



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**VÝVOJ NOVÝCH APLIKAČNÍCH FOREM HUMINOVÝCH
LÁTEK PRO ZEMĚDĚLSKÉ A ENVIRONMENTÁLNÍ
APLIKACE**

DEVELOPMENT OF NEW APPLICATION FORMS OF HUMIC SUBSTANCES FOR AGRICULTURAL AND ENVIRONMENTAL APPLICATION

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Romana Kratochvílová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2020

KLÍČOVÁ SLOVA

Superabsorbent, hydrogel, reologie, botnání, huminové látky

KEY WORDS

Superabsorbent, hydrogel, rheology, swelling, humic substances

MÍSTO ULOŽENÍ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, Purkyňova 118, 612 00 Brno

OBSAH

1 ÚVOD	5
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	5
2.1 Superabsorpční polymery pro zemědělské aplikace	5
2.2 Superabsorpční polymery v kombinaci s huminovými látkami.....	10
2.3 Reologie superabsorpčních polymerů	11
3 CÍL PRÁCE.....	13
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	14
4.1 Příprava vzorků SAP a jejich charakterizace	14
4.2 Absorpční vlastnosti vzorků SAP	15
4.3 Tokové vlastnosti vzorků SAP.....	15
4.4 Studium uvolňování aktivních látek z matrice SAP	15
4.5 Růstové experimenty.....	15
5 DISKUZE NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH VÝSLEDKŮ	16
5.1 Charakterizace vzorků SAP	16
5.2 Botnací experimenty	17
5.3 Tokové vlastnosti vzorků SAP.....	18
5.3.1 Časová stabilita	18
5.3.2 Mražení hydrogelů	20
5.3.3 Opakované botnání hydrogelů	22
5.4 Uvolňování aktivních látek	23
5.4.1 Pětidenní uvolňovací experiment.....	23
5.4.2 Pátnáctihodinový vymývací experiment.....	24
5.5 Růstové experimenty.....	26
6 ZÁVĚR.....	27
7 POUŽITÁ LITERATURA.....	29
8 ŽIVOTOPIS.....	34
9 ABSTRAKT	37
10 ABSTRACT.....	38

1 ÚVOD

Zhoršující se stav životního prostředí se týká každého. Člověk v něm musí žít, pěstovat plodiny a chovat zvířata. Paradoxní je, že tento problém si lidstvo způsobuje především svou vlastní činností. Nešetrné obdělávání půdy s aplikací nadměrného množství syntetických hnojiv se projevuje nejen na kvalitě výsledných plodin, ale má rovněž neblahý vliv na okolní vzduch a zdroje pitné vody. Půda na mnohých místech Země je silně zdevastovaná. Je nutné, aby člověk svou dosavadní činnost napravit. Řešení se nabízí v aplikaci huminových látek do půdy, které představují jednu z nejvýznamnějších frakcí půdní organické hmoty, která je zodpovědná zejména za detoxikaci a zlepšování kondice půdy a zároveň příznivě ovlivňuje výživu rostlin. Při aplikaci těchto látek do půdy však dochází k problémům, neboť práškové ani kapalné formy huminových látek nedokáží čelit povětrnostním vlivům ani jejich případnému odplavení. Tyto komplikace by mohly být potlačeny inkorporací huminových látek do systémů s řízeným uvolňováním. Gelové struktury s přidavkem těchto látek mohou být vhodnou formou pro jejich použití v praxi. Humatizované hydrogely superabsorpčních vlastností jsou totiž schopny zajistit permanentní zavlažování rostlin a zároveň umožňují zprostředkovat pozvolné uvolňování huminových látek do půdy v okolí kořenového systému rostliny v potřebných dávkách a ve správný čas.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 SUPERABSORPČNÍ POLYMERY PRO ZEMĚDĚLSKÉ APLIKACE

Superabsorpční polymery (SAP) jsou organické materiály, které vynikají svou schopností absorbovat a zadržet poměrně velké množství vody nebo vodných roztoků. V současné době se vědci snaží modifikovat strukturu těchto látek tak, aby byla jejich schopnost pohlcení vody co nejvyšší, struktura co nejpevnější a proces nabotnění co nejrychlejší [1, 2]. Jejich unikátní vlastnosti se nabízí pro mnohá aplikační využití zejména tam, kde je zapotřebí absorpce tekutin, jakož tomu je například u jednorázových plen a mnohých dalších hygienických absorpčních pomůcek. V zemědělství slouží jako rezervoár vody, případně jako nosič hnojiv, v tkáňovém inženýrství se využívá jejich flexibilita podobná buněčným soustavám lidského těla [3].

Stále větší množství půdy je znehodnocováno v důsledku činnosti člověka. Hlavním problémem se stává zejména úbytek organické složky půdy. Děšť pro takto zdevastovanou půdu znamená spíše hrozbu nežli možný blahodárný účinek, což je způsobeno zejména kvůli hrozící erozi půdy. Tyto problémy mohou najít východisko v aplikaci SAP přímo do půdy.

Nejvýznamnější vlastnost SAP představuje schopnost vázat vodu ve své struktuře [4, 5]. Superabsorpční polymery aplikované do okolí kořenového systému rostliny udržují vláhu ve vnější vrstvě půdy, která je velice náchylná na vysychání, v období

sucha se smršťují a při zvýšené vlhkosti se jejich struktura opět rozpíná [6]. Superabsorpční polymery pak umožňují rostlinám lépe reagovat na období sucha, protože mají k dispozici dostatečné množství vláhy, čímž se předchází zbytečnému poškození rostlin [7]. Tato schopnost SAP má velký vliv na snížení nákladů hospodářské výroby a to zejména díky možnosti snížení množství aplikované závlivky [8–10]. Množství zadržené vody souvisí s mnoha okolními vlivy, je závislé na ionizaci polymeru a hlavně na stupni jeho síťování, jenž se odvíjí zejména od množství síťovacího činidla přidaného během průběhu syntézy daného SAP. Množství zadržené vody závisí exponenciálně na iontové síle okolního roztoku. Zajímavé je, že SAP mají pozitivní vliv na růst rostlin vyskytujících se v místech s dostatečným přísunem vláhy. Rostliny v takto upravené půdě rostou rychleji a lépe překonávají náhlé nepříznivé podmínky klimatu [11–13].

Superabsorpční polymery však v půdě neplní jen funkci regulátoru vláhy. Tyto polymerní látky dokáží adekvátně odpovídat na vlivy z okolního prostředí. Superabsorpční polymery reagují s půdními ionty hned několika způsoby. Půda je ovlivňována přítomností těžkých kovů, salinitou a hnojiv. Těžké kovy mají na rostliny negativní vliv, jejich obsah v půdě lze redukovat přídavky huminových látek, zeolitů, keramzitu nebo porézní keramiky. Protože gely v půdě fungují jako jakási chelační činidla, jsou schopné na sebe velmi dobře těžké kovy vázat a zabránit tím jejich proniknutí do rostlinného těla [11, 14, 15].

Současné oteplování klimatu vede k vysychání půd, které v ní způsobuje nárůst koncentrace rozpustných solí. Největší vliv na nárůst salinity v půdě má však opět přímá činnost člověka a to zejména nadužíváním draselných hnojiv. Zasolováním půda degraduje a s ní i pěstěné produkty. Jedná se o celosvětový problém, jehož dopady lze redukovat aplikací SAP [1, 11, 16–19]. Zlepšení nasákavosti půdy degradované nadměrnou přítomností solí je možné použitím kompozitů na bázi kyseliny akrylové (dále jen AA) a akrylamidu (dále jen AM) s přídavkem anorganických minerálních jíílů [19–23].

Superabsorpční polymery se používají jako půdní kondicionéry. Jejich přítomnost má přispívat ke zlepšení půdní struktury, zvýšení dostupnosti hnojiv, zintenzívnění růstu kořenů, omezení účinku přesazovacího šoku a snížení výsledných ztrát rostlin po výsadbě [8, 9]. Pro tyto účely byla zkoumána a testována spousta druhů různých polymerů. V současné době se nejběžněji setkáváme se zesíťovaným kopolymerem akrylátu sodného a AA, se zesíťovaným kopolymerem akrylátu draselného a AA, nebo se zesíťovaným kopolymerem AM s akrylátem sodným nebo draselným [12].

Superabsorpční polymery byly samozřejmě zkoumány i z pohledu jejich eko-kompatibility a biodegradability. V mnoha pracích byl jejich toxikologický profil zdravý neškodný [11, 24 – 26]. Autoři článku [27] ověřili, že SAP nemají žádný negativní vliv na mikrobiální kulturu v půdě, do níž byly aplikovány.

Systémy řízeného uvolňování hnojiva jsou v zemědělské praxi v poslední době velice žádané. Tento typ nosičů se stává stále více populárním díky neustále se zvyšujícímu množství spotřeby hnojiva na celém světě. Hlavní důvod představuje snížení dávek preparátů, které jsou na rostliny aplikovány. Je totiž známo, že

rostliny jsou z celkového množství dodaného hnojiva schopny přijmout jen kolem 30 hm. %, v nejlepších případech maximálně 50 hm. % [28]. Běžná hnojiva se totiž mnohdy nedostanou na požadované místo určení. Často dochází k jejich ztrátě a to hned z několika různých důvodů. Většinou se jich velké množství odplaví do podzemních vod, které jsou jimi znehodnoceny, nebo se odpaří do ovzduší, kde může dojít ke vzniku kriticky vysokých hodnot oxidu dusného, který způsobuje destrukci ozonové vrstvy v atmosféře a taky vede ke vzniku kyselých dešťů. Velká část konvenčních hnojivových přípravků podléhá mikrobiálnímu rozkladu a chemickým procesům, jako jsou hydrolýza nebo vysrážení. Produkty těchto nežádoucích reakcí mohou mít negativní dopad na životní prostředí. Nadbytečné dávky dusíku mohou vést nejen k neblahým dopadům na úrodu, ale mohou se negativně podepsat i na zdravotním stavu jejich konzumentů – lidí i zvířat. Opakované aplikace velkých dávek hnojiv mohou vést až ke změně struktury půdy, zvýšení salinity a koncentrace těžkých kovů. Také se mohou přemnožit řasy, které snižují půdní provzdušněnost a tím znemožňují vodě do půdy pronikat. Zároveň dochází k nemalým ekonomickým ztrátám. Kvůli celosvětovému neustálému zdražování fosilních paliv bude pokračovat stávající zdražování hnojiv. Postupně uvolňující se hnojivové preparáty jsou velice variabilní, co se týče dávkování živin pro různé typy plodin, a to ať už v jejich typu, popřípadě dávkách [29]. Každá rostlina potřebuje ke svému životu jiné podmínky. Při optimalizaci jednotlivých hnojivových systémů je třeba vědět, jaké živiny jsou požadovány, jak rychle se mají uvolňovat, jak dlouho a kam mají být aplikovány [28].

Pokud je hnojivo do půdy aplikováno ve formě preparátu s funkcí postupného uvolňování, znamená to, že tento nosič sice obsahuje živiny, které rostlina potřebuje pro svůj metabolismus, ale tyto látky se pro ni stávají dostupnou až s odstupem určité doby. Většinou je aktivní látka potažena nebo enkapsulována v anorganickém nebo organickém materiálu, který se časem rozkládá a tím zprostředkovává rostlině opožděné dávkování hnojiva [30]. U těchto druhů nosičů je hnojivo uvolňováno k rostlině např. prostřednictvím polopropustné membrány, nebo třeba přímým rozpadem obalu hnojiva. Tento obal může být tvořen např. i nízkomolekulárními, ve vodě rozpustnými látkami.

Některá hnojiva, převážně ta s obsahem dusíku, jsou ve vodě rozpustná, ale přesto jsou rostlinám dávkována postupně s ohledem na aktivitu mikrobiálních organismů, které je pak v závislosti na teplotě a půdních podmínkách rozkládají a činí tak dostupnými pro rostliny. V souvislosti s mikrobiálním rozkladem však u tohoto druhu hnojiva existuje potenciální riziko uvolnění živin i po sklizni, což je pro půdu dosti nežádoucí. Hlavní živiny potřebné pro růst rostliny jsou dodávány prostřednictvím komerčních hnojiv na bázi prvků N, P a K ve formě solí, které mají tendence podléhat výše zmíněným vedlejším procesům. Aplikace těchto živin do systému s řízeným uvolňováním by značně tyto ztráty snížila [29].

Jako obalový a enkapsulační materiál se nově začal aplikovat polyhydroxybutyrát. Látka tohoto charakteru se může vyskytovat ve formě vláken, filmů, nástřiků, popřípadě různých obalů. Tento plast byl původně vyvinut jako materiál pro výrobu

cigaretových filtrů, které bývají často nedbale odhozeny, tudíž je potřeba, aby se co nejdříve rozložily. Hlavní funkcí tohoto materiálu je jeho biodegradabilita, které chtějí vědci využít zejména v zemědělských aplikacích. Může se totiž rozkládat jak za aerobních tak i anaerobních podmínek, čímž se stává hlavním nástrojem pro zajištění řízeného uvolňování hnojiv, pesticidů, herbicidů, atd., zároveň je tak zajištěna bariéra pro nežádoucí kontakt živých organismů s těmito látkami. Tento nový materiál může být rovněž použit na výrobu prostředků zajišťujících mechanickou obranu půdy – jako jsou např. mulče, různé folie a filmy. Jeho významné využití může být i v potahování a enkapsulaci semen a také zemědělských látek, zejména pak hnojiv [31–34]. Patent [31] uvádí inkorporaci této látky do systému vrstev, které se mají postupně rozkládat a tím mají docílit až několika letého zajištění hnojení v místě aplikace. Jako svrchní vrstva tohoto hnojivového preparátu byl použit acetát škrobu, pod ní byla umístěna kyselina polyhydroxybutyrátová nebo polyalkylen a nakonec je v systému přítomen nejhůře odbouratelný polyethylenglykol nebo polypropylenglykol. Uspořádání vrstev se liší dle hnojené plodiny a lokace. Autoři uvádějí, že takto vrstvené tyčinky napomáhají zejména zlepšení vlastností půdy v okolí kořenového systému a mají zajistit, že se hnojivo bude do půdy uvolňovat postupně v požadovaných časových intervalech. Tento vynález má řešit ekonomickou a časovou úsporu v zemědělství. V patentu [33] je uvedeno, že biodegradabilní plast je nanesen nástřikem na granulku aktivní látky a po aplikaci je zajištěno, že se látka uvolní až po rozkladu plastového obalu. Mimo jiné se materiál dá použít pro výrobu květináčů, které mohou být zasazeny zároveň se sazenicí, a po čase dojde k jejich samovolnému rozkladu. Autoři článku [34][34] se snažili potahovat granulky močoviny polyhydroxybutyrátem a ethylcelulózou různými způsoby. Nejprve zkusili granulku močoviny ponořit přímo do chloroformového roztoku, který byl neustále promícháván, tato směs byla následně zfiltrována a vzniklé produkty byly ponechány volně schnout na skleněné podložce. Potom zkoušeli roztok na granulky nanést pomocí nástřiku z mechanické pistole. Aby došlo k zabránění vzniku aglomerátů, byly vzniklé granule promíchávány a sušeny manuálně. Aby mohly být granulky močoviny potaženy příslušným polymerem, musel být nejprve převeden do roztoku chloroformu nebo acetonu. Částečně byl v tomto článku studován vliv přísady kompatibilizátorů do reakční směsi. Zkoumal se vliv látek Triton X-100, cetyl trimethylamonium bromid a laurylsulfát sodný. Struktura původních močovinných granulí a poté i potažených granulí byla zkoumána pomocí elektronové mikroskopie, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (dále jen FT-IR) posloužila jako nástroj ke zkoumání interakcí mezi močevinou a polymerem a termogravimetrií byla stanovena rychlost změny hmotnosti v závislosti na čase. Rovněž bylo studováno uvolňování močoviny z granulí ve vodném roztoku. Z výsledků těchto metod vyplývá, že nejlepší struktury bylo dosaženo, když do roztoku polyhydroxybutyrátu byl přidán cetyl trimethylamonium bromid a ten byl nástřikán na granule močoviny.

