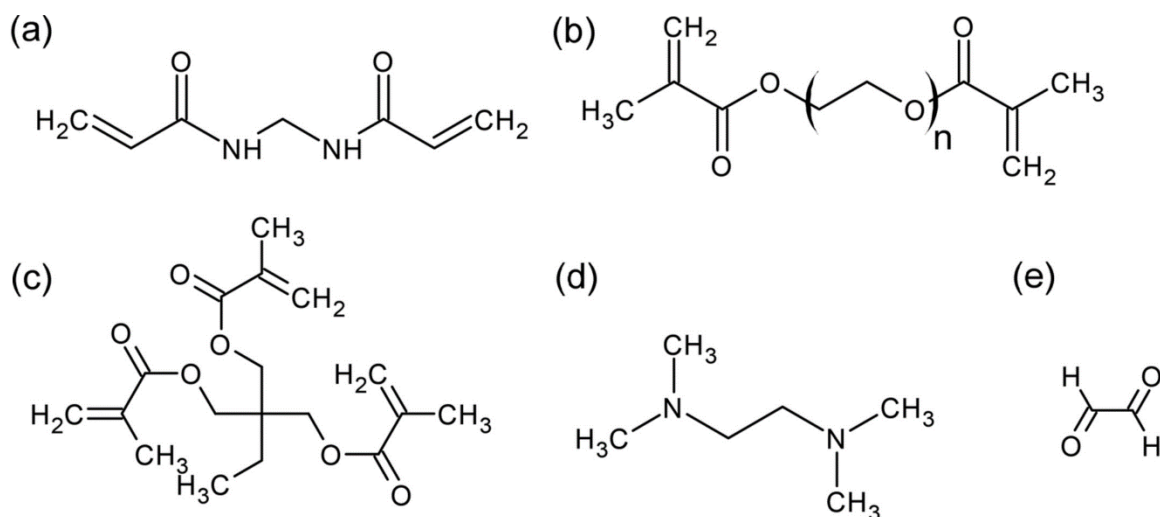
- Vodíkové můstky, které se tvoří při protonaci karboxylové skupiny. K tvorbě vodíkových můstků dochází sdílením vodíkového atomu mezi skupinami N–H, O–H nebo F–H. Příkladem je interakce mezi karboxylovou skupinou kyseliny polyakrylové nebo polymethakrylové a kyslíkem v polyethylenglykolu nebo mezi kyselinou tříslvou (TA) a poly(N-vinylpyrrolidonem), což je znázorněno na Obrázku 4 [6; 13].
- Iontovou interakcí je možné hydrogely zesítovat i za mírných podmínek při pokojové teplotě a fyziologickém pH. K zesílení dochází přidáním dvojmocného nebo trojmocného iontu do roztoku polysacharidů. Příkladem hydrogelu připravených iontovou interakcí jsou alginátové hydrogely, které mohou být zesílené přidáním iontů  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  nebo  $\text{Ba}^{2+}$  [19].
- Roubované a blokové polymery s amfifilními, zároveň hydrofilními a hydrofobními, vlastnosti mají schopnost samovolného sestavování ve vodném médiu za vzniku hydrogelů a polymerních micel. Amfifilní hydrogely vznikají roubováním hydrofilních segmentů na hydrofobní řetězec, respektive roubováním hydrofobních segmentů na hydrofilní polymerní hlavní řetězec. Příkladem takto zesílených hydrogelů je blokový hydrogel syntetizovaný z polyethylen glykolu a kyseliny polymléčné [20].
- Zesílení krystalizací nastává při opakovaném zmrazování a rozmrazování roztoku polymeru za určitých podmínek za vzniku vysoce elastického gelu s vysokou pevností. Tvoří se spirálovitě strukturovaný hydrogel. Zástupcem krystalizací připraveného hydrogelu je poly(vinylalkohol)/glycerol [6].



Obrázek 4 Vznik vodíkových vazeb mezi kyselinou tříslovou (TA) a poly(N-vinylpyrrolidonem) [6]

Chemické síťování je vhodné jako univerzální metoda pro zlepšení mechanických vlastností hydrogelů. Dochází při něm k přímé reakci mezi polymery nebo rozvětvenými homopolymery a jejich polymerními řetězci. Způsoby, jak dosáhnout chemického zesíťení jsou:

- Použitím chemických síťovacích činidel, tedy látek s dvěma a více reaktivními konci, které je možno spojit se specifickými funkčními skupinami na polymeru. Tyto spoje mezi polymery poté tvoří zesíťenou strukturu [6]. Mezi vinylové síťovací činidla s dvěma funkčními skupinami řadíme N,N'-metylen-bis-akrylamid a ethylen glykol dimethakrylát. Další skupinou jsou vinylová síťovací činidla s třemi funkčními skupinami, příkladem je trimethylolpropan trimethakrylát. Třetím typem látek používaných k zesíťení hydrogelů jsou nevinylové síťovací činidla. Zástupci této skupiny jsou například glyoxal nebo tetramethylethylendiamin. Strukturální vzorce zmíněných síťovacích činidel jsou zobrazeny na Obrázku 5 [21].



Obrázek 5 a) N,N'-metylen-bis-akrylamid (MBA), b) n=1 ethylenglykol dimethakrylát, n=2 diethylenglykol dimethakrylát n=3 triethylenglykol dimethakrylát, c) trimethylolpropan trimethakrylát, d) tetramethylethylendiamin, e) glyoxal [13]

- Vysokou energií dodanou pomocí gama záření nebo elektronovým paprskem je možné polymerizovat nenasycené látky při pokojové teplotě a fyziologickém pH i bez použití síťovacího činidla. K absorpci záření dochází primárně ve vodném prostředí za vzniku volných radikálů, které interagují s polymerem. Při radikálové polymeraci dochází iniciační, propagační a terminační reakcí k tvorbě polymerní sítě. Stupeň zesítnění lze regulovat množstvím oddaného množství energie paprskem [20; 22].

### Iontový náboj sítě

Podle elektrického náboje polymerní sítě se hydrogely dělí na neutrální bez přítomného náboje, iontové (aniontové a kationtové), amfolytické obsahující kyselou i zásaditou skupinu a zwitteriontové obsahující aniontové i kationtové skupiny v každé strukturní opakující se jednotce [6; 23].

### 1.2.2. Parametry hydrogelů

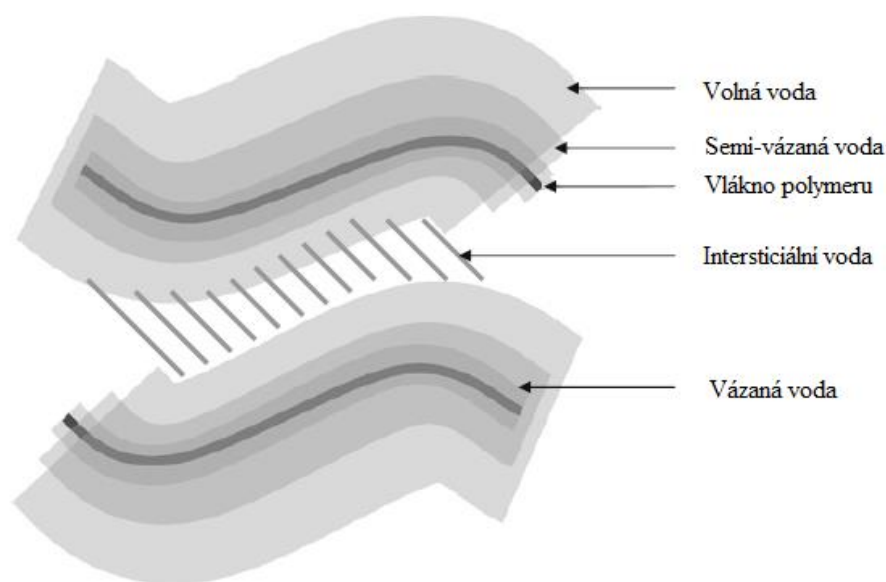
Nejdůležitější vlastností popisující hydrogely je jejich schopnost vázat vodu do své struktury procesem zvaným bobtnání hydrogelu. Další parametry charakterizující hydrogely jsou pevnost v tahu, elasticita a reologické vlastnosti hydrogelů [24].

#### Stupeň bobtnání

Proces vstřebávání velkého množství vody je známý jako bobtnání hydrogelu, při kterém dochází k nárůstu hmotnosti a objemu. Jedná se o charakteristiku, kterou jsou hydrogely obvykle definovány. K bobtnání dochází na základě interakcí mezi hydrofilními skupinami

polymeru a vodou. Pokud struktura hydrogelu obsahuje ionty, dochází ke vzniku osmotických jevů vlivem rozdílných koncentrací iontů. Podle typu přítomných iontů se hydrogely dělí na aniontové a kationtové. Ionty přítomné v základním řetězci se často vzájemně odpuzují, čímž vzniká prostor pro absorpci vody. K rozšiřování prostoru v polymerní síti dochází vlivem působení třech sil: interakci polymer-voda, osmotický tlak a elektrostatické síly.

Ve vnějších vrstvách přítomná voda se nazývá volná a je možné ji z hydrogelu odstranit i za mírných podmínek. Intersticiální voda je zachycena fyzikálními silami mezi hydratovanými polymerními řetězci. Vázaná voda interaguje přímo s polymerními řetězci pomocí funkčních skupin nebo iontů. Její odstranění ze skruktury hydrogelu vyžaduje vysoké teploty. Posledním typem je voda s vlastnostmi vázané i volné vody.



Obrázek 6 Typy vody vázané v hydrogelech [7]

Míra bobtnání přímo závisí na stupni zesítnění hydrogelu. Vysoce zesíťované hydrogely vykazují menší stupeň bobtnání a mají těsnější strukturu než stejné hydrogely s nižším stupněm zesítnění. K bobtnání dochází do doby, kdy se vyrovná osmotická síla se silami chemickými nebo fyzikálními zesíťující hydrogel. Dosažení tohoto stavu je nazýváno jako rovnovážný stupeň bobtnání [7; 24].

### **Mechanické a fyzikální vlastnosti**

Mechanické a fyzikální vlastnosti hydrogelů ovlivňuje stupeň zesítnění. Stupeň zesítnění má vliv na elasticitu, viskozitu, rozpustnost polymeru, pevnost a teplotu tání. S rostoucí hustotou zesítnění se snižuje elasticita a viskozita hydrogelů. Dochází také se snížení rozpustnosti, z důvodu pevného spojení polymerů. Teplota tání je ovlivněna u krystalických hydrogelů, kdy menší zesítnění znamená nižší teplotu tání [22].

Nejčastěji používanými metodami pro studium mechanických vlastností jsou tahové zkoušky pomocí tenzometru. Touto metodou je možné měřit Youngův modul, mez kluzu a pevnost v tahu. Prodloužení hydrogelu a relaxace napětí je používáno k hodnocení viskoelastických vlastností hydrogelů [25].

### **1.2.3. Hydrogely využívané v zemědělství**

Hydrogel jsou v zemědělství primárně využívány k zadržování vody v půdě a zlepšení regulace půdní vláh. Další možností uplatnění hydrogelů v zemědělství je jejich využití jako systémů pro dodávání a řízené uvolňování hnojiv. Tím se maximalizuje využití půdy a vody. Zároveň dochází ke zmenšení rizika ohrožení životního prostředí a přírodních zdrojů nadužíváním hnojiv. Tyto faktory vedou kromě již zmíněných pozitiv také k zvýšení výnosů plodin. Právě zadržování vody je klíčovou vlastností hydrogelů, která je důležitá pro výživu rostlin a jejich růst. Této vlastnosti hydrogelů se využívá hlavně v suchých oblastech s nepravidelnými srážkami. Použitím hydrogelů a zadržením vody v půdě je tak možné snížit frekvenci zavlažování. Dalšími benefity jsou snížení eroze, vyšší provzdušnění půdy a zvýšení mikrobiální aktivity při rozkladu biologicky rozložitelných částí hydrogelu, která podporuje tvorbu půdních agregátů zlepšujících vlastnosti půdy [26; 27]. Nebezpečím může být toxicita látek použitých k syntéze hydrogelů, případně jejich stálost v životním prostředí. Současné trendy směřují spíše k využívání přírodních, biologicky rozložitelných látek k přípravě hydrogelů [26].

Pro agrochemické využití se v současnosti na trhu vyskytují a nejvíce využívají hydrogely na bázi polyakrylátu draselného, který je využíván zejména pro svou relativně nízkou cenu a dobrou odolnost vůči biologickému rozkladu. Výrobci je uváděna stabilita a funkčnost hydrogelu v půdě minimálně po dobu 5 let. Těmito vlastnostmi může konkurovat polyakrylát sodný, polyakrylát draselný má ovšem výhodu v přítomnosti draselného iontu, který má pozitivní vliv na růst rostlin a tím, že je rostlinami využíván nezpůsobuje na rozdíl od sodného iontu zasolování půdy. Na trhu lze hydrogely na bázi polyakrylátu draselného nalézt pod názvem HYDROGEL od společností Falconry, s.r.o. [28] a Agro CS a.s. [29] nebo pod označením SHK-X, SHK-F, SDK, SHMK jako hydrogely určené pro různé typy půd od společnosti SOCO, Co. Stejná firma nabízí také hydrogely na bázi polyakrylátu sodného a draselného pod označením SNN580H a SNN811 [30].

Pod názvem STOCKSORB existuje na trhu hydrogel na bázi kopolymeru akrylamidu a kyseliny akrylové od společnosti Falconry, s.r.o. [31]. Toto je pouze částečný výčet výrobků dostupných na trhu.

### 1.2.3.1. Biodegradabilita

Biodegradabilita hydrogelů se liší podle typu výchozí látky použité při syntéze, tzv. podle složení. Bez přídavku externích mikroorganismů nebo nutrientů vykazují nižší míru biodegradace syntetické hydrogely. Nižší míra biodegradace je částečně způsobena strukturou s nižším počtem reaktivních skupin dostupných pro mikrobiální enzymatické reakce [32]. Typ uhlíkatého řetězce tvořící polymerní síť určuje rychlost biodegradace. Například lineární polymery celulózy a amylozy a rozvětvený řetězec amylopektinu způsobují snadnou rozložitelnost těchto polymerů a zároveň hydrogelů z nich připravených. Existují bakterie (*Pseudomonas putida*, *Enterobacter aerogenes*) a houby (*Phanerochaeta chrysosporium*), které jsou ale schopny i rozkladu syntetických hydrogelů na bázi polyakrylamidu. Rychlost rozkladu je ale vlivem menšího množství enzymů potřebných k rozkladu nižší než u hydrogelů na přírodní bázi [33]. Využití biopolymerů k syntéze hydrogelu ale ještě není zárukou výborné biodegradability. Příkladem je použití ligninu ve spojení s celulózou nebo škrobem jako hydrogelu na přírodní bázi, kde složitější struktura ligninu představuje pro mikroorganismy hůře přístupný uhlík a pomalejší rozklad než hydrogely na bázi polysacharidů. Rychlost biodegradace u těchto typů je tak přímo závislá na zastoupení škrob/lignin nebo celulóza/lignin [34].

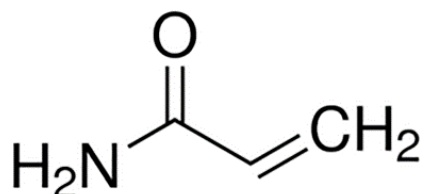
V zemědělství dosud našly uplatnění čtyři typy hydrogelů. Škrobem roubované kopolymery, zesíťované polyakryláty, zesíťovaný polyakrylamid a akrylamid-akrylátové kopolymery [35].

### 1.2.3.2. Syntetické hydrogely

Výhodou syntetických hydrogelů při použití v zemědělství je jejich delší živostnost, vyšší mechanická pevnost a vyšší množství absorbované vody [26]. Většina dnes používaných hydrogelů vychází z monomerů akrylamidu, kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové. Jedná se tedy o hydrogely na bázi polyakrylamidových a akrylátových derivátů, což jsou látky biologicky těžce odbouratelné, které se stávají kontaminanty v půdě s potenciálním toxikologickým rizikem [36].

Polyakrylamid je ve vodě rozpustný, syntetický organický polymer, který primárně interaguje s jílovou frakcí půdy. Síla interakce závisí jak na vlastnostech půdy (množství jílu, iontová síla půdního roztoku, pH), tak na vlastnostech polymeru (typ a množství povrchového náboje, konfigurace, velikost molekuly). Je účinný při stabilizaci půdní struktury tvorbou agregátů v půdě zlepšující odolnost proti erozi půdy [37]. Polyakrylamid je z větší části odolný vůči mikrobiálnímu napadení a jeho degradace probíhá především fyzikálním rozkladem.

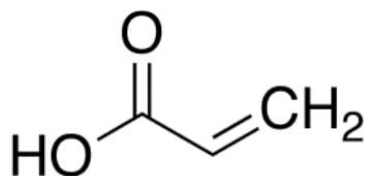
Bylo prokázáno, že polyakrylamid není toxický pro lidi, zvířata, ryby ani rostliny. Z toxikologického hlediska je rizikový zbytkový monomer akrylamid, který je látkou s neurotoxickým a karcinogenním účinkem. Zbytkový monomer je ale biologicky odbouratelný a nedochází k jeho hromadění v půdě [38; 39]. Strukturální vzorec akrylamidu je znázorněn na Obrázku 7.



Obrázek 7 Strukturální vzorec akrylamidu [40]

Další látkou využívanou k přípravě hydrogelů vhodných pro agrochemický průmysl je kyselina akrylová, jejíž strukturální vzorec je zobrazen na Obrázku 8, nebo její sodná a draselná sůl. K polymeraci se využívá metoda volné radikálové polymerace z důvodu snadné reakce kyseliny akrylové s elektrofilním činidlem a volnými radikály [41].

Kyselina akrylová se používá jako hlavně jako složka pro syntézu hybridních polymerů. Jedná se o látku s nízkou akutní orální toxicitou. Nízkou akutní orální toxicitu vykazují také látky vznikající její hydrolyzou. Kyselina akrylová a akryláty jsou snadno biologicky odbouratelné [42].



Obrázek 8 Strukturální vzorec kyseliny akrylové [43]

### 1.2.3.3. Hybridní hydrogely

Současný výzkum se v zájmu o ochranu životního prostředí věnuje výzkumu biologicky lépe rozložitelných typů látek vhodných pro syntézu hydrogelů. Vhodnými látkami jsou přírodní polymery, nejčastěji polysacharidy, jejichž výhodou je nejen v jejich dobré biodegradabilitě, ale i dobré dostupnosti a nízké ceně. Používané jsou také z důvodu přítomnosti hydrofilních funkčních skupin, které mohou absorbovat vodu a lze je modifikovat. K syntéze hydrogelů na bázi biopolymerů se využívá modifikační metoda roubování (grafting) [26; 44]. S další látkou, nejčastěji akrylamidem nebo kyselinou akrylovou poté tvoří roubované kopolymery. Nejběžněji používané hydrogely pro agrochemický průmysl



jsou hydrogely na bázi škrobu. Další využívané biopolymery jsou celulóza, chitosan nebo alginát.

### **Škrob**

Škrob, jeho složení, použití v agrochemickém průmyslu a chemické a fyzikální vlastnosti jsou blíže popsány v kapitole 1.3.

### **Celulóza**

Celulóza je v přírodě nejrozšířenějším polysacharidem. Její výhody jsou nízká toxicita a cena, a naopak vysoká biokompatibilita a biologická odbouratelnost. Molekula celulózy je složena ze sekvence jednotek  $\beta$ -D-glukopyranózy spojených  $\beta$ -(1,4) glykosidickými vazbami.

Pro dosažení požadovaných vlastností je možné molekulu celulózy chemicky modifikovat v závislosti na typu použití. Modifikační metody jsou esterifikace, roubování a síťování. Pro praktické aplikace hydrogelů jsou tyto metody často kombinovány [45].

Esterifikací je možné vylepšit některé vlastnosti celulózy, resp. hydrogelu, jako míru uvolňování hnojiva, mechanickou pevnost nebo hydrofilitu. Lze jí připravit např. acetát celulózy, který se využívá jako materiál pro řízené uvolňování hnojiva [46].

Roubováním se připravují hybridní hydrogely polymerací monomeru z iniciačního místa na celulóze. Tímto způsobem se syntetizují hydrogely s bobtnacími vlastnostmi schopné absorbovat vodu. K roubování se používají hydrofilní monomery, nejčastěji kyselina akrylová nebo akrylamid. K polymeraci je nejvíce využívána metoda polymerace volnými radikály, kdy pomocí iniciátorů radikálové reakce (peroxodisíran amonný nebo draselný) dochází k generování volných radikálů reakcí s hydroxylovými skupinami na molekule celulózy na nichž dochází k polymeraci [45].

Polymerací volnými radikály je možné připravit hybridní hydrogel graftováním akrylamidu s kyselinou akrylovou na karboxymethyl celulózu za vzniku super absorpčního polymeru vhodného k použití v zemědělství [47].

### **Chitosan**

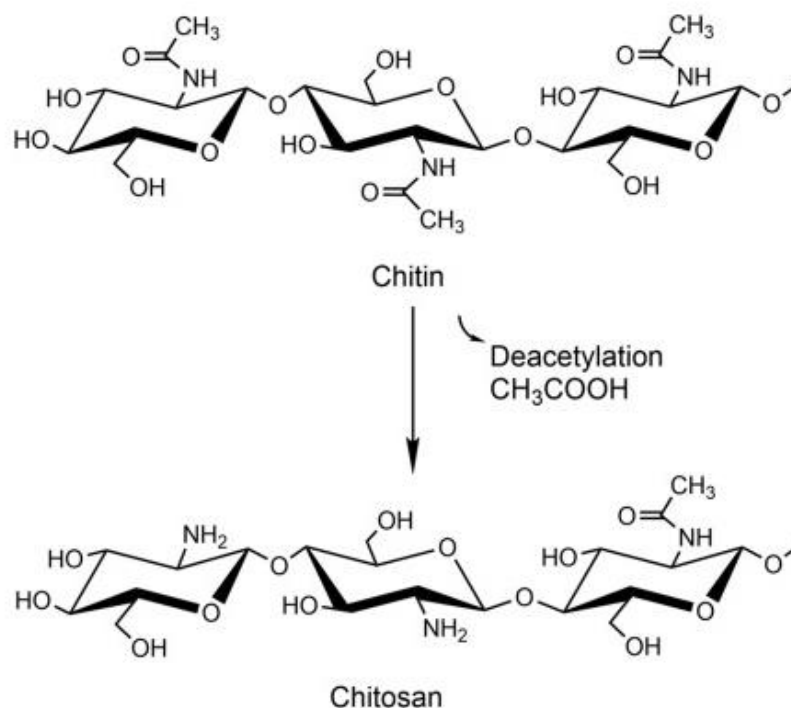
Jedná se N-deacetylovaný derivát chitinu získávaný částečnou deacetylací chitinu v alkalickém prostředí. Deacetylace chitinu je znázorněna na Obrázku 9. Chitin, jehož vzorec je poly- $\beta$ -(1,4)-N-acetyl-D-glukosamin, je jeden z nejhojněji se vyskytujících biopolymerů. V jeho struktuře se vyskytují náhodně distribuované N-acetyl-D-glukosaminové a D-glukosaminové jednotky vzájemně spojené vazbou v poloze  $\beta$ -(1-4). Jeho empirický vzorec je  $(C_8H_{13}O_5N)_n$ . Strukturou je chitin podobný celulóze. Rozdílem

je acetamidová skupina (NH-CO-CH<sub>3</sub>) na druhém uhlíku, která nahrazuje hydroxylovou skupinu v celulóze [48].

Obsahuje dva typy reaktivních funkčních skupin; konkrétně volnou aminoskupinu na atomech C2 deacetylovaných jednotek a hydroxylové skupiny na atomech C3 a C6 na acetylovaných i deacetylovaných jednotkách. Tyto skupiny usnadňují strukturální modifikace chitosanu a vytváření funkčních derivátů [49].

Hlavní fyzikálně-chemické vlastnosti, které určují funkčnost chitosanu, jsou jeho stupeň deacetylace a jeho molekulová hmotnost. Stupeň deacetylace komerčně dostupného chitosanu se pohybuje od 66 % do 95 %. Chitosan se snadno rozpouští za vzniku zředěných roztoků ve většině organických kyselin (např. kyselina octová, kyselina mravenčí) v důsledku protonace aminoskupiny [50].

Chitin se vyskytuje v exoskeletech členovců a měkkýšů. Také ho produkují různé mikroorganismy jako houby nebo kvasinky, kde je obsažen v jejich buněčných stěnách. Nejvýznamnějším zdrojem chitinu pro komerční využití jsou ale exoskelety korýšů (krabů a krevet) tvořící odpad při zpracování mořských plodů [51; 52].



Obrázek 9 Deacetylace chitinu na chitosan [53]

Chitosan díky své netoxicitě, biologické odbouratelnosti a biokompatibilitě našel široké uplatnění v různých oborech, včetně zemědělství [26]. Chitosan také vykazuje antivirové, fungicidní a antibakteriální vlastnosti, čímž snižuje biotický stres plodin. Kromě toho vykazuje také účinky proti stresu abiotickému [54].

Využití chitosanu v agrochemickém průmyslu je možné jako látky pro syntézu hydrogelu zabraňující ztrátám na dusíku při hnojení půdy. Pomocí hydrogelu na bázi chitosanu a biouhle roubovaného polyakrylovou kyselinou, který vykazuje vysokou kapacitu pro absorpci amonných iontů, čímž zabraňuje jejich nitrifikaci na dusičnany a vyplavení z půdy a deprotonaci amonných iontů na amoniak a jeho výparu. Zároveň bylo zjištěno snadné uvolňování amonných iontů ze struktury hydrogelu při změně koncentrace  $\text{NH}_4^+$  v půdě. Tento systém lze tedy považovat za médium s pomalým uvolňování amonných iontů pro udržení jejich koncentrace dostupné pro rostliny [55].

Dalším zlepšením půdních vlastností pomocí hydrogelu na bázi chitosanu je možnost zadržení vody a dodání živin. K tomuto využití byl studován hydrogel chitosan-g-poly(AA-co-AM)/čedič. Jedná se o biopolymer chitosan naroubovaný na kopolymer kyseliny polyakrylové a polyakrylamidu, do kterého je včleněna mletá čedičová hornina za vzniku kompozitu [56]. Výhody použití čediče jako hnojiva jsou v jeho nízké ceně a obsahu makro i mikroživin. Jedná se o hnojivo s pomalým uvolňováním a zdroj především železa, vápníku a draslíku [57]. Takto připravený hydrogel vykazoval dobrou reverzibilitu bobtnání v závislosti na pH a vysokou schopnost zadržovat vodu, což z něj činí slibný materiál šetřící vodu pro zemědělské aplikace [56; 58].

#### **1.2.4. Další možnosti využití hydrogelů**

##### **Čištění vod**

Hydrogely také mohou být použity pro čištění vody od těžkých kovů. Díky přítomnosti funkčních skupin (karboxylové, aminové, hydroxylové, sulfonové) působí jako chelatační činidla za vzniku komplexu s iontem kovu [59].

##### **Nosiče léčiv**

Jako nosiče léčiv se hydrogely využívají v systémech řízeného dodávání léčiv. Kromě kontroly dávky léčiva je možné hydrogely využít také jako ochranu při podávání léčiva podléhajícímu degradaci. Jedná se o nabobtnalé hydrogely obsahující požadované léčivo.

Uvolňování absorbovaného léčiva je řízeno buď difúzí léčiva přes hydrogel tvořící membránu obklopující léčivo nebo bobtnáním sušiny obsahující dispergované léčivo, kdy při expanzi zesítěné struktury dochází k uvolnění do roztoku [60].

Uvolnění léčiva je možné i na základě chemické reakce nebo změny okolních podmínek. Například pro dodání a uvolnění léčiva v trávícím ústrojí se používají hydrogely citlivé na změnu pH nebo enzymatické působení [61]. Tento systém dodávání umožňuje kontrolované

uvolňování léčiva přímo v požadovaném místě nejen na základě pH a přítomných enzymů, ale i reakcí na změnu teploty, iontové síly nebo koncentraci glukózy [62].

### **Biomedicínské aplikace**

Hydrogely jsou díky schopnosti zadržovat vodu velice biokompatibilním materiálem [6]. Vzhledem k jejich možnosti požití v různých formách (nanočásticích, mikročásticích, deskách, filmech, povlacích) jsou jejich aplikace velice rozmanité [60].

Hydrogely jsou také ideálními látkami pro přípravu kontaktních čoček kvůli jejich dobré mechanické stabilitě, vysoké propustnosti kyslíku a příznivému indexu lomu [10].

Pro aplikace v biomedicině je důležitá degradace hydrogelu. V tkáňovém inženýrství je důležitá po dobu začlenění buněk do stávajících tkání stabilita hydrogelu. Po dokončení aplikace nastává jeho degradace a vyloučení z těla bez nutnosti chirurgického zákroku [13].

### **1.2.5. Typy využívaných hydrogelů a jejich vlastnosti**

Hydrogely na bázi kyseliny polyakrylové a polyakrylátu sodného nebo draselného jsou látkami využívanými k zadržování vody. Jejich bobtnací poměr se pohybuje v rozmezí 300–500 g vody/g sušiny hydrogelu v závislosti na množství použitého síťovacího činidla a podmínek syntézy. Jejich účinnost je však omezena nízkou odolností vůči solím, slabou mechanickou pevností a pomalou biologickou rozložitelností. Polyakrylamid je po kyselině polyakrylové druhým běžně používaným syntetickým polymerem pro přípravu hydrogelů. Vykazuje podobné bobtnací poměry. Nízká tolerance solí a špatné mechanické vlastnosti však omezuje jeho použití [63].

Směr vývoje hydrogelů pro použití v zemědělství se ubírá k využití přírodních, snadno rozložitelných látek. Příkladem může být hydrogel připravený roubováním kyseliny akrylové a akrylamidu na celulózu z pšeniční slámy (celulóza-g-(AA-AAm)), který vykazoval maximální hodnotu bobtnacího poměru 200 g demineralizované vody/g sušiny hydrogelu, která byla dosažena po 18 hodinách bobtnání. Dalším příkladem hydrogelu na bázi přírodního polysacharidu je hydrogel připravený modifikací celulózy za vzniku méně zesíteného hydroxyethyl celulóza-g-(AA-AAm), který dosáhl maximálního nabobtnání také za 18 hodin. Hodnota bobtnacího poměru byla 240 g vody/g sušiny hydrogelu. Další zlepšování bobtnacích vlastností je kromě modifikace celulózy a roubování různých typů syntetických polymerů může být využití vodu absorbujících plniv, např. jílu [63].

Hydrogelů na bázi škrobu existuje také veliké množství s velkým rozsahem bobtnavostí. Například absorpce vody v destilované vodě hydrogelu tvořící semi-IPN na bázi škrob-g-(AA-AAm)/polyvinylalkohol dosahuje bobtnavosti 286 g vody/g sušiny hydrogelu.

Hydrogel připravený roubováním akrylamidu na škrob a zesítený pomocí N,N'-methylen-bis-akrylamidu (MBA) a s využitím peroxodisíranu (PSA) jako iniciátoru radikálové reakce bobtnal v rozmezí 680–720 g vody/g sušiny hydrogelu [64] a podobný typ hydrogelu škrob-g-AA s využitím škrobu modifikovaného působením kyseliny amidosulfonové vykazoval maximální bobtnavost 1026 g vody/g sušiny hydrogelu. Posledním zmíněným zástupcem je hydrogel na bázi škrobu a polyakrylamidu zesítený pomocí MBA s využitím elektronového paprsku pro tvorbu radikálů. Získaný hydrogel vykazoval maximální hodnotu absorpce 1452 g vody/g sušiny hydrogelu, která ovšem z veliké míry závisela na množství použité energie k ozáření, množství použitého síťovacího činidla a poměru polyakrylamidu a množství glukózových jednotek v škrobu. K dosažení maximální hodnoty bobtnavosti hydrogel bobtnal 80 minut [63].

Roubovanou kopolymerací byl také připraven hydrogel na bázi chitosanu, akrylamidu a kyseliny akrylové, u kterého byl stanoven maximální bobtnací stupeň na hodnotě 615 g vody/g sušiny hydrogelu [63].

### **1.3. Škrob**

Škrob je pro rostliny hlavní zásobárnou energie. Nachází se v listech, oddencích, stoncích, hlízách a semenech. Nejvýznamnějším zdrojem škrobu pro průmyslové využití je kukuřice. Dalšími využívanými zdroji pak jsou pšenice, rýže a brambory [66].

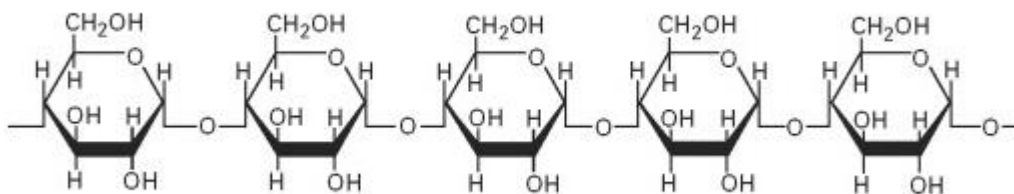
#### **1.3.1. Chemické vlastnosti**

Jedná se o polysacharid s empirickým vzorcem  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Škrob se skládá ze směsi dvou homopolysacharidů, amylozy a amylopektinu. Relativní podíly těchto polysacharidů se liší podle druhu, ze kterého se škrob získává. Poměr se může lišit i v rámci stejného druhu v závislosti na stupni zralosti rostliny [26]. Obecně však platí, že hlavní podíl 75–85 % tvoří amylopektin a amyloza je obsažena v množství 15–25 % [65; 66].

##### **1.3.1.1. Amylóza**

Amylóza je tvořena glukózovými jednotkami spojenými  $\alpha$ -(1,4) vazbami, které tvoří lineární řetězec znázorněný na Obrázku 10 [26].

Přesto, že je amyloza obecně považovaná za lineární polysacharid, obsahuje malé množství postranních řetězců (9–20 na makromolekulu), které ale nemají vliv na to, že vlastnosti amylozy jsou srovnatelné s lineárními polymery [65].



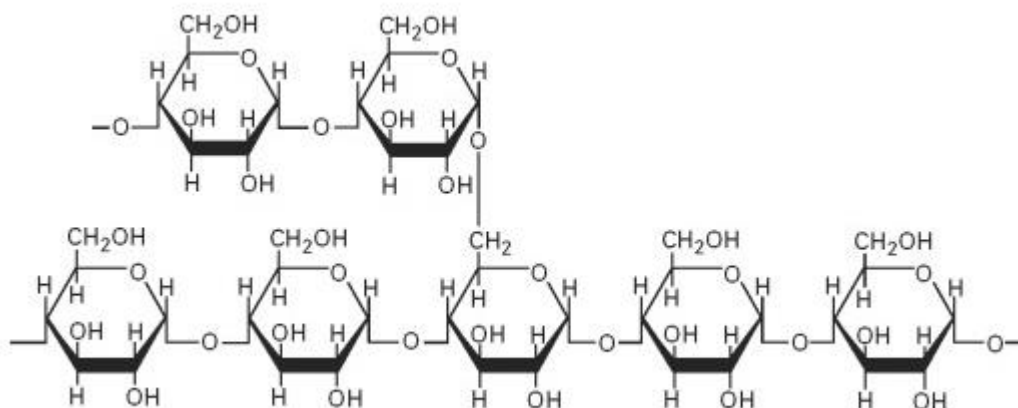
Obrázek 10 Strukturní vzorec amylozy [67]

Amylózu je možné ze směsi izolovat. Želatinací škrobu v horké vodě a smícháním tohoto roztoku s organickými komplexotvornými činidly, např. 1-butanolem. Po ochlazení dochází ke krystalizaci komplexu. Po následné rekrystalizaci se získává amylóza. Separace amylozy a amylopektinu je možná také pomocí gelové chromatografie a vodným roztokem chloridu sodného jako elučního činidla [68].

### 1.3.1.2. Amylopektin

Druhý typ homopolysacharidu tvořící škrob je amylopektin, který tvoří rozvětvené struktury mezi glukózovými jednotkami pomocí  $\alpha$ -(1,4) a  $\alpha$ -(1,6) vazeb [26]. Ukázka strukturálního vzorce je vyobrazena na Obrázku 11.

Průměrná délka řetězce lineárního řetězce v amylopektinu je 20–30 monomerů spojených  $\alpha$ -(1,4) glykosidickými vazbami. Tyto řetězce jsou spojeny  $\alpha$ -(1,6) glykosidickými vazbami do vysoce rozvětvené struktury. Stupeň polymerace amylopektinu se pohybuje v rozmezí 10000–100000 [66].



Obrázek 11 Strukturní vzorec amylopektinu [67]

### 1.3.2. Fyzikální vlastnosti

Velikost škrobových zrn je rozdílná v závislosti na jejich původu. Obecně se velikost pohybuje mezi 1–150  $\mu\text{m}$ .

Neporušená škrobová zrna jsou nerozpustná ve studené vodě, což omezuje použití přírodních surových škrobů v potravinářství a průmyslu. Dochází ale k jejich mírnému

reverzibilnímu bobtnání [69]. Přes svou nerozpustnost ve vodě je škrob dostupný pro enzymatickou depolymerizaci a může být degradován enzymy rostlinného metabolismu, kterými jsou například  $\alpha$ -amylázy nebo  $\beta$ -amylázy [66].

Asi 70 % hmoty škrobových granulí je amorfní a zbytek, asi 30 % má krystalickou strukturu. Krystalická oblast je tvořena především amylopektinem. Amorfní fáze je tvořena především amyložou [70].

Kromě hlavních polysacharidových složek obsahují škrobová zrna také velmi malá množství bílkovin, lipidů a fosforu. Obsah bílkovin se pohybuje v řádu 0,1–0,7 % hmotnosti. Škrobová zrna některých druhů rostlin (kukuřice, pšenice) obsahují na svém povrchu póry sloužící k lepší přístupnosti pro amylolytické enzymy [71].

### 1.3.3. Želatinace (mazovatění) škrobu

Teplých zpracování dochází k strukturálním změnám v granulích a polymerních strukturách škrobu. Dochází k porušení semikrystalické struktury a rozpadu škrobových zrn. Amylóza je v horkém roztoku rozpouštěna. Funkční vlastnosti škrobu jsou přímo ovlivněny hydrotermální úpravou nebo podmínkami zpracování. Při rozpadu granulí dochází k tvorbě viskózního roztoku. Tento proces je znám pod pojmem želatinace nebo mazovatění a dochází k němu v teplotních intervalech, které se liší podle typu škrobu. Teplota želatinace obvykle bývá v teplotním rozmezí 60–70 °C. Teplota želatinace pro různé druhy škrobu je uvedena v Tabulce 1. Želatinace, sled strukturálních změn je přechod škrobových zrn z uspořádaného do neuspořádaného stavu. Popsání strukturálních změn škrobových zrn, které probíhají při želatinaci je možné pomocí několika teorií. Žádná z nich ale nepopisuje tento proces zcela přesně, zejména pak u škrobů s vysokým obsahem amyložy [72].

Tabulka 1 Teplotní intervaly želatinace pro vybrané druhy škrobů [69]

Zdroj škrobu	Teplotní interval želatinace [°C]
Brambory	59–68
Kukuřice	62–72
Vosková kukuřice	63–72
Obilí	58–64

Během bobtnání se část molekul lineární amyložy vylouhují z škrobových zrn do okolního roztoku. Když se vařená škrobová pasta obsahující směs lineárních molekul amyložy, nabobtnalých zrn a jejich fragmentů ochladí, dochází k houstnutí disperze, a pokud je disperze dostatečně koncentrovaná, může vytvořit gel [73].

### **1.3.4. Retrogradace škrobu**

Jedná se o proces, který nastává po procesu mazovatění, kdy dochází k rozrušení škrobových zrn. Při ochlazení škrobové pasty řetězce amylozy a amylopektinu opětovně vzájemně asociují nebo rekrystalizují za vzniku odlišně uspořádaných struktur amyložových a amylopektinových řetězců. Retrogradace škrobu je obvykle doprovázena fyzikálními změnami, který mohou být vyšší viskozita, zákal, vyšší stupeň krystalinity nebo exsudace vody [74].

Proces retrogradace lze analyzovat několika analytickými metodami. Nejčastěji využívaná je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Další vhodné metody jsou rentgenová difrakce (XRD), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), Ramanova spektroskopie a mikroskopie [75].

Retrogradace může být problémem u produktů s obsahem škrobu. V potravinách vystavených opětovnému zmrazování a rozmrazování nebo u potravin, kde dochází k migraci vlhkosti probíhá retrogradace. Ta ovlivňuje texturní a chuťové vlastnosti. Retrogradací může také dojít k snížení stravitelnosti škrobu [76].

### **1.3.5. Techniky modifikace škrobu**

Pro průmyslové aplikace nebo využití v potravinářství mají přírodní škroby několik nedostatků. Patří mezi ně nízká stabilita vůči vyšším teplotám, kyselému prostředí a mechanickému stříhu. Dále pak nerozpustnost ve studené vodě a ztráta viskozity po mazovatění. Byly proto vyvinuty techniky k optimalizaci vlastností škrobů pro speciální účely využití. Základní dělení je na metody fyzikální, chemické, enzymatické a biotechnologické. Cílem modifikací je nejčastěji změna želatinizačních a varných charakteristik, zlepšení hydrofilního charakteru a zvýšení kapacity zadržování vody [66; 77].

#### **1.3.5.1. Fyzikální metody modifikace**

Fyzikální modifikací se dosahuje lepší rozpustnosti ve vodě, změny velikosti a povrchových vlastností částic škrobu. Pro modifikaci se využívá vystavení škrobu z přírodních zdrojů různým kombinacím teploty, vlhkosti prostředí, tlaku, pH a záření [78].

Při využití teploty k úpravě škrobu existují dva způsoby podle přítomnosti nebo nepřítomnosti vlhkosti při modifikaci: suchá tepelná úprava a hydrotermální úprava. Při hydrotermální modifikaci je nativní škrob vystaven ohřevu v uzavřené nádobě s omezeným množstvím vody (obvykle do 35 hm%) při teplotě nad teplotou želatinace, ale pod teplotou skelného přechodu, aby byla zachována zrnitá struktura škrobu. Teplota zpracování se obvykle



pohybuje od 80 do 140 °C. Při suché tepelné úpravě se vlhkost pohybuje kolem 10 % a teplota při modifikaci od 130 do 200 °C [79].

Dalším způsobem úpravy vlastností je mechanická aktivace škrobových zrn za účelem rozrušení a změny velikosti škrobových zrn, které vedou k vyšší reaktivitě a absorpční kapacitě škrobu. Mechanická aktivace může být prováděna mletím v kulových mlýnech [77].

### **1.3.5.2. Chemické metody modifikace**

K modifikaci škrobů je možné využít chemické metody. Nejvíce využívanými metodami jsou oxidace, substituční metody za vzniku esterů a etherů a zesítní. Chemická modifikace může být prováděna ve vodné suspenzi, ve formě pasty s malým množstvím vody nebo v pevné fázi [77].

#### **Oxidace**

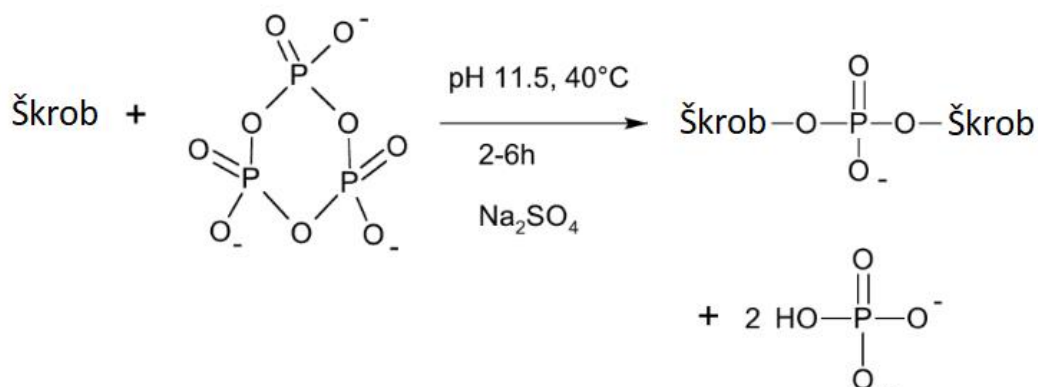
K modifikaci škrobů pomocí oxidace je možné využít velikého množství oxidačních činidel, např. peroxid vodíku, manganistan draselný, ozón, chromany nebo persulfáty. Oxidovány jsou primárně hydroxylové skupiny na C–6, dále pak hydroxylové skupiny na C–2 a C–3 na skupiny karbonylové (aldehydové nebo ketonové) až karboxylové. Oxidační reakce mohou být rozdělena na selektivní a neselektivní. Při selektivní oxidaci dochází k oxidování pouze určitého typu hydroxylových skupin. U neselektivní oxidace jsou oxidovány oba typy hydroxylových skupin [77].

#### **Kationizace**

Při kationové modifikace se do struktury škrobu dodává kladný iontový náboj zavedením, amino, amono, imino, sulfátové nebo fosforečné skupiny. Zavedení těchto skupin zvyšuje rozpustnost, stabilitu a schopnost dispergace škrobů [78].

#### **Zesítné škroby**

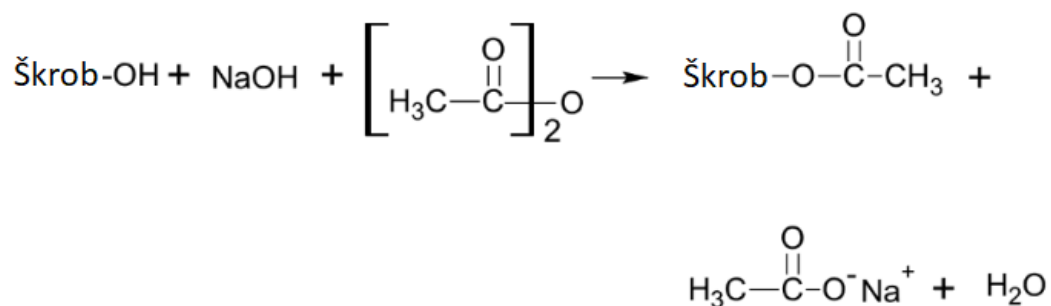
K zesítní jsou využívány hydroxylové skupiny přítomné v chemické struktuře škrobů. Jedná se o primární (C–6) a sekundární (C–2 a C–3) hydroxylové skupiny. Ty jsou schopny reagovat s vícefunkčními činidly za vzniku zesítní. Cílem zesítní je omezení bobtnání škrobových zrn při varu a zabránění mazovatění škrobu. Používaná síťovací činidla jsou například trichlorid fosforylu nebo trimetafosfát sodný. Reakce s trimetafosfátem za vzniku zesítněného škrobu je znázorněna na Obrázku 12. Trimetafosfát je pro svou zdravotní nezávadnost využíván k modifikaci škrobů používaných v potravinářství [77].



Obrázek 12 Příprava zesítěného škrobu reakcí s trimetafosfátem [77]

### Esterifikované škroby

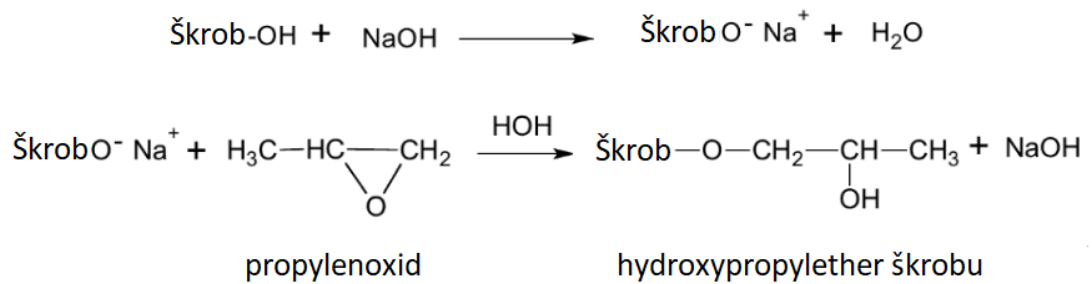
Esterifikované škroby vznikají nahrazením některé z hydroxylových skupin skupinou esterovou. Jedním z typů esterifikace je acetylace škrobu, která probíhá ve vodném prostředí pomocí acetanhydridu při zásaditém pH. Při těchto podmínkách škrob nepřímo reaguje s anhydridem karboxylové kyseliny. V první fázi vzniklý komplex škrobu přechází po reakci s anhydridem na ester škrobu za eliminace karboxylátového iontu a molekuly vody. Reakce vedoucí k vzniku acetátu škrobu je zobrazena na Obrázku 13 [77]. Acetylovaný škrob má velký význam v potravinářském průmyslu jako zahušťovadlo nebo stabilizátor [78].



Obrázek 13 Esterifikace škrobu pomocí acetanhydridu [77]

### Škrobové ethery

Etherová vazba je na rozdíl od esterové více stabilní i při vyšším pH. Pro průmyslové využití jsou nejčastěji vyráběny hydroxyalkylové škroby, konkrétně hydroxyethylether a hydroxypropylether škrobu. Vznik etherové vazby při výrobě hydroxypropyletheru škrobu, na Obrázku 14, nejčastěji probíhá na kyslíku připojeném na C-2 glukózové jednotky škrobu.



Obrázek 14 Syntéza hydroxypropyletheru škrobu [77]

### 1.3.5.3. Enzymatická modifikace

Enzymatická modifikace je prováděna se škrobem v hydratovaném stavu především pomocí enzymů hydrolyzujících původní škrob [80]. Výhodou enzymatických modifikací je jejich selektivita omezující vznik nežádoucích vedlejších produktů a reakcí a možnost provádění při mírných podmínkách. Základní dělení používaných enzymů je na glykosylhydrolázy štěpící glykosidové vazby a glykosyltransferázy katalyzující přeměnu glykosidu za jiný. Mezi glykosyltransferázy se řadí  $\alpha$ -amyláza,  $\beta$ -amyláza. Použitý enzym nesmí obsahovat enzymatické složky, které mohou způsobit nežádoucí poškození molekuly škrobu. Škroby určené k modifikaci by měly obsahovat amylózu [81].

### 1.3.5.4. Biotechnologické modifikace

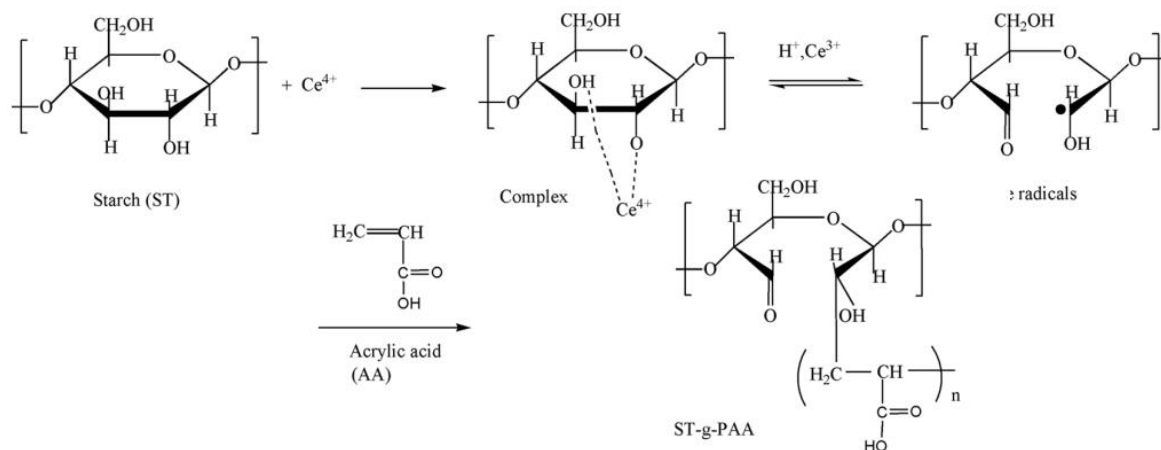
Biotechnologické metody umožňují modifikaci škrobu přímo během růstu rostliny. Snížením aktivity jednoho nebo více enzymů lze ovlivňovat obsah amylózy, strukturu amylopektinu a množství fosforu [77].

### 1.3.6. Hydrogely na bázi škrobu

Tvorba zesítnění, buď fyzikální nebo chemické, je hlavním cílem při syntéze hydrogelu. Stabilita fyzikálně zesítněných není příliš dobrá, proto se využívá chemické zesítnění za tvorby kovalentních vazeb. Metody fyzikálního zesítnění u hydrogelů na bázi škrobu jsou využívána především v biomedicínských aplikacích kvůli mírnějším podmínkám při syntéze a absenci často toxických síťovacích činidel. K síťovacím reakcím jsou využívány hydroxylové skupiny přítomné na škrobu. Hydrogely pro zemědělské účely na bázi škrobů lze připravovat dvěma nejběžnějšími způsoby:

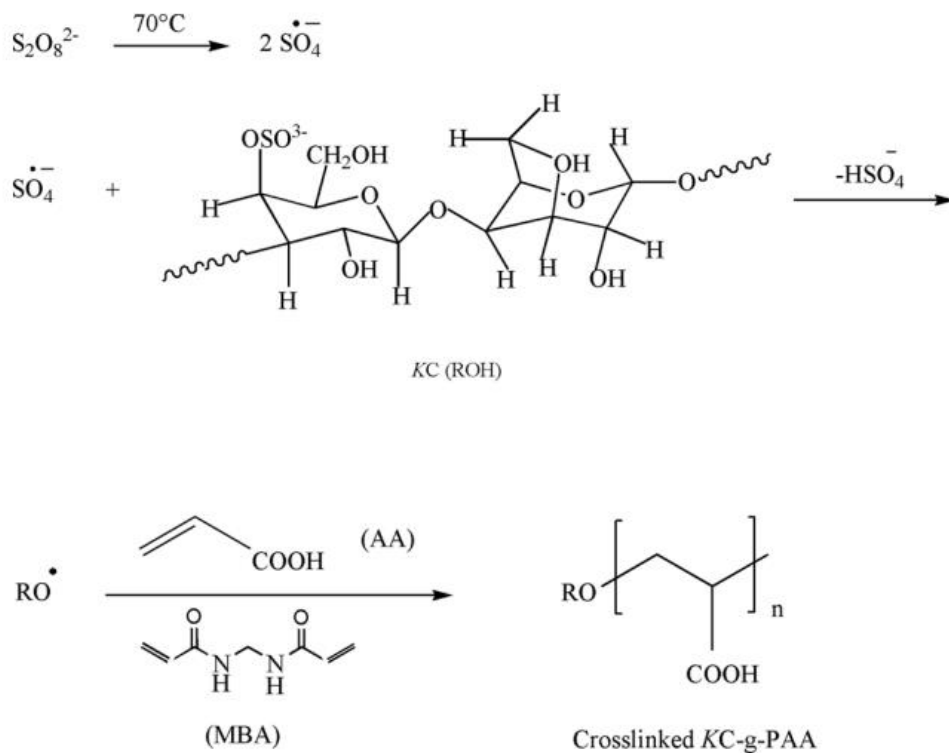
- Roubovanou kopolymerací vinylových monomerů na polysacharid v přítomnosti síťovadla
- Přímým zesítněním polysacharidu

První metodu lze provádět dvěma způsoby. Mechanismus první z nich je znázorněn na Obrázku 15. Jedná se o reakci hydroxylových skupin polysacharidu, v tomto případě škrobu s iniciátorem za vzniku komplexů. Jako iniciátor jsou často používány ionty  $Ce^{4+}$ . Po disociaci a homogenním štěpení vazby C–C vznikají na polysacharidovém řetězci volné radikály. Ty poté iniciují roubovanou kopolymeraci vinylových monomerů a síťovadla.



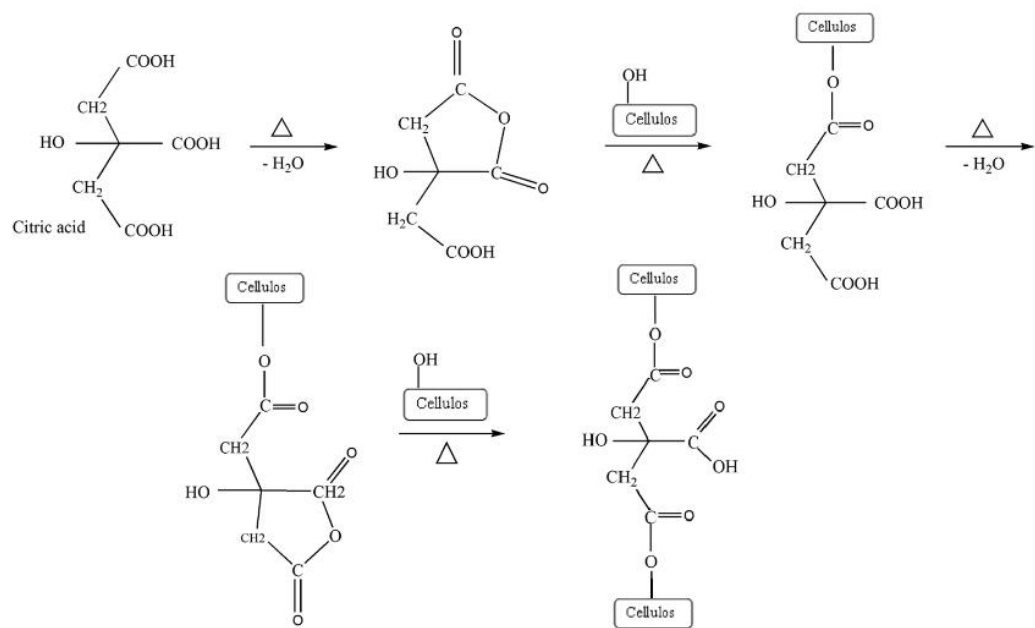
Obrázek 15 Mechanismus roubování akrylamidu na škrob v přítomnosti  $Ce^{4+}$  jako iniciátoru radikálové reakce [82]

Při druhém způsobu roubované kopolymerace je iniciátor, obvykle peroxodisíran, použit k odebrání vodíkového radikálu z hydroxylové skupiny na polysacharidovém řetězci, čímž dochází ke vzniku iniciačních radikálů. Použitím tepelných iniciátorů lze průběh této reakce více ovlivnit teplotou. Příklad přípravy hybridního hydrogelu touto metodou je znázorněn na Obrázku 16, kdy byl k přípravě hydrogelu použit polysacharid  $\kappa$ -karagenan, na který byly roubovací kopolymerací připojeny monomery kyseliny akrylové za přítomnosti síťovacího činidla (MBA) a iniciátoru volných radikálů (peroxodisíran) [83].