Velká řada vědeckých prací se věnuje inkorporaci hnojivových preparátů do struktury SAP. Autoři článku [35] optimalizovali postup přípravy SAP, který je

schopen postupného uvolňování fosfátového hnojiva. SAP použitý v této publikaci je syntetizován esterifikací polyvinylalkoholu a kyseliny fosforečné, která zde zároveň plní úlohu hnojiva. Podařilo se připravit preparát, který je schopen svoji hmotnost zvětšit až na čtyři sta osmdesáti násobek. Tento gel byl analyzován spektrometrem v infračervené oblasti s Fourierovou transformací (dále jen FT-IR) a bylo prokázáno, že fosfátové skupiny jsou začleněny přímo do struktury polyvinylalkoholu. Aplikací tohoto gelu do modelové půdy bylo prokázáno, že přídavek SAP výrazně zvyšuje schopnost zeminy v sobě udržet vodu. Uvolňování fosfátu bylo sledováno umístěním SAP do přebytku vody a za konstantní teploty 25 °C bylo sledováno každých 24 hodin množství uvolněného fosfátu pomocí spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (dále jen UV-VIS). V průběhu prvního dne se ze SAP uvolnilo 26,5 obj. % fosfátu z jeho celkového množství, do 72 hodin se pak uvolnilo celkem 47 obj. %. V první fázi se uvolnilo pravděpodobně nejvíce fosfátu navázaného na povrchu SAP. Poté se snížila rychlost uvolňování kvůli difúzi, kterou musí absolvovat fosfátové skupiny zakomponovány hluboko uvnitř struktury SAP.

Syntéza a vlastnosti SAP na bázi kyseliny polyakrylové a humátu sodného byly sledovány v článku [3]. SAP kompozit byl připraven kopolymerizací AA a humátu sodného s přídatkem síťovacího činidla N,N–methylenbisakrylamidu (dále jen MBA) a iniciátoru peroxodisíranu draselného (dále jen KPS). Reakční podmínky byly optimalizovány pro dosažení co největšího stupně nabotnění výsledného kompozitu. Z výsledků je patrné, že ideální teplota polymerace je kolem 85 °C. U nižších teplot očividně nedochází k tvorbě trojrozměrné zesíťované struktury a při vyšších teplotách zase dochází k explozivním reakcím. Optimální poměr KPS/AA (mol/mol) byl stanoven na 0,008. Kompozity připravené v tomto poměru iniciátoru vykazovaly nejvyšší hodnoty objemového stupně nabotnění. Nejlépe botnaly hydrogely, které byly připraveny s obsahem síťovacího činidla v poměru $0,05 \cdot 10^{-2}$ MBA/AA (mol/mol). Rovněž se ukázalo, že ideální botnací vlastnosti vykazují gely, které mají počáteční koncentraci AA okolo 35 hm. %. Přídavek humátu sodného měl pozitivní dopad na botnací vlastnosti gelu pouze do 5,3 hm.%. Toto chování se dá vysvětlit spolupodílením $-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$ skupin na absorpčním účinku gelů, který je v tomto případě mnohem lepší, než když se na absorpci mají podílet pouze $-\text{COOH}$ nebo $-\text{COONa}$ skupiny. Tento efekt byl pozorován i v publikacích [21, 23]. Při vyšším přídávku humátu než je 5,3 hm. %, byl pozorován pokles ve schopnosti absorbování gelu. Tento jev může být přisuzován výskytu kondenzovaných aromatických struktur, které při větších koncentracích humátu v gelu mohou způsobovat vyšší tuhost síťovité struktury [36]. Tento efekt vysvětluje Floryho teorie, která tvrdí, že se zvyšující se hustotou sítě se uplatňují vyšší elastické síly ve struktuře gelu, což zpomaluje difúzi vody dovnitř této struktury a zároveň tedy snižují schopnost gelů nasávat vodu [37]. V publikaci [3] byl testován i vliv přídávku SAP na růst rostlin kukuřice z jejich semen ve třech různých substrátech – v čistém substrátu, v substrátu obohaceném o SAP a v substrátu obohaceném o SAP s přídatkem humátu. Pozorování bylo zaměřeno

i na samostatný proces růstu, kde se jednotlivé vzorky mezi sebou lišily jen minimálně. Zatímco po 20 dnech už rostlinky bez přídavku SAP začaly vadnout, obě sady rostlin s přídavkem SAP si vedly lépe. Po 30 dnech bylo pozorováno začínající vadnutí na rostlinách v substrátu obohaceném o čistý SAP, zatímco v substrátu se SAP s přídavkem humátu byly rostliny stále vitální.

Autoři publikace [38] dále navázali na svou práci [3]. Nyní však humát sodný zaměnili za humát draselný. Tentokrát stanovili, že ideální přídavek humátu draselného do struktury SAP je 6,6 hm. %. Takto obohacený SAP dokáže absorbovat více vody a rychleji a jeho schopnost opakovaného botnání je rovněž mnohem lepší než u čistého SAP. Autoři tohoto článku sledovali tentokrát i odolnost SAP vůči soli. U roztoků jednomocných solí se dá vysvětlit lepší botnavost SAP obohacených humátem tak, že draselné ionty zvyšují náboj ve struktuře kompozitu a tím se zvyšuje rozdíl mezi osmotickými tlaky uvnitř gelu a v jeho okolí. Tento efekt byl pozorován rovněž v publikacích [39, 40]. Obdobně se chovají i jiné jednomocné kationty. Když bylo porovnáváno botnání v bivalentních roztocích solí, rovněž měly lepší schopnost absorbovat vodu SAP obohacené humátem draselným než samotný SAP. Toto chování je důsledkem tvorby komplexů karboxylových skupin s dvojmocnými ionty, které samy o sobě vytváří mnohem hustější síťovitou strukturu polymeru a tím snižují množství vody, kterou je do sebe polymer schopen absorbovat [39–46]. Situace je obdobná i v případě trojmocných iontů, kde je však schopnost nasávat vodu ještě snížena, neboť dochází ke vzniku mnohem silněji vázaných komplexů. Souhrnně se dá tedy říct, že schopnost SAP absorbovat vodný roztok se snižuje s rostoucí iontovou silou tohoto roztoku.

V publikaci [1] se autoři snaží kombinací různých reakčních parametrů vyvinout SAP s co nejlepšími absorpčními vlastnostmi. SAP kopolyмеры připravují kombinacemi monomerů AM, AA, akrylonitrilu, kyseliny metakrylové, akrylátu sodného a 2-hydroxyethylmetakrylátu. Jako iniciátor polymerizace používali peroxodisíran amonný a jako síťovací činidlo MBA. Byly studovány botnací vlastnosti připravených kopolymerů ve vodě a v solném roztoku a bylo zjištěno, že největší absorpční kapacitu mají SAP připravené z AM, akrylátu, 2-hydroxyethylmetakrylátu a kombinace monomerů AM, AA a akrylátu sodného. Byla studována i aplikace gelů na pokojovou rostlinu kroton neboli podivec pestrý (lat. *Codiaeum variegatum*). Bylo zjištěno, že rostliny, které byly pěstovány s přídavkem SAP do substrátu, stačilo zalévat jedenkrát za měsíc, kdežto rostliny bez SAP musely být zality minimálně jednou týdně. Bylo rovněž prokázáno, že SAP má vliv na růst rostlin. Jelikož rostliny s aplikovaným SAP vyrostly až do výšky 150 cm, kdežto rostliny bez přídavku SAP vyrostly za stejnou dobu jen do výšky 50 cm.

2.2 SUPERABSORPČNÍ POLYMERY V KOMBINACI S HUMINOVÝMI LÁTKAMI

Efekt huminových kyselin (dále jen HK) a SAP na pěstování řepky v olovem znečištěné půdě byl zkoumán v publikaci [47], kde byl sledován zejména vliv na výšku rostliny, množství lusků na jedné rostlině a hmotnost stonku a kořene. Bylo

zjištěno, že vliv SAP i HK na pěstování řepky je značný. Bylo prokázáno, že HK mají pozitivní vliv na biodostupnost těžkých kovů v půdě a s ohledem na jejich toxicitu pak negativně ovlivňují růst rostliny. Biodostupnost těžkých kovů je ovlivňována spoustou faktorů [38, 48]. Publikace [49] a [50] popisují, že přítomnost organických kyselin v půdě podporuje příjem kovů rostlinami. Souvislost se zvýšením dostupnosti a pohyblivosti těžkých kovů s přítomností HK dokládá i článek [51]. Obecně se dá říct, že přítomnost HK v půdě přeměňuje velkou část olova do formy Pb^{2+} , která je pro rostliny velice dobře dostupná. Autoři publikace [52] tvrdí, že příliš velká koncentrace HK může působit na rostliny inhibičně a je nutné je do půdy dávkovat se značným uvážením. Superabsorpční polymery však v olovem znečištěných půdách působí na pěstování řepky blahodárně, jelikož SAP na bázi polyakrylamidu váží olovo, které se díky tomu nedostává do těla rostlin, ale na druhou stranu zůstává v půdě [53].

Problematicke syntézy humatizovaného SAP se věnuje publikace [54]. Vlastnosti SAP na bázi AA a AM se stejnými SAP obohacenými o přísady HL. Bylo zjištěno, že humatizované SAP lépe absorbují vodu a umí do své struktury lépe vstřebat i roztoky s obsahem hnojiva než SAP bez přísady HL.

Kopolymery AA a AM byly podrobně zkoumány v publikacích [49, 55, 56], kde bylo prokázáno, že přísada humátu sodného do struktury SAP vede ke vzniku systému s pozvolným uvolňováním látek podporujících růst rostlinných těl. Autoři článku [48] obohatili obdobnou strukturu SAP o přísadu chitosanu, čímž zlepšili jeho biodegradabilitu.

2.3 REOLOGIE SUPERABSORPČNÍCH POLYMERŮ

Reologicky bylo studováno viskoelastické chování SAP i v publikaci [57]. V této práci je představena nová metoda syntézy akrylových SAP. Jedná se o dvoufázový proces, který se skládá z kopolymerizační reakce akrylonitrilu a AM s následnou hydrolyzou. Vzniklé polyakrylonitrilové řetězce jsou na závěr zesíťovány (in situ). V této práci jsou sledovány především vlastnosti již nabotnalých SAP. Jeden ze sledovaných parametrů je viskoelastické chování těchto gelů. Elastický modul G' a viskózní modul G'' byly stanoveny z měření na oscilačním reometru. Pro vyjádření pevnosti nabotnalého gelu byla určena i velikost tangenty ztrátového úhlu. Z výsledků těchto měření vyplývá, že polymery, které mají vysokou schopnost absorbovat vodu, mají méně pevnou gelovou strukturu než gely, které absorbují vody méně.

Práce [58] popisuje SAP, které byly syntetizovány alkalickou hydrolyzou ze směsi škrobu a polyakrylonitrilu. Jejich viskoelastické vlastnosti byly stanoveny prostřednictvím dynamických oscilačních testů. Ze získaných dat byl porovnáván fázový přechod takzvaných reaktoplastů. Tyto testy byly prováděny v průběhu celého procesu syntézy, která byla dopodrobna prozkoumána. Proces síťování autoři této práce znázorňují jako tvorbu molekulových shluků. V počáteční fázi reakce je takzvaný mikrogel tvořen rozvětvenými a částečně zesíťovanými molekulami koloidních rozměrů. V dalším kroku reakce dochází ke vzniku větších shluků

molekul, které jsou v systému náhodně distribuovány. Při počáteční fázi syntézy byly naměřeny vyšší hodnoty viskózního modulu než hodnoty modulu elastického. Směs je v této fázi spíše kapalného charakteru. Elastický i viskózní modul mají z počátku vzrůstající tendenci. Je to tím, že se v systému zvyšuje hustota síťování a tím dochází k nárůstu molekulové hmotnosti až do bodu gelace, kdy dochází ke vzniku nekonečně velké trojrozměrné sítě molekul, která prostupuje celým systémem. Bod gelace je určen bodem průniku modulů G' a G'' . Je to zlom, při němž začíná převládat elastická složka nad viskózní složkou systému. V článku je označován též jako polysacharidový čas. Autoři rovněž poukazují na pseudoplastický charakter syntetizované látky, jelikož u naměřených dat lze pozorovat pokles smykové viskozity při rostoucím smykovém napětí.

Hydrogely na bázi chitosanu a N-isopropylakrylamidu jsou představeny v práci [59]. Byly studovány hydrogely připravené dvojím způsobem. První způsob přípravy spočívá na principu tepelně iniciované polymerace, jež vyžaduje přidavek iniciátoru a síťovadla do reakční směsi. Přidaný iniciátor i síťovadlo mají toxický charakter. Další metodou přípravy je syntéza iniciovaná gama zářením, při níž nemusí být použito jiných podpůrných aditiv. Byla prozkoumána nasákavost obou materiálů a bylo zjištěno, že gama zářením iniciované hydrogely mají větší botnací kapacitu než hydrogely připravené s využitím polymerace iniciované zvýšenou teplotou. U obou typů materiálu byly rovněž měřeny reologické oscilační testy, při nichž bylo z hodnot modulů G' a G'' odvozeno, že mnohem stabilnější a pevnější jsou gely připraveny gama metodou než polymerací iniciovanou zvýšením teploty s přidavkem iniciátoru a síťovacího činidla.