Obrázek 16 Mechanismus roubovací kopolymerace kyseliny akrylové (AA) na  $\kappa$ -karagenan (KC) [84]

Druhý způsob, přímé zesítnění polysacharidů lze provést s polyfunkčními (kyselina citrónová, glycerol, glyoxal nebo epichlorhydrin) nebo polyvinylovými sloučeninami (divinyl sulfon). Jako příklad přímého zesítnění může být příprava hydrogelu na bázi celulózy zesítněného kyselinou citrónovou. Princip syntézy je zobrazen na Obrázku 17, kdy mechanismus zesítnění je založen na anhydridovém meziproductu, na kterém dochází ke spojení karboxylové skupiny kyseliny citrónové a hydroxylové skupiny celulózy. Tím vzniká prostor pro vznik nového intramolekulárního anhydridového segmentu. Reakce s další hydroxylovou skupinou celulózy může vést k zesítnění a vzniku hydrogelu [85].



Obrázek 17 Mechanismus přípravy hydrogelu na bázi celulózy zesítěného kyselinou citrónovou [85]

## 2. Experimentální část

### 2.1. Použité chemikálie

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

Hydroxid sodný p.a., Penta, s.r.o., Praha

Kyselina chlorovodíková, normalal 0,1 mol/l, Lach-Ner, s.r.o., Neratovice

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

Peroxodisíran amonný, Lachema, n.p., Brno

Kyselina akrylová 99%, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA

Akrylamid, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA

Škrob z voskové kukuřice, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA

Močovina p.a., Penta s.r.o.

Dihydrogenfosforečnan amonný – Lachema, n.p., Neratovice

Dusík 99,99%, Linde Gas, a.s. ČR

Dusík kapalný

Ethanol – denaturovaný

### 2.2. Použité přístroje

Sušárna UNB 400, Memmert, Německo

Aparatura pro syntézu hydrogelu v inertní atmosféře – trojhrdlá baňka s kulatým dnem (objem 100 ml), teploměr, magnetické míchadlo

Magnetická míchačka s ohřevem, MR Hei-Standard, Heidolph, Německo

Vibrační mlýn BVM 2, 2 THETA ASE, Česká republika

Analytické váhy ABJ 120-4M, Kern & Sohn, Německo

DSC/TG Labsys Evo, Setaram, Francie

Kapalinový chromatograf, čerpadlo LC-40B XR, odplyňovač mobilní fáze DGU-20A5,

UV/VIS detektor SPD-20A (vše od Shimadzu, Japonsko), kolony Separon SGX C18, 3x150 mm, 5  $\mu$ m a Separon S HEMA 1000 Q/L, 4x150 mm, 10  $\mu$ m (obojí od Tessek, ČR),

nástříkový smyčkový ventil typu D o objemu 10  $\mu$ , ECOM, Česká republika

Filtrační aparatura – Büchnerova nálevka s odsávací baňkou

Digitální byreta Titronic universal/II, Schott instruments, Německo

pH metr PHI 04, Labio, a.s. Česká republika s pH-Elektrodou SenTix 22, WTW, Německo

Peristaltické čerpadlo PCD 1083, Kouřil, Česká republika

Běžné laboratorní nádobí

## 2.3. Pracovní postupy

### 2.3.1. Syntéza hydrogelu

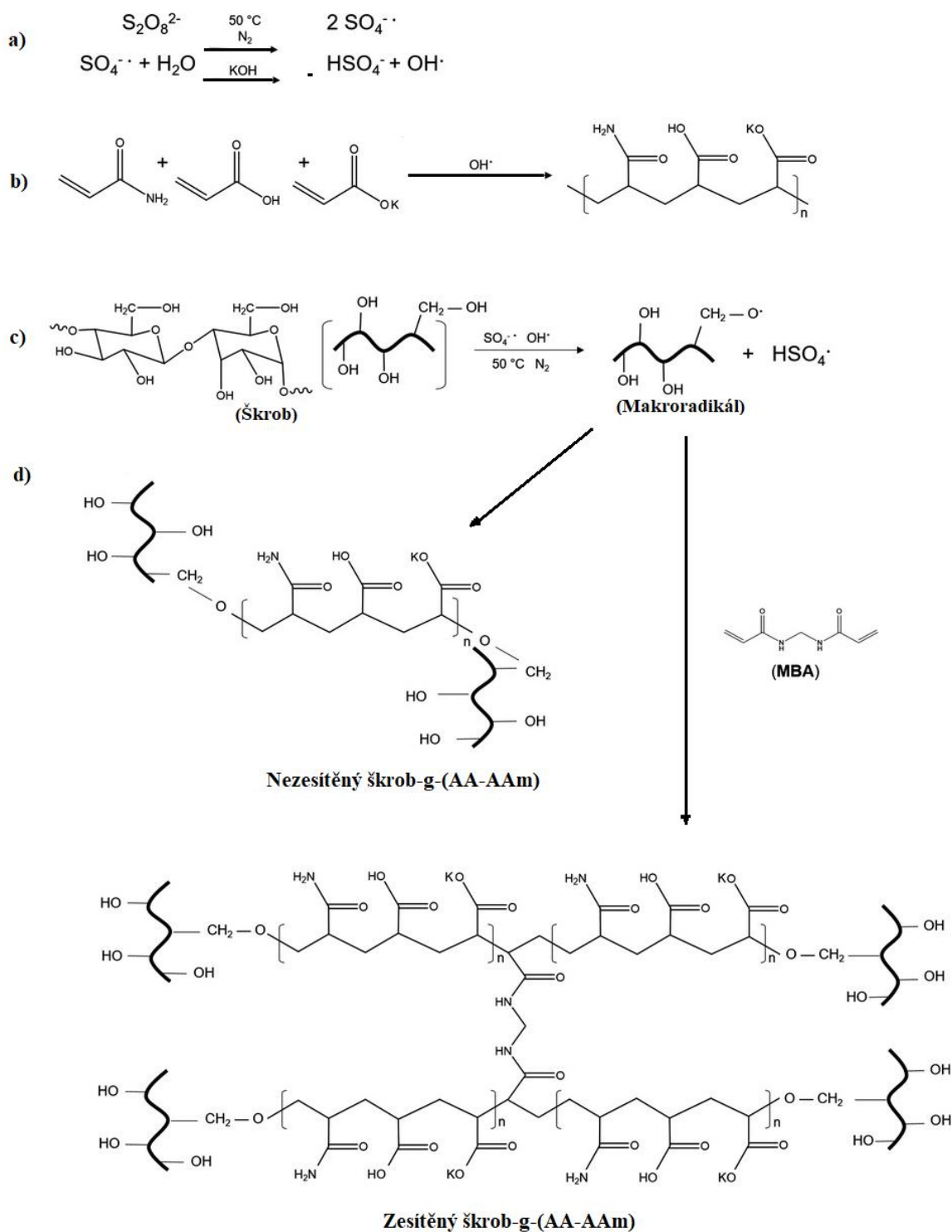
Syntéza hydrogelů byla prováděna v trojhrdlé baňce o objemu 100 ml umístěné ve vodní lázni. Do aparatury byl zaveden přívod plynného dusíku z tlakové láhve. Obsah baňky byl míchán pomocí magnetického míchadla. Aparatura je zobrazena na Obrázku 18.



Obrázek 18 Aparatura pro syntézu hydrogelu

Reakce vzniku hydrogelu na bázi škrobu, akrylamidu a kyseliny akrylové probíhala podle reakce na Obrázku 19. Jednotlivé kroky probíhající při syntéze byly iniciace, kopolymerace, vznik makroradikálu a roubování se zesítním hydrogelu. Po celou dobu syntézy byla reakční směs míchána a probíhala pod inertní atmosférou dusíku.





Obrázek 19 Reakční mechanismus reakce syntézy hydrogelu škrob-g-(AA-AAm), a) iniciace, b) kopolymerace, c) vznik makroradikálu, d) zesíťování, roubování [86]

### 2.3.1.1. Syntéza hydrogelu na bázi kyseliny akrylové, akrylamidu a škrobu bez síťovacího činidla

Příprava hydrogelu na bázi škrobu byla provedena podle postupu z literatury [86]. Do trojhrdlé baňky bylo naváženo 0,5 g akrylamidu (AAm), který byl za stálého míchání

na magnetické míchačce rozpuštěn v 10 ml demineralizované vody. Ke vzniklému roztoku bylo přidáno 1,9 ml kyseliny akrylové (AA). Pomocí KOH bylo upraveno pH směsi na hodnotu 6–7. Následně byla teplota zvýšena na 40 °C a pod hladinu roztoku byl umístěn přívod dusíku, kterým byla směs 12 minut probublávána. Poté bylo ústí přívodu dusíku umístěno nad hladinu reakční směsi a byly přidány 2 g škrobu z voskové kukuřice. Po 10 minutách byla zvýšena teplota na 50 °C a byl přidán iniciátor radikálové reakce, 0,5 ml 1% roztoku peroxidisíranu amonného (PSA). Takto vzniklá směs byla nechána reagovat při teplotě 50 °C asi 30 minut do vzniku viskózní hmoty. Trojhrdlá baňka s hydrogelem byla zazátkována a umístěna do sušárny na dobu 3 hodin při teplotě 75 °C. Vzniklý hydrogel byl po uplynutí 3 hodin opláchnut ethanolem a vyjmut na hodinové sklo, na kterém byl ponechán 48 hodin schnout na vzduchu. Poté byl produkt rozstříhán na kousky o velikosti asi 1–2 mm, které byly opláchnuty methanolem pro odstranění zbytků nezreagovaných činidel a vysušeny do konstantní hmotnosti.

#### **2.3.1.2. Syntéza hydrogelu na bázi AA, AAm a škrobu se síťovacím činidlem**

Příprava hydrogelu byla provedena stejně jako v případě 2.3.1.1 až do přidavku PSA. Při přípravě hydrogelu s použitím síťovacího činidla bylo s PSA současně přidáno 0,5 ml 1% N, N'-metylen-bis-akrylamid (MBA). Směs poté byla při teplotě 50 °C míchána asi 20 minut do vzniku viskózní hmoty. Proces sušení byl shodný s 2.3.1.1.

#### **2.3.1.3. Syntéza hydrogelu na bázi AA/AAm bez síťovacího činidla**

Stejným způsobem i při stejných podmínkách jako je uvedeno v kap. 2.3.1.1 byl připraven i hydrogel na bázi AA a AAm. Rozdíl v syntéze byl ten, že po neutralizaci směsi nebyl přidán škrob. Po vytvoření viskózní hmoty byl gumovitý produkt sušen 3 hodiny při 75 °C v sušárně.

#### **2.3.1.4. Syntéza hydrogelu na bázi AA/AAm se síťovacím činidlem**

Hydrogel na bázi kopolymeru AA a AAm zesíťovaný pomocí MBA byl připraven stejným způsobem jako hydrogel v kap. 2.3.1.2 pouze bez přidání škrobu. Sušení hydrogelu probíhalo stejně jako v kap. 2.3.1.1.

### **2.3.2. Stanovení vybraných vlastností hydrogelů**

#### **2.3.2.1. Kinetika bobtnání hydrogelu ve vodě**

Pro stanovení kinetiky bobtnání hydrogelů ve vodě byla použita tzv. T-bag metoda, při ní jsou použity monofilové sáčky. Ty jsou před měřením zváženy v suchém i mokřém stavu. Do nich poté bylo naváženo na analytických vahách asi 30 mg vzorku hydrogelu. Sáček

s hydrogelem byl ponořen do 100 ml destilované vody. V třiceti minutových časových intervalech byl sáček s bobtnajícím hydrogelem vyjmut z vody a vážen až do dosažení maximální hodnoty nabobtnání. Nabobtnalý hydrogel byl umístěn na hodinové sklo a sušen při 75 °C do konstantní hmotnosti, vysušený hydrogel byl zvážen pro zjištění hmotnosti sušiny hydrogelu. K výpočtu bobtnacího poměru v daném čase byl použit následující výpočet:

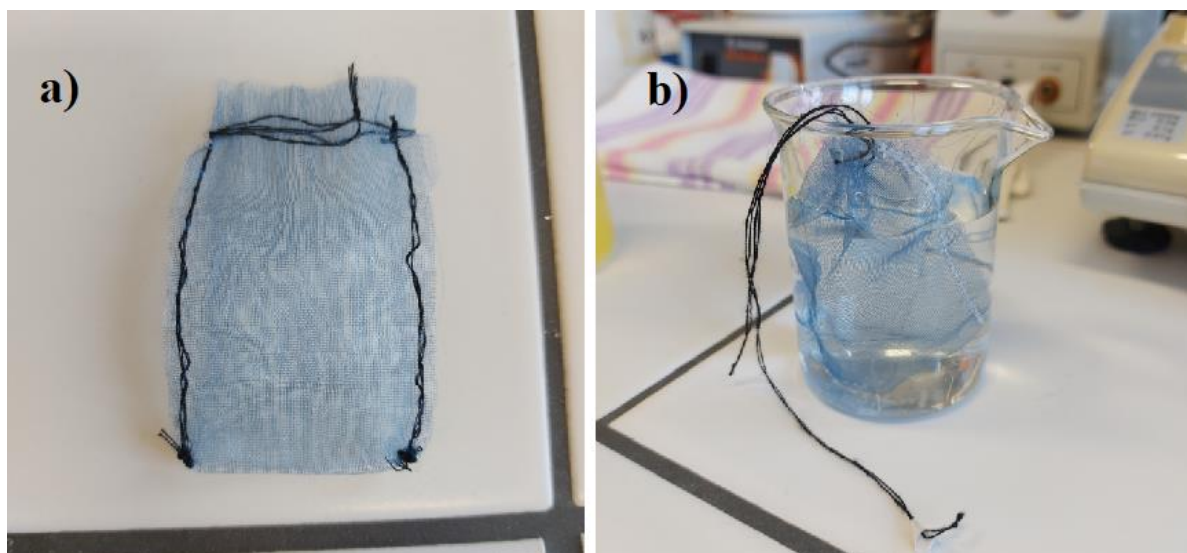
$$BP \left[ \frac{g \text{ vody}}{g \text{ sušiny}} \right] = \frac{(m_1 - (m_3 - m_4)) - m_2}{m_3 - m_4} \quad (1)$$

$m_1$  – hmotnost mokrého sáčku s nabobtnalým hydrogelem

$m_2$  – hmotnost mokrého sáčku

$m_3$  – hmotnost sušiny hydrogelu a suchého sáčku

$m_4$  – hmotnost suchého sáčku



Obrázek 20 a) monofiliový sáček, b) průběh měření pro určení kinetické bobtnavosti T-bag metodou

### 2.3.2.2. Stanovení bobtnacího poměru hydrogelu ve vodě

Pro určení bobtnacího poměru (BP) ve vodě byl vzorek hydrogelu připravený podle postupů uvedených v kap. 2.3.1 umístěn do 100 ml demineralizované vody po dobu 4 hodin při pokojové teplotě. Čas potřebný k dosažení maximálního nabobtnání hydrogelu byl zjištěn měřením kinetiky bobtnání podle kap. 2.3.2.1. Po uplynutí doby 4 až 5 hodin, byla přebytečná demineralizovaná voda odfiltrována pomocí Büchnerovy nálevky a nabobtnalý hydrogel byl zvážen. BP byl poté určen výpočtem podle rovnice (2) a udával množství vody absorbované hydrogel na 1 gram jeho sušiny.

$$BP \left[ \frac{g \text{ vody nebo roztoku}}{g \text{ sušiny}} \right] = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (2)$$

$m_1$  – hmotnost nabobtnalého hydrogelu [g]

$m_2$  – hmotnost sušiny hydrogelu [g]

### 2.3.2.3. Vysychání hydrogelu na vzduchu

Hydrogely připravené postupem syntézy podle kap. 2.3.1 byly nechány nabobtnat do maximální hodnoty podle postupu uvedeného v kap. 2.3.2.2. Takto připravené hydrogely byly po odstranění přebytečné demineralizované vody, umístěny na hodinové sklo a nechány na vzduchu při laboratorní teplotě. V určitých časových intervalech byly hydrogely váženy pro stanovení rychlosti vysychání hydrogelu.

### 2.3.2.4. Bobtnavost v roztocích močoviny

Pro měření bobtnavosti v močovíně byly připraveny roztoky o koncentracích 10; 25; 50; 75 a 100 g močoviny/100 ml vody. V každém z těchto roztoků poté byl nechán bobtnat hydrogel připravený jedním z postupů uvedených v kap. 2.3.1. Hmotnost použitého vzorku hydrogelu byla asi 30 mg. Bobtnání probíhalo v objemu 30 ml roztoku po dobu 4 hodin při pokojové teplotě. Podle rovnice (2) byl vypočítán BP hydrogelu v roztoku močoviny. Nabobtnalé hydrogely byly nechány na vzduchu při pokojové teplotě schnout do konstantní hmotnosti. Poté byla močovina, které zůstala na povrchu hydrogelu opláchnuta denaturovaným ethanolem a hydrogel byl vysušen v sušárně při 75 °C do konstantní hmotnosti. Po vyschnutí hydrogelu byl vzorek zvážen a podle rovnice (3) bylo vypočítáno množství močoviny zachycené uvnitř hydrogelu.

$$m_{\text{hnojiva v hydrogelu}} \left[ \frac{g \text{ hnojiva (močoviny, } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{)}}{g \text{ hydrogelu}} \right] = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (3)$$

$m_1$  – hmotnost vysušeného hydrogelu s hnojivem [g]

$m_2$  – hmotnost sušiny hydrogelu [g]

### 2.3.2.5. Bobtnavost v roztocích $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Pro stanovení bobtnavosti v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  byly použity roztoky o koncentraci 5; 10; 20; a 30 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /100 ml vody. Vzorek hydrogelu připravený jedním z postupů uvedených v kap. 2.3.1 o hmotnosti přibližně 30 mg byl umístěn do 30 ml roztoku  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  po dobu 4 hodin při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby byl přebytečný roztok odfiltrován pomocí Buchnerovy nálevky a nabobtnalý vzorek hydrogelu zvážen. Podle rovnice (2) byl vypočítán bobtnací poměr v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Hydrogel byl nechán schnout na vzduchu při pokojové teplotě do konstantní hmotnosti. Množství zachyceného  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  uvnitř hydrogelu bylo vypočítáno pomocí rovnice (3).

### **2.3.2.6. Stanovení uvolňování močoviny z hydrogelu**

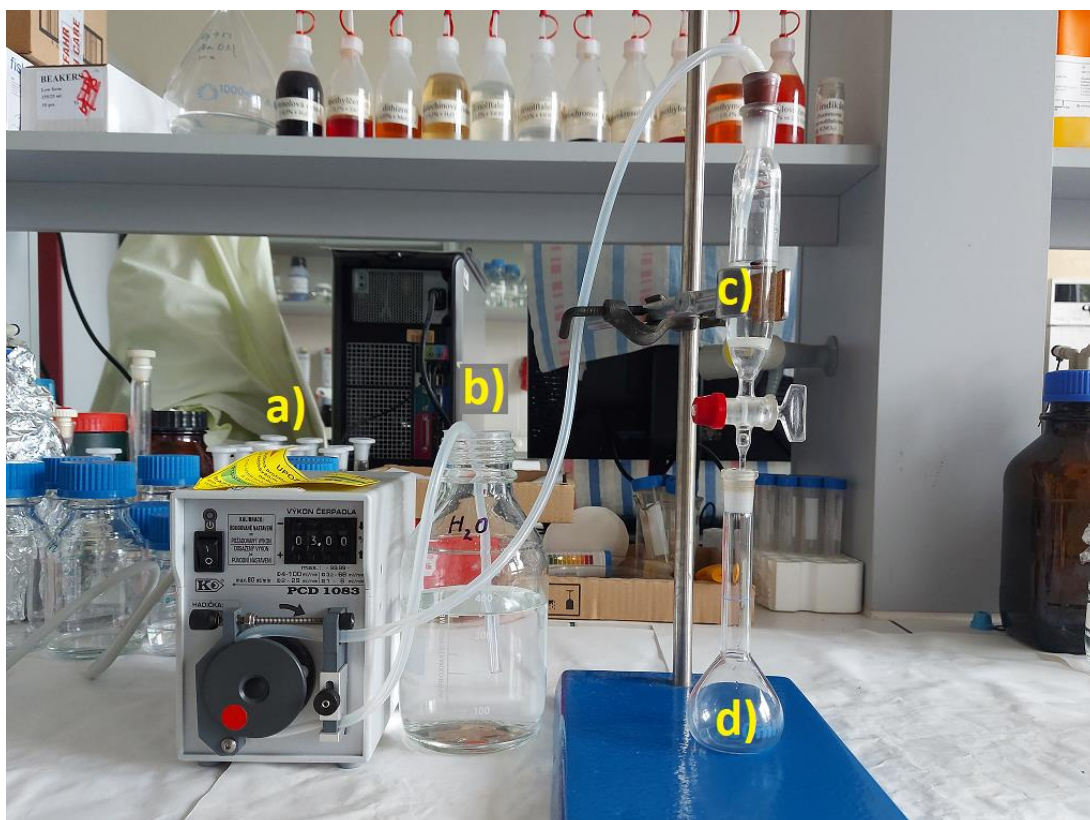
Pro stanovení uvolňování močoviny z hydrogelu byla použita aparatura zobrazena na Obrázku 21. Vzorek hydrogelu připravený podle postupu uvedeného v kap. 2.3.1 a nabobtnalý v močovině postupem uvedeným v kap. 2.3.2.4 o hmotnosti přibližně 0,1 g byl vložen do skleněné kolony. Ze zásobníku byla pomocí peristaltického čerpadla přiváděna demineralizovaná voda rychlostí průtoku 2,5 ml/min na vrch kolony. Stejným objemovým průtokem byla voda s vylouhovanou močovinou odebírána ze spodu kolony, čímž byla udržována konstantní hladina v koloně. Vzorky roztoků močoviny byly odebírány v časových intervalech po 10 minutách, odpovídající 25 ml roztoku. Měření bylo ukončeno v době, kdy bylo ve vzorku množství močoviny pod úrovní detekce.

Množství močoviny v získaných vzorcích bylo stanoveno pomocí kapalinového chromatografu Shimadzu (HPLC) na koloně Separon SGX C18. Použitou mobilní fází byl 2% (v/v) vodný roztok methanolu s průtokem 0,4 ml/min. Pro detekci byl použit UV detektor při vlnové délce 195 nm. Vzorek k analýze byl po vhodném naředění aplikován pomocí dávkovače v objemu 10  $\mu$ l.

### **2.3.2.7. Stanovení uvolňování $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$**

Stanovení rychlosti uvolňování  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  bylo provedeno pomocí stejné aparatury jako stanovení uvolňování močoviny v kap. 2.3.2.6. Byl použit stejný průtok i množství vzorku hydrogelu připraveného postupem uvedeným v kap. 2.3.2.5. Byla použita i stejná aparatura, která je zobrazena na Obrázku 21.

Obsah fosforečnanů byl stanovován pomocí HPLC Shimadzu s použitím kolony Separon HEMA S 1000 Q-L. Mobilní fází použitou při analýze byl vodný roztok hydrogenftalanu draselného o koncentraci 0,006 mol/l s průtokem 0,5 ml/min. Detekce fosforečnanů byla provedena pomocí UV detektoru při vlnové délce 297 nm. Dávka vhodně naředěného vzorku aplikovaná do mobilní fáze pomocí smyčkového dávkovače byla 10  $\mu$ l.



Obrázek 21 Aparatura používaná k měření rychlosti uvolňování hnojiv do vodného prostředí, a) peristaltické čerpadlo, b) zásobník demineralizované vody, c) kolona s vzorkem hydrogelu, d) odměrná baňka pro jímání roztoku s vylouhovaným hnojivem

### 2.3.2.8. Stanovení biodegradability hydrogelu

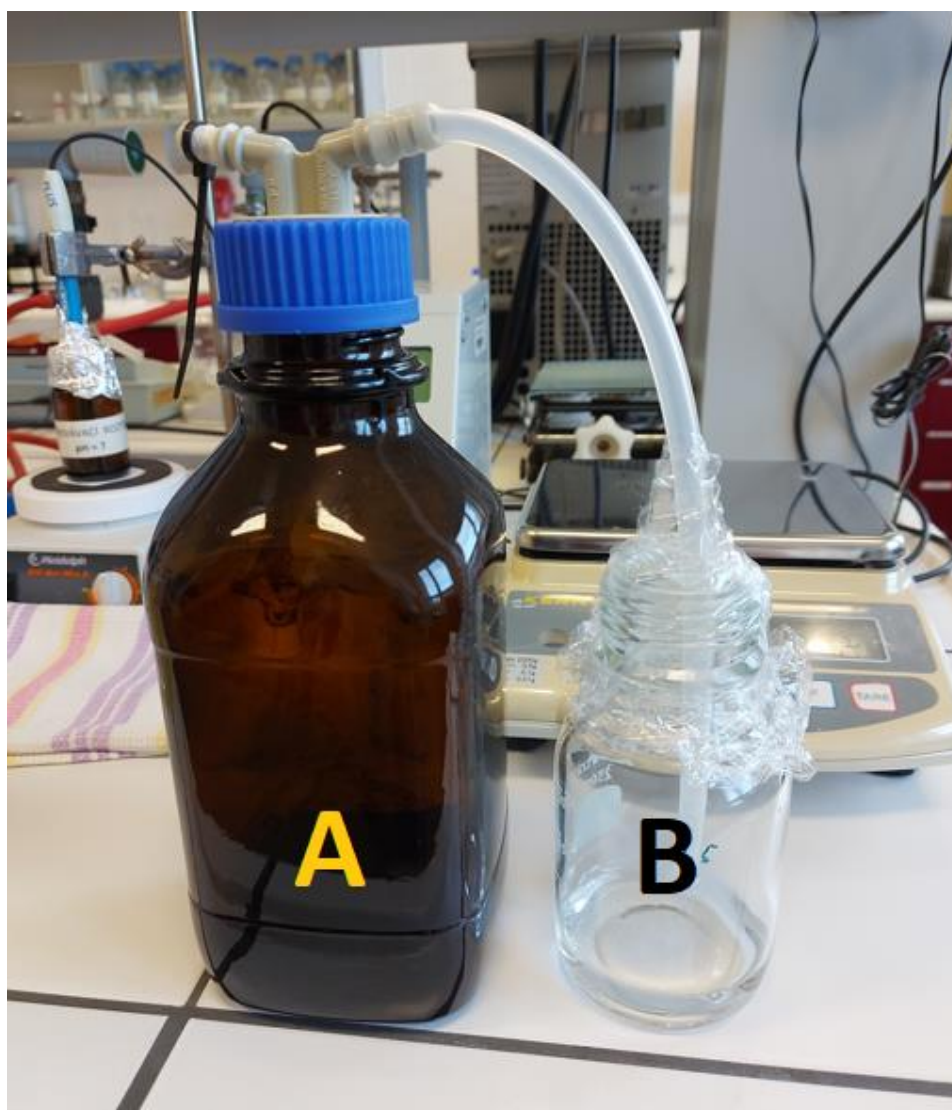
Určení biodegradability hydrogelu bylo provedeno třemi způsoby. Prvním bylo umístění hydrogelu do půdy a měření množství oxidu uhličitého uvolněného při jeho rozkladu pomocí mikroorganismů metodou uvedenou v literatuře [87]. Druhou metodou bylo měření růstu počtu bakterií *Pseudomonas aeruginosa* (gram negativní) a *Bacillus subtilis* (gram pozitivní) aplikovaných na hydrogel. Poslední metodou bylo měření váhového ubytku hydrogelu [64].

### 2.3.2.9. Stanovení míry biodegradability hydrogelu v půdě

Pro stanovení biodegradability hydrogelu v půdě byl vzorek hydrogelu syntetizovaný postupem z kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.2 umístěn do půdy na dno zatměné skleněné láhve o objemu 1000 ml. Metoda pro zachycení a stanovení uvolněného  $\text{CO}_2$  byla převzata z literatury [87]. Před samotným experimentem byla změřena vlhkost použité půdy termogravimetrickou gravimetrickou metodou sušením při  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Vlhkost použité půdy byla následně upravena na hodnotu 20 hm% a pomocí sítování přes síto s velikosti ok 3 mm z ní byly odstraněny větší kusy (kameny, kořeny). Hmotnost půdy použitá k experimentu byla 100 g, do které byl umístěn hydrogel o hmotnosti 0,2 g. Aparatura použitá k tomuto experimentu je na Obrázku 22. Vzorek půdy s hydrogelem byl umístěn v láhvi A. Pomocí hadičky byl vznikající plyn veden

do skleněné láhve B o objemu 250 ml, kde byl konec hadičky umístěn pod hladinou roztoku NaOH o koncentraci 0,1 mol/l a množství 50 ml, do kterého byl absorbován CO<sub>2</sub>. Stejným způsobem byla připravena aparatura pro určení vlivu půdy a v ní probíhajících procesů na množství vzniklého CO<sub>2</sub>, u které do láhve A nebyl vložen vzorek hydrogelu, tzv. slepý pokus.

Množství zachyceného CO<sub>2</sub> bylo měřeno po 8, 12, 16, 20 a 24 týdnech pomocí potenciometrické titrace automatickou byretou Titronic universal/II rychlostí přikapávání 1 ml/min roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol/l s indikací bodu ekvivalence pomocí pH metru PHI 04 s pH-Elektrodou SenTix 22.



Obrázek 22 Aparatura pro měření biodegradability hydrogelu v půdě

#### 2.3.2.10. Měření biodegradability sledováním bakteriálního růstu

Biodegradabilita syntetizovaných hydrogelů byla stanovovaná pomocí růstu kmenů bakterií *Pseudomonas aeruginosa* (gram negativní) a *Bacillus subtilis* (gram pozitivní)

na hydrogelech. Množství vzniklých bakterií bylo stanoveno pomocí měření zákalu roztoku metodou McFarlandovy turbidimetrie.

Bylo připraveno živné médium z 1 l destilované vody, do které byly přidány 2,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1,75 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3,61 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,2 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 50 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2,0 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 1 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 70  $\mu\text{g}$   $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 10  $\mu\text{g}$   $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a 10  $\mu\text{g}$   $\text{MoO}_3$ . Vzniklý roztok byl sterilizován v autoklávu při teplotě 121 °C a tlaku 204 kPa po dobu 15 minut a poté nechán vychladnout na pokojovou teplotu. Toto médium poskytovalo základní živiny a minerály pro podporu růstu mikroorganismů při kultivaci bakteriálních kmenů v inkubátoru při teplotě 37 °C po dobu 48 hodin. Vzorky hydrogelů připravených podle kap. 2.3.1 bylo inkubováno uvnitř kultivačního média při teplotě 37 °C za sterilních podmínek po dobu 6 týdnů. Bakteriální růst byl stanoven měřením úbytku prošlého záření při vlnové délce 600 nm [64].

#### **2.3.2.11. Stanovení biodegradability měřením váhového úbytku hydrogelu**

Rozsah biodegradace byl hodnocen také měřením ztráty hmotnosti degradovaného hydrogelu po 6 týdnech výpočtem podle rovnice (4):

$$w [\%] = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \cdot 100 \quad (4)$$

w – hmotnostní úbytek [%]

$w_0$  – hmotnost hydrogelu na počátku experimentu [g]

$w_t$  – hmotnost hydrogelu po inkubaci [g]

#### **2.3.2.12. Analýza hydrogelů na diferenčním skenovacím kalorimetru (DSC) a termogravimetrií (TG)**

U vzorků hydrogelů připravených bez použití MBA (postupy uvedené v kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.3) byly analyzovány tepelné vlastnosti měřením pomocí termogravimetru (TG) se simultánní diferenční skenovací kalorimetrií (DSC) Labsys, Setaram. Před samotným měřením bylo nutné rozstříhané hydrogely vysušit v sušárně po dobu 3 dnů při teplotě 75 °C. Poté zmrazit pomocí kapalného dusíku a namlet na vibračním mlýnu na jemný prášek. Pro samotné měření bylo naváženo kolem 5 mg vzorku hydrogelu do korundového kelímku. Teplotní program pro měření byl od 25 do 650 °C s rychlostí ohřevu 10 K/min. Pro analýzu byla použita atmosféra syntetického vzduchu s průtokem 50 ml/l [86].



## 2.4. Výsledky a diskuse

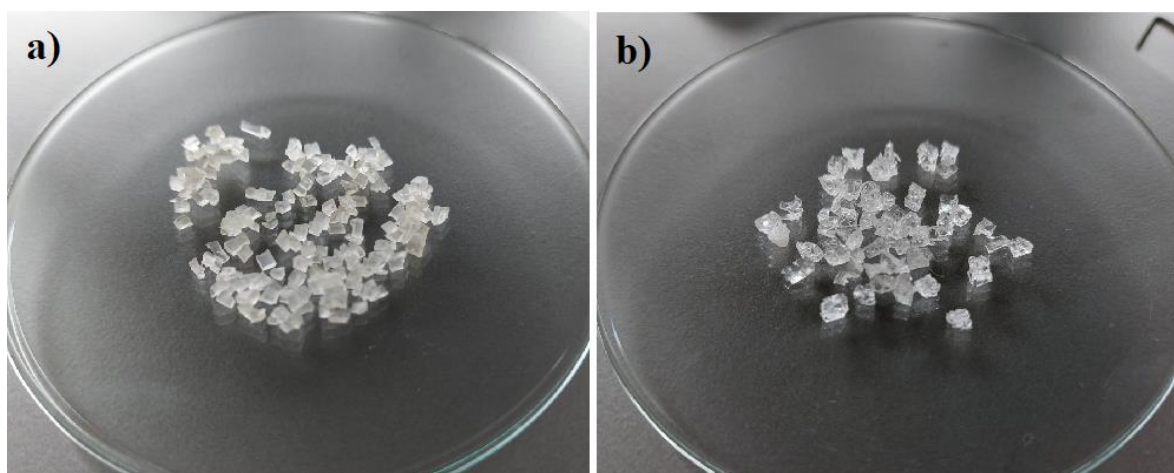
### 2.4.1. Syntéza hydrogelu

Hydrogely připravené podle kap. 2.3.1 byly připraveny ve 3 sériích u každého vzorku. Rozdíly při syntéze jednotlivých vzorků byly zejména v době, po které došlo ke vzniku viskózní hmoty po přidání všech reakčních komponent. Dalším, na první pohled patrným rozdílem byl rozdíl v barvě výsledných produktů.

U syntézy hydrogelů na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu roubovaného na škrob (škrob-g-(AA-AAm)) bez použití MBA docházelo ke vzniku viskózní hmoty asi po 30 minutách po přidání síťovacího činidla. Hydrogel zesítný pomocí MBA vytvořil viskózní hmotu asi o 10 minut dříve. V obou případech byla viskozita směsi taková, že zabraňovala otáčení magnetického míchadla.

U druhého typu hydrogelů na bázi kopolymeru (AA-AAm) byla doba k vytvoření viskózní hmoty oproti škrob-g-(AA-AAm) delší. Konkrétně hydrogel syntetizovaný bez MBA byl po 45 minutách v gelovitém stavu, kdy viskozita směsi ještě umožňovala otáčení magnetického míchadla umístěn do sušárny, kde došlo k dokončení síťování při vyšší teplotě. S použitím MBA měla směs po 45 minutách míchání viskozitu podobnou jako škrob-g-(AA-AAm) před umístěním do sušárny. Oba typy hydrogelů bylo možné stříhat na kousky o velikosti 1–2 mm po 3 hodinách v sušárně při teplotě 75 °C a 48 hodinách dosušení na vzduchu.

Hydrogely na bázi škrobu-g-(AA-AAm) měli světlou, nahnědlou barvu a byly neprůhledné, naopak hydrogely na bázi (AA-AAm) byly téměř průhledné s viditelnými vzduchovými bublinkami. Rozdíl v barvě struktury hydrogelů je ukázán na Obrázku 23.



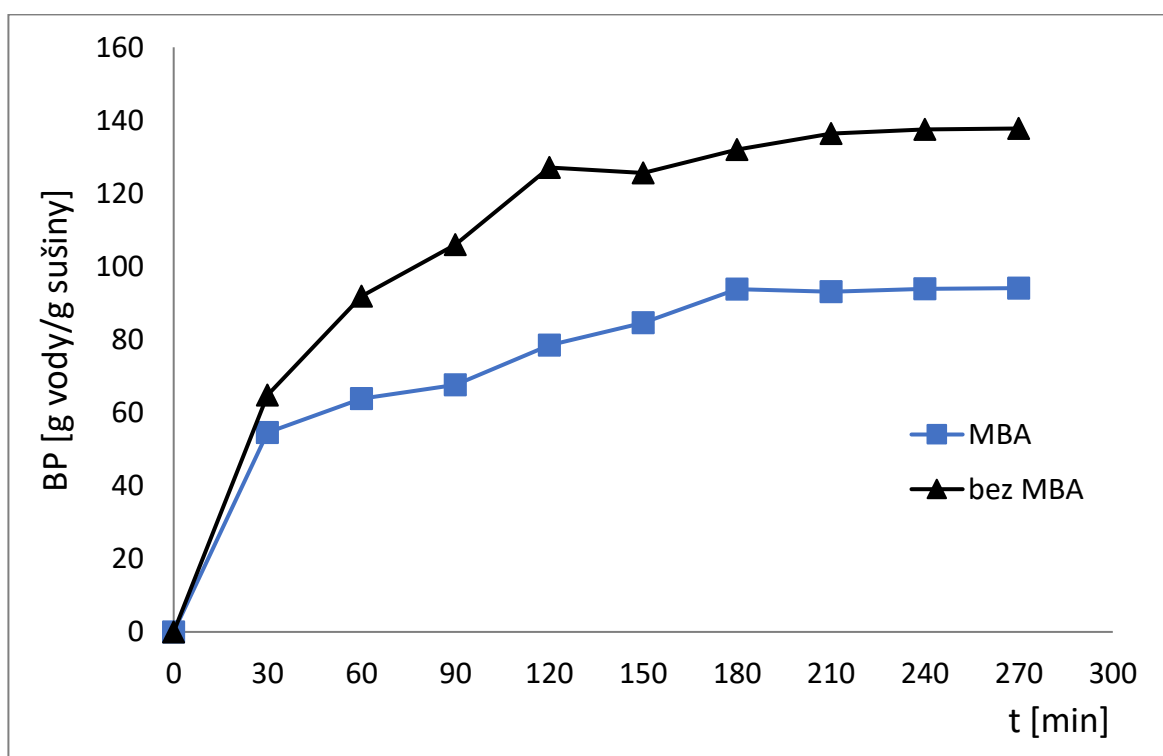
Obrázek 23 a) hydrogel škrob-g-(AA-AAm), b) hydrogel AA-AAm

## 2.4.2. Stanovení vybraných vlastností hydrogelů

U hydrogelů byly sledované parametry mající vliv na jejich vhodnost využití v zemědělství. Zkoumán byl vliv zesítní pomocí síťovacího činidla na jejich vlastnosti, zejména bobtnavost a biodegradabilitu.

### 2.4.2.1. Kinetika bobtnání hydrogelu

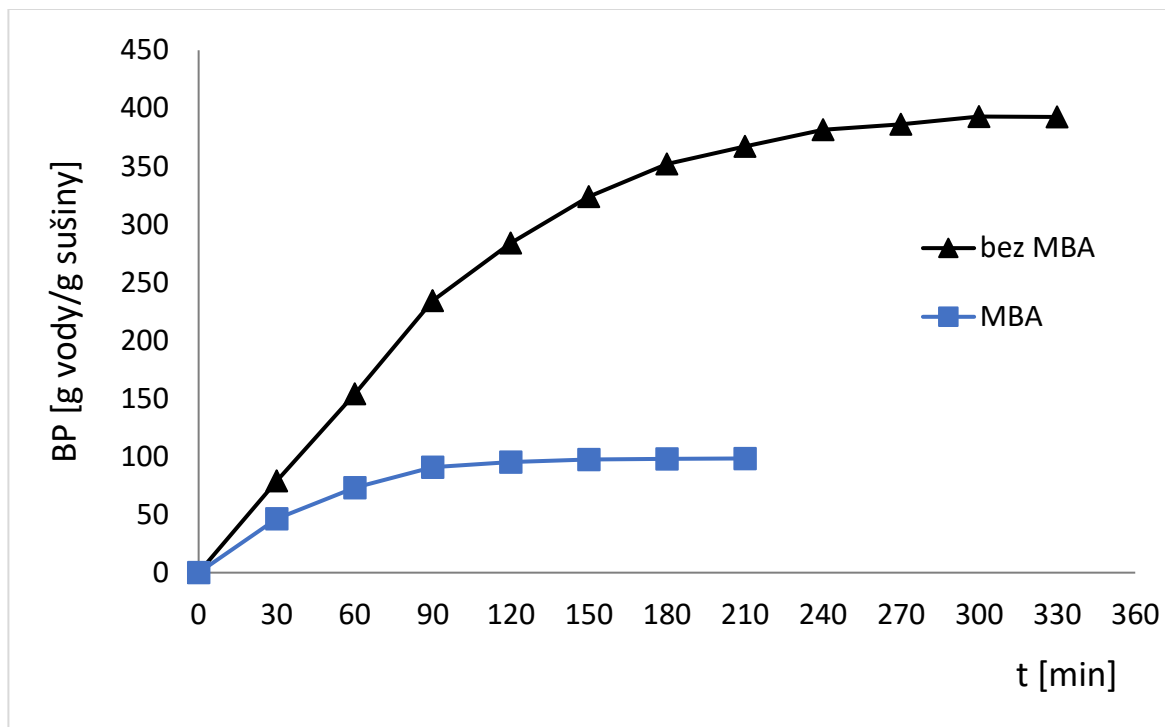
Kinetika bobtnání hydrogelu byla měřena u vzorků připravených syntézou podle postupů uvedených v kap. 2.3.1. Měření bylo provedeno T-bag metodou, jejíž postup je popsán v kap. 2.3.2.1. Rozdíl v rychlostech bobtnání hydrogelu na bázi škrobu v závislosti na zesítní je znázorněn na Obrázku 24. Hydrogel zesítný pomocí MBA v prvních 30 minutách dosáhl bobtnacího poměru 54,54 g vody/g sušiny. Poté bobtnal mírnějším tempem po dobu 3 hodin, kdy dosáhl prakticky své maximální hodnoty nabobtnání. Hydrogel na bázi škrobu připravený bez MBA bobtnal výrazným tempem po dobu 2 hodin, kdy dosáhl hodnoty BP 127,10 g vody/g sušiny. Poté docházelo ke zvyšování BP dalších 90 minut, po kterých byla dosažena maximální hodnota nabobtnání hydrogelu. Doba potřebná k dosažení maximální hodnoty nabobtnání se v závislosti na použití síťovacího činidla téměř nelišila, rozdíl byl v rychlosti růstu BP, který byl způsoben vyšší maximální bobtnavostí vzorku bez MBA.



Obrázek 24 Vliv MBA na kinetiku bobtnání vzorků hydrogelů škrob-g-(AA-AAm)

Rozdíl v kinetice bobtnání u hydrogelů zesítných a nezesítných pomocí MBA na bázi kopolymeru AA-AAm byl více patrný. Zatímco zesítný vzorek dosáhl maximálního nabobtnání za 2 hodiny při hodnotě BP 95,16 g vody/g sušiny a poté se hodnota BP měnila

jen nepatrně, hydrogel bez MBA dosáhl maximálního nabobtnání po 5 hodinách při 392,92 g vody/g sušiny. Rozdíl v době bobtnání byla způsobena zřejmě množstvím vody, kterou je potřeba absorbovat k dosažení maximální hodnoty BP, které je u nezesítěného hydrogelu potřeba více jak čtyřikrát více. Výše popsaná data jsou graficky znázorněna na Obrázku 25.



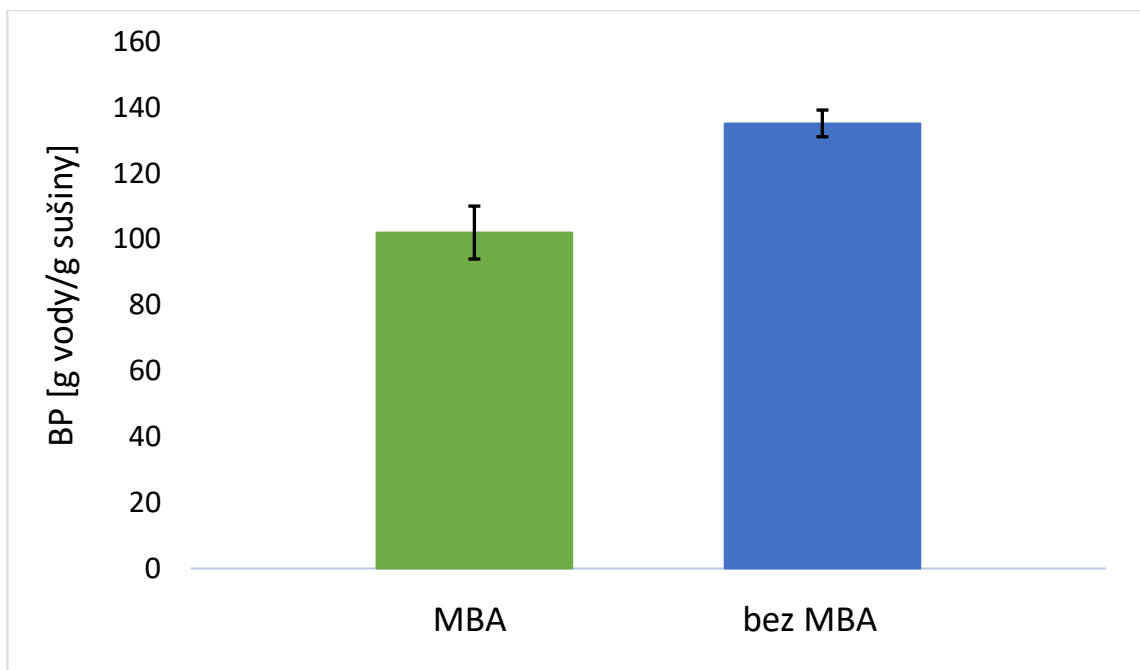
Obrázek 25 Vliv MBA na kinetiku bobtnání hydrogelů na bázi kopolymeru AA-AAm

#### 2.4.2.2. Stanovení vlivu síťovacího činidla na bobtnavost ve vodě

##### Hydrogel na bázi škrob-g-(AA-AAm)

U hydrogelů na bázi škrob-g-(AA-AAm) připravených podle kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.2 byl sledován vliv použití síťovacího činidla MBA na bobtnavost ve vodě. Stanovení tohoto parametru bylo provedeno podle postupu uvedeného kap. 2.3.2.2.

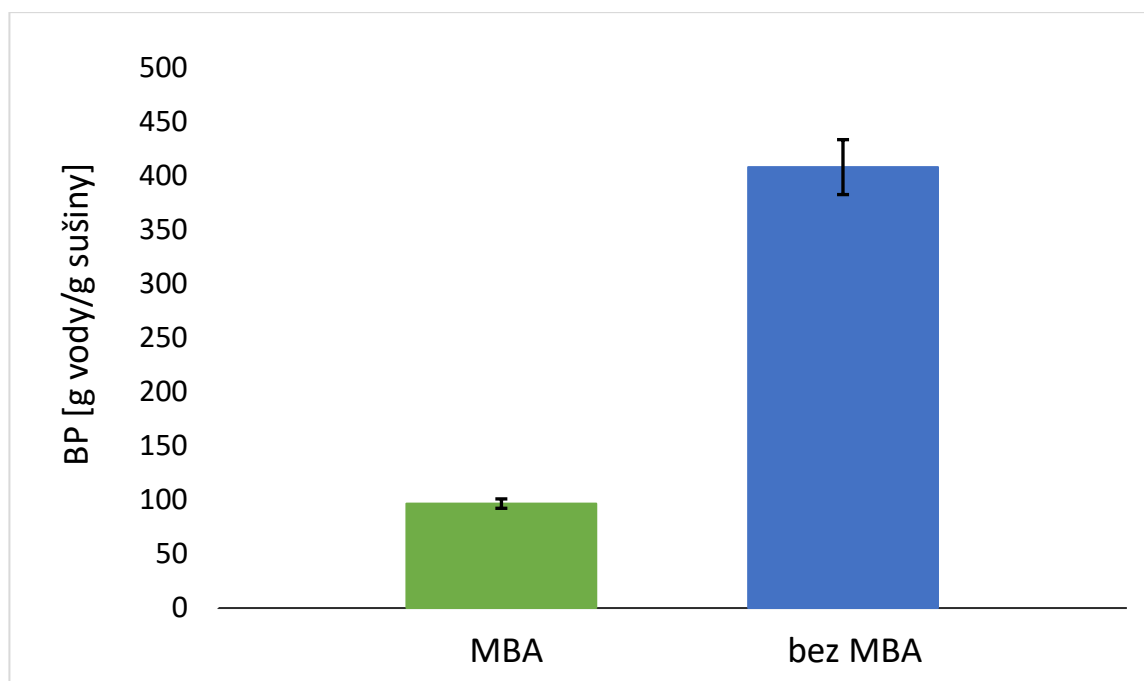
U hydrogelů syntetizovaných s použitím MBA vykazovala bobtnavost nižších hodnot než u hydrogelů připravených bez MBA. Konkrétně byly hodnoty bobtnacích poměrů 102,03 g vody/g sušiny a relativní směrodatnou odchylkou 7,88 % u hydrogelu s MBA a 135,20 g vody /g sušiny hydrogelu a relativní směrodatnou odchylkou 2,89 % u hydrogelů bez použití MBA. Porovnání hodnot je znázorněno na Obrázku 26.



Obrázek 26 Vliv použití MBA na schopnost bobtnání hydrogelu na bázi škrob-g-AA-AAm)

### Hydrogel na bázi (AA-AAm)

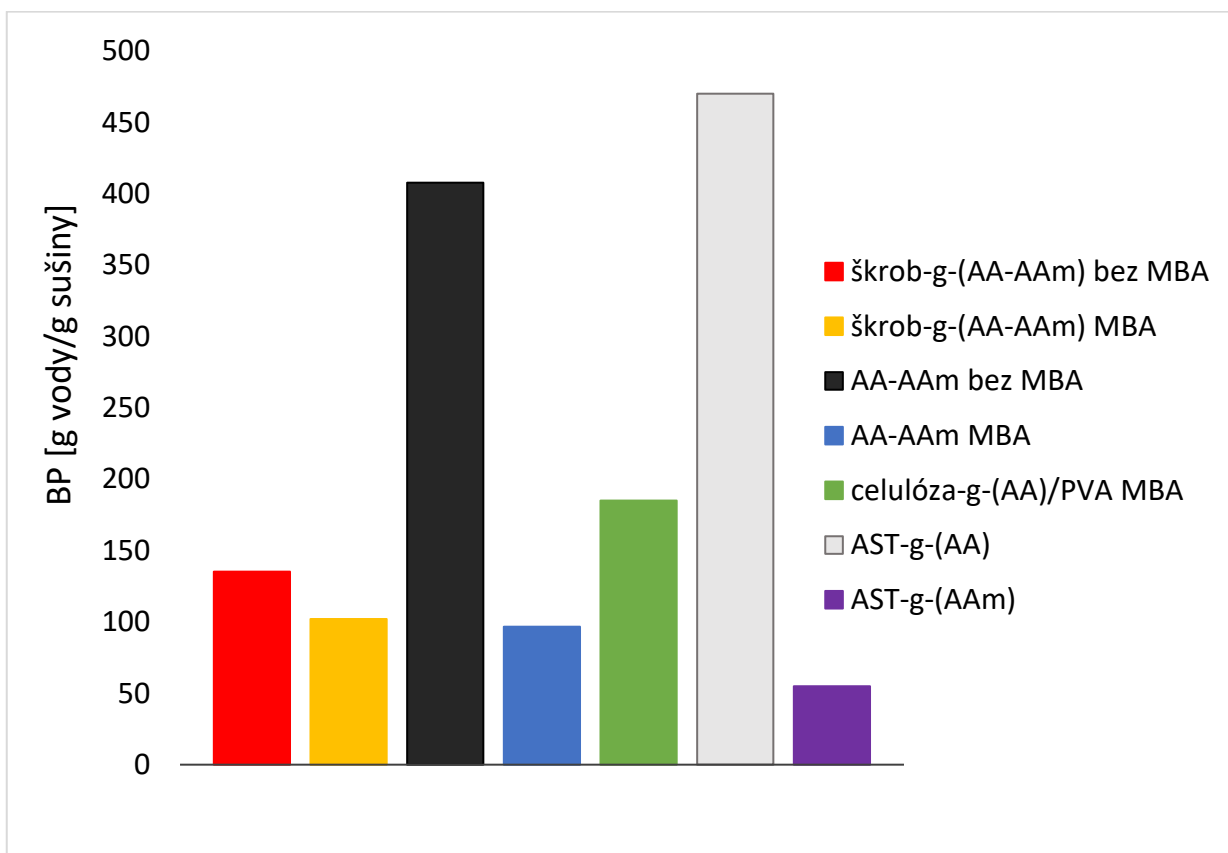
U hydrogelů na bázi kopolymeru AA a AAm byl vliv zesíťování na bobtnavost větší. Bobtnací poměr hydrogelů bez síťovacího činidla vykazoval průměrnou hodnotu 96,55 g vody/g sušiny hydrogelu s relativní odchylkou 4,08 %. Průměrná hodnota bobtnacího poměru hydrogelu bez síťovacího činidla byla více jak čtyřikrát větší, konkrétně 407,66 g vody/g sušiny hydrogelu při relativní odchylce 6,23 %. Naměřené hodnoty a jejich porovnání je možné vidět na Obrázku 27.



Obrázek 27 Vliv použití MBA na schopnost bobtnání hydrogelu na bázi kopolymeru (AA-AAm)

Porovnání dat všech 4 syntetizovaných vzorků s vybranými hydrogely z literatury je ukázáno na Obrázku 28. Použití MBA vytváří zesíťení, které ovlivňuje bobtnavost jak hydrogelů na bázi škrob-g-(AA-AAm) i (AA-AAm) vznikem zesíťené struktury schopné bobtnat do podobné maximální hodnoty BP. Vliv přídavku škrobu z voskové kukuřice, obsahující převážně rozvětvené molekuly amylopektinu (obsah amylozy u tohoto typu škrobu se obvykle pohybuje pod úrovní 5 % [88]) se projevuje u hydrogelů připravených bez použití MBA, kdy rozvětvené polysacharidové jednotky amylopektinu vytváří lépe zesíťenou a pevnější polymerní síť hydrogelu (škrob-g-(AA-AAm bez MBA) s menší schopností bobtnat v porovnání s nezesíťeným hydrogelem na bázi kopolymeru AA-AAm (AA-AAm bez MBA).

Hydrogely vybrané k porovnání jsou hydrogel na bázi celulózy z pšenice s roubovanými jednotkami polyakrylové kyseliny a zabudovaným polyvinylalkoholem tvořící semi-IPN zesíťený pomocí MBA (celulóza-g-(AA/PVA MBA), který vykazoval BP 185 g vody/g sušiny [89], druhý hydrogel připravený roubováním kyseliny polyakrylové na škrob s akrylátovými skupinami (AST-g-(AA)) bobtnal do hodnot BP 470 g vody/g sušiny. Třetí hydrogel k porovnání byl opět hydrogel na bázi akrylátového škrobu, tentokrát s naroubovanými molekulami polyakrylamidu (AST-g-(AAm) s BP 55 g vody/g sušiny [90].

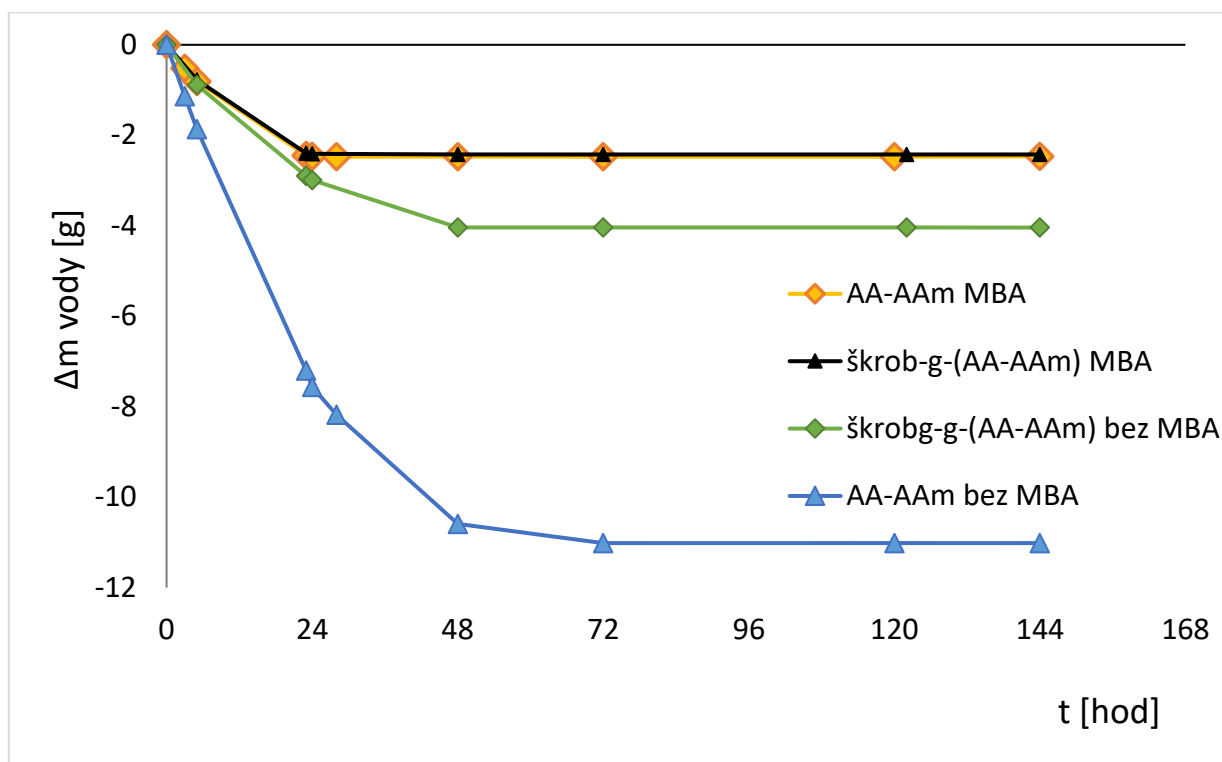


Obrázek 28 Hodnoty BP pro vybrané typy hydrogelů

### 2.4.2.3. Vysychání hydrogelu na vzduchu

Pro tento experiment byly použity všechny 4 vzorky hydrogelů připravených podle postupu uvedeného v kap. 2.3.1, které byly nechány nabobtnat do maximální hodnoty a nechány na hodinovém skle schnout na vzduchu. Tento postup stanovení vysychání hydrogelu je blíže popsán v kap. 2.3.2.3.