Autoři článku [60] se snažili vyjádřit reálnou schopnost nasákavosti SAP s ohledem na jejich nejběžnější aplikace. Nejčastěji jsou totiž uváděny hodnoty kapaliny volně nabotnalé hydrogelem, čili bez vnějšího zatížení. Tato data však nemohou odpovídat realitě, při níž jsou SAP téměř vždy vystaveny určitému zatížení. Botnavost gelů v této práci byla měřena pod určitou zátěží a klasicky používaná deionizovaná voda byla nahrazena slaným roztokem, který má lépe simulovat podmínky SAP v praxi. Autoři článku rovněž upozorňují na to, že zkoumali vlastnosti nabotnalých gelů, které měli reálné parametry a nejednalo se o tvary gelů kulovitého či cylindrického tvaru, ale o nepravidelné struktury připomínající náhodný krystal. Byly zkoumány reologické oscilační vlastnosti. Z výsledků je patrné, že G' modul v celé lineární viskoelastické oblasti dosahuje vyšších hodnot než modul G'' . Z toho vyplývá, že elastická složka systému převládá nad viskózní složkou a nabotnalý gel tudíž lze považovat za mechanicky pevný. U testu, při němž byla konstantně zvyšována frekvence, byl pozorován nárůst hodnot obou modulů G' a G'' , čímž je dokázáno, že se v systému potlačuje flexibilita gelu a zároveň se zvyšuje jeho rigidita.

Výroční zpráva *Nordic Rheology Society* [61] se zabývá využitím SAP ve stavebnictví. Superabsorpční polymery by zde měly sloužit k recyklaci nevyužitého cementu a to tak, že do nevyužitě malty se nasypou granule xerogelu SAP a ty do sebe nasají vodu z malty, čímž dochází ke vzniku sypké hmoty, která je znovu

využitelná pro přípravu nové malty. K reologickému stanovení této směsi byl použit reometr s uspořádáním deska – deska s mezerou 1000 μm . Byly měřeny tokové a oscilační vlastnosti. Z výsledků tokových testů byla stanovena viskozita, hystereze a mez toku. Vzorek malty je v podstatě velmi hustá suspenze, která je v průběhu měření zahušťována přítomností SAP. Byla stanovena viskozita, hysterezní chování a mez toku. Oscilační měření umožňuje vyjádřit strukturální změny ve vzorku malty po přidavku sledovaného SAP. Měří se za konstantního zatížení a při konstantní frekvenci a nízkém smykovém napětí v lineární viskoelastické oblasti materiálu. Nejprve byly testovány tři různé druhy cementu s přidavkem jednoho typu polyakrylamidového SAP. Cementová suspenze vzniklá smícháním vody a cementu v poměru 0,8 byla důkladně promíchána a poté byl přidán superabsorbent (0,17 hm %). Měření prokázalo u některých vzorků pseudoplastické chování. Oscilační testy dokazují, že přítomnost SAP ovlivňuje průběh elastického G' a viskózního G'' modulu. Bylo dokázáno, že jeden ze vzorků má výrazně jiný průběh strukturálních změn po přidání SAP na rozdíl od ostatních dvou vzorků. Dále byl pozorován vliv teploty u těchto směsí a bylo prokázáno, že se vzrůstající teplotou G' taky vzrůstá, což v praxi znamená, že se vzrůstající teplotou se projevuje ne-Newtonské chování. Rovněž byl zkoumán vliv velikosti částic na aplikovaný SAP. Stejně vlastnosti byly zkoumány i na SAP o různé velikosti zrn: nad 500 μm , 250–500 μm a pod 250 μm . Testy prokázaly, že směsi s nejmenšími částicemi SAP (pod 250 μm) vykazují lepší reologické vlastnosti. Taková směs je kompaktnější a zároveň je xerogel schopen absorbovat více vody, takže je superabsorbent účinnější.

V práci [62] byly studovány SAP na bázi AM s přidavkem protické kyseliny – AA, krotonové, maleinové nebo itakonové, které disponují rozdílnou hydrofilitou. Superabsorbenty byly syntetizovány volnou radikálovou síťovací polymerací. Struktura sítě každého SAP byla studována skrze rovnovážný elastický modul získaný z viskoelastického měření a skrze botnací experimenty. Plně nabotnalé gely byly proměřeny dynamickými testy. Z výsledků vyplývá, že síla vzorků SAP inverzně koreluje s hodnotami absorpční kapacity. Superabsorbenty tvořené samotným AM a SAP tvoření kombinací AM s kyselinou krotonovou jsou schopné absorbovat pouze malé množství vody, ale zároveň se jedná o velice pevné gely, jak vyplývá s reologických dat, kdy jsou vysoké hodnoty elastického modulu a nízké hodnoty tangenty ztrátového úhlu. Oproti tomu polymer tvořený kombinací AM a itakonové kyseliny mají schopnost pojmout velké množství vody, ale vykazují menší pevnost.

3 CÍL PRÁCE

Cílem této dizertační práce bylo na základě rešerše a dlouhodobých experimentů stanovit ideální recepturu SAP obohacených o aditiva LH, o NPK a o jejich vhodnou kombinaci. V rámci složení SAP byl kladen důraz na omezení přidavku

neurotoxického, teratogenního a karcinogenního AM a určení vhodné dávky aktivních látek, která negativně neovlivní superabsorpční vlastnosti.

Připravené SAP byly dále testovány z hlediska jejich mechanických vlastností. Konkrétně byly stanoveny botnací charakteristiky SAP. Byla provedena detailní reologická studie s časovým monitoringem viskoelastického chování hydrogelů SAP v prostředí deionizované vody. Byly sledovány i tokové vlastnosti hydrogelů po jejich expozici extrémním teplotním podmínkám – zmražení a opakovanému úplnému vysušení.

Byly provedeny experimenty, v jejichž průběhu bylo zaznamenáváno množství uvolněných aktivních složek do okolního prostředí.

Na závěr byla realizována studie biologické aktivity připravených SAP v laboratorních podmínkách v pěstebním boxu. Byl sledován vliv SAP na růst rostliny, včetně jejího kořenového systému.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ SAP A JEJICH CHARAKTERIZACE

Všechny vzorky byly připravovány procesem roztokové (síťovací) polymerace částečně zneutralizované AA za normálních atmosférických podmínek. KPS byl použit v reakci jako iniciátor a MBA jako síťovací činidlo.

Výchozí receptura, od níž se odvíjely následující modifikace, spočívala v tom, že bylo naváženo 14,25 g AA, která byla rozpuštěna ve 25 ml vody. Zředěný roztok AA byl za stálého míchání zneutralizován pomalým přikapáváním roztoku KOH (4,75 g KOH bylo rozpuštěno v 10 ml vody). Poté byl do směsi postupně přidán roztok AM, který byl připraven rozpuštěním 0,75 g AM v 1,5 ml vody. Následně byl do vzniklého roztoku přisypán 1 g LH, případně na prášek rozdrcené NPK a to buď v menším množství 0,6602 g, nebo ve větším množství 6,602 g. Roztok byl stále důkladně promícháván a nakonec bylo přidáno 0,016 g MBA a po té 0,5 g KPS. Takto vzniklá směs byla neustále promíchávána a zahřívána zhruba na 90 °C, kdy zpravidla velice rychle došlo k polymerační reakci, po které byl vzniklý gel vyjmut z reakční nádoby a na Petriho misce byl vložen do sušárny předehřáté na 80 °C, kde byl ponechán minimálně další 3 dny. V sušárně dále probíhal proces polymerace, zároveň došlo k odpaření přebytečné vody a ke vzniku xerogelu.

Tímto způsobem se připravovala celá řada různých vzorků SAP, kdy docházelo k modifikaci výchozí receptury. Cílem bylo minimalizovat přídavek neurotoxického, teratogenního a karcinogenního AM [63] a zajistit co nejlepší botnavost gelu, ale zároveň i mechanickou pevnost a obohatit gelovou strukturu o co nejvyšší množství přidávaných aktivních látek – LH a NPK.

Všechny připravené vzorky byly charakterizovány metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

4.2 ABSORPČNÍ VLASTNOSTI VZORKŮ SAP

Byly zkoumány botnací charakteristiky vybraných hydrogelů v prostředí deionizované vody a kohoutkové vody. Xerogel daného hydrogelu byl umístěn na 24 hodin postupně do jednoho ze dvou prostředí a byl vypočítán stupeň nabotnění Q daného hydrogelu, který vyjadřuje množství kapaliny, kterou je schopen hydrogel během botnění pojmout. Stupeň nabotnění Q je dán vztahem:

$$Q = \frac{m - m^0}{m^0} \quad (1)$$

kde m^0 a m jsou hmotnosti gelu před a po botnění [1, 64].

4.3 TOKOVÉ VLASTNOSTI VZORKŮ SAP

Byly studovány viskoelastické vlastnosti hydrogelových forem vzorků SAP nabotněných v prostředí deionizované vody. Měření bylo prováděno na rotačním reometru, bylo použito geometrické uspořádání deska-deska. Vzorky byly zkoumány prostřednictvím dvou oscilačních testů. Nejprve byl změřen amplitudový test s konstantní frekvencí oscilací $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, rozsah amplitudy deformace byl v rozpětí (0,01–100) %. Prostřednictvím amplitudového testu s konstantní frekvencí oscilací byla stanovena lineární viskoelastická oblast každého vzorku. Na základě výsledků prvního oscilačního testu byly nastaveny parametry frekvenčního testu s konstantní amplitudou deformace 0,1 %, která byla pro všechny vzorky stejná a s rozsahem frekvencí oscilací od $0,1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ do $628 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Všechny experimenty byly opakovány třikrát a výsledné hodnoty jsou průměrem těchto měření.

4.4 STUDIUM UVOLŇOVÁNÍ AKTIVNÍCH LÁTEK Z MATRICE SAP

Byly navrženy a následně provedeny experimenty pro studium uvolňování přidaných komponent ze struktury zkoumaných vzorků SAP do svého okolí. Výluhy vzorků SAP byly studovány prostřednictvím několika analytických metod s cílem zjistit, zda jsou schopny do svého okolí postupně uvolnit přidané aktivní látky.

4.5 RŮSTOVÉ EXPERIMENTY

Závěrečný jednoduchý pěstební experiment předběžně monitoroval biologickou aktivitu preparátů SAP.

Naklíčená semena kukuřice seté byla zasazena do modelové půdy o navážce 250 g a obohacené o 1 g SAP. Plastové květníky se zasazenými klíčky byly vloženy do pěstebního boxu, kde se po dvanáctihodinových intervalech střídalo světlo a tma.

Byl sledován hmotnostní přírůstek rostlin, růst stonku a kořene. Obrazová data ve formě skenů rostlinných kořenů na černém pozadí byla vyhodnocena pomocí programového produktu Harmonic and Fractal Image Analyzer (dále jen HarFA), který analyzuje obraz prostřednictvím harmonické a vlnové analýzy a aplikací fraktální analýzy metodou zvanou box counting [65].

5 DISKUZE NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH VÝSLEDKŮ

5.1 CHARAKTERIZACE VZORKŮ SAP

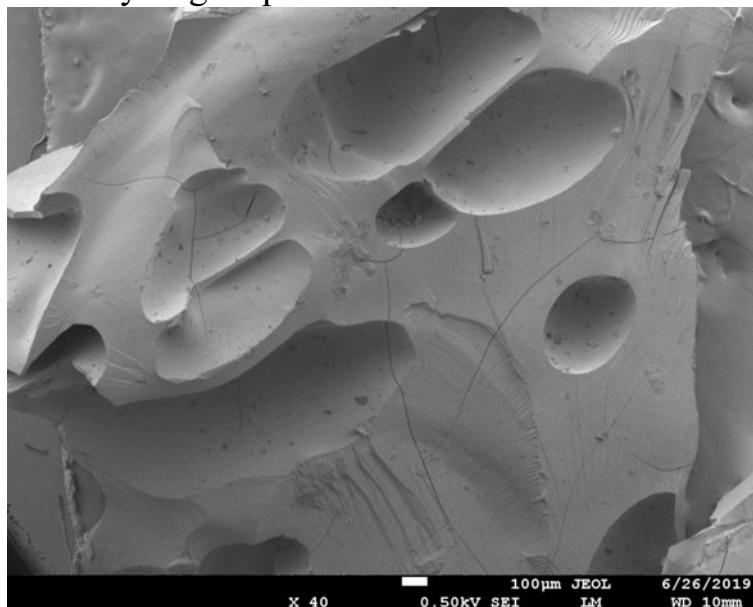
Pro následující experimenty bylo zvoleno osm různých vzorků, které mají společnou základní recepturu (viz kapitulu 4.1).

Rozdíly ve složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v *tabulce 1*. Obsahy výchozích látek jsou totožné s uvedenými hodnotami v kapitole 4.1.

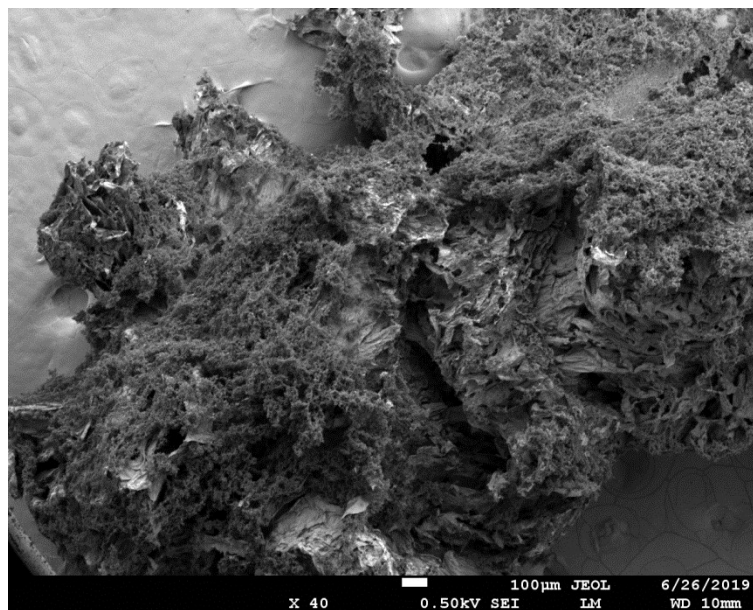
Tabulka 1 Rozdíly ve složení vzorků SAP ve své xerogelové formě

vzorek	NPK (g)	LH (g)	AM (g)
AA-AM-NPK	0,6602	0	0,75
AA-AM-10NPK	6,602	0	0,75
AA-LH-NPK	0,6602	1	0
AA-LH-10NPK	6,602	1	0
AA-AM-LH-NPK	0,6602	1	0,75
AA-AM-LH-10NPK	6,602	1	0,75
AA-AM-LH	0	0	0,75
AA-LH	0	0	0

Suché xerogely všech vzorků byly zobrazeny metodou SEM. Na zkoumaných vzorcích je nejzajímavější jejich podoba v nabotnalém stavu, které však kvůli obsahu vody nemohou být touto metodou proměřeny, proto byly nabotnalé SAP šokově zmrazeny v tekutém dusíku a následně lyofilizovány, aby byla co nejvěrněji zachována vnitřní struktura hydratovaného vzorku. Na *obrázku 1* je uveden mikrograf suchého xerogelu AA-LH-NPK, kde lze vidět pár dutin. *Obrázek 2* zobrazuje stejný SAP analyzovaný po šokovém zmražení a lyofilizaci. Zde je jasně patrná síťovitá struktura hydrogelu plná dutin.



Obrázek 1 SEM mikrograf xerogelu vzorku AA-LH-NPK



Obrázek 2 SEM mikrograf hydrogelu vzorku AA-LH-NPK

5.2 BOTNACÍ EXPERIMENTY

Xerogel daného vzorku byl ponechán v přebytku deionizované vody 24 hodin botnat. Poté byl z vodního prostředí vyňat a z jeho povrchu byla lehce osušena přebytečná voda buničinou. Z hmotnosti suchého xerogelu a nabotnalého hydrogelu byly dle vztahu (1) v **kapitole 4.2** stanoveny konkrétní hodnoty stupně nabotnání pro každý vzorek. Výsledky jsou uvedeny v grafu na *obrázku 3*.

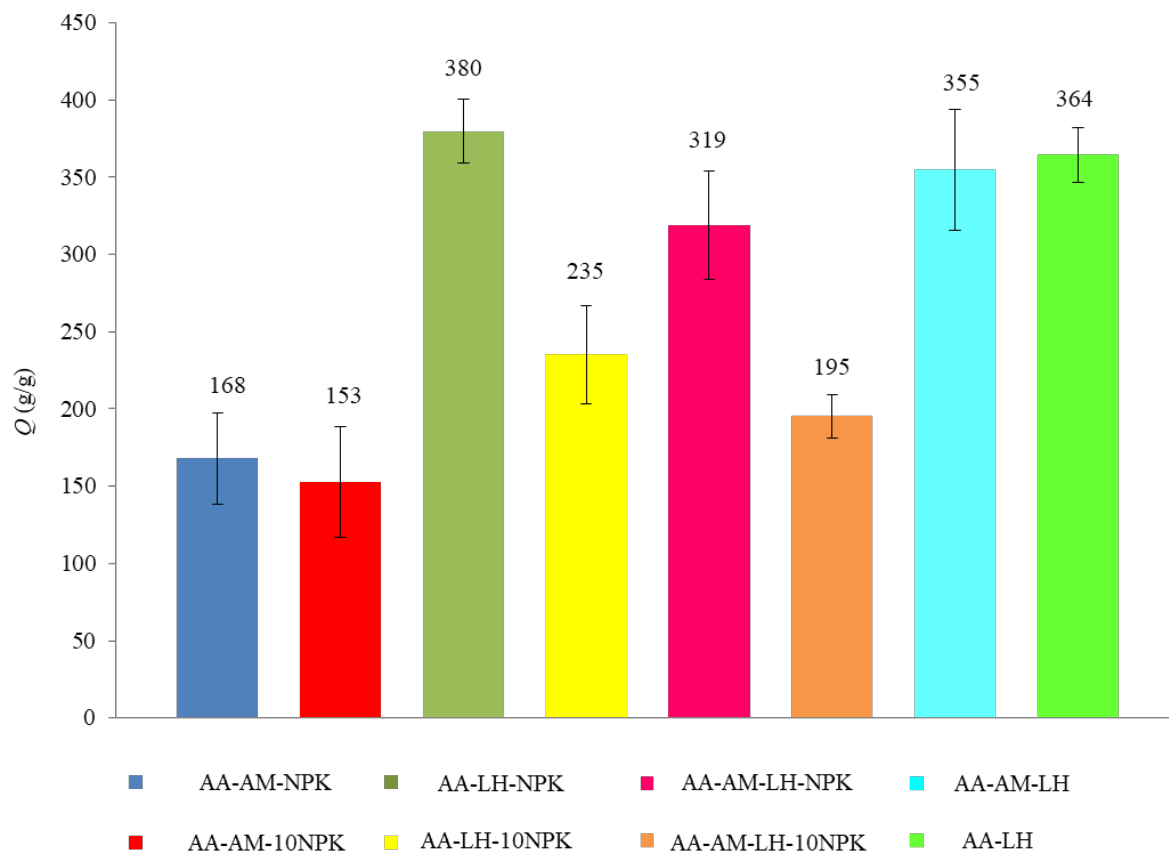
V grafu na *obrázku 17* je na první pohled vidět, že nejvíce vody do své struktury byl schopen absorbovat vzorek AA-LH-NPK ($Q = 380$). Obdobně botnaly oba sledované humatizované vzorky bez přídavku NPK – tedy vzorek AA-AM-LH ($Q = 364$) a AA-LH ($Q = 355$). Jako velice dobrý sorbent se projevil vzorek AA-AM-LH-NPK, u nějž byla hodnota stupně nabotnání stanovena na 318.

Z výsledků je jasně patrné, že vysoký přídavek NPK – 6,602 g ve výchozí receptuře, vede ke snížení botnavosti hydrogelů. Avšak nebylo prokázáno, že by gely, v jejichž receptuře je pouze menší obsah NPK (0,6602 g ve výchozí směsi) snižovaly schopnost botnání gelu, což můžeme vidět při porovnání vzorků AA-LH-NPK a AA-LH. AA-LH-NPK botnal dokonce o něco lépe než gel AA-LH.

Zajímavé je zjištění, že vzorky SAP, které obsahují kombinaci LH a NPK botnají lépe než vzorky s NPK bez LH. Nejhorší botnací vlastnosti se projeví právě u vzorků bez přídavku LH – tedy u vzorků AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK. Vzorek AA-AM-LH-NPK botná výrazně lépe než vzorek AA-AM-NPK. Stejně tak botná lépe vzorek AA-AM-LH-10NPK než AA-AM-10NPK.

Jak už bylo zmíněno dříve, velkou snahou bylo vyrobit SAP bez přídavku AM, který by však měl stejně dobré absorpční vlastnosti. Akrylamid se do struktury SAP přidává zejména pro zachování dobrých botnacích vlastností i v přítomnosti kyselého prostředí. Odebrání monomeru AM z receptury SAP má na botnací vlastnosti zkoumaných hydrogelů v prostředí vody pouze velmi malý efekt. Vzorek AA-LH botná o něco lépe než vzorek AA-AM-LH. Stejně tak botná lépe AA-LH-

NPK než AA-AM-LH-NPK a o něco lepší absorpční vlastnosti má vzorek AA-LH-10NPK než AA-AM-LH-10NPK.



Obrázek 3 Stupeň nabotnutí všech vzorků SAP v deionizované vodě

5.3 TOKOVÉ VLASTNOSTI VZORKŮ SAP

5.3.1 Časová stabilita

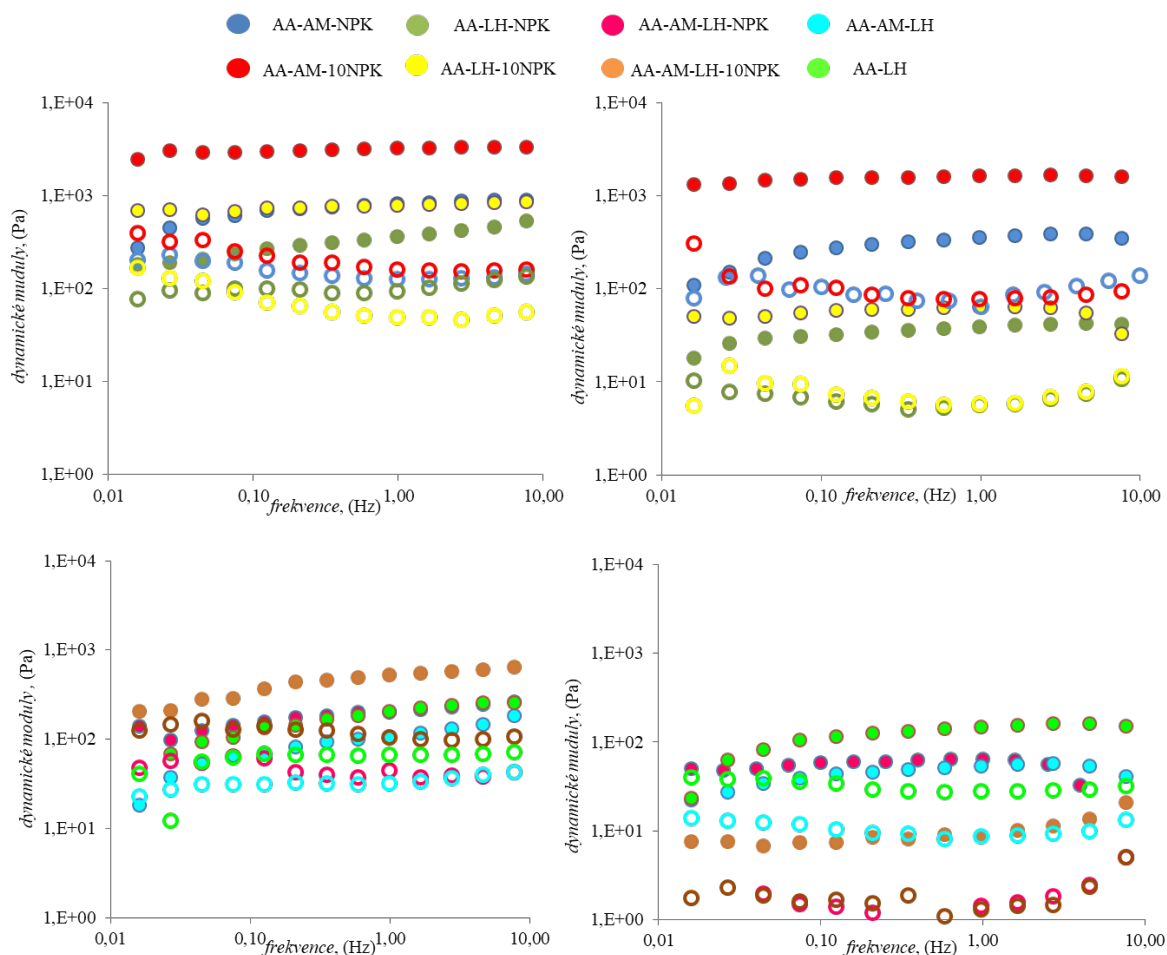
Xerogely všech vzorků SAP byly ponechány botnat 24 hodin v prostředí deionizované vody. Viskoelastické vlastnosti vzniklých hydrogelů byly stanoveny prostřednictvím reologických dynamických testů (viz **kapitolu 4.3**). Při porovnání dynamických modulů (viz *obrázek 4* vlevo) je na první pohled patrné, že u všech měřených vzorků je elastický modul řádově vyšší než modul viskózní, což je typické pro viskoelastické materiály s převažující elastickou složkou.

Z výsledků vyplývá, že se hydrogel AA-AM-10NPK výrazně liší od ostatních vzorků. Hydrogel má oba moduly ze všech vzorků nejvyšší a zároveň má mezi viskózním a elastickým modulem největší rozdíl, což koresponduje s jeho nejhorší botnací schopností (viz *obrázek 3*). Dokonce i vizuálně bylo patrné, že se jedná o nejpevnější gel z celé studované sady, což je způsobeno tím, že jeho polymerní síť nemá tendence k velkému rozpínání a do jeho struktury tak nemohlo proniknout větší množství vody. Vysoký přírůstek NPK ve struktuře vzorků AA-AM-10NPK, AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK způsobuje větší mechanickou pevnost hydrogelů vzniklou na úkor horší botnavosti gelů než je u vzorků s menším

přídavkem NPK. Hydrogely s menším obsahem NPK botnají lépe zejména díky vysokému podílu polymerní hmoty ve své struktuře. Velice nápadný je velký elastický charakter hydrogelů, které neobsahují přídavek LH. Jedná se o vzorky AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK. Když jsou porovnány výsledky botnání a hodnoty dynamických modulů těchto dvou nehumatizovaných vzorků s výsledků vzorků AA-AM-LH-NPK a AA-AM-LH-10NPK, je zde patrný vliv LH na mechanické vlastnosti hydrogelů. Z výsledků botnání lze vidět, že lépe botnají vzorky s přídavkem LH a zároveň mají tyto vzorky více viskózní charakter, což má pravděpodobně souvislost s tím, že přídavek LH do struktury SAP pozitivně ovlivňuje hydrofilní vlastnosti gelové struktury, ale zároveň negativně ovlivňuje elastický charakter hydrogelové matrice [51, 66].

Hydrogel AA-LH vykazuje více elastický charakter, jeho dynamické moduly převyšují moduly vzorku AA-AM-LH. Dynamické moduly hydrogelu AA-LH-NPK vypovídají o jeho vysokém elastickém charakteru i přesto, že velice dobře botná ($Q = 379$). Když jsou porovnány hodnoty dynamických modulů vzorku AA-LH-NPK s dynamickými moduly vzorku AA-AM-LH-NPK, je zde vidět pokles elastického charakteru u vzorku s přídavkem AM stejně jako tomu bylo u vzorku AA-AM-LH. Z obdobně bobtnajících vzorků AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK vykazuje větší míru elasticity vzorek s přídavkem AM. Z porovnání výsledků dvojic vzorků lišící se obsahem AM tedy nevyplývá jednoznačný účinek AM na mechanickou pevnost SAP v prostředí vody.

Vzorky si i po roce setrvání v prostředí deionizované vody zachovávají svůj charakter „solid-like“, mají blíže k ideálnímu elastickému pevnému tělesu než k ideálně viskózní kapalině („liquid-like“), což potvrzují výsledky oscilačních testů v grafu na *obrázku 4* vpravo, kde elastický modul ve všech případech více či méně převyšuje modul viskózní. Během ročního pozorování se ve frekvenčních závislostech dynamických modulů projevil u hydrogelů všech vzorků očekávaný pokles obou modulů.