Průběžným vážením vzorků bylo určeno množství vody, která byla odpařena z hydrogelu. Na Obrázku 29 je znázorněn úbytek vody v závislosti na čase. Rychlý úbytek hmotnosti na začátku experimentu byl zapříčiněn odparem nevázané vody z povrchu. Po 24 hodinách byl úbytek hmotnosti pozvolnější, neboť k odparu vody navázané ve struktuře hydrogelu docházelo až po její difúzi na povrch. U obou zesíťovaných vzorků došlo k vyschnutí, odpaření veškeré vody, do druhého dne. U hydrogelů nezesíťovaných MBA vzhledem k většímu množství absorbované vody vysychání probíhalo 48 hodin u vzorku škrob-g-(AA-AAm) a 72 hodin u (AA-AAm).

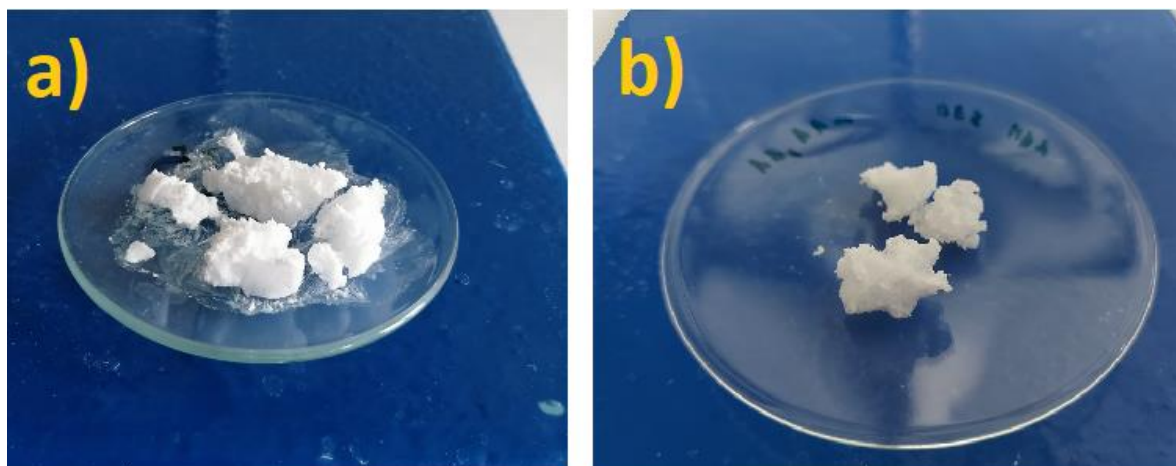


Obrázek 29 Vysychání hydrogelů na vzduchu

### 2.4.2.4. Bobtnavost v roztocích močoviny

Hydrogely nabobtnalé v močovíně podle postupu uvedeného v kap. 2.3.2.4 byly upraveny oplachem pomocí denaturovaného ethanolu, kterým byla odstraněna močovina vykrystalizovaná na povrchu hydrogelu. Rozdíl vzhledu hydrogelů před a po oplachu je vidět na Obrázku 30. Po vysušení hydrogelů byly vzorky zváženy a množství močoviny absorbované

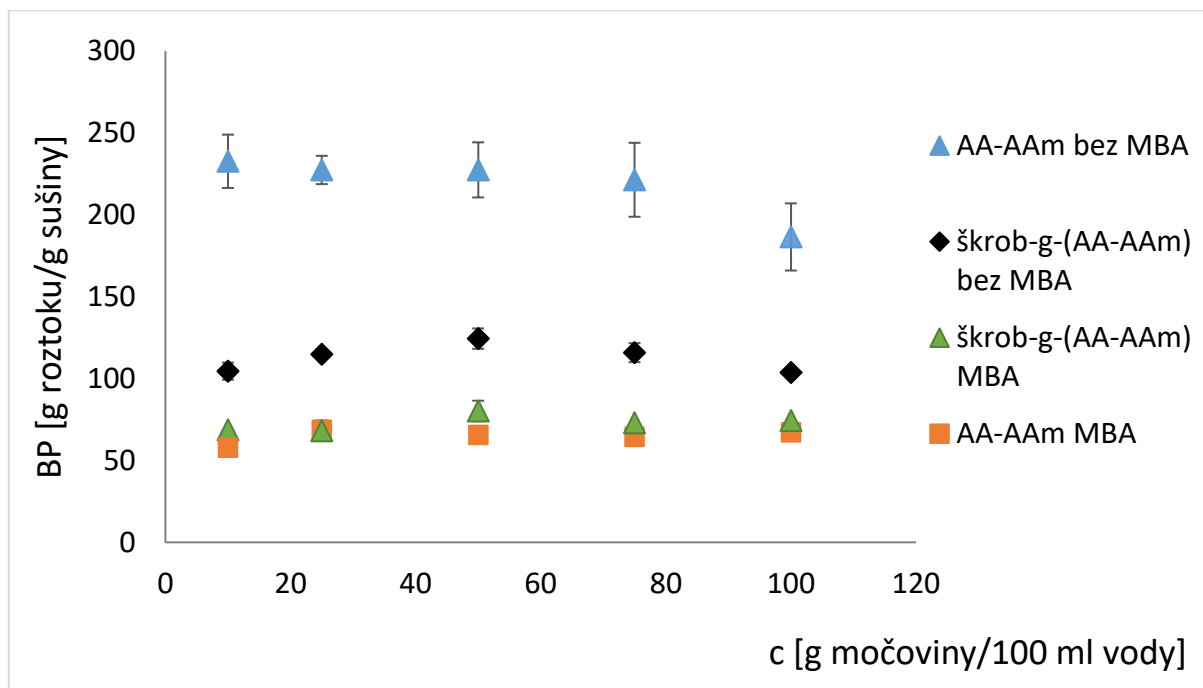
uvnitř struktury bylo stanoveno výpočtem podle rovnice (3). Poté byly hydrogely použity k stanovení dalších parametrů hydrogelu.



Obrázek 30 AA-AAm a) před a b) po oplachu močoviny na povrchu denaturovaných ethanolem

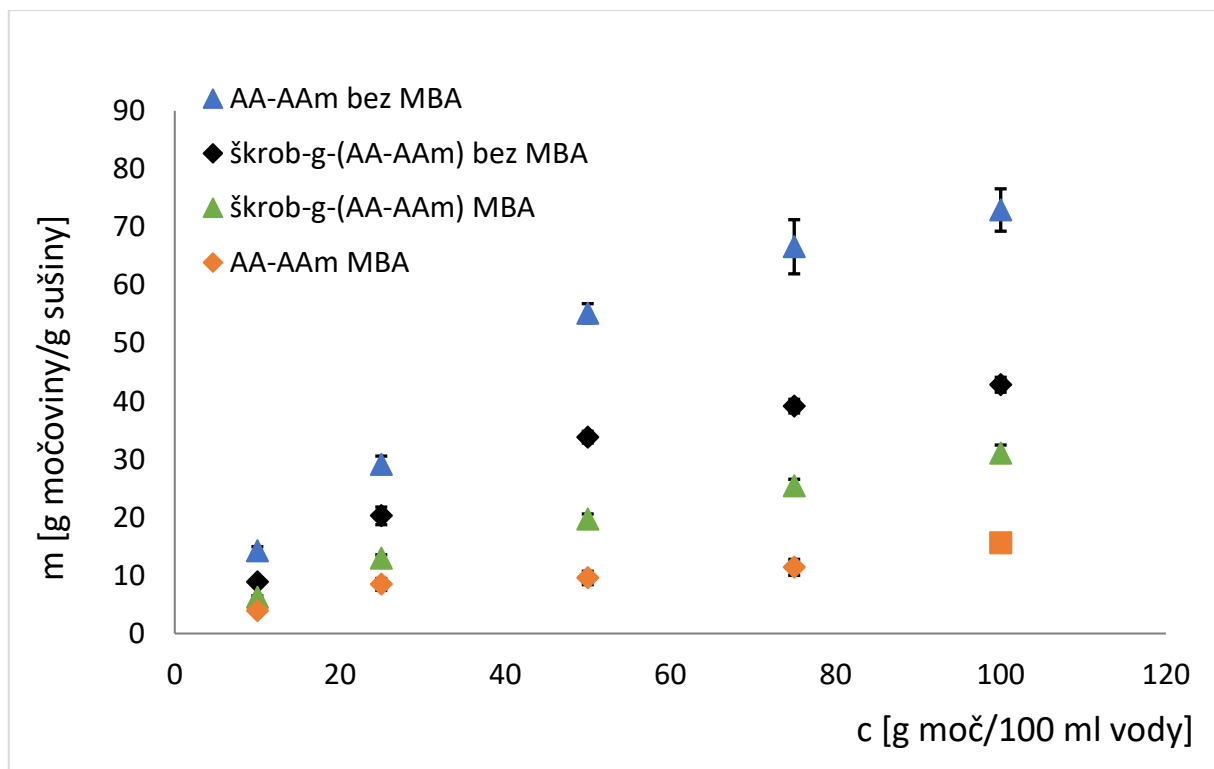
Stanoveny byly hodnoty bobtnavosti hydrogelů v roztocích močoviny výpočtem podle rovnice (2) a množství močoviny absorbované uvnitř struktury hydrogelu po vysušení hydrogelu na vzduchu podle rovnice (3). Tyto parametry byly stanoveny pro hydrogely připravené postupy uvedené v kap. 2.3.1.

Hodnoty bobtnavostí pro všechny vzorky jsou uvedeny na Obrázku 31. U hydrogelů nebyla patrná výrazná závislost stupně bobtnání na koncentraci roztoku močoviny. Mírné změny hodnoty vykazoval hydrogel škrob-g-(AA-AAm) bez MBA, u kterého byla bobtnavost vyšší při bobtnání v roztoku 50 g močoviny/100 ml vody a hydrogel (AA-AAm) bez MBA, u kterého hodnoty BP klesaly při použití roztoku o koncentraci 100 g močoviny/100 ml vody. U hydrogelů připravených s použitím síťovacího činidla byly hodnoty BP konstantní v rámci statistické chyby u měření ve všech roztocích močoviny. Konkrétně pro škrob-g-(AA-AAm) s MBA byla průměrná hodnota BP 72,89 g roztoku/g sušiny hydrogelu s relativní směrodatnou odchylkou od 1,01 do 7,90 % a u hydrogelu (AA-AAm) 64,65 g roztoku/g sušiny hydrogelu s relativní směrodatnou odchylkou v rozmezí 2,65 až 5,77 %. Pro hydrogel škrob-g-(AA-AAm) bez MBA dosahoval BP maximální hodnoty při bobtnání v roztoku o koncentraci 50 g močoviny/100 ml vody, která byla 124,42 g roztoku/g sušiny hydrogelu. Poslední vzorek, hydrogel AA-AAm připravený bez použití MBA vykazoval víceméně konstantní hodnotu stupně bobtnání v roztocích o koncentraci 10; 25; 50 a 75 g močoviny/100 ml vody. Průměrná hodnota BP 227,25 g roztoku/g sušiny hydrogelu s relativní směrodatnou odchylkou v rozmezí 3,82 až 8,84 % poklesla při použití roztoku o koncentraci 100 g močoviny/100 ml vody na hodnotu BP 186,52 g roztoku/g sušiny s relativní směrodatnou odchylkou 8,64 %.



Obrázek 31 Bobtnavost hydrogelů v roztocích močoviny

Druhou stanovovanou vlastností bylo množství močoviny zachycené uvnitř struktury hydrogelu, kde hmotnost zachycené močoviny na jeden gram sušiny hydrogelu rostla s rostoucí koncentrací roztoku močoviny, ve které byl bobtnán hydrogel. Tento trend je patrný z Obrázku 32.



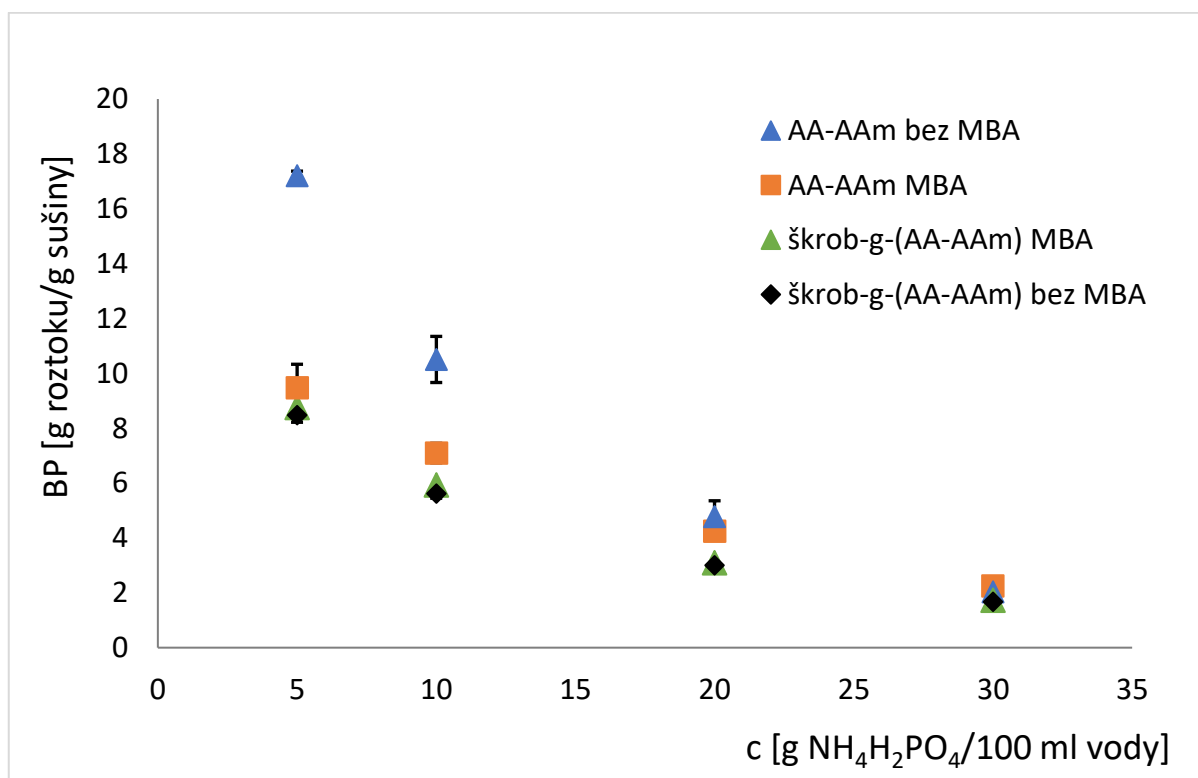
Obrázek 32 Množství močoviny ve struktuře hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm)



#### 2.4.2.5. Bobtnavost v roztocích $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Vzorky hydrogelů připravené postupy uvedených v kap. 2.3.1 byly použity k stanovení jejich bobtnavosti v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Postup měření se popsán v kap. 2.3.2.5. Stanovena byla hodnota BP, jako množství absorbovaného roztoku na jeden gram sušiny hydrogelu podle rovnice (2) a množství  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , které zůstalo absorbováno uvnitř hydrogelu po vysušení hydrogelu vypočítané podle rovnice (3).

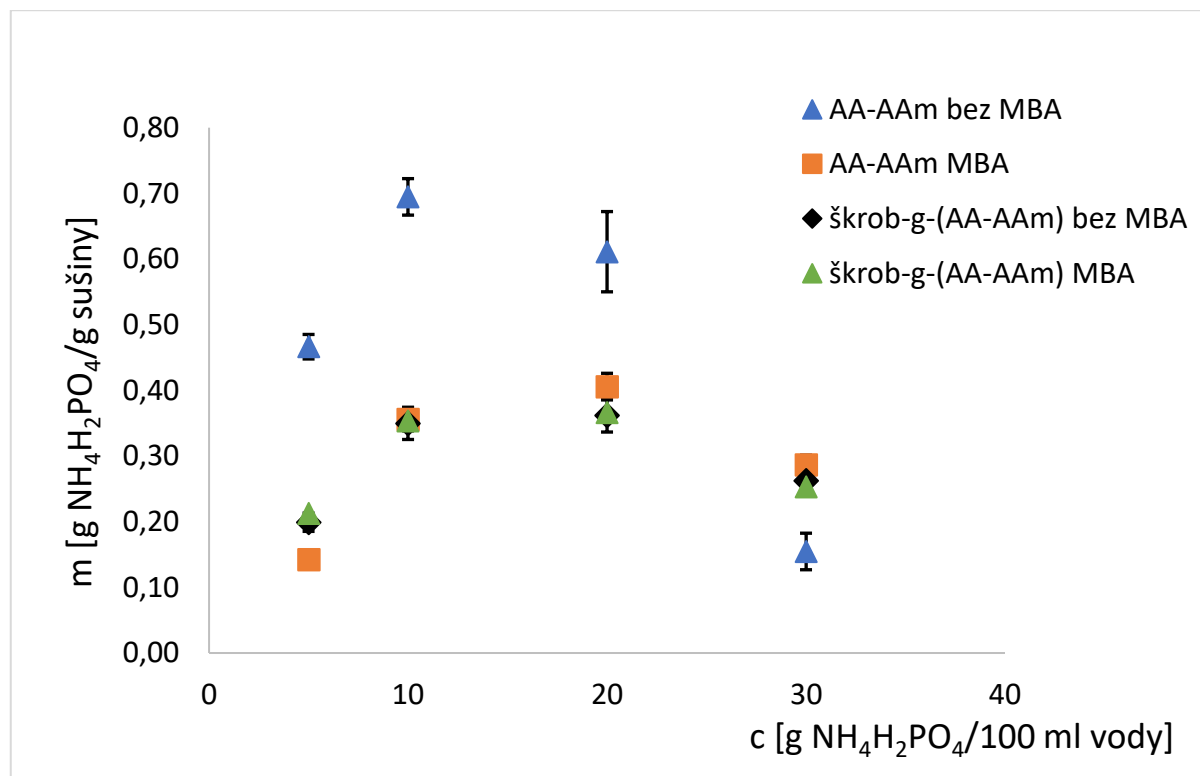
Hodnoty BP pro všechny vzorky bobtnané v nenasycených roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  o čtyřech různých koncentracích jsou zakresleny v Obrázku 33. Hodnoty bobtnavostí jsou v porovnání s bobtnavostí ve vodě a roztocích močoviny výrazně nižší, což bylo očekávané vzhledem k iontovému charakteru použité sloučeniny. Na Obrázku 33 je patrný pokles BP s rostoucí koncentrací  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , respektive s rostoucí iontovou silou použitého roztoku, pro všechny typy testovaných hydrogelů. Dalším důvodem vyšších BP u demineralizované vody a roztoků močoviny oproti  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  je interakce molekul močoviny a vody s polárními skupinami uvnitř struktury hydrogelu za vzniku vodíkových vazeb [86].



Obrázek 33 Bobtnací poměry hydrogelů v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Hmotnost absorbovaného hnojiva  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  uvnitř hydrogelů na jeden gram sušiny pro 4 různé koncentrace roztoků, ve kterých byly nechány bobtnány je ukázán na Obrázku 34. Při tomto měření docházelo k omezování bobtnavosti při vyšších koncentracích roztoků z důvodu přítomnosti  $\text{NH}_4^+$ . Zároveň ale nižší koncentrace  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  v zředěnějších roztocích

i při vyšším BP způsobovala menší množství absorbovaného  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Tyto dva proti sobě mířící jevy zapříčinily nejvyšší množství zachyceného  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  při bobtnání v roztoku o koncentraci 10 g/100 ml vody pro nezesítěný hydrogel (AA-AAm) v hodnotě 0,695 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /g sušiny při relativní směrodatné odchylce 4,92 % a v roztoku o koncentraci 20 g/100 ml vody pro zbylé 3 vzorky hydrogelů.



Obrázek 34 Množství  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ve struktuře hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm)

#### 2.4.2.6. Měření uvolňování močoviny

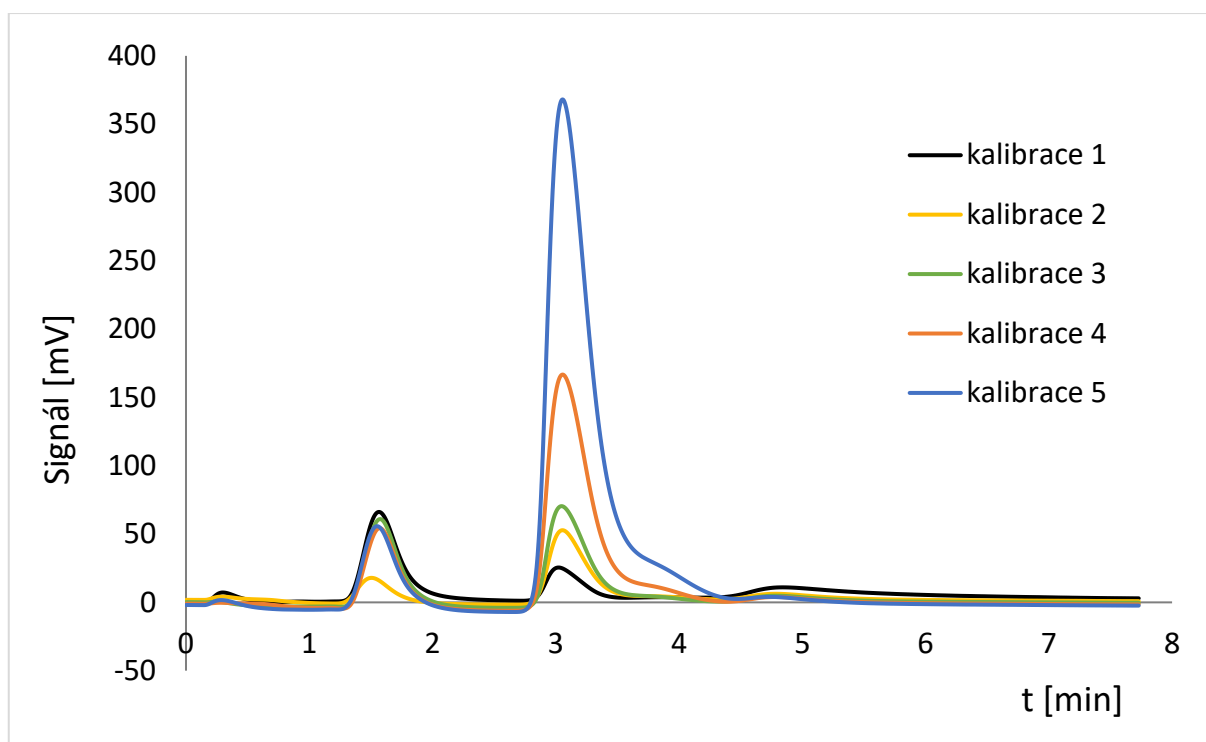
Vzorky hydrogelů nabobtnalé v roztoku močoviny podle kap. 2.4.2.4 byly použity pro stanovení rychlosti uvolňování močoviny do vodného prostředí za dynamických podmínek. Použity byly hydrogely nabobtnalé v roztoku o koncentraci 10 g močoviny/ 100 ml vody, neboť u těchto hydrogelů bylo nejmenší množství močoviny vykrystalizované na povrchu, která by i přes opláchnutí denaturovaným ethanolem mohla způsobovat zkreslení výsledků pro stanovení uvolňování močoviny ze struktury hydrogelu. Uvolňování bylo prováděno postupem z kap. 2.4.2.6 promýváním demineralizovanou vodou.

Pro stanovování množství močoviny pomocí HPLC Shimadzu na koloně Separon SGX C18 při podmínkách uvedených v kap. 2.4.2.6 v jednotlivých odebíraných vzorcích bylo potřeba nejdříve připravit kalibrační řadu roztoků močoviny pro určení retenčního času močoviny při daných podmínkách a sestavení kalibrační přímky pro výpočet koncentrace ve vzorcích. Kalibrační řada sestávala z roztoků o koncentracích uvedených v Tabulce 2.

Tabulka 2 Kalibrační roztoky močoviny pro měření na HPLC

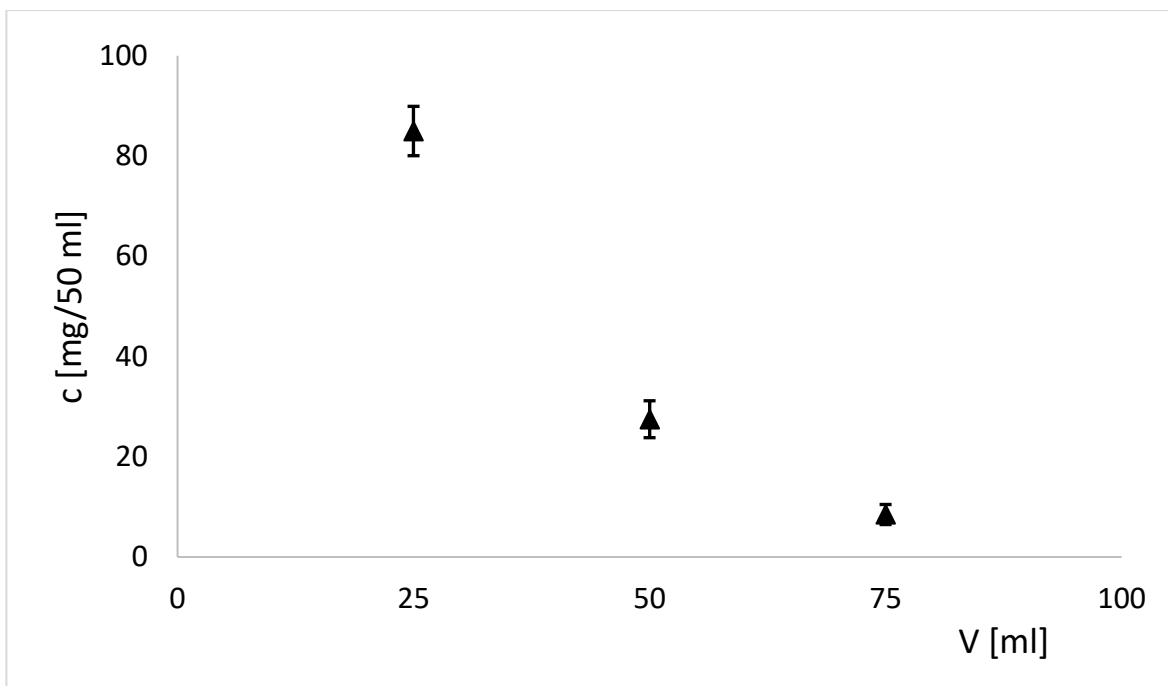
Kalibrační roztok	Koncentrace močoviny v roztoku [mg/50ml]
kalibrace 1	1,3625
kalibrace 2	2,044
kalibrace 3	2,725
kalibrace 4	5,450
kalibrace 5	10,900

Naměřené hodnoty kalibrační řady jsou uvedeny na Obrázku 35. Stanovený retenční čas pro močovinu se pohyboval kolem 3 minut. U naměřených píků byla pomocí SW Clarity od společnosti DataApex, s.r.o. vyhodnocena plocha píků, která sloužila k určení kalibrační přímky potřebné pro stanovení koncentrací v odebíraných vzorcích.



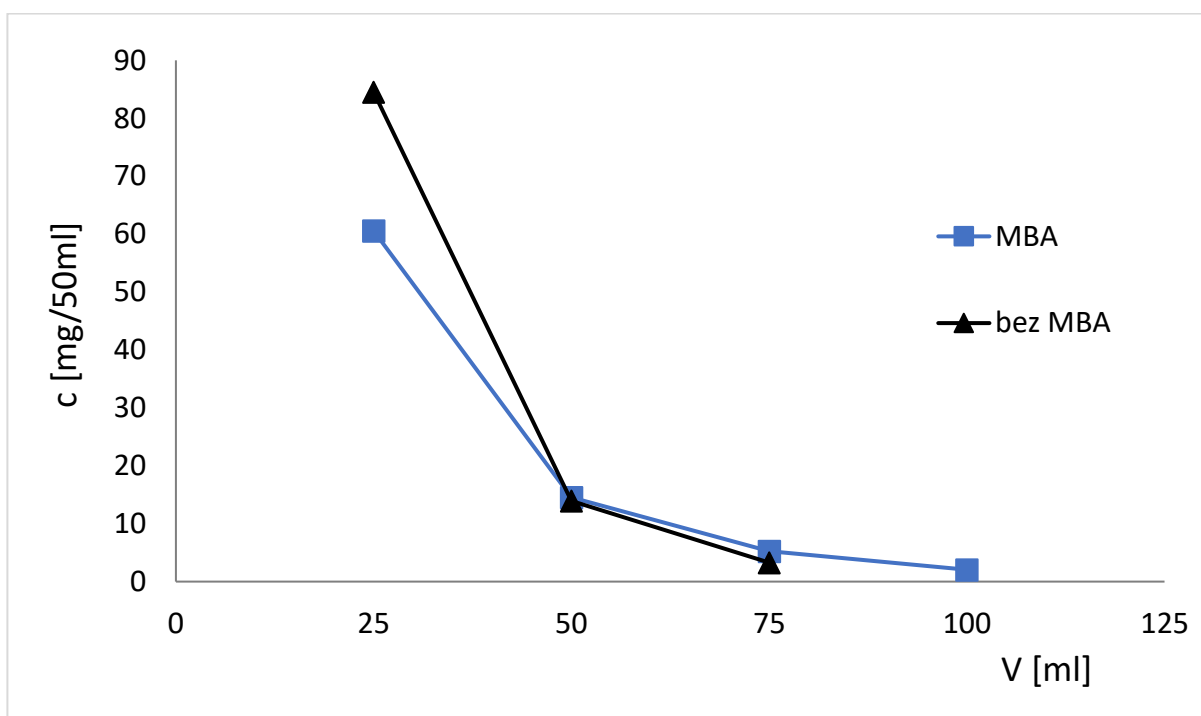
Obrázek 35 Kalibrační řada roztoků močoviny

Vzorky s uvolněnou močovinou odebrané z kolony bylo nutné vhodně naředit demineralizovanou tak, aby měřené koncentrace ležely v intervalu koncentrací kalibračních roztoků. Před samotným měřením a porovnáváním rychlosti uvolňování močoviny ze vzorků byla ověřena opakovatelnost měření stanovením koncentrací močoviny ve výluhu pro stejný vzorek měřený při stejných podmínkách pětkrát. Naměřená data jsou znázorněná na Obrázku 36 s rozsahem relativní směrodatné odchylky měření od 5,62 do 9,63 %.