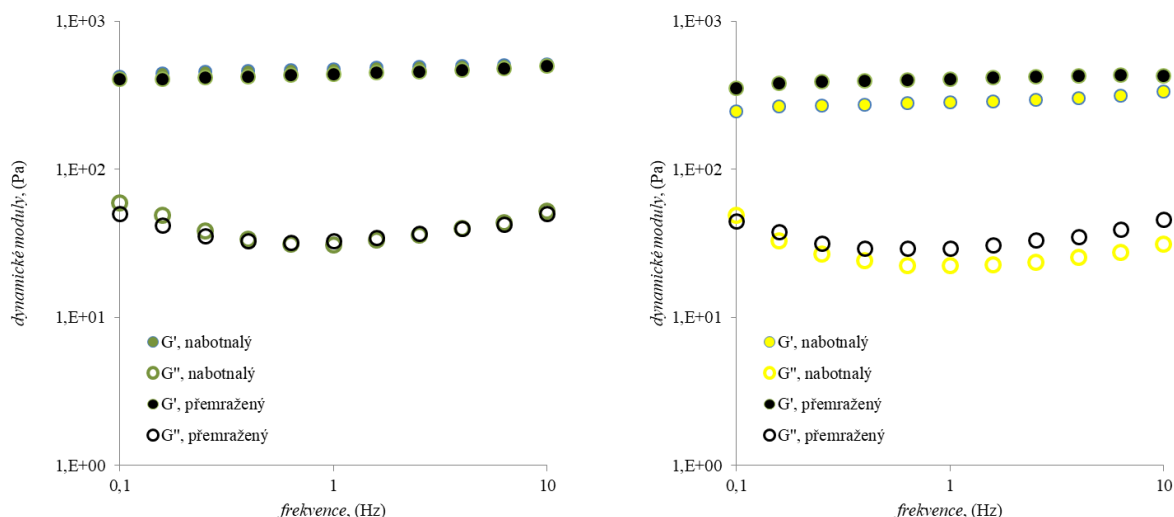
Obrázek 4 Elastický (plný znak) a viskózní modul (prázdný znak) hydrogelů vzorků SAP po 24 hodinách (vlevo) a po roce (vpravo) v deionizované vodě

5.3.2 Mražení hydrogelů

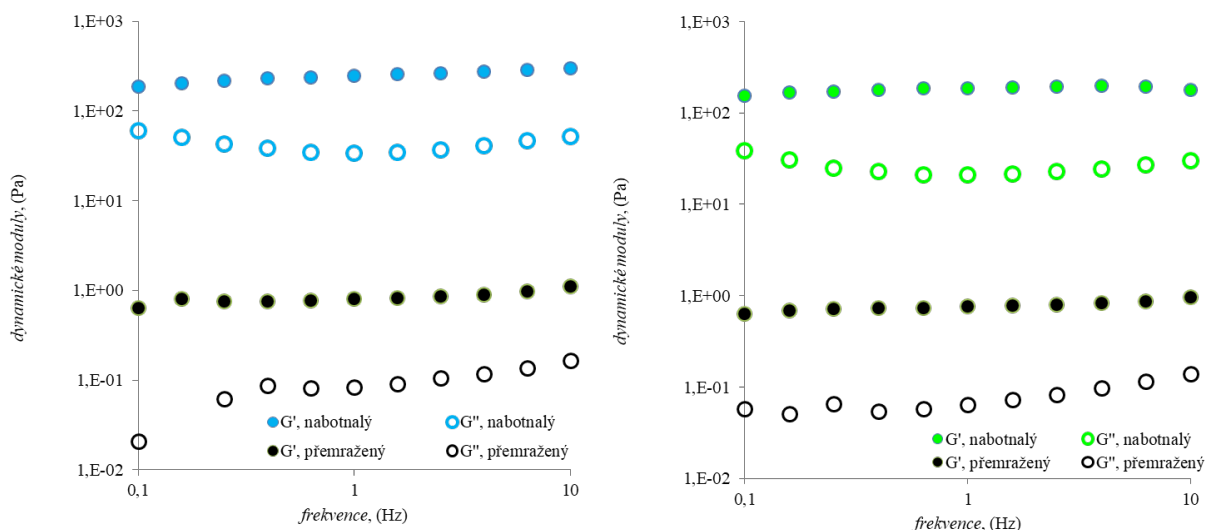
Vzorky SAP byly nejprve ponechány botnat v prostředí demineralizované vody po dobu 24 hodin. Od každého nabotnalého gelu byla odebrána část a ta byla vložena do mrazicího boxu, zbylý gel byl ponechán k reologickému viskoelastickému stanovení. Zmrazený vzorek byl po 24 hodinách vyjmut z mrazicího boxu a ponechán v laboratorních podmínkách dalších 24 hodin. Následně se stanovily viskoelastické vlastnosti u přemražených vzorků a bylo sledováno, jak se projevila expozice hydrogelů extrémně nízkým teplotám na jejich mechanické struktuře.

Lze konstatovat, že všechny vzorky jsou do jisté míry schopny odolávat expozici nízkých teplot pod bodem mrazu, v žádném vzorku nedošlo k úplnému rozpadu gelové struktury, všechny vzorky si víceméně zachovaly svůj elastický charakter. Téměř beze změny reagovaly humatizované vzorky bez přídavku AM vzorky AA-LH-NPK a AA-LH-10NPK (viz *obrázek 5*). Neplatí to však pro vzorek AA-LH, z čehož vyplývá, že absence NPK ve struktuře SAP vede k poklesu elastického charakteru hydrogelu po jeho přemražení, což potvrdily i výsledky náležící vzorku AA-LH (viz *obrázek 6*). Pokles elastického charakteru vzorků byl potvrzen

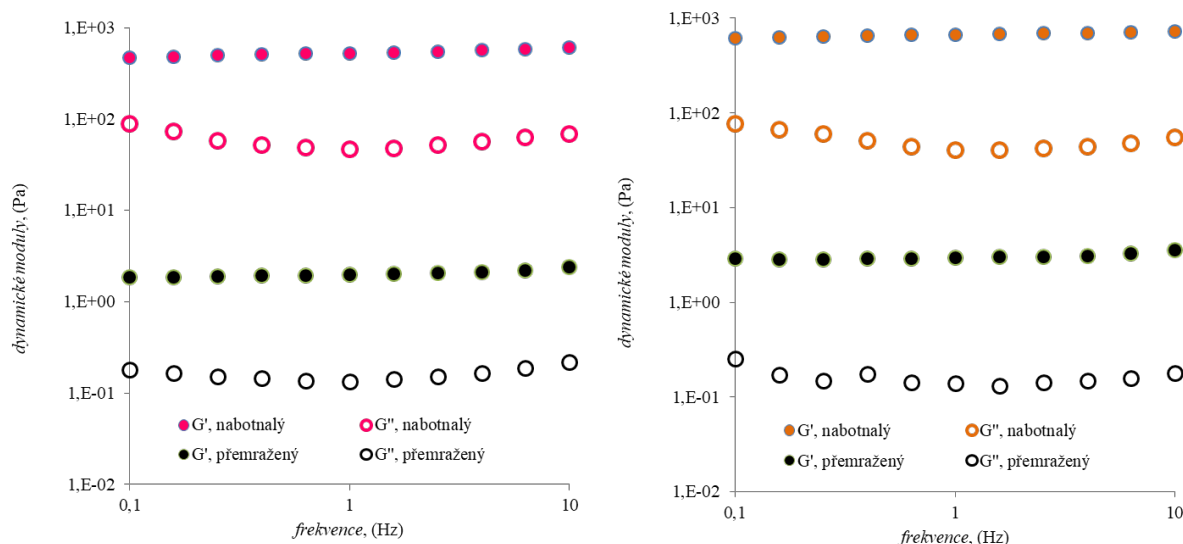
i u hydrogelů vzorků AA-AM-LH-NPK/10NPK (viz *obrázek 7*), což poukazuje na vliv přítomnosti AM, který zřejmě po přemražení vzorků přispívá v rozpadu polymerní sítě gelu. Zajímavá je teplotní stabilita vzorku AA-AM-NPK, který sice má ve své struktuře přídavek AM, ale přesto po přemražení zůstávají jeho mechanické vlastnosti téměř beze změny, dochází jen k velmi malému poklesu elastického charakteru, který je ale mnohem nápadnější u vzorku s desetkrát větším přídavkem NPK (viz *obrázek 8*).



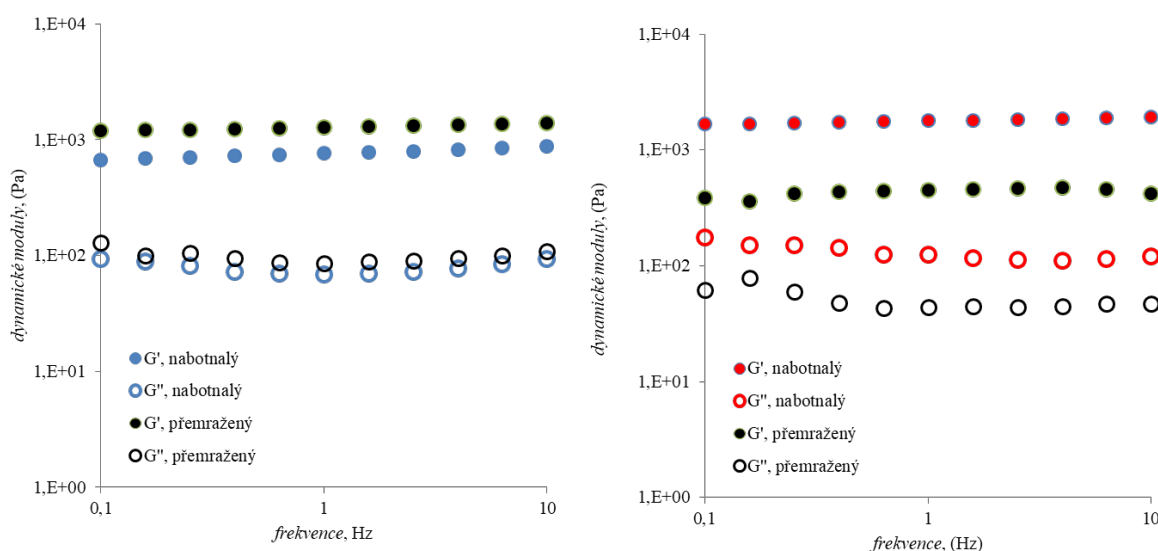
Obrázek 5 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH-NPK (vlevo) a AA-LH-10NPK (vpravo) před zmrazením a po rozmrazení



Obrázek 6 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorků AA-AM-LH (vlevo) a AA-LH (vpravo) před zmrazením a po rozmrazení



Obrázek 7 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorků AA-AM-LH-NPK (vlevo) a AA-AM-LH-10NPK (vpravo) před zmrazením a po rozmrazení



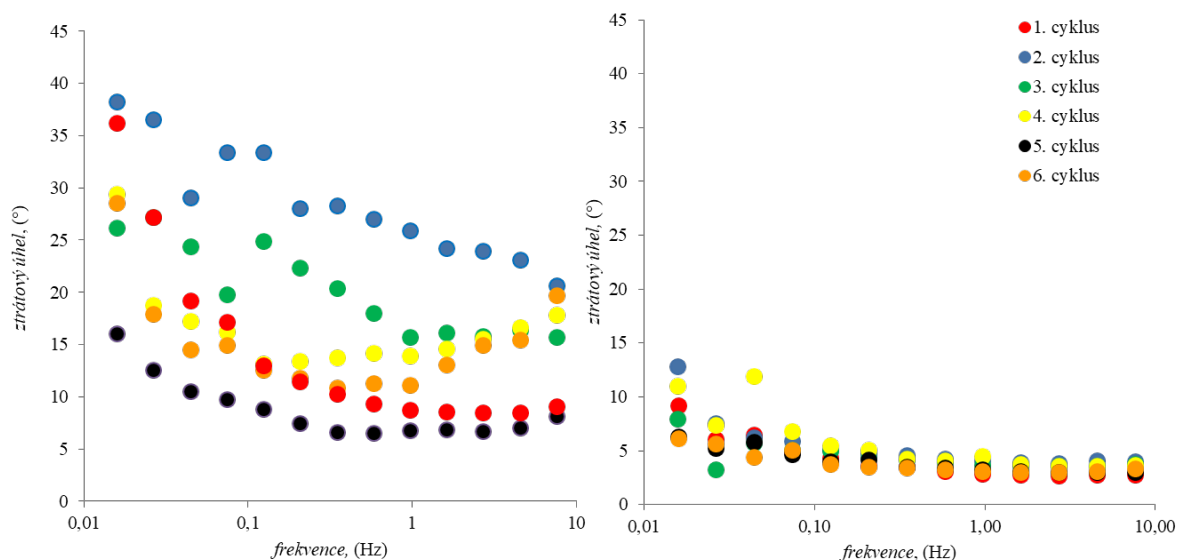
Obrázek 8 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-NPK (vlevo) a AA-AM-10NPK (vpravo) před zmrazením a po rozmrazení

5.3.3 Opakované botnění hydrogelů

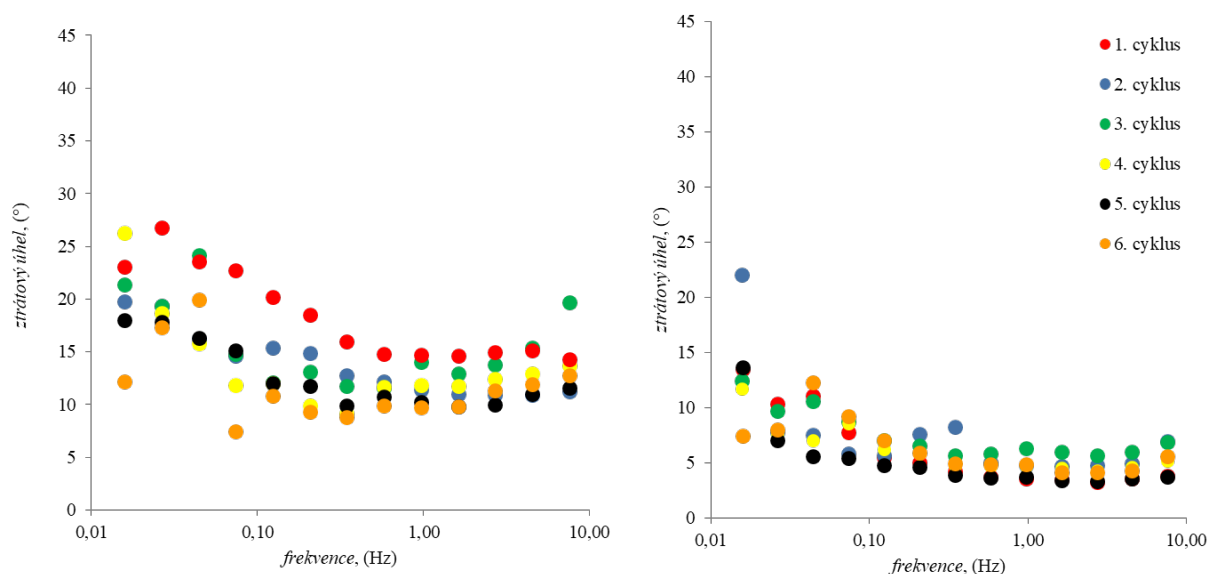
Vzorky SAP byly připraveny zesítováním lineárního polymeru AA, případně její kombinace s AM. Vznikla tím trojrozměrná síť reverzibilního gelu, který po vysušení tvoří xerogel a ten v prostředí vodného roztoku botná za vzniku hydrogelu a lze ho opět vysušit na xerogel. Primárním cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zda má opakované vysušování hydrogelů do formy xerogelu vliv na viskoelastické vlastnosti připravených gelů.

Opakované botnění se na viskoelastické vlastnosti hydrogelů projevilo nárůstem jejich elastického charakteru, což svědčí o zhoršení jejich botnací schopnosti způsobeném synerezí polymerní sítě hydrogelu. Hydrogely s menším obsahem vody ve struktuře, např. AA-AM-NPK, snášejí opakované botnací cykly lépe než dobře botnající vzorky, např. AA-AM-10NPK, což je dobře patrné z průběhu frekvenční

závislosti těchto vzorků, které jsou zobrazeny v grafu na *obrázku 9*. Výjimku z tohoto pravidla tvoří vzorky s absencí AM AA-LH-NPK/10NPK, které i přes výborné botnací vlastnosti jsou schopny zachovávat si dobře svoje mechanické vlastnosti i po opětovném vysušení a nabotnění (viz *obrázek 10*).



Obrázek 9 Frekvenční závislost ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-NPK (vlevo) a AA-AM-10NPK (vpravo) pro jednotlivé botnací cykly



Obrázek 10 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-LH-NPK (vlevo) a AA-LH-10NPK (vpravo) pro jednotlivé botnací cykly

5.4 UVOLŇOVÁNÍ AKTIVNÍCH LÁTEK

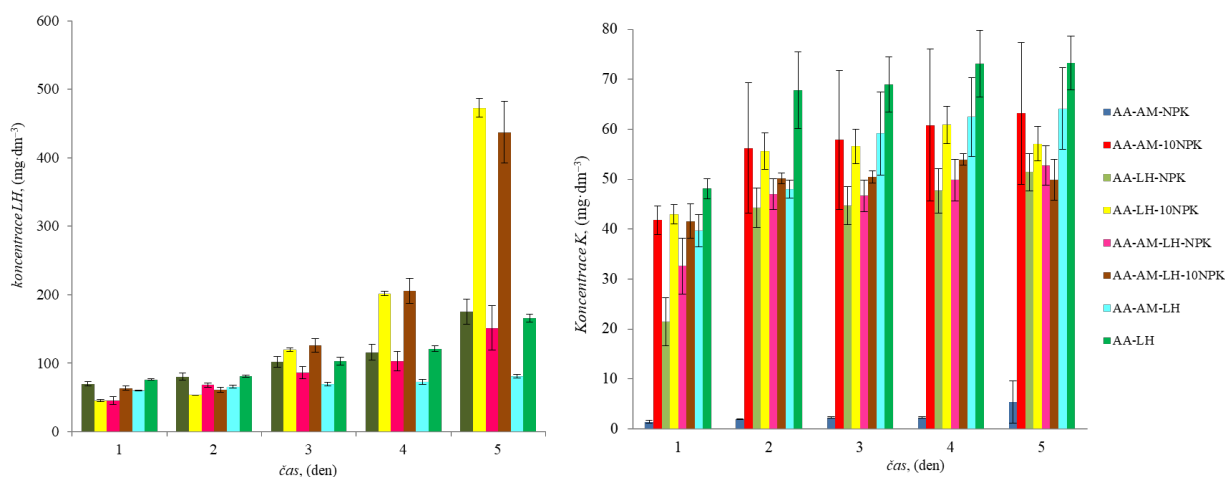
5.4.1 Pětidenní uvolňovací experiment

Xerogely všech vzorků SAP, vždy o navážce 0,05 g, byly umístěny do prostředí 200 ml deionizované vody. Každých 24 hodin po dobu pěti dnů byla v okolním

roztoku daného xerogelu prostřednictvím ICP-OES stanovena koncentrace draslíku a pomocí UV-VIS spektrometrie bylo stanoveno množství uvolněného LH.

Největším zdrojem K v kompozici studovaných SAP je LH. V grafu na *obrázku 11* vpravo je vidět, že vzorek AA-AM-NPK, který neobsahuje žádný přidaný LH, uvolnil do okolního prostředí nejméně draslíku. Ostatní vzorky měly ve své struktuře mnohem více K, ať už z LH nebo z NPK. Množství uvolněného draslíku koresponduje s jeho teoretickým množstvím v použitém xerogelu. Z hlediska časové závislosti je zde patrný zvyšující se trend v množství uvolněného draslíku s občasnými drobnými odchylkami, které mohly být způsobeny nedůkladným promícháním okolního roztoku hydrogelu před odebráním vzorku výluhu nebo chybou přístroje, případně použitím autosampleru, který neumožňuje promíchání analytu před samotným měřením.

Množství uvolněného LH z hydrogelové matrice do okolního prostředí deionizované vody bylo stanoveno metodou UV-VIS spektrometrie. Všechny vzorky byly proměřeny v rozsahu vlnových délek 200–900 nm. Prostřednictvím kalibrační křivky byly stanoveny hodnoty koncentrace LH z absorbance při vlnové délce 290 nm. Z grafu na *obrázku 11* je patrné, že dochází k nárůstu uvolněného LH v závislosti na čase. Nejvíce LH se uvolnilo ze vzorků AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK, které mají ve své struktuře vysoký obsah NPK. Nejméně humátu se uvolnilo ze vzorku AA-AM-LH, který ve své struktuře nemá přídavek NPK vůbec, stejně jako vzorek AA-LH, který však uvolňuje humát o něco ochotněji. Mírný negativní dopad přídavku AM na uvolňování humátu z matrice hydrogelu je patrný i pátý den při porovnání vzorků AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK, kdy o něco lépe uvolňuje LH vzorek bez přidaného AM. Všechny sledované dny uvolňoval humát lépe vzorek AA-LH-NPK než vzorek AA-AM-LH-NPK.



Obrázek 11 Množství uvolněného humátu (vlevo), množství uvolněného K do okolního prostředí hydrogelu

5.4.2 Pátnáctihodinový vymývací experiment

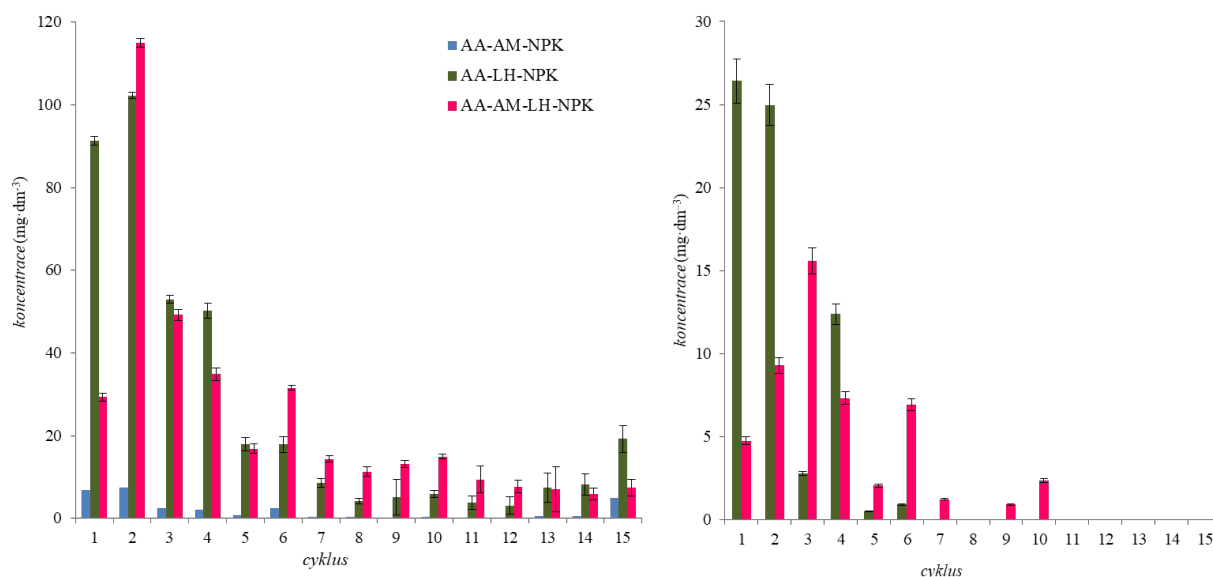
Pátnáctihodinový experiment se od pětidenního liší hlavně tím, že se v intervalu jedné hodiny slévá veškerý výluh z okolního prostředí hydrogelu a ten je podroben

stanovení obsahu K a LH jako v ostatních dvou experimentech. Hydrogel je znovu ponořen do prostředí deionizované vody a tento proces je opakován po dobu 15 hodin.

Množství uvolněného draslíku vzorků AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK je uvedeno v grafu na *obrázku 12*. Uvolňování K z matrice hydrogelů probíhá dle teorie, že nejprve se uvolňují aktivní látky z povrchu hydrogelu, následuje období se sníženou schopností uvolňování, kdy dochází k migraci sledovaných iontů uvnitř rozvolňující se matrice směrem k okolnímu prostředí a k jejich následnému uvolnění se zpožděním.

Množství uvolněného LH do okolního prostředí bylo stanoveno stejně jako v předchozím experimentu (viz **kapitola 5.4.1**). Výsledky jsou uvedeny v grafu na *obrázku 12* vpravo a je z nich patrné, že vzorek AA-LH-NPK uvolnil přítomný LH rychleji než AA-AM-LH-NPK, u něhož bylo uvolňování pozvolnější na úkor vysoké přítomnosti dusičnanů, které se z hydrogelové matrice uvolňují ochotněji než molekuly LH díky jejich velké rozpustnosti ve vodě. Znamená to tedy, že přítomnost AM ve struktuře SAP podporuje uvolňování dusičnanů, ale zároveň zpomaluje uvolňování LH.

Výsledky vymývacího experimentu ukazují, co se s největší pravděpodobností odehrává ve struktuře gelů během prvních 15 hodin botnání. Jak bylo potvrzeno metodami ISE, ICP-OES a IC, tak nejprve dochází k uvolnění aktivních látek z povrchu hydrogelů, po té dochází k procesu botnání, během kterého se rozvolňuje hydrogelová síť a umožňuje migraci aktivních látek směrem k fázovému rozhraní hydrogelu a deionizované vody a následuje jejich uvolnění.



Obrázek 12 Množství uvolněného K (vlevo) a LH (vpravo) do okolních roztoků hydrogelů

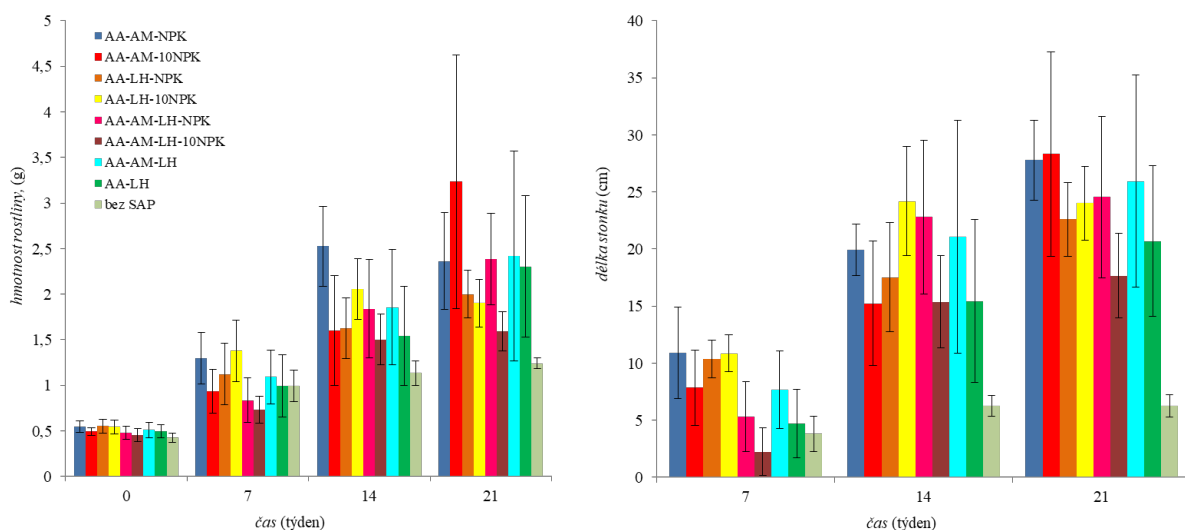
5.5 RŮSTOVÉ EXPERIMENTY

Rostliny vypěstované dle postupu v kapitole 4.5 byly v pravidelných intervalech vyjímány z půdy a byla stanovena jejich hmotnost (viz *obrázek 13* vlevo), byla měřena jejich nadzemní část – stonek s listy (viz *obrázek 13* vpravo) a délka podzemní části – kořenového systému (viz *obrázek 14* vlevo), který byl dále naskenován na černém pozadí a vyhodnocen metodou HarFA (viz *obrázek 14* vpravo). K[BW] je parametr úměrný relativnímu zastoupení pixelů na hranici černé a bílé a je tedy možné ho brát jako míru členitosti kořene [65, 67, 68].