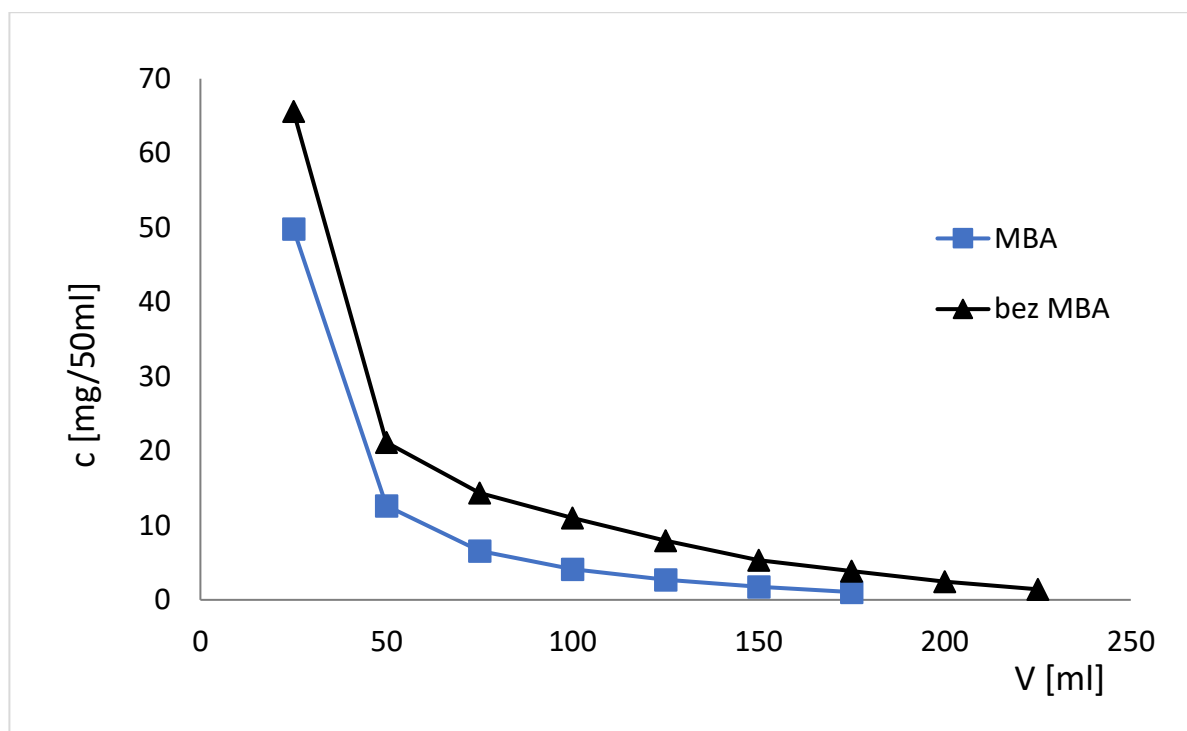
Obrázek 36 Ověření opakovatelnosti měření na promývací aparatuře

Porovnání rychlosti uvolňování močoviny ze sktruktury vzorků hydrogelů na bázi škrobu s MBA a bez MBA je ukázáno na Obrázku 37 vyjadřující koncentraci močoviny ve vzorcích v závislosti na množství použité promývací demineralizované vody. U vzorku škrob-g-(AA-AAm) docházelo k pomalejšímu uvolňování močoviny ze zesíťného hydrogelu. To bylo způsobeno hustší 3D sítí, která způsobovala pomalejší nabobtnání hydrogelu v koloně a pozvolnějšímu uvolňování močoviny ze struktury hydrogelu do vody.



Obrázek 37 Uvolňování močoviny z hydrogelu škrob-g-(AA-AAm)

U hydrogelů na bázi kopolymeru AA a AAm docházelo k rychlejšímu vyplavování močoviny opět ze vzorků hydrogelů připravených bez MBA. Rozdíl v množství močoviny zachycené uvnitř hydrogelu, parného z Obrázku 32 ovšem způsoboval, že množství promývací demineralizované vody na vyplavení veškeré močoviny bylo větší než u vzorku hydrogelu připraveného bez MBA. Tyto data jsou znázorněna na Obrázku 38.



Obrázek 38 Uvolňování močoviny z hydrogelu (AA-AAm)

Vzorky hydrogelů byly promývány do doby, dokud bylo v odebíraných výluzích detekovatelné množství močoviny. Z naměřených koncentrací výluhů a známých objemů byl pro kontrolu skutečného uvolněného množství močoviny počítán poměr močoviny uvolněné ku množství močoviny na počátku. Stanovené množství bylo pro všechny vzorky podobné a pohybovalo se nad hranicí 98 %.

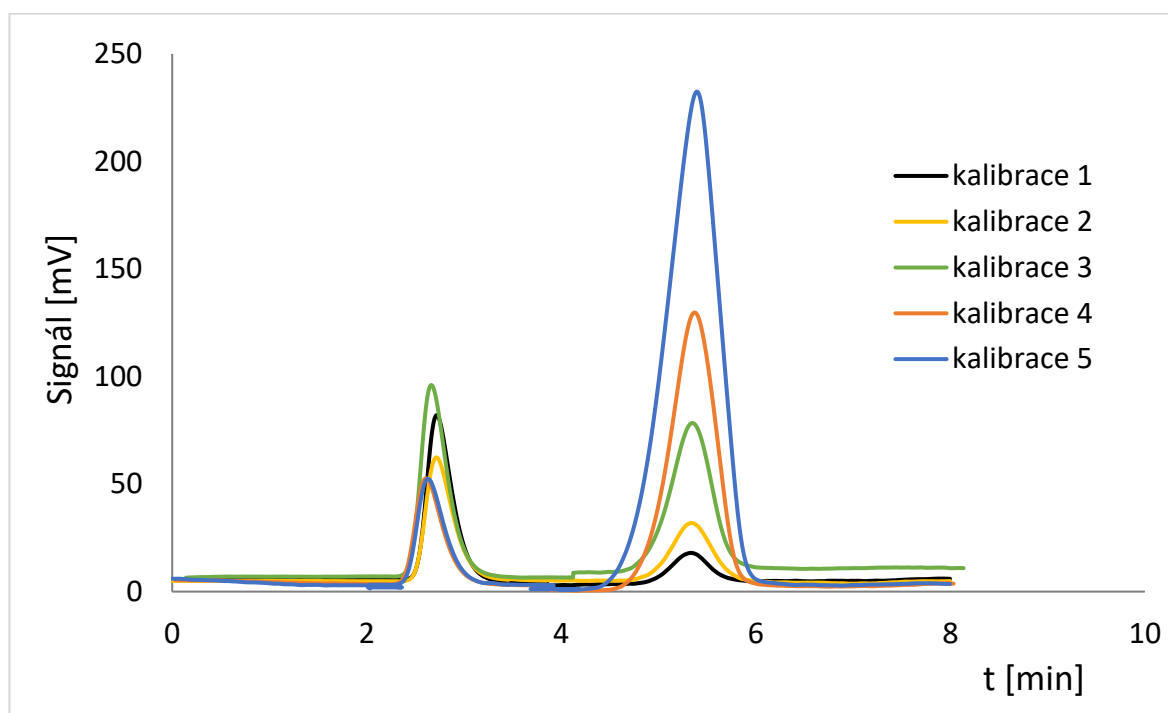
#### 2.4.2.7. Měření uvolňování fosforečnanů

K měření uvolňování fosforečnanů z hydrogelů byly použity všechny vzorky připravené podle postupů uvedených v kap. 2.3.1. Měření a stanovení koncentrace ve vzorcích s uvolněnými fosforečnany probíhalo postupem uvedeným v kap. 2.3.2.7, kdy byly vzorky hydrogelů nabobtnalých v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  postupem podle kap.2.3.2.5 nechány promývat vodou průtokem 2,5 ml/min. Množství vylouhovaných fosforečnanů bylo měřeno pomocí HPLC a vyhodnoceno metodou kalibrační přímky, vytvořené pomocí 5 kalibračních roztoků. Koncentrace kalibračních roztoků je uvedena v Tabulce 3.

Tabulka 3 Koncentrace kalibračních roztoků fosforečnanů pro měření na HPLC

Kalibrační roztok	Koncentrace fosforečnanů v roztoku [mg/50ml]
kalibrace 1	2,497
kalibrace 2	4,994
kalibrace 3	12,485
kalibrace 4	24,970
kalibrace 5	49,940

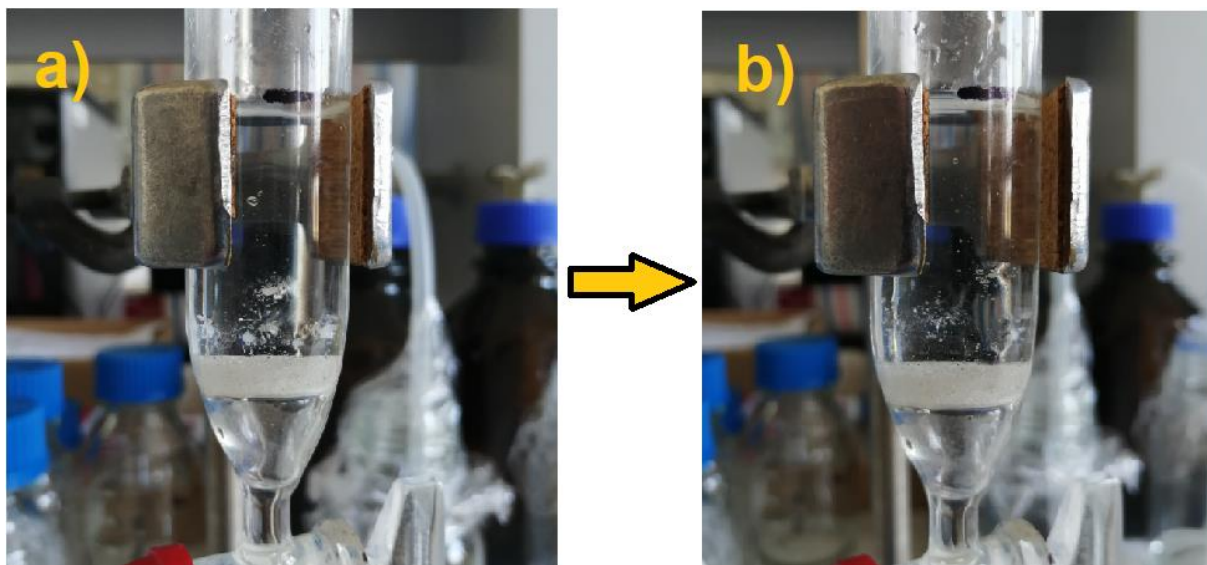
Z naměřených závislostí signálu UV/VIS detektoru na čase pro kalibrační roztoky byl zjištěn retenční čas fosforečnanů, který se pohyboval kolem času 5,5 minuty, viz Obrázek 39. Plochy píků byly vyhodnoceny SW Clarity od DataApex, s.r.o. a pomocí nich byla sestrojena kalibrační přímka závislosti plochy na koncentraci roztoků.



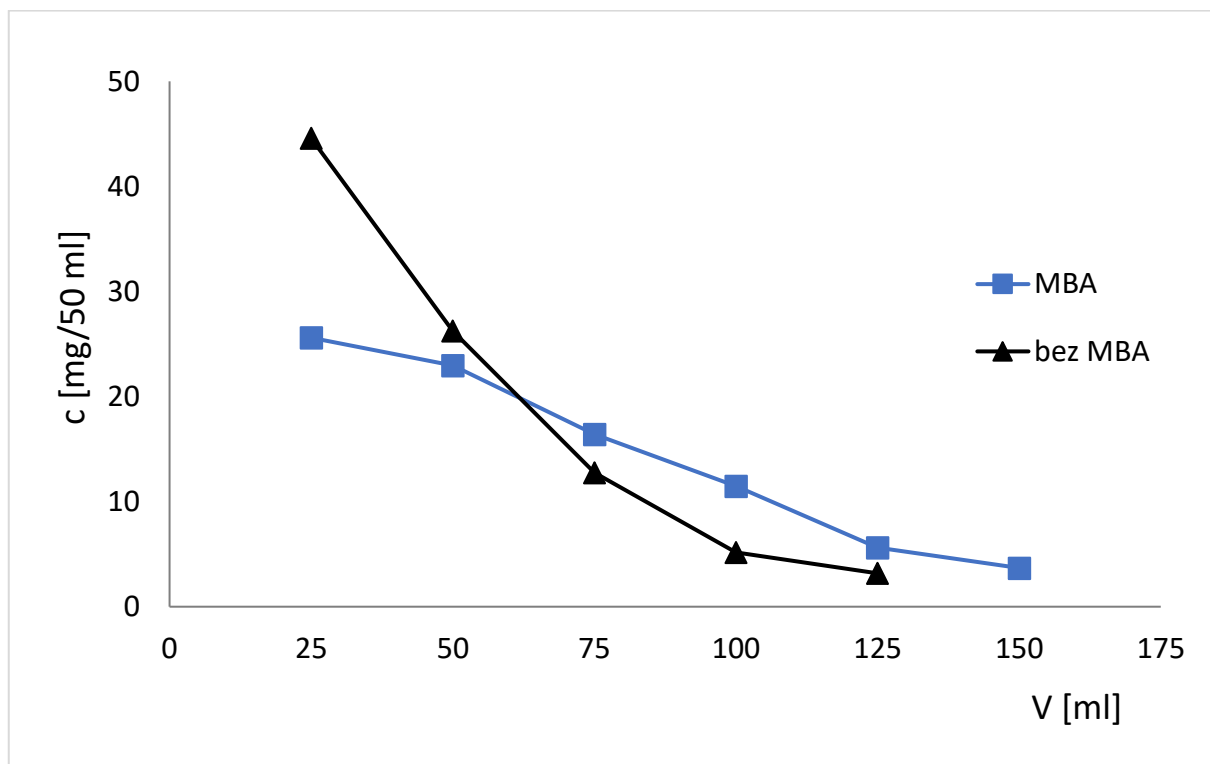
Obrázek 39 Kalibrační řada roztoků fosforečnanů

Na rychlost uvolňování  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  do vodného prostředí mělo, stejně jako v případě uvolňování močoviny popsané v kap. 2.4.2.6, vliv použití MBA k zesílení hydrogelu. K uvolnění  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ze vzorků hydrogelů na bázi škrob-g-(AA-AAm) i (AA-AAm) došlo po rozvolnění jejich struktury vlivem nabobtnání a zpřístupnění  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , které poté mohlo být uvolněno do vody.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  zachycený uvnitř struktury před nabobtnáním hydrogelu a jeho uvolněním do okolního vodného média je patrný na Obrázku 40. K tomuto jevu docházelo rychleji u nezesítených hydrogelů, jejichž struktura byla vlivem rychlejší kinetiky

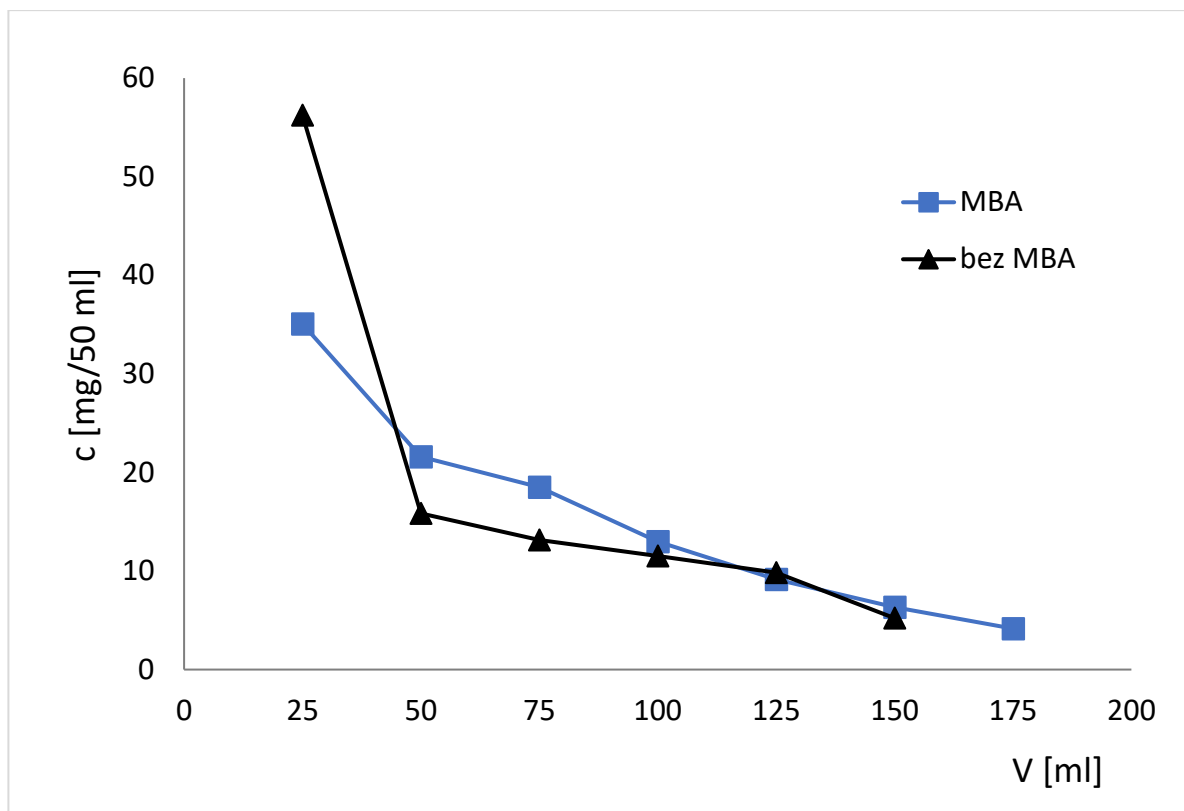
bobtnání dříve rozvolněna natolik, aby bylo možné vyplavit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . To je potvrzeno daty vyjádřenými v Obrázku 41 pro hydrogely na bázi škrob-g-(AA-AAm) a Obrázku 42 pro vzorky na bázi (AA-AAm).



Obrázek 40 Průběh vyplavování  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  do vodného prostředí, a)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  uvnitř struktury hydrogelu, b)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  uvolněný do vodného prostředí



Obrázek 41 Uvolňování  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  z škrob-g-(AA-AAm) do vodného prostředí

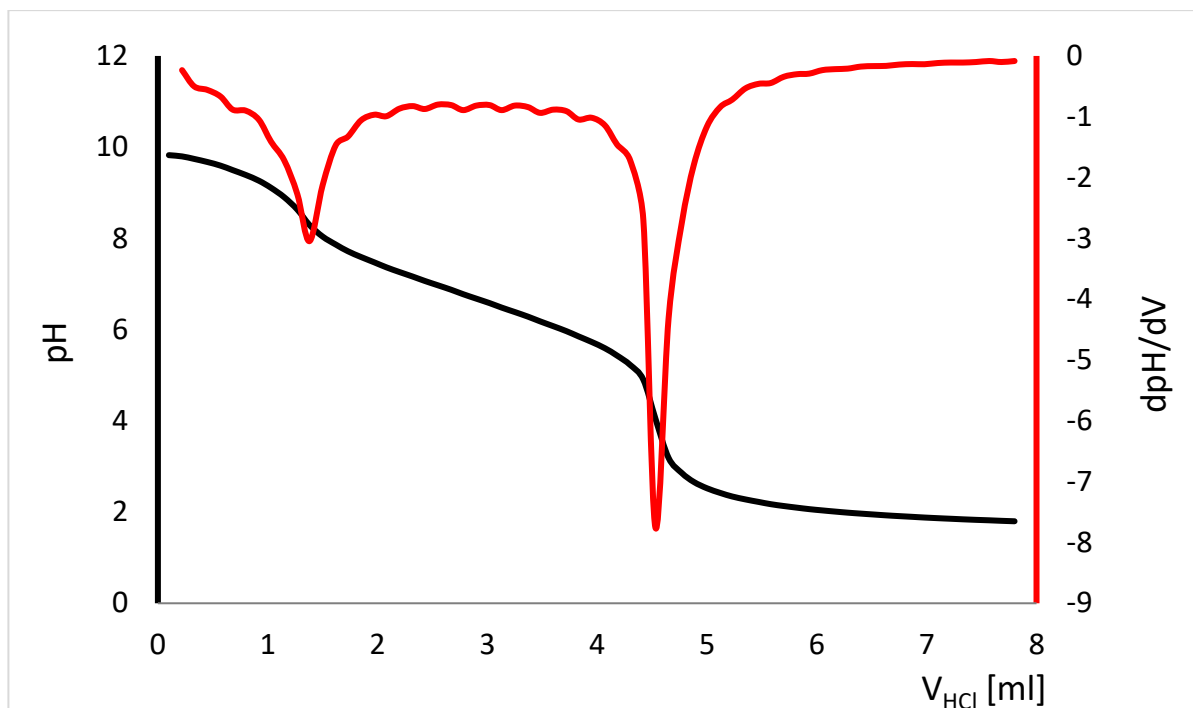


Obrázek 42 Uvolňování  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  z (AA-AAm) do vodného prostředí

#### 2.4.2.8. Stanovení míry biodegradability hydrogelu v půdě

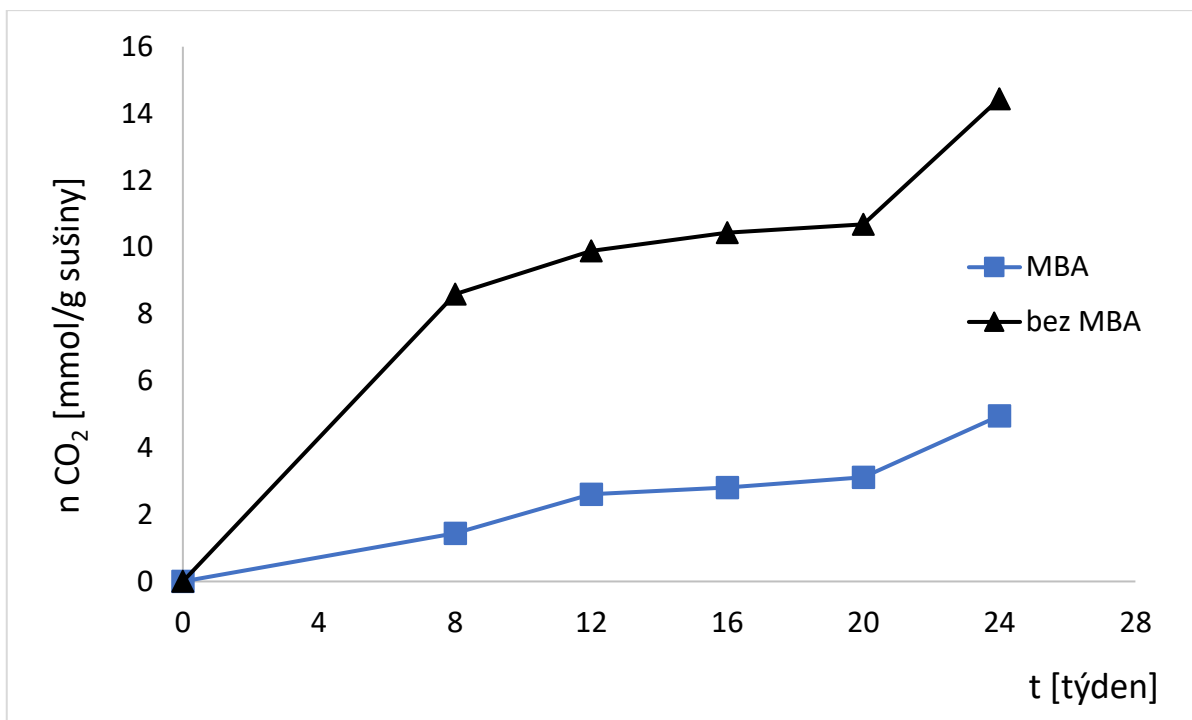
Oxid uhličitý zachycený pomocí měření uvedeného v kap. 2.3.2.9 z biologického rozkladu vzorků hydrogelu připravených podle postupů z kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.2 byl analyzován potenciometrickou titrací. Roztok NaOH o koncentraci 0,1 mol/l s absorbovaným  $\text{CO}_2$  byl před analýzou doplněn na objem 50 ml. Pipetovaný vzorek o objemu 5 ml byl neutralizován roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol/l. Množství absorbovaného  $\text{CO}_2$  přímo odpovídalo rozdílu objemů mezi prvním a druhým bodem ekvivalence. Záznam z potenciometrické titrace jako závislost pH na objemu titračního činidla je ukázán na Obrázku 43. Inflexní body na křivce byly vyhodnoceny pomocí první derivace ( $\text{dpH}/\text{dV}$ ), kdy křivka v závislosti na objemu v bodě ekvivalence vykazovala minimum (viz Obrázek 43).





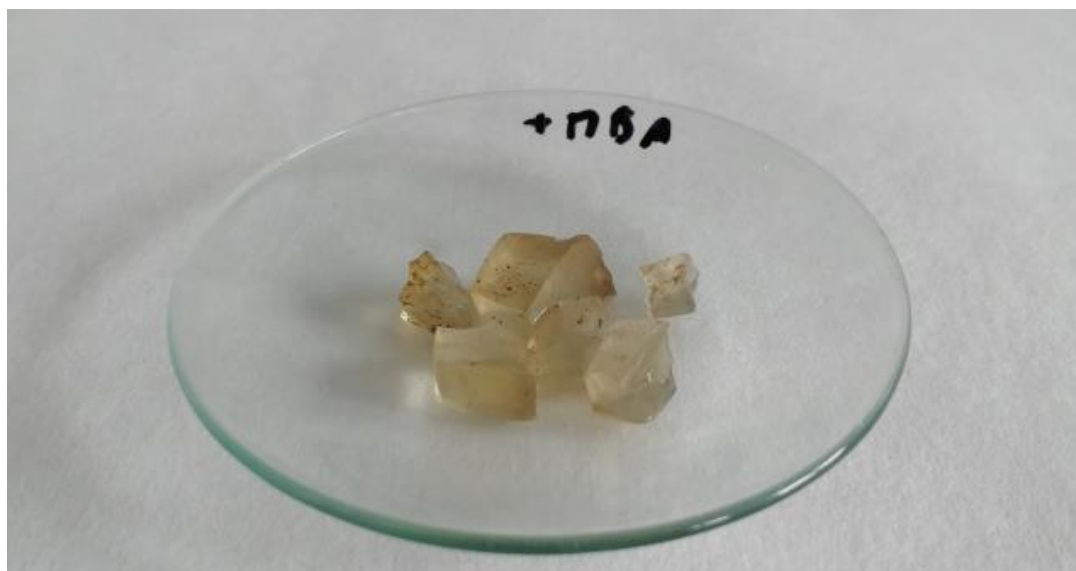
Obrázek 43 Záznam z potenciometrické titrace a vyhodnocení bodů ekvivalence

Stanovené množství  $\text{CO}_2$  korigované na slepý vzorek vyjádřené v milimolech na gram sušiny hydrogelu vložených na začátku experimentu je znázorněno na Obrázku 44. Z dat je patrné, že vůči biologickému rozkladu je více náchylný hydrogel připravený bez síťovacího činidla. Tento jev může být zapříčiněn horší přístupností snadno rozložitelného škrobu pro mikroorganismy. Z uvedeného Obrázku 44 také vyplývá, že poslední měření údaj po 24 týdnech naznačuje zrychlení biologického rozkladu, to ovšem nebylo možné ověřit v rámci této práce. Do budoucna je tedy nutné zvážit prodloužení doby po kterou bude test prováděn. Stanovené uvolněné množství  $\text{CO}_2$  po 5 týdnech bylo 44,14 mg pro zesítěný škrob-g-(AA-AAm) a 118,81 mg pro nezesítěný hydrogel škrob-g-(AA-AAm) z původních 200 mg vloženého vzorku.