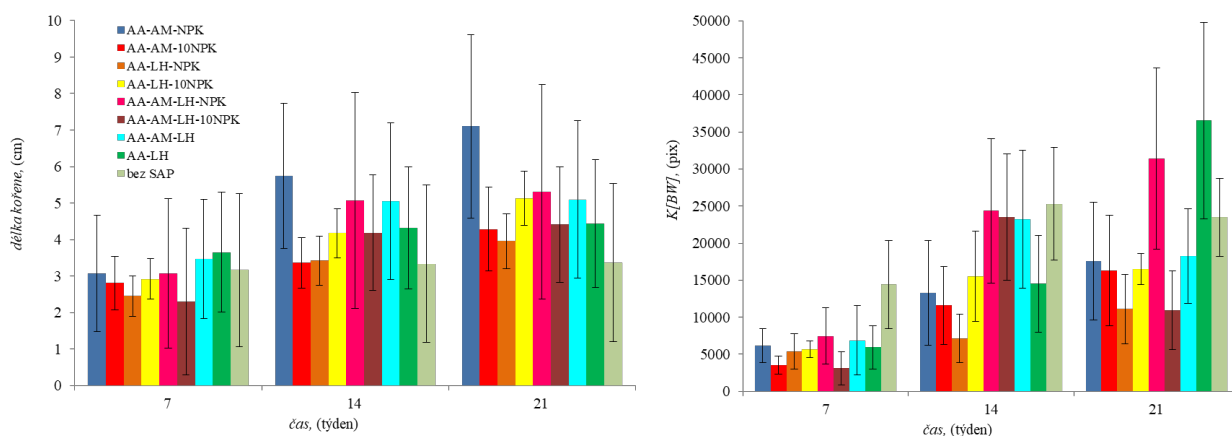
Přídavek všech studovaných SAP do modelové půdy má na pěstování rostlin pozitivní účinek. Za zdůraznění jistě stojí výjimečný účinek SAP AA-AM-NPK, AA-AM-10NPK, AA-AM-LH a AA-LH. Nutno podotknout, že se jedná o preparáty, u nichž nedochází ke kombinování syntetického hnojiva NPK a přírodního biostimulantu LH. Na druhou stranu byl zaznamenán velice dobrý vliv kombinovaného preparátu AA-AM-LH-NPK na vývoj sledovaných rostlin. Bylo by tedy vhodné ještě prozkoumat možnosti kombinace těchto dvou komponent inkorporovaných do struktury polymeru a přehodnotit, zda by nebylo lepší použít NPK s jiným poměrem živin, který by rostlinu podpořil spíše v pozdější fázi růstu, jelikož přídavek LH se pro nastartování růstových procesů zdá být zcela dostatečný. NPK v poměru živin 20 : 8 : 8 podporuje díky vysokému obsahu dusíku zejména rostlinný růst.

Dále zde byl velice dobře patrný efekt zadržování vody v půdě. Rostliny pěstované bez přítomnosti SAP byly zcela závislé na přidávané zálivce, kdežto rostliny v půdě obohacené o jakýkoliv přidaný SAP byly ke konci experimentu téměř přelité. Proto by v případě navazujících růstových pokusů bylo vhodné použít květníky s drenáží a spodními miskami, do nichž by se případně mohla aplikovat i zálivka.

Na závěr je potřeba zdůraznit, že cílem tohoto experimentu nebylo získat komplexní studii popisující růst rostlin za přítomnosti SAP, ale snahou bylo posoudit rizika, zda by mohly mít naše preparáty nulový nebo dokonce inhibiční efekt na živé rostliny.



Obrázek 13 Hmotnost rostliny a délka stonku rostliny v průběhu experimentu



Obrázek 14 Délka kořene rostliny (vlevo); počet pixelů na rozhraní mezi kořenovým systémem a pozadím (vpravo)

6 ZÁVĚR

V této dizertační práci byla navržena receptura na přípravu SAP pro zemědělské a environmentální aplikace. Cílem bylo připravit preparáty, které po aplikaci do půdy dokáží kombinovat dvě klíčové funkce, a to podporu schopnosti půdy hospodařit s vodou a řízené distribuce inkorporovaných aktivních látek do půdy. Celkem bylo připraveno osm různých vzorků SAP na bázi zesíťované AA. Některé vzorky byly obohaceny o přídavek monomeru AM, dále byly všechny obohaceny buď přírodním biostimulantem LH nebo syntetickým NPK nebo kombinací obou komponent. Hnojivo NPK bylo do vzorků přidáváno buď v menší, nebo větší dávce. Připravené polymery byly vysušeny do stavu xerogelu a dále byly podrobeny komplexnímu zkoumání.

Xerogely byly analyzovány metodou SEM, která ovšem poskytuje pouze data charakterizující povrch xerogelové formy hydrogelů, tudíž byly nabotnalé hydrogely zobrazeny SEM po jejich šokovém zmrazení a lyofilizaci. Výsledné vizualizace dokládají přítomnost porézní struktury hydrogelů všech vzorků.

Absorpční vlastnosti hydrogelů připravených vzorků byly nejprve otestovány prostřednictvím botnacích experimentů. Z výsledků je patrná velice dobrá nasákavost všech připravených vzorků SAP. Nejlépe ze všech vzorků botnají v prostředí deionizované vody vzorky s menším nebo žádným přídatkem NPK.

Viskoelastické vlastnosti hydrogelů všech vzorků SAP byly studovány prostřednictvím reologických experimentů. Hydrogely všech připravených vzorků SAP vykazují vlastnosti více podobné elastickému pevnému tělesu nežli viskózní kapalině. Výrazně se ode všech vzorků liší zejména vzorek AA-AM-10NPK, který má ze všech nejvíce elastický charakter a jeho struktura je nejvíce rigidní. Všechny hydrogely byly ponechány ve vodném prostředí a byly opět provedeny měření jejich viskoelastických vlastností po roce. Z dlouhodobého hlediska došlo u všech vzorků k poklesu elastické složky hydrogelové matrice na úkor viskózní, ale stále zůstává u všech hydrogelů převaha elastického charakteru nad viskózním. Všechny vzorky si tedy zachovávají charakter gelu i po roce setrvání v prostředí deionizované vody.

Jelikož jsou zkoumané vzorky SAP určeny pro zemědělskou a environmentální aplikaci, bylo důležité ověřit, zda je jejich hydrogelová struktura mrazuvzdorná. Všechny hydrogely byly zmrazeny a po rozmrazení byly stanoveny jejich viskoelastické vlastnosti. Hydrogely všech vzorků si po přemrazení zachovaly svůj tzv. solid-like charakter, z čehož vyplývá, že mohou být aplikovány i za předpokladu, že teploty okolního ovzduší klesnou pod bod mrazu.

Dále byly viskoelastické vlastnosti studovaných vzorků SAP stanovovány po jejich opakovaném botnání, které se na viskoelastické vlastnosti hydrogelů projevilo nárůstem jejich elastického charakteru, což svědčí o zhoršení jejich botnacích schopností způsobeném synerezí polymerní sítě hydrogelu. Hydrogely s menším obsahem vody ve struktuře snášejí opakované botnací cykly lépe než dobře botnající vzorky. Výjimku z tohoto pravidla tvoří vzorky s absencí AM AA-LH-NPK/10NPK, které i přes výborné botnací vlastnosti jsou schopny zachovávat si dobře svoje mechanické vlastnosti i vlivem opakovaného botnání.

Následovala série experimentů vedoucí k odhalení způsobu uvolňování aktivních složek z hydrogelové matrice. Nejprve byl proveden pětidenní experiment, kdy byly xerogely všech vzorků ponořeny do prostředí deionizované vody a každý den byly stanovovány vlastnosti okolního prostředí hydrogelu. Bylo zjištěno, že během první pěti dnů dochází k postupnému uvolňování aktivních látek do okolního prostředí hydrogelu u všech vzorků.

Dále následoval takzvaný vymývací experiment, během něhož se vzorky ponořily do prostředí deionizované vody, v hodinových intervalech bylo okolí hydrogelů sléváno a bylo v něm stanovováno množství uvolněných aditiv. Toto pozorování trvalo patnáct hodin, kdy během prvních několika hodin došlo k vymytí velké části inkorporovaných látek, poté následuje období velmi pomalého uvolňování, které je opět vystřídáno větší rychlostí uvolňování v závěrečných hodinách experimentu. Výsledky tohoto experimentu vypovídají o tom, že k uvolňování aktivních látek z polymerní matrice dochází už v průběhu botnání.

Nejprve se uvolňují látky z povrchu gelu, po té dochází k migraci nutrientů ze středu hydrogelové matrice a jejich uvolnění do okolního prostředí.

Souhrnně lze o uvolňovacích schopnostech všech studovaných vzorků říct, že dokáží ze své struktury uvolňovat přidané látky do okolního prostředí. Je patrný rychlý nárůst množství uvolněných aktivních látek během procesu botnání, kdy se uvolňují komponenty z povrchu gelové struktury, po rozvolnění polymerní sítě vlivem botnání začínají migrovat složky z vnitřní struktury hydrogelu a uvolňují se se zpožděním.

Na závěr souboru experimentů byly připravené vzorky SAP otestovány z hlediska jejich biologické aktivity. Pro tyto účely byly navrženy pěstební experimenty, které byly prováděny v pěstebním boxu na rostlinách kukuřice seté. Z výsledků práce vyplývá, že připravené nové formy SAP mají na růst rostlin pozitivní vliv, nezpůsobují inhibici jejich růstu ani jejich případné poškození. Bylo by tedy dobré do budoucna pokračovat v tomto výzkumu s cílem zavedení zkoumaných preparátů do praxe.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] RAJU, M. P., K. M. RAJU: Design and synthesis of superabsorbent polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **80**(14), 2635-2639. ISSN 0021-8995
- [2] BURR, R. C., G. F. FANTA, W. M. DOANE: Graft polymerization of starch with mixtures of acrylonitrile and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 1979, **24**(5), 1387-1390. ISSN 0021-8995
- [3] ZOHURIAAN-MEHR, M., K. KABIRI: Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*. 2008, **17**(6), 451-477
- [4] DABHI, R., N. BHATT, B. PANDIT: Effect on the Absorption Rate of Agricultural Super Absorbent Polymers under the Mixer of Soil and Different Quality of Irrigation Water. *International Journal of Engineering Research & Technology*. 2014, **3**(1), 1402-1406. ISSN 2278-0181
- [5] MILANI, P., D. FRANÇA, A. G. BALIEIRO, R. FAEZ: Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*. 2017, **27**(3), 256-266. ISSN 1678-5169
- [6] BEHERA, S., P. A. MAHANWAR: Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2020, **59**(4), 341-356. ISSN 2574-0881
- [7] SAYYARI, M., F. GHANBARI: Effects of Super Absorbent Polymer A200 on the Growth, Yield and Some Physiological Responses in Sweet Pepper (*Capsicum Annuum* L.) Under Various Irrigation Regimes. *International Journal of Agricultural and Food Research*. 2012, **1**(1). ISSN 1929-0969
- [8] MO, C., Z. SHU-QUAN, L. HUA-MIN, H. ZHAN-BIN, L. SHU-QIN: Synthesis of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, **102**(6), 5137-5143. ISSN 0021-8995

- [9] LU, S., M. DUAN, S. LIN. Synthesis of superabsorbent starch-graft-poly(potassium acrylate-co-acrylamide) and its properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, **88**(6), 1536-1542. ISSN 0021-8995
- [10] HEKMAT, A., A. BARATI, E. V. FRAHANI, A. AFRAZ: Synthesis and Analysis of Swelling and Controlled Release Behaviour of Anionic sIPN Acrylamide based Hydrogels. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. 2009, **3**(8), 383-387
- [11] HÜTTERMANN, A., L. J. B. ORIKIRIZA, H. AGABA: Application of Superabsorbent Polymers for Improving the Ecological Chemistry of Degraded or Polluted Lands. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2009, **37**(7), 517-526. ISSN 18630650
- [12] BORCHARD, W., P. JABLONSKI, Y. MASUDA: The thermodynamic water retention capacity of solutions and gels. *Water Research*. 2003, **37**(2), 17-45
- [13] ABEDI-KOUPAI, J., J. ASADKAZEMI: Effects of a Hydrophilic Polymer on the Field Performance of an Ornamental Plant (*Cupressus arizonica*) under Reduced Irrigation Regimes. *Iranian Polymer Journal*. 2006, **15**(9), 715-725
- [14] FIGGE, D.: Role of expanded clay and porous ceramic amendments on plant establishment in minespoils. *Environmental Pollution*. 1995, vol. 88, issue 2, s. 161–165
- [15] TORRES, M. O., A. VARENNES: Remediation of a sandy soil artificially contaminated with copper using a polyacrylate polymer. *Soil Use and Management*. 1998, **14**(2), 106-110
- [16] RAJU, K. M., M. P. RAJU, Y. M. MOHAN: Synthesis and water absorbency of crosslinked superabsorbent polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **85**(8), 1795-1801. ISSN 0021-8995
- [17] MARANDI, G. B., N. SHARIFNIA, H. HOSSEINZADEH: Synthesis of an alginate–poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with low salt sensitivity and high pH sensitivity. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, **101**(5), 2927-2937. ISSN 0021-8995
- [18] MA, S., M. LIU, Z. CHEN: Preparation and properties of a salt-resistant superabsorbent polymer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, **93**(6), 2532–2541. ISSN 0021-8995
- [19] LI, Y., X. LI, L. ZHOU, X. ZHU, B. LI: Study on the synthesis and application of salt-resisting polymeric hydrogels. *Polymers for Advanced Technologies*. 2004, **15**(12), 34-38
- [20] LI, A., A. WANG: Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite. *European Polymer Journal*. 2005, **41**(7), 1630-1637
- [21] WU, J., J. LIN, M. ZHOU, C. WEI: Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000, **21**(15), 1032-1034. ISSN 10221336
- [22] LIN, J., J. WU, Z. YANG, M. PU: Synthesis and Properties of Poly(acrylic acid)/Mica Superabsorbent Nanocomposite. *Macromolecular Rapid Communications*. 2001, **22**(6), 422-424. ISSN 10221336

- [23] LI, A., A. WANG, J. CHEN: Studies on poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. II. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, **94**(5), 1869-1876. ISSN 0021-8995
- [24] HASELBACH, J., S. HEY, T. BERNER: Short-Term Oral Toxicity Study of FAVOR PAC in Rats. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2000, **32**(3), 310-316
- [25] HASELBACH, J., T. BERNER, H. WRIGHT, E. DUNLAP: Single-Dose Oral Toxicity Study of a Cross-linked Sodium Polyacrylate/Polyvinyl Alcohol Copolymer in Chickens (*Gallus domesticus*). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2000, **32**(3), 332-336
- [26] GARAY-JIMENEZ, J. C., A. YOUNG, D. GERGERES, K. GREENHALGH, E. TUROS: Methods for purifying and detoxifying sodium dodecyl sulfate-stabilized polyacrylate nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2008, **4**(2), 98-105
- [27] BASANTA, M., M. DÍAZ-RAVIÑA, S. GONZÁLEZ-PRIETO, T. CARBALLAS: Biochemical properties of forest soils as affected by a fire retardant. *Biology and Fertility of Soils*. 2002, **36**(5), 377-383
- [28] LIU, G., L. ZOTARELLI, Y. LI, D. DINKINS, Q. WANG, M. OZORES-HAMPTON: Controlled-Release and Slow-Release Fertilizers as Nutrient Management Tools. In: *EDIS - Electronic Data Information Source - UF/IFAS Extension* [online]. University of Florida, 2014, 2015-01-08 [cit. 2015-01-12]. Dostupné z: <http://edis.ifas.ufl.edu/hs1255>
- [29] DAVIDSON, D., F. X. GU, R. M. WILKINS: Materials for Sustained and Controlled Release of Nutrients and Molecules To Support Plant Growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012, **60**(4), 343-356. ISSN 0021-8561
- [30] DU, C., J. ZHOU, A. SHAVIV: Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. *Journal Of Polymers And The Environment*. SPRINGER/PLENUM PUBLISHERS, 2006, **14**(3), 223-230. ISSN 1566-2543
- [31] PLUDER, Karl-Heinz. *Long-term fertiliser rods* [Patent]. DE4436924. Uděleno 18. 4. 1996.
- [32] NODA, Isao a Michael Matthew SATKOWSKI. THE PROCTER & GAMBLE COMPANY. *Polylactones; erosion control* [Patent]. US6903053 B2 US10/309,997. Uděleno 7. 6. 2005. Zapsáno 4. 12. 2002.
- [33] RUSTEMEYER, Paul, Wolfgang KOPPE, Dirk HÖLTER. *Biodegradable plastic and use thereof* [Patent]. US 13/124,226, US20110197642 A1. Uděleno 18. 8. 2011. Zapsáno 17. 9. 2009
- [34] COSTA, M. M. E., E. C. M. CABRAL-ALBUQUERQUE, R. L. FIALHO, T. L. M. ALVES, J. C. PINTO. Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea granules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, **61**(42), 9984-9991. ISSN 0021-8561
- [35] ZHAN, F., M. LIU, M. GUO, L. WU: Preparation of superabsorbent polymer with slow-release phosphate fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, **92**(5), 3417-3421. ISSN 0021-8995