Obrázek 44 Vliv MBA na biologický rozklad hydrogelu škrob-g-(AA-AAm)

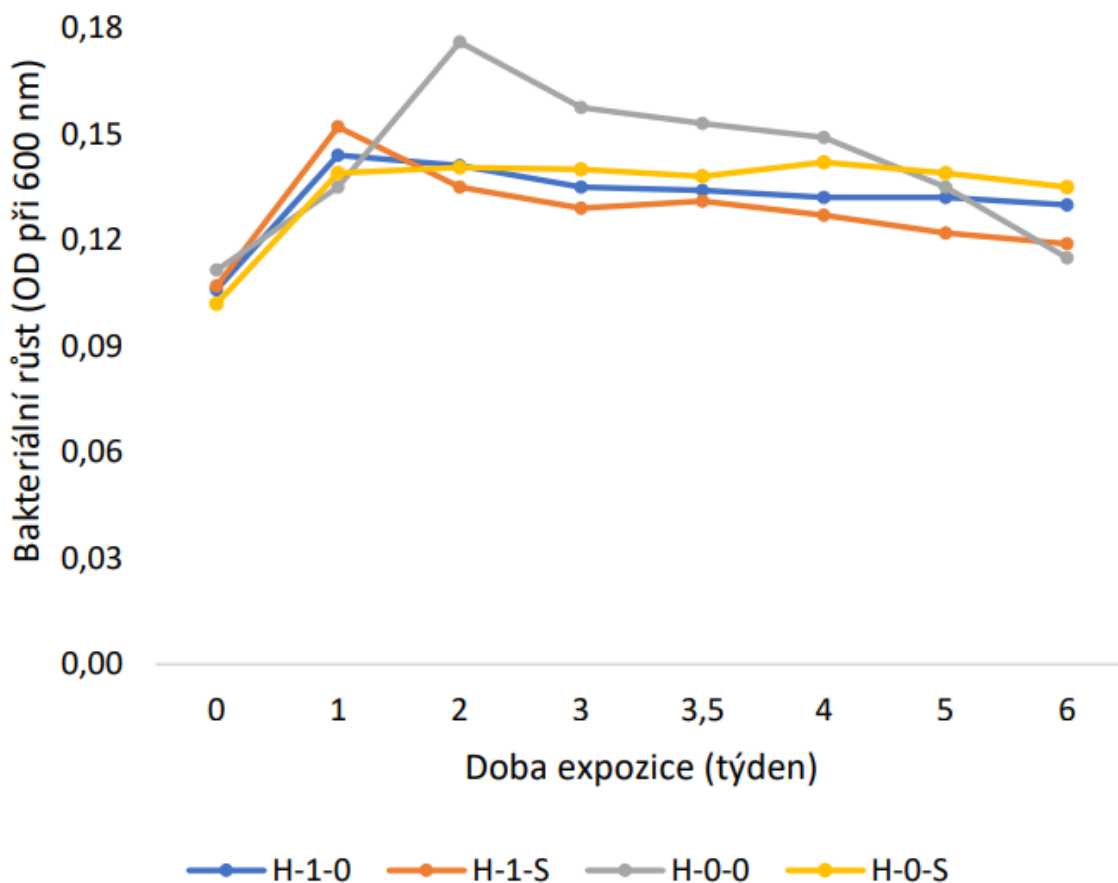
Potvrzení dat z Obrázku 44 bylo zjištěno také po vyjmutí půdy a hydrogelů z aparatury, kdy po 24 týdnech již nebylo možné identifikovat jednotlivé kousky vloženého hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) bez MBA. Naopak hydrogel škrob-g-(AA-AAm) připravený se síťovacím činidlem byl ve stavu, kdy ho bylo možné z půdy vyjmout v celistvém stavu, který je zachycen na Obrázku 45.



Obrázek 45 Zesítný hydrogel škrob-g-(AA-AAm) po 24 týdnech v půdě

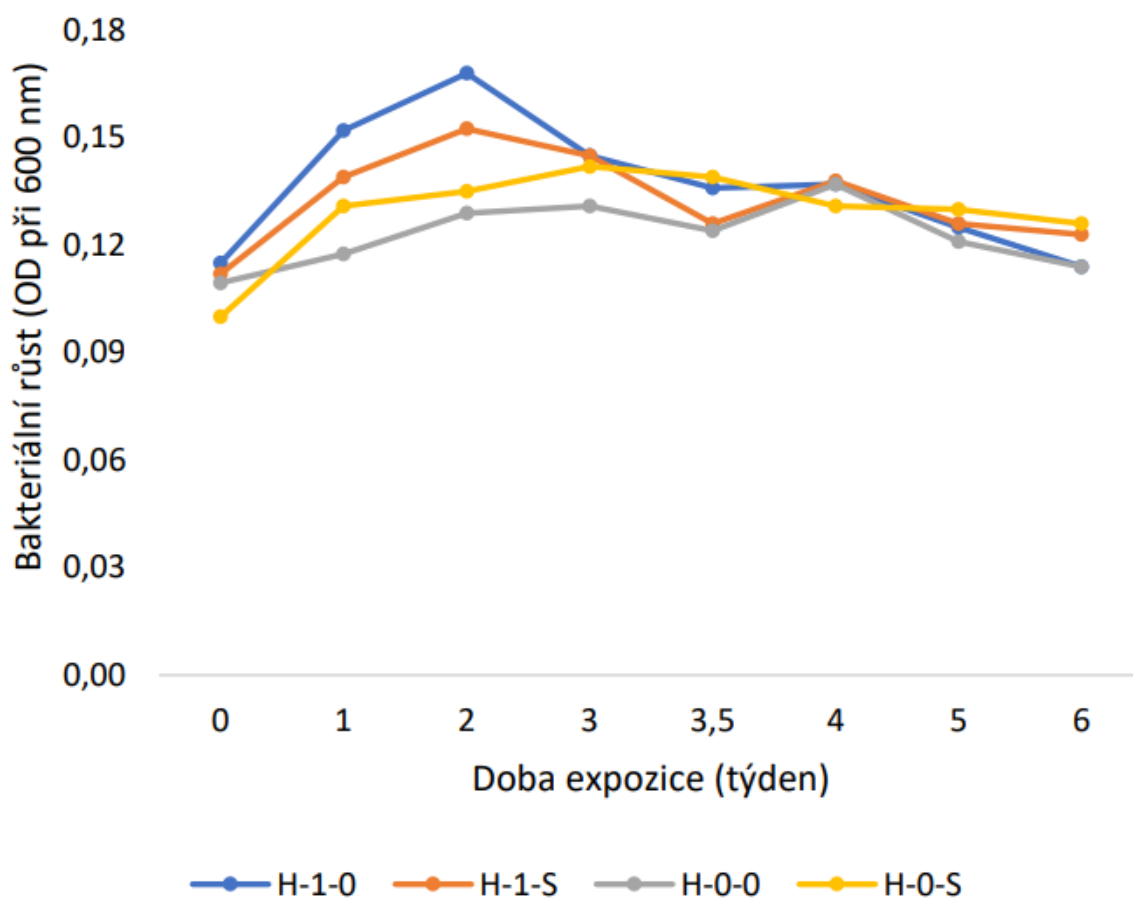
#### 2.4.2.9. Měření biodegradability sledováním bakteriálního růstu

Stanovení rychlosti bakteriálního růstu kmenů bakterií *Bacillus subtilis* a *Pseudomonas aeruginosa* bylo použito k zjištění biodegradability vzorků připravených podle syntéz uvedených v kap. 2.3.1. Kultivace a růst bakterií na vzorcích probíhalo za podmínek uvedených v kap. 2.3.2.10. Byla měřena optická hustota (OD) indikující zákal média odpovídající množství bakterií v živném médiu. Nejvíce početná kolonie *Pseudomonas aeruginosa* byla naměřena u vzorku H-0-0 (nezesítného hydrogelu (AA-AAm)) po dvou týdnech expozice, jak je patrné z Obrázku 46. U zbylých vzorků H-1-S (zesítný škrob-g-(AA-AAm)), H-1-0 (nezesítný škrob-g-(AA-AAm)) a H-0-S (zesítný (AA-AAm)) nebyl patrný výrazný rozdíl v množství přítomných bakterií.



Obrázek 46 Růst *Pseudomonas aeruginosa* během expozice v prostředí testovaných hydrogelů

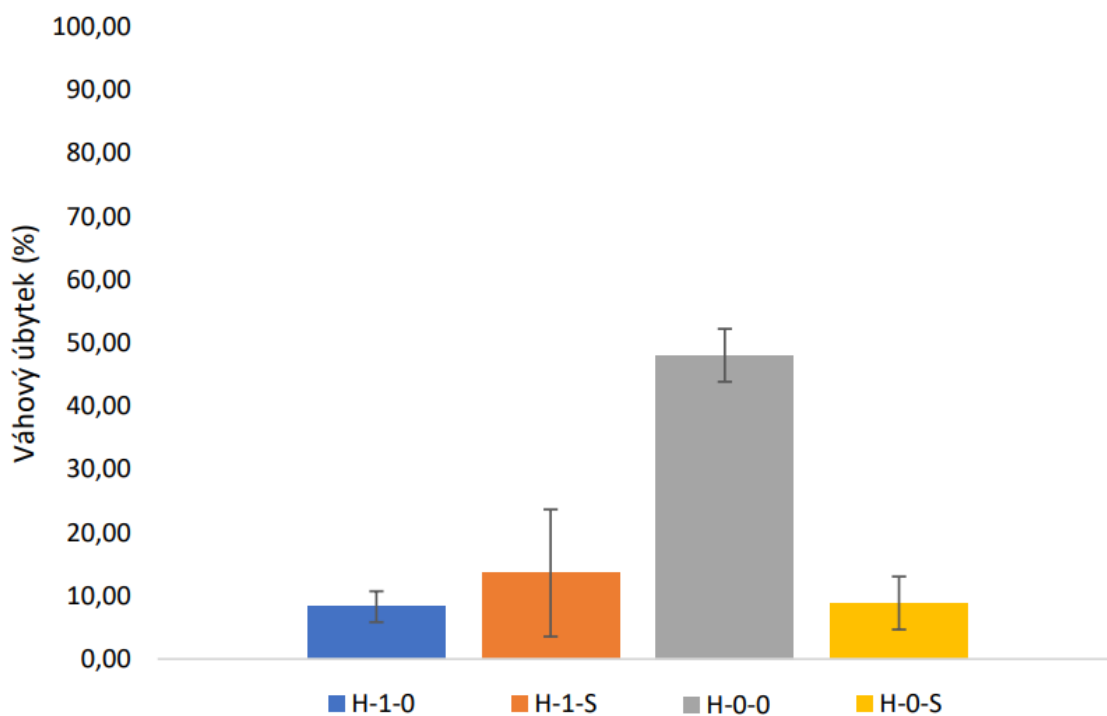
Na Obrázku 47 je znázorněn růst bakterií *Bacillus subtilis* během expozice v prostředí s vzorky hydrogelů. Rozdílný nárůst počtu bakterií byl zjevný zejména v prvních třech týdnech expozice. Nejvyšší nárůst počtu bakterií *Bacillus subtilis* byl prokázán u vzorku H-1-0 (nezesítný škrob-g-(AA-AAm)) následovaný H-1-S (zesítný škrob-g-(AA-AAm)), H-0-S (zesítný (AA-AAm)) a H-0-0 (nezesítný AA-AAm).



Obrázek 47 Růst *Bacillus subtilis* během expozice v prostředí testovaných hydrogelů

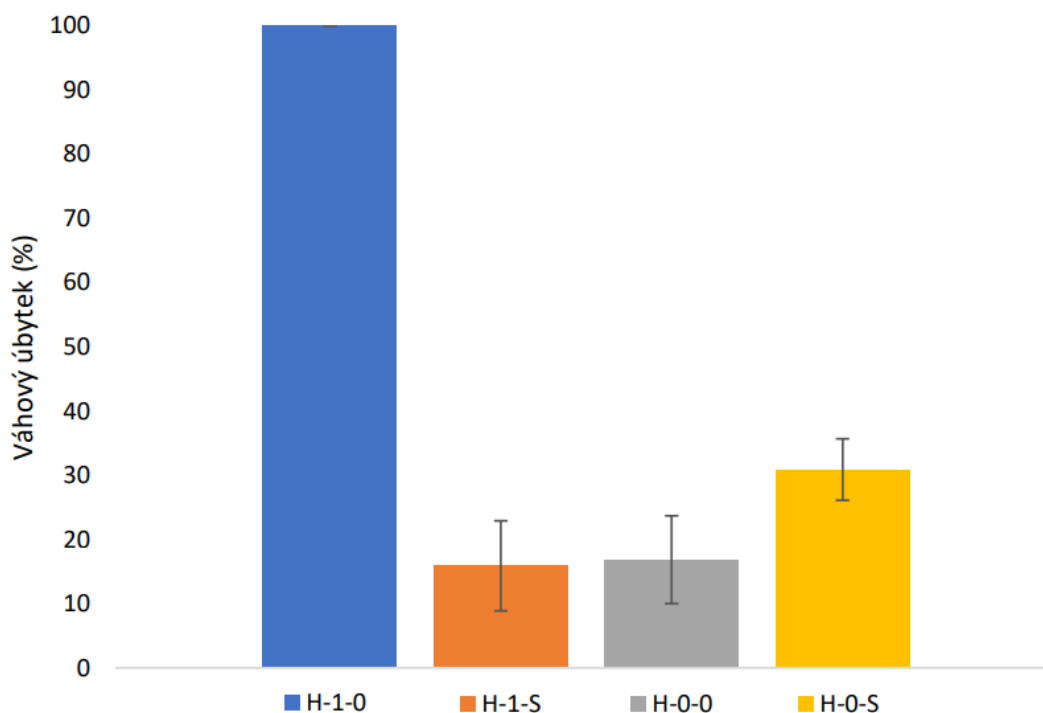
#### 2.4.2.10. Stanovení biodegradability měřením váhového úbytku hydrogelu

Na předchozí kapitulu přímo navazovalo stanovení biodegradability měřením váhového úbytku po 6 týdnech expozice v prostředí bakterií *Bacillus subtilis* nebo v prostředí *Pseudomonas aeruginosa*. Jak napovídala data z kap. 2.4.2.9, kdy nejvyšší počet přítomných bakterií *Pseudomonas aeruginosa* byl u vzorku H-0-0 (nezesítěného AA-AAm), nejvyšší naměřený hmotnostní úbytek vykazoval právě tento typ hydrogelu s téměř 50% úbytkem hmotnosti. Zbylé typy hydrogelů, zesítěný a nezesítěný škrob-g-(AA-AAm) a zesítěný (AA-AAm)) ztratily všechny mezi 5 až 10 % původní hmotnosti, jak je zobrazeno na Obrázku 48.



Obrázek 48 Váhový úbytek vzorků hydrogelu po 6 týdnech expozice v prostředí *Pseudomonas aeruginosa*

Rozdílné výsledky, než při vystavení bakteriím *Pseudomonas aeruginosa* byly naměřeny u bakterií *Bacillus subtilis* (Obrázek 49). Téměř 100 % váhový úbytek byl naměřen u hydrogelu na bázi nezesítněného škrob-g-(AA-AAm) (H-1-0). Váhový úbytek okolo 15 % byl zjištěn u vzorku H-1-S (zesítněný škrob-g-(AA-AAm)) stejně jako u H-0-0 (nezesítněný (AA-AAm)). Poslední vzorek nezesítněného hydrogelu na bázi (AA-AAm) přišel vlivem biodegradace asi o 30 % své původní hmotnosti. Rozdílné výsledky pro dva druhy bakterií byl s největší pravděpodobností způsoben rozdílem v enzymatickém profilu bakterií, který způsobuje rozdílnou schopnost štěpení polymerních řetězců.



Obrázek 49 Váhový úbytek vzorků hydrogelu po 6 týdnech expozice v prostředí *Bacillus subtilis*

#### 2.4.2.11. Analýza hydrogelů na diferenčním skenovacím kalorimetru (DSC) a termogravimetrií (TG)

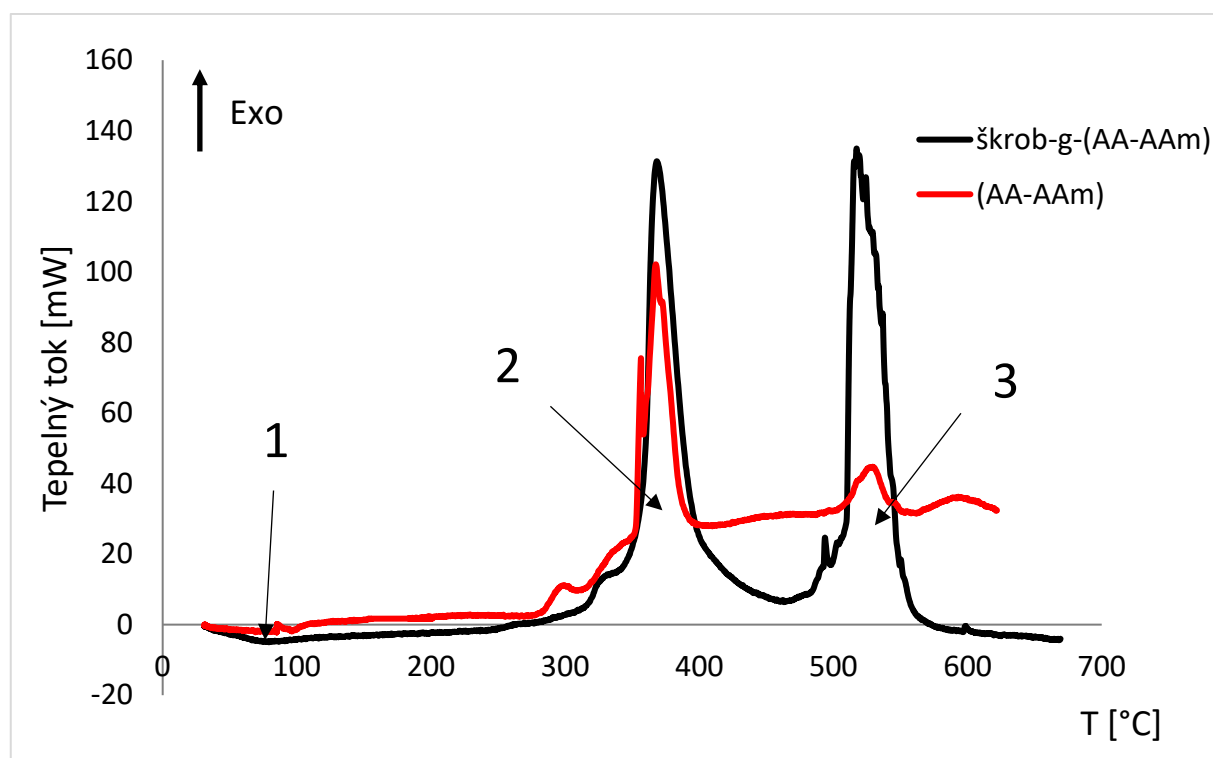
Měřením na termogravimetru se simultánním diferenčním skenovacím kalorimetrem (TG/DSC Setaram) byla analyzována tepelná stabilita dvou vzorků syntetizovaných hydrogelů připravených podle postupů z kap. 2.3.1.1 a 2.3.1.3. Pro analýzu byla zvolena navážka kolem 5 mg vzorku z důvodu rizika vytečení hydrogelu z korundového kelímku při analýze.

Porovnání záznamů tepelných toků v závislosti na teplotě je na Obrázku 50. První endotermický pík (1) naměřený u obou vzorků mezi teplotami 30 až 130 °C znázorňuje ztrátu vody odparem. U vzorku škrob-g-(AA-AAm) nabýval hodnot 120,5 J/g a odpovídal ztrátě 12,0 hm% hydrogelu, u vzorku (AA-AAm) 107,21 J/g se ztrátou 11,56 hm%. Tento úbytek vody je patrný také na TG křivkách pro oba vzorky na Obrázku 51 a Obrázku 52. K tepelnému rozkladu hydrogelů docházelo při teplotě 219,9 °C u vzorku škrob-g-(AA-AAm) a při teplotě 250,4 °C u (AA-AAm). Ta je na Obrázku 50 znázorněna nárůstem tepelného toku z důvodu exotermního děje při rozkladu. Při teplotách do 400°C stupňů dochází k depolymerizaci sítě tvořené AA a AAa, a vzniku nových cyklických sloučenin z produktů jejich rozkladu. Současně dochází k uvolňování vody a CO<sub>2</sub>. V případě, že je ve struktuře hydrogelu přítomný také škrob, pak ve stejném teplotním intervalu dochází k rozkladu obou strukturních jednotek, tedy amylozy a amylopektinu [91; 92]. Z uvedeného vyplývá, že se jedná o komplex současně

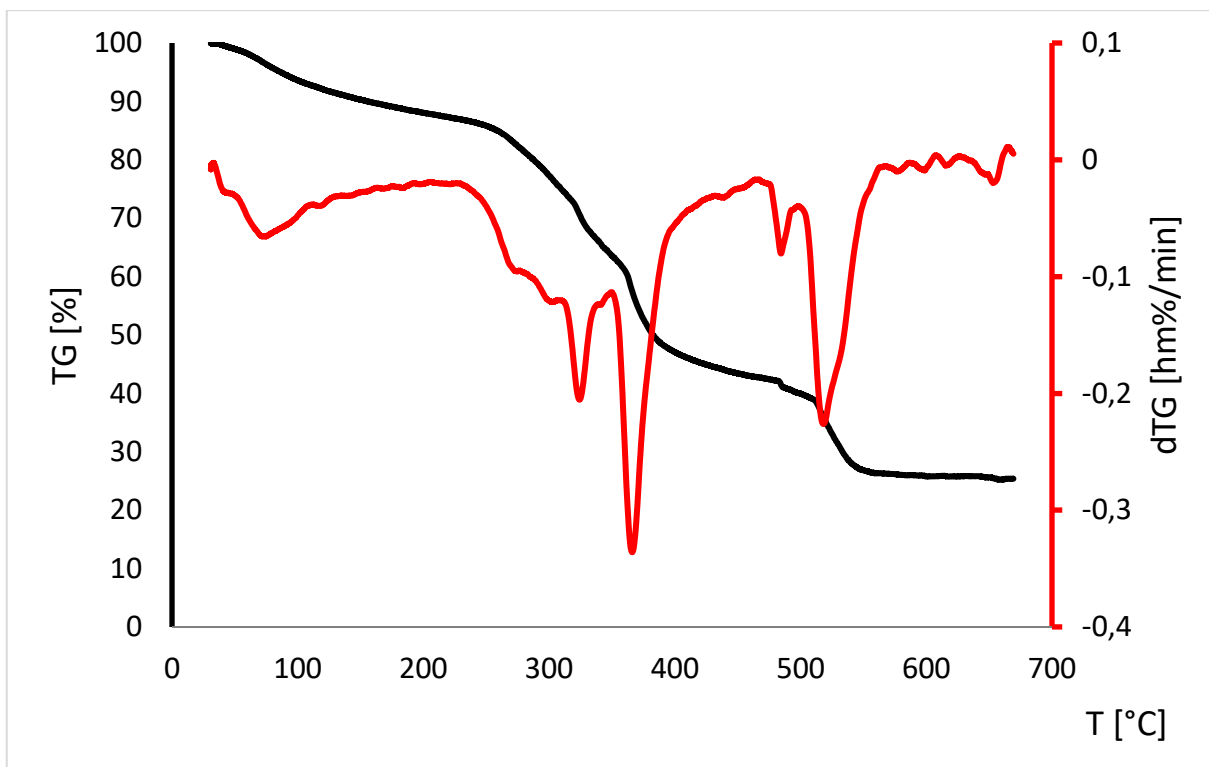
probíhajícími reakcí a termickou analýzu lze použít pouze k posouzení termické stability připravených vzorků.

U vzorku škrob-g-(AA-AAm) docházelo k tepelnému rozkladu ve dvou krocích popsaných dvěma exotermními píky (2 a 3) s maximy při teplotách 368,31 °C pro pík 2 a 517,28 °C pro pík 3, které odpovídaly ztrátě 44,14 hm% pro děj 2 a 16,67 hm% pro děj 3. Tyto hmotnostní úbytky jsou znázorněny na Obrázku 51 a byly doprovázeny uvolněním energií o hodnotě 5092,8 J/g pro pík 2 a 4667,9 J/g pro pík 3.

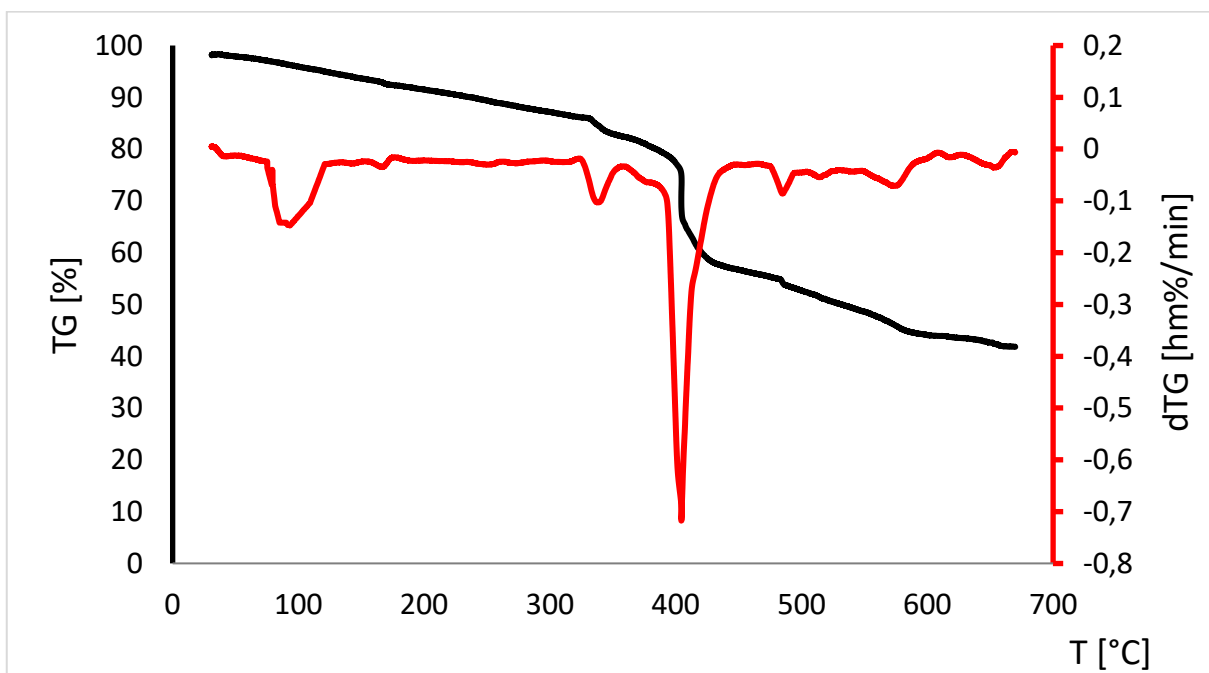
Vzorek hydrogelu (AA-AAm) degradoval od teploty 286,4 °C jedním hlavním exotermickým dějem, s teplotou maxima 367,35 °C a o energii -2390,8 J/g, který téměř kopíroval průběh rozkladu vzorku škrob-g-(AA-AAm). Ten byl doprovázen úbytkem hmotnosti vzorku o 26,2 hm%. Děj 3 byl u vzorku (AA-AAm) výrazně menší než u hydrogelu škrob-g-(AA-AAm) a indikuje tak zřejmě reakci sloučenin škrobu. Uvolněná energie exotermním dějem byla 375,7 J/g a ztráta hmotnosti 15,0 %.



Obrázek 50 Záznam tepelného toku na teplotě při tepelné analýze pomocí vzorků škrob-g-(AA-AAm) a (AA-AAm) pomocí DSC



Obrázek 51 Záznam z termogravimetrické analýzy vzorku nezesíťovaného hydrogelu škrob-g-(AA-AAm)



Obrázek 52 Záznam z termogravimetrické analýzy vzorku nezesíťovaného hydrogelu (AA-AAm)



## ZÁVĚR

Tato diplomová práce měla za cíl přinést literární rešerši zabývající se popisem hydrogelů, jejich vlastností, parametrů a možností využití. Byly syntetizovány hybridní hydrogely na bázi přírodních polysacharidů, konkrétně škrobu, ve spojení s akrylamidem a kyselinou akrylovou a hydrogely na bázi syntetických monomerů (akrylamidu a kyseliny akrylové). Stanoveny byly jejich agrochemické a fyzikálně-chemické vlastnosti. Dále byly realizovány experimenty pro ověření biodegradability připravených vzorků a byla posouzena jejich vhodnost.

Teoretická část práce byla zaměřena na popis látek schopných regulovat půdní vlhkost. Více přiblíženy byly hydrogely pro zemědělské využití a jejich charakteristické vlastnosti a parametry. Další oblastí, které se věnovala teoretická část byl popis škrobu, polysacharidu, který se zdá být jedním z nejvhodnějších přírodních materiálů pro syntézu hydrogelů využitelných v zemědělství. Kromě základního popisu složení a fyzikálních vlastností byly popsány metody modifikace škrobů zlepšujících jejich vlastnosti.

Experimentální část byla věnována syntéze hydrogelů na bázi škrobu z voskové kukuřice, kyseliny akrylové a akrylamidu, u kterých byly připraveny vzorky s a bez použití síťovacího činidla N, N'-metylen-bis-akrylamidu. Při stejných podmínkách syntézy byly připraveny také zesíťované a nezesíťované vzorky hydrogelů připravené pouze ze syntetických monomerů kyseliny akrylové a akrylamidu. Byly porovnávány jak vlastnosti hydrogelů v závislosti na použití síťovacího činidla, tak byl také posouzen vliv přítomnosti přírodní komponenty, tedy škrobu.

Jednou z nejdůležitějších charakteristik hydrogelů nejen pro využití v zemědělství je jejich bobtnavost ve vodě neboli bobtnací poměr. Ten určuje jejich využitelnost jako tzv. půdních kondicionérů. Porovnávána byla jednak rychlost (kinetika), s jakou byly hydrogely schopné nabobtnat do maximální hodnoty, tak samotná maximální hodnota bobtnacích poměrů. Byl zjištěn významný vliv síťovacího činidla na maximální bobtnací poměr. U hydrogelů na bázi škrobu byl rozdíl v průměrných hodnotách bobtnavostí 102,03 g vody/g sušiny pro zesíťovaný a 135,20 g vody/g sušiny pro nezesíťovaný hydrogel. Výraznější rozdíl vlivu síťovacího činidla byl zjištěn u hydrogelů na bázi kopolymeru akrylamidu s kyselinou akrylovou, u kterého zesíťovaný hydrogel měl průměrnou hodnotu bobtnacího poměru 96,55 g vody/g sušiny a hydrogel připravený bez síťovacího činidla 407,66 g vody/g sušiny. Menší rozdíl v bobtnacích poměrech z škrobového hydrogelu byl pravděpodobně zapříčiněn tvorbou více pevné struktury hydrogelu vlivem přítomnosti rozvětvené struktury amylopektinu

ve škrobu. Kinetika bobtnání a doba dosažení maximálního bobtnacího poměru souvisela se zjištěným maximálním bobtnacím poměrem hydrogelů. Pro hydrogely s vyšším bobtnacím poměrem byl zapotřebí delší časový úsek pro absorbování většího množství vody.

Dalším parametrem byla kinetika vysychání hydrogelů pro porovnání schopnosti hydrogelů udržet vodu ve své struktuře. Zesítené vzorky vysychaly stejným tempem, kdy k vyschnutí do konstantní hmotnosti došlo po 24 hodinách. Časový úsek delší o 24 hodin byl potřeba pro vyschnutí zesítených hydrogelů na bázi škrobu. Poslední vzorek nezesíteného hydrogelu na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu vysychal po dobu 72 hodin. Z pohledu schopnosti odolávat vysychání na vzduchu se jeví jako nejlepší varianta právě nezesítený hydrogel na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu. Větší význam je nutné přisoudit většímu množství absorbované vody pro odpar díky většímu bobtnacímu poměru hydrogelu.

Pro využití v zemědělství je kromě schopnosti zadržovat vodu důležitá také možnost využití hydrogelů jako vehikula pro dodávání živin ve formě hnojiv absorbovaných do jejich struktury. Pro stanovení této vlastnosti byla vybrána močovina a  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , jejichž roztoky byly absorbovány do struktury hydrogelů a byly stanoveny hodnoty bobtnacích poměrů a následně také množství hnojiva zachyceného ve struktuře po vyschnutí. Hodnoty bobtnacích poměrů obou hnojiv se výrazně lišily. Nižší hodnoty při bobtnání v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  byly způsobeny iontovým charakterem sloučeniny. Naopak interakce močoviny s polárními skupinami ve struktuře hydrogelu za vzniku vodíkových vazeb způsobovala vyšší hodnoty bobtnacích poměrů. Nejvyšších hodnot nabýval hydrogel na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu, kdy maximální hodnota bobtnacího poměru činila 232,72 g roztoku močoviny/g sušiny hydrogelu. Pro srovnání nezesítený hydrogel na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové s akrylamidem dosahoval maximální hodnoty bobtnacího poměru 124,42 g roztoku močoviny/g sušiny hydrogelu.

Bobtnací poměry v roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  byly řádově nižší. Nejvyšší bobtnavosti dosahoval opět hydrogel na bázi nezesíteného kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu s bobtnacím poměrem 17,20 g roztoku  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /g sušiny hydrogelu. Bobtnací poměry hydrogelů ale výrazně klesaly s bobtnáním v koncentrovanějších roztocích  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , což bylo zapříčiněno právě rostoucí iontovou silou roztoku. Využití hydrogelů jako systému pro dodávání hnojiva  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  do půdy se právě vzhledem k nízké schopnosti bobtnat, a tedy zachytit hnojivo ve struktuře jeví jako nevhodné. Naopak dobrá bobtnavost v roztocích močoviny vytváří prostor pro další studium těchto hydrogelů k řízenému dodávání močoviny do půdy.

Promýváním hydrogelů s naabsorbovaným hnojivem ve struktuře vodou byla určena rychlost uvolňování hnojiva do vodného prostředí za dynamických podmínek. U tohoto měření byl zkoumán zejména vliv zesítení na schopnost uvolňování hnojiva. Pro použití hydrogelu jako systému pro řízené uvolňování hnojiv vyšly lépe výsledky pro zesítenou variantu hydrogelu na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové s akrylamidem i pro hydrogel na bázi kopolymeru kyseliny akrylové s akrylamidem. Tyto výsledky byly shodné pro obě hnojiva ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  i močovinu). Lze tedy říci, že pro použití hydrogelu jako systému řízeně uvolňující hnojivo do půdy vychází lépe hydrogely zesítené síťovacím činidlem.

Po umístění hydrogelu do půdy je důležitou vlastností jeho stálost v prostředí. Proto byla studována biodegradabilita připravených hydrogelů. Metodou umístění hydrogelu do půdy a měření uvolněného oxidu uhličitého byl posuzován vliv zesítení na rychlost biodegradability hydrogelu na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové s akrylamidem. Byla zjištěna snadnější přístupnost k rozkladu pro mikroorganismy u hydrogelů nezesítených síťovacím činidlem. Měření také naznačovalo, že k zrychlení biologických pochodů nastává po 20 týdnech měření, kdy docházelo k výraznému nárůstu uvolněného oxidu uhličitého. Lze tedy předpokládat, že množství uvolněného oxidu uhličitého by po 24 týdnech ještě narůstalo. Z časových důvodů ale nebylo možné experiment provádět delší dobu, proto by bylo pro případná další studia biodegradability touto metodou vhodné prodloužit dobu experimentu. Pro agrochemické využití je vhodnější zesítený hydrogel schopný v půdě setrvat funkční po delší dobu, a u kterého lze předpokládat, že je stejně biologicky rozložitelný jako jeho nezesíťovaná varianta, jen v delším časovém horizontu.

Metodou měření počtu mikroorganismů vzniklých v prostředí vzorku hydrogelu byla stanovena biodegradabilita vzorků zesítených a nezesítených hydrogelů na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu a na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové s akrylamidem. Použité bakterie byly *Pseudomonas aeruginosa* a u druhého měření *Bacillus subtilis*. V případě bakterií *Pseudomonas aeruginosa* byla nejpočetnější kolonie naměřena na vzorku hydrogelu na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu, pro zbylé vzorky nebyl naměřený rozdíl v počtu bakterií zásadní. Naopak u bakterií *Bacillus subtilis* docházelo k největšímu nárůstu počtu bakterií u hydrogelů na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu. Vyšší nárůst bakterií vykazovala nezesítená formy hydrogelu.

Na předchozí měření navazovalo měření váhového úbytku hydrogelu po 6 týdnech expozice bakteriím *Pseudomonas aeruginosa* nebo *Bacillus subtilis*. Při vystavení bakteriím *Bacillus subtilis* nezesíťovaný hydrogel se škrobem ztratil téměř 100 % své původní hmotnosti. Zesítený hydrogel se škrobem i přes vyšší počet bakterií měl srovnatelný váhový úbytek

jako syntetické varianty hydrogelů. V prostředí *Pseudomonas aeruginosa* došlo k největšímu váhovému úbytku u nezesítěného hydrogelu na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu. Tyto rozdílné výsledky pro různé typy bakterií, jsou nejspíše zapříčiněny rozdílným enzymatickým profilem bakterií, který způsobuje rozdílnou degradaci různých typů polymerů.

Test biodegradability v půdě spíše odpovídal měřením využívající bakterie *Bacillus subtilis*, rozkládající ve větší míře nezesítěné hydrogely na bázi škrobu, což naznačuje jejich přítomnost v půdě použité při experimentu. Pro potvrzení přítomnosti těchto bakterií v použité půdě by ale byly potřeba další testy.

Zkoumáním termické stability nezesítěných hydrogelů byla zjištěna teplota počátečních exotermních dějů, způsobujících rozklad hydrogelů. Pro nezesíťovaný hydrogel připravený z kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu byla teplota počátku děje při 286,4 °C. U nezesítěných hydrogelů na bázi škrobu a kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu začal rozklad hydrogelu při 253,7 °C.

Studium hydrogelů na bázi přírodního polysacharidu ukázalo jeho vhodnost pro použití v agrochemickém průmyslu. Připravené hybridní hydrogely na bázi škrobu sice nedisponovali lepšími bobtnacími vlastnostmi než nezesíťovaný hydrogel připravený ze syntetických monomerů (kyseliny akrylové a akrylamidu) ale výhody, mezi které patří snížení množství používaných syntetických monomerů a jejich nahrazení přírodní, snadno rozložitelnou látkou při syntéze, která může být výhodná i při aplikaci do půdy jako zdroj živin pro mikroorganismy dávají tomuto typu hydrogelů předpoklady pro agrochemické využití.

Další zaměření výzkumů těchto materiálů by bylo vhodné zejména v oblasti jejich stability v půdě. Nevhodnost nezesítěných hydrogelů na bázi škrobu byla prokázána jejich rozkladem po době kratší než 24 týdnů, což pro reálné použití v zemědělství představuje příliš krátkou dobu funkčnosti hydrogelu a jeho četné nahrazování. Naopak zesítěné hydrogely na bázi škrobu byly schopné si zachovat své bobtnací schopnosti i po 24 týdnech a bylo by vhodné v dalších studiích věnovat pozornost skutečné době funkčnosti hydrogelu v půdě. Dalšími navrhovanými oblastmi výzkumů by bylo případné zlepšení doby stability hydrogelu v půdě změnou podmínek nebo poměru výchozích surovin při syntéze hydrogelu.

## Bibliografie

- [1] UHLÍŘ, Zdeněk a Jaromír SOCHA. *Agrochemie*. 2. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-51-1.
- [2] SMITH, A. a L. GOLDSTEIN. Runoff Processes: International Edition. In: *The COMET® Program* [online]. Canada: University Corporation for Atmospheric Research, 2010 [cit. 2023-04-22]. Dostupné z: [https://www.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/CB/runoff\\_cz/index.htm](https://www.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/CB/runoff_cz/index.htm)
- [3] ZARE, Narjes, Mohammadreza KHALEDIAN a Jean-Claude MAILHOL. Using Water and Agrochemicals in the Soil, Crop and Vadose Environment (WAVE) Model to Interpret Nitrogen Balance and Soil Water Reserve Under Different Tillage Managements. *Journal of Water and Land Development*. 2014, **22**(1), 33-39. ISSN 2083-4535. Dostupné z: doi:10.2478/jwld-2014-0020
- [4] RICE, P.J. a L.L. MCCONNELL. Runoff Loss of Pesticides and Soil: A Comparison between Vegetative Mulch and Plastic Mulch in Vegetable Production Systems. *Journal of Environmental Quality*. 2001, **30**(5), 1808-1821. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.2134/jeq2001.3051808x>
- [5] MARCZAK, D. a K. LEJCUŚ. Towards circular economy: Sustainable soil additives from natural waste fibres to improve water retention and soil fertility. *Science of The Total Environment*. 2022, (844), 157-169. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157169>
- [6] KHAN, Faisal a Mohd. ATIF. Synthesis, classification and properties of hydrogels: their applications in drug delivery and agriculture. *Journal of Materials Chemistry B*. 2022, **2022**(10), 170-203.
- [7] OTTENBRITE, Raphael M. *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook* [online]. Richmond: Springer, 2010 [cit. 2023-03-17]. ISBN 978-1-4419-5918-8.
- [8] HOFFMAN, A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012, **64**, 18-23.
- [9] PEPPAS, N. A., Y. HUANG a J. H. WARD. Physicochemical, foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2000, **2**(9-29), 9-29. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.2.1.9>
- [10] THAKUR, S., V.K. THAKUR a O.A. AROTIBA. History, Classification, Properties and Application of Hydrogels: An Overview. *Hydrogels* [online]. Springer, 2018, 29-50 [cit. 2023-03-18]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1007/978-981-10-6077-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-6077-9_2)
- [11] AHMED, Enas M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. 2015, **6**(2), 105-121. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- [12] IIZAWA, T., H. TAKETA a T. ISHIDO. Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **104**(2), 842-850.
- [13] MADDUMA-BANDARAGE, Ujith S. K. a Sundararajan V. MADIHALLY. Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2021, **138**(19) [cit. 2023-03-12]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50376
- [14] LOWMAN, A.M. a N.A. PEPPAS. Hydrogels. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*. NY: Wiley, 1999, 153-163.

- [15] MAOLIN, Zhai a Li JUN. The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2000, **58**(4), 397-400 [cit. 2023-03-18]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00491-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00491-0)
- [16] HOARE, T.R. a D.S. KOHANE. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer* [online]. 2008, **49**(8), 1993-2007 [cit. 2023-03-25]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>
- [17] HACKER, M. C. a A. G. MIKOS. Synthetic Polymers. In: Principles of Regenerative Medicine. *Academic Press* [online]. San Diego, 2011, **2**, 587-622 [cit. 2023-03-18]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381422-7.10033-1>
- [18] FARRUKH, Sarah, Kiran MUSTAFA, Arshad HUSSAIN a Muhammad AYOUB. Synthesis and Applications of Carbohydrate-Based Hydrogels. *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, 1-24 [cit. 2023-03-22]. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. ISBN 978-3-319-76573-0. Dostupné z: doi:[10.1007/978-3-319-76573-0\\_49-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76573-0_49-1)
- [19] DODERO, Andrea a Lara PIANELLA. Alginate-based hydrogels prepared via ionic gelation: An experimental design approach to predict the crosslinking degree. *European Polymer Journal*. 2019, (118), 586-594. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.028>
- [20] AKHTAR, M. F., M. HANIF a N. M. RANJHA. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal* [online]. 2016, **24**(5), 554-559 [cit. 2023-03-19]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.03.022>
- [21] MINHAS, Muhammad Usman, Mahmood AHMAD, Liaqat ALI a Muhammad SOHAIL. Synthesis of chemically cross-linked polyvinyl alcohol-co-poly (methacrylic acid) hydrogels by copolymerization; a potential graft-polymeric carrier for oral delivery of 5-fluorouracil. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2013, **21**(1) [cit. 2023-03-25]. ISSN 2008-2231. Dostupné z: doi:[10.1186/2008-2231-21-44](https://doi.org/10.1186/2008-2231-21-44)
- [22] MAITRA, Jaya a V. K. SHUKLA. Cross-linking in Hydrogels - A Review. *American Journal of Polymer Science* [online]. 2014, **4**(2), 25-31 [cit. 2023-03-19]. Dostupné z: doi:[10.5923/j.ajps.20140402.01](https://doi.org/10.5923/j.ajps.20140402.01)
- [23] MIGNON, A. a N. DE BELIE. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. *European Polymer Journal*. 2019, **117**, 165-178. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>
- [24] SENNAKESAVAN, Gangadevi a Mohammad MOSTAKHDEM. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, (180) [cit. 2023-03-25]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>
- [25] AHEARNE, M., Y. YANG a K. LIU. Mechanical characterisation of hydrogels for tissue engineering applications. *Topics in Tissue Engineering*. 2008, **4**(12), 1-16.
- [26] CAMPOS, E.V.R. a J.L. DE OLIVEIRA. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agronomy for Sustainable Development*. 2015, (35), 47-66. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s13593-014-0263-0>
- [27] YANGYUORU, M, E BOATENG, SGK ADIKU, D ACQUAH, TA ADJADEH a F MAWUNYA. Effects of natural and synthetic soil conditioners on soil moisture retention and maize yield. *West African Journal of Applied Ecology* [online]. 2009, **9**(1) [cit. 2023-03-25]. ISSN 0855-4307. Dostupné z: doi:[10.4314/wajae.v9i1.45676](https://doi.org/10.4314/wajae.v9i1.45676)

- [28] HYDROGEL®. In: *Falconry, superabsorbenty a biotechnologie* [online]. Česká republika: 11 Studio s.r.o., 2017 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://falconry-cz.com/cz/hydrogel-r>
- [29] *Hydrogel* [online]. Česká republika: Agro CS, 2017 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://www.floria.cz/hydrogel/>
- [30] Potassium polyacrylate, Sodium Polyacrylate(Natrium Polyacrylate),Polyacrylate Hydrogel,Super Absorbent Polymer. In: *SAP Super Absorbent Polymer for Sale* [online]. Qingdao, China: Qingdao SOCO New Material Co.,Ltd., 2023 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://www.socopolymer.com/super-absorbent-polymer.html>
- [31] STOCKOSORB®. In: *Falconry, superabsorbenty a biotechnologie* [online]. Česká republika: 11 Studio s.r.o., 2017 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://falconry-cz.com/cz/stockosorb-r>
- [32] HAMID, S.H. *Handbook of Polymer Degradation*. 2nd. New York: Marcel Dekker, 2000. ISBN 0-8247-0324-3.
- [33] HORWATH, W. *In Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*,. 3rd ed. Burlington: Elsevier, 2007. ISBN 9780125468077.
- [34] ADJUIK, T.A. Biodegradability of bio-based and synthetic hydrogels as sustainable soil amendments: A review. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2023, **140**(12) [cit. 2023-04-01]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/app.53655](https://doi.org/10.1002/app.53655)
- [35] NEETHU, T.M., P.K. DUBEY a A.R. KASWALA. Prospects and Applications of Hydrogel Technology in Agriculture. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2018, **7**(5), 3155-3162. ISSN 2319-7692. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.369](https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.369)
- [36] JOSHI, S.J. a R.M.M. ABED. Biodegradation of Polyacrylamide and Its Derivatives. *Environmental Processes* [online]. 2017, (4), 463-476 [cit. 2023-03-30]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1007/s40710-017-0224-0](https://doi.org/10.1007/s40710-017-0224-0)
- [37] BEN-HUR, M. a M. MALIK. ADSORPTION OF POLYMERS ON CLAYS AS AFFECTED BY CLAY CHARGE AND STRUCTURE, POLYMER PROPERTIES, AND WATER QUALITY. *Soil Science*. 1992, **153**(5), 349-356.
- [38] SEYBOLD, C. A. Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2008, **25**(11-12), 2171-2185. ISSN 0010-3624. Dostupné z: [doi:10.1080/00103629409369180](https://doi.org/10.1080/00103629409369180)
- [39] KING, Diana J. a Richard R. NOSS. Toxicity of Polyacrylamide and Acrylamide Monome. *Reviews on Environmental Health*. 1989, **8**(1-4), 3-16. ISSN 2191-0308. Dostupné z: [doi:10.1515/reveh-1989-1-403](https://doi.org/10.1515/reveh-1989-1-403)
- [40] AL-KINDI, Shatha, Saif AL-BAHRY, Yahya AL-WAHAIBI, Usman TAURA a Sanket JOSHI. Partially hydrolyzed polyacrylamide: enhanced oil recovery applications, oil-field produced water pollution, and possible solutions. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2022, **194**(12) [cit. 2023-03-31]. ISSN 0167-6369. Dostupné z: [doi:10.1007/s10661-022-10569-9](https://doi.org/10.1007/s10661-022-10569-9)
- [41] ZOHURIAAN, J. a K. KABIRI. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*. 2008, **17**(6), 451-477.
- [42] GREIM, H. a J. AHLERS. Assessment of structurally related chemicals: Toxicity and ecotoxicity of acrylic acid and acrylic acid alkyl esters (acrylates), methacrylic acid and methacrylic acid alkyl esters (methacrylates). *Chemosphere*. 1995, **31**(2), 2637-2659. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00136-V](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00136-V)

- [43] *Acrylic Acid biochemical* [online]. San Diego, USA: MyBioSource, 2022 [cit. 2023-04-02]. Dostupné z: <https://www.mybiosource.com/biochemical/acrylic-acid/6055647>
- [44] MIGNON, A. a N. DE BELIE. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. *European Polymer Journal* [online]. 165-178 [cit. 2023-04-03]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>
- [45] PANG, L. a Z. GAO. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. *Journal of Controlled Release* [online]. 2019, (316), 105-115 [cit. 2023-04-01]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.11.004>
- [46] QUIRÓS, J. a S. GONZALO. Electrospun cellulose acetate composites containing supported metal nanoparticles for antifungal membranes. *Science of The Total Environment* [online]. 2016, (563-564), 912-920 [cit. 2023-04-01]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.072>
- [47] ENAS, A.M. a Z.A.H. MAGDY. Synthesis and Swelling Characterization of CarboxymethylCellulose -g- Poly(Acrylic acid- co -Acrylamide) Hydrogel and their Application in agricultural field. *International Journal of ChemTech Research*. 2016, **9**(8), 270-281. ISSN 0974-4290.
- [48] HAMED, I. a F. ÖZOGUL. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2016, **48**, 40-50 [cit. 2023-04-03]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.007>
- [49] PRASHANTH, K.V.H. a R.N. THARANATHAN. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential - an overview. *Trends in Food Science & Technology*. 2007, **18**(3), 117-131.
- [50] RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2006, **31**(7), 603-632. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- [51] SHARP, Russel G. A Review of the Applications of Chitin and Its Derivatives in Agriculture to Modify Plant-Microbial Interactions and Improve Crop Yields. *Agronomy*. 2013, **3**(4), 757-793. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/agronomy3040757>
- [52] KAUR, S. a G.S. DHILLON. Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2015, **35**(1), 44-61. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3109/07388551.2013.798256>
- [53] FARINHA, I. a F. FREITAS. Chitin and Chitosan based Polymer Materials for Various Applications: Chapter 2 - Chemically modified chitin, chitosan, and chitinous polymers as biomaterials. *Handbook of Chitin and Chitosan*. 2000, **3**, 43-69. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817966-6.00002-9>
- [54] SHARIF, R. a M. MUJTABA. The Multifunctional Role of Chitosan in Horticultural Crops; A Review. *Molecules*. 2018, **23**(4), 872. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/molecules23040872>
- [55] ZHANG, L., S. TANG a Y. GUAN. Excellent Adsorption-Desorption of Ammonium by a Poly(acrylic acid)-Grafted Chitosan and Biochar Composite for Sustainable Agricultural Development. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. 2020, **8**(44), 16451-16462. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05070>



- [56] SAID, M. a Y. ATASSI. Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018, **26**, 3927-3948.
- [57] LEONARDOS, O.H. a W.S. FYFE. The use of ground rocks in laterite systems: An improvement to the use of conventional soluble fertilizers?. *Chemical Geology*. 1987, **60**(1-4), 361-370. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90143-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90143-4)
- [58] MICHALIK, R. a I. WANDZIK. A Mini-Review on Chitosan-Based Hydrogels with Potential for Sustainable Agricultural Applications. *Polymers*. 2020, **12**(10), 2425. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/polym12102425>
- [59] KLEIN, Miri a Elena POVERENOV. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2020, **100**(6), 2337-2347. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/jsfa.10274>
- [60] NARAYANASWAMY, R. a V.P. TORCHILIN. Hydrogels and Their Applications in Targeted Drug Delivery. *Molecules* [online]. 2019, **24**(3), 603 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/molecules24030603>
- [61] SINGH, Anisha a P. K. SHARMA. HYDROGELS: A REVIEW. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 2010, **4**(2), 97-105. ISSN 0976 – 044X.
- [62] CALÓ, Enrica a V.V. KHUTORYANSKIY. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **65**, 252-267 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- [63] CHANG, L., L. XU a Y. LIU. Superabsorbent polymers used for agricultural water retention. *Polymer Testing*. 2021, **94**, 107-121. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107021>
- [64] SARMAH, Dimpee a Niranjana KARAK. Biodegradable superabsorbent hydrogel for water holding in soil and controlled-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2019, **137**(13), 1-11 [cit. 2023-03-10]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:[10.1002/app.48495](https://doi.org/10.1002/app.48495)
- [65] BAJPAI, Pratima. Chapter 3 - Properties of biobased packaging material. In: *Biobased polymers: Properties and Applications in Packaging*. Elsevier, 2019, s. 25-111. ISBN 978-0-12-818404-2.
- [66] BERGTHALLER, W. a J. HOLLMANN. Starch: From Chemistry to Systems Biology. *Comprehensive Glycoscience* [online]. Elsevier, 2014, (2), 579-612 [cit. 2023-04-02]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11374-5>
- [67] PAWAR, R. a W. JADHAV. Polysaccharides as carriers of bioactive agents for medical applications. *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications*. Woodhead Publishing, 2008, 3-53. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1533/9781845694814.1.3>
- [68] KENNEDY, J.F., Z.S. RIVERA a L.L. LLOYD. Fractionation of Starch Amylopectin and Amylose by High Performance Gel Filtration Chromatography. *Starch*. 1992, **44**(2), 53-55. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/star.19920440205>
- [69] WHISTLER, R.L. a J.R. DANIEL. Starch. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, 2000, 3-18. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/0471238961.1920011823080919.a01>
- [70] SAJILATA, M.G. a R.S. SINGHAL. Resistant Starch—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2006, **5**(1), 1-17. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.tb00076.x>

- [71] YUSUPH, Mahyinur, Richard F. TESTER, Ray ANSELL a Colin E. SNAPE. Composition and properties of starches extracted from tubers of different potato varieties grown under the same environmental conditions. *Food Chemistry*. 2003, **82**(2), 283-289. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/S0308-8146(02)00549-6
- [72] RATNAYAKE, W.S. a D.S. JACKSON. Chapter 5 Starch Gelatinization. *Advances in Food and Nutrition Research*. 2008, **55**, 221-268. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1
- [73] WANG, S. a C. LI. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2015, **14**(5), 568-585. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143
- [74] HOOVER, R., T. HUGHES, H.J. CHUNG a Q. LIU. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International*. 2010, **43**(2), 399-413. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.001
- [75] LIU, Q., E. DONNER a R. TARN. Advanced Analytical Techniques to Evaluate the Quality of Potato and Potato Starch. *Advances in Potato Chemistry and Technology*. 2009, 221-248. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374349-7.00008-8
- [76] *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition: The Stability and Shelf Life of Food*. 2nd. Elsevier, 2016, 575-590 s. ISBN 978-0-08-100435-7. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/C2015-0-06842-3
- [77] CUI, Steve W. In: *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*. 1st. Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2005, s. 358-399, 432 s. ISBN 0-8493-1574-3. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1201/9780203485286
- [78] NAWAZ, H., R. WAHEED, M. NAWAZ a D. SHAHWAR. Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity. *Chemical Properties of Starch*. 2020. ISBN 978-1-83880-115-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.88870
- [79] MANIGLIA, B. C. a N. CASTANHA. Starch modification through environmentally friendly alternatives: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020, **61**(15), 2482-2505. ISSN 1040-8398. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1778633
- [80] KAUR, B. a F. ARIFFIN. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*. 2012, **26**(2), 398-404. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016
- [81] BANGAR, S.P. a A.O. ASHOGBON. Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications. *Carbohydrate Polymers*. 2022, (287), 119-265. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119265
- [82] DRAGAN, E.S. a D.F. APOPEI. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2011, **178**, 252-263. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.066
- [83] ISMAIL, Hanafi, Maryam IRANI a Zulkifli AHMAD. Starch-Based Hydrogels: Present Status and Applications. *International Journal of Polymeric Materials*. 2013, **62**(7), 411-420. ISSN 0091-4037. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2012.719141
- [84] POURJAVADI, A. a A.M. HARZANDI. Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air. *European Polymer Journal*. 2004, **40**(7), 1363-1370. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.016

- [85] DEMITRI, Ch. a R. DEL SOLE. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **110**(4), 2453-2460. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/app.28660>
- [86] KALEDOVÁ, Petra, L. SVOBODA a J. HROCH. Hydrogels Based on Starch from Various Natural Sources: Synthesis and Characterization. *Starch-Stärke*. 2021, **73**(9-10). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/star.202100051>
- [87] RAHMAN, A. a K. SYASMU. Biodegradability of Bioplastic from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Journal of Natural Resources and Environmental Management*. 2017, **9**(2), 259-264. ISSN 2460-5824. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.29244/jpsl.9.2.259-264>
- [88] YANGCHENG, H. a H. JIANG. Characterization of Normal and Waxy Corn Starch for Bioethanol Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, **61**(2), 379–386. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/jf305100n>
- [89] LI, X. a Q. LI. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016, **60**, 564-572. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.027>
- [90] POURJAVADI, A. a P.E. JAHROMI. Synthesis and swelling behavior of acrylatedstarch-g-poly (acrylic acid) and acrylatedstarch-g-poly (acrylamide) hydrogels. *Carbohydrate Polymers*. 2010, **79**(44), 933-940. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.021>
- [91] FYFE, C.A. a M.S. MCKINNON. Investigation of the thermal degradation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy. *Macromolecules*. 1986, **19**(7), 1909-1912. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/ma00161a021>
- [92] SILVA, M. E., R. DUTRA a V. MANO. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, **67**(3), 491-495. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00149-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00149-4)