- [36] PACIOLLA, M.D., S. KOLLA, S.A. JANSEN: The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Advances in Environmental Research*. 2002, **7**(1), 169-178. ISSN 1093-0191
- [37] FLORY, Paul J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, c1953, 672 s. ISBN 08-014-0134-8
- [38] CHU, M., S. Q. ZHU, Z. B. HUANG, H. M. LI: Influence of potassium humate on the swelling properties of a poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ potassium humate superabsorbent composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **107**(6), 3727-3733. ISSN 0021-8995
- [39] ZHANG, J., R. LIU, A. LI, A. WANG: Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgit superabsorbent composites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006, **17**(1), 12-19. ISSN 1042-7147
- [40] ZHANG, J. P., H. CHEN a A. Q. WANG. Study on superabsorbent composite—VII. Effects of organification of attapulgit on swelling behaviors of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/organo-attapulgit composite. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006, **17**(5), 379-385. ISSN 1042-7147
- [41] LI, A., J. ZHANG a A. WANG. Synthesis, characterization and water absorbency properties of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite. *Polymers for Advanced Technologies*. 2005, **16**(9), 675-680. ISSN 1042-7147
- [42] LEE, W. F., R. J. WU. Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly[sodium acrylate-co-3-dimethyl(methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, **64**(9), 1701-1712. ISSN 00218995
- [43] LEE, W. F. a C. F. CHEN: Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-sulfobetaine) hydrogels. II. Synthesis and swelling behaviors of the [2-hydroxyethyl methacrylate-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, **69**(10), 2021-2034. ISSN 0021-8995
- [44] LEE, W. F, Y. L. HUANG: Superabsorbent polymeric materials IX: Effect of cationic structure on swelling behavior of crosslinked poly(sodium acrylate-co-cationic monomers) in aqueous salt solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **81**(8), 1827-1837. ISSN 0021-8995
- [45] OMIDIAN, H., S. A. HASHEMI, P. G. SAMMES, I. MELDRUM: A model for the swelling of superabsorbent polymers. *Polymer* . 1998, **39**(26), 6697-6704 ISSN 00323861
- [46] MALCOLM, R. L., P. MACCARTHY: Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. *Environmental Science*. 1986, **20**(9), 904-911. ISSN 0013-936x
- [47] RASTGHALAM, Z. S., M. HOODAJI, H. JAVANMARD: The Influence of Humic Acid and Nano-superabsorbent Application on the Growth of Brassica Napus L. in Lead-contaminated Soil. In: *2011 International Conference on Environmental and Agriculture Engineering IPCBEE*. 15. Singapore: IACSIT Press, 2011, 71 - 75
- [48] LIU, J., Q. WANG a A. WANG. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers*. 2007, **70**(2), 166-173. ISSN 01448617

- [49] ZHANG, J. P., A. LI a A. Q. WANG: Study on superabsorbent composite. V. Synthesis, swelling behaviors and application of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/attapulgit superabsorbent composite. *Polymers for Advanced Technologies*. 2005, **16**(11-12), 813-820. ISSN 1042-7147
- [50] SEKI, Y., A. TORGÜRSÜL a K. YURDAKOC: Preparation and characterization of poly(acrylic acid)-iron rich smectite superabsorbent composites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2007, **18**(6), 477-482. ISSN 1042-7147
- [51] DORRAJI, S. S., A. GOLCHIN, S. AHMADI: The Effects of Hydrophilic Polymer and Soil Salinity on Corn Growth in Sandy and Loamy Soils. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2010, **38**(7), n/a-n/a. ISSN 18630650
- [52] BAI, W., H. ZHANG, B. LIU, Y. WU, J. SONG: Effects of super-absorbent polymers on the physical and chemical properties of soil following different wetting and drying cycles. *Soil Use and Management*. 2010, **26**(3), 253-260. ISSN 0266-0032
- [53] BHARDWAJ, A. K., I. SHAINBERG, D. GOLDSTEIN, D. N. WARRINGTON, G. Levy JLEVY, A.E. REISENAUER: Water Retention and Hydraulic Conductivity of Cross-Linked Polyacrylamides in Sandy Soils. *Soil Science Society of America Journal*. 2007, **71**(2). ISSN 1435-0661
- [54] GAO, L., S. WANG a X. ZHAO: Synthesis and characterization of agricultural controllable humic acid superabsorbent. *Journal of Environmental Sciences*. 2013, **25**(1), 69-76. ISSN 1001-0742
- [55] ZHANG, J., A. LI, A. WANG: Synthesis and characterization of multifunctional poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite. *Reactive and Functional Polymers*. 2006, **66**(7), 747-756. ISSN 1381-5148
- [56] ZHANG, J., Q. WANG a A. WANG: Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers*. 2007, **68**(2), 367-374. ISSN 0144-8617
- [57] POURJAVADI, A., H. HOSSEINZADEH: Synthesis and Properties of Partially Hydrolyzed Acrylonitrile-co-Acrylamide Superabsorbent Hydrogel. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2010, **31**(11), 3163-3172. ISSN 0253-2964
- [58] SOLEIMANI, F., F. AZADI, H. SADEGHI, H. SHAHSAVARI, A. SOLEIMANI, F. SADEGHI: Investigation of Rheology Biocopolymer Based on Starch-poly(sodium acrylate-co-acrylamide). *Asian Journal of Chemistry*. 2013, **25**(10), 5377-5380. ISSN 0970-7077
- [59] TAMSILIAN, Y., A. RAMAZANI S. A.:STUDY OF HYDROGEL MODIFIED DRILLING FLUID: PREPARATION, RHEOLOGICAL PROPERTIES AND SWELLING BEHAVIORS OF CHITOSAN N-ISOPROPYLACRYLAMIDE HYDROGEL. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 2012, **6**(2), 79-91. ISSN 1982-0593
- [60] RAMAZANI-HARANDI, M.J., M.J. ZOHURIAAN-MEHR, A.A. YOUSEFI, A. ERSHAD-LANGROUDI a K. KABIRI. Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels. *Polymer Testing*. 2006, **25**(4), 470-474. ISSN 0142-9418

- [61] CURTO, Fabio, Giorgio FERRARI a Stefano CARRA. THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY. *Rheological Approach for Recycling Returned Concrete* [online]. Mapei S.p.A, R&D Lab, Milan, Italy, 2013, (21), 6 s. [cit. 2014-7-16].
- [62] PARVATHY, P. C., A. N. JYOTHI: Rheological and thermal properties of saponified cassava starch- g -poly(acrylamide) superabsorbent polymers varying in grafting parameters and absorbency. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, **131**(11), n/a-n/a. ISSN 0021-8995
- [63] EXON, J. H. A Review of the Toxicology of Acrylamide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* . 2006, 9(5), 397-412. ISSN 1521-6950
- [64] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha: VŠCHT, 1998, 198 s. ISBN 80-708-0331-2
- [65] HarFA Harmonic and Fractal Analysis. *IMAGE SCIENCE FUNDAMENTAL* [online]. Brno: Brno University of Technology [cit. 2020-05-23]. Dostupné z: <https://www2.fch.vut.cz/lectures/imagesci/>
- [66] AKHTER, J., K. MAHMOOD, K.A. MALIK, A. MARDAN, M. AHMAD a M.M. IQBAL. Effects of hydrogel amendment on water storage of sandy loam and loam soils and seedling growth of barley, wheat and chickpea. *Plant, Soil and Environment*. 2011, 50(10), 463-469. ISSN 1214-1178
- [67] DAVID, J., D. ŠMEJKALOVÁ, Š. HUDECOVÁ, O. ZMEŠKAL, R. VON WANDRUSZKA, T. GREGOR a J. KUČERÍK. The physico-chemical properties and biostimulative activities of humic substances regenerated from lignite. In: *SpringerPlus*. 2014, **3**(1), s. 1-16. ISSN 2193-1801
- [68] TOMANKOVA, K., P. JERABKOVA, O. ZMESKAL, M. VESELA, J. HADERKA. Use of Image Analysis to Study Growth and Division of Yeast Cells. *Journal of Imaging Science and Technology* . 2006, **50**(6). ISSN 10623701

8 ŽIVOTOPIS

Osobní informace

Jméno a příjmení	Romana Kratochvílová, rozená Kolajová
Datum a místo narození	7. 1. 1988 v Kyjově
Telefon	+ 420 736 452 951
e-mail	romana.kolajova@gmail.com

Vzdělání

2012 - současnost	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Doktorský studijní program Fyzikální chemie
2007 - 2012	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Studium bakalářského a magisterského oboru Spotřební a fyzikální chemie Ukončeno státní závěrečnou zkouškou, titul Ing.

1999 - 2007	Gymnázium Bučovice Všeobecné osmileté gymnázium Studium ukončené maturitní zkouškou
Studijní pobyty a zahraniční konference	
listopad - prosinec 2015	Johannes Kepler Universität Linz, Österreich Aktion
červen 2015	15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists, Mainz, Germany Posterový příspěvek
květen 2015	Johannes Kepler Universität Linz, Österreich Rozvojové programy MŠMT
listopad 2014	Johannes Kepler Universität Linz, Österreich Rozvojové programy MŠMT
září 2014	6th International Conference on Polymer Behaviour, Wien, Österreich Posterová prezentace
červen 2013	14th Nordic-Baltic IHSS Symposium 2013, Uppsala, Sweden Prezentace, udělen studijní grant
červenec 2012	University Ghent, Belgium Summer Student Course – Fossil fuels
srpen – prosinec 2011	University of Turku, Finland Erasmus

9 SEZNAM PUBLIKACÍ

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; SEDLÁČEK, P.; POŘÍZKA, J.; KLUČÁKOVÁ, M.: Composite Materials for Controlled Release of Mineral Nutrients and Humic Substances for Agricultural Application. *Soil Use and Management*. 2020, manuskript. ISSN: 1475-2743

PEKAŘ, M.; ENEV, V.; KALINA, M.; KUBÍKOVÁ, L.; KRATOCHVÍLOVÁ, R.; SMILKOVÁ, M. Pomocné půdní látky pohledem fyzikální chemie. *Zahradnictví. Profi Press, s.r.o. GC GF*, 2019, roč. 18, č. 11, s. 66-71. ISSN: 1213-7596.

KLUČÁKOVÁ, M.; KRATOCHVÍLOVÁ, R.; SEDLÁČEK, P. Composite materials for controlled release of nutrients. In *19th International Conference of International Humic Substances Society. Humic Substances and their Contribution to the Climate Change Mitigation*. Sofia: Bulgarian Humic Substances Society, 2018. p. 303-304. ISBN: 978-619-90189-3-4.

LAŠTŮVKOVÁ, M.; SMILEK, J.; KALINA, M.; KRÁČALÍK, M.; KRATOCHVÍLOVÁ, R.; PEKAŘ, M. Characterization of hydrogels by macro and microrheological techniques. In *Nanocon Conference Proceeding*. 1st edition 2017. Ostrava. Tanger. Ltd., 2016. p. 792-797. ISBN: 978-80-87294-71-0.

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P. Application of humic substances through the controlled release systems. In *Proc. Nanocon 2016*. 1. Ostrava: Tanger, 2016. p. 379-382. ISBN: 978-80-87294-71-0.

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M. *Functional Hydrogels in Agricultural Usage*. Mainz, Germany: 2015. p. 87-87.

KALINA, M.; SMILEK, J.; KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KRŇÁVKOVÁ, Š.; LAŠTŮVKOVÁ, M.; KLUČÁKOVÁ, M. Study of agarose gelation process by unconventional dynamic light scattering method. *Czech Chemical Society Symposium Series*, 2015, vol. 13, no. 2, p. 81-84. ISSN: 2336-7210.

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P.; LAŠTŮVKOVÁ, M.; KALINA, M. SUPERABSORBENT POLYMERS AND THEIR EFFECT ON SOIL WATER RETENTION. *Czech Chemical Society Symposium Series*, 2015, vol. 13, no. 2, p. 45-162. ISSN: 2336-7210.

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P.; POŘÍZKA, J.; STRÍTEŽSKÁ, S. *Superabsorbent Polymers for Agricultural Usage*. 6th International Conference on Polymer Behaviour, Programme and Abstract Booklet. 2014.s. 47-47.

KRATOCHVÍLOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; SEDLÁČEK, P.; POŘÍZKA, J.; STRÍTEŽSKÁ, S. *Superabsorbent Polymers with the Function of Controlled Release*. NANOCON 2014 Conference proceedings. 1. 2014. s. 159-159. ISBN: 978-80-87294-55-0.

SEDLÁČEK, P.; ENEV, V.; KOLAJOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; KALINA, M. *Výzkum a vývoj nových aplikačních produktů na bázi Lignohumátu - závěrečná zpráva etapy 2*. 2014. s. 1-19.

KLUČÁKOVÁ, M.; KOLAJOVÁ, R. *Dissociation ability of humic acids: Spectroscopic determination of pKa and comparison with multi-step mechanism*. REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, 2014, roč. 78, č. 1, s. 1-6. ISSN: 1381- 5148.

SEDLÁČEK, P.; ENEV, V.; KOLAJOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M.; KALINA, M. *Strukturní analýza produktů chemické oxidace lignosulfonanu*. 2014. s. 1-18.

KOLAJOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M. *Determination of pKa of Humic Acids by UV/ VIS Spectrometry*. Studentská konference Chemie je život Sborník abstraktů. Purkyňova 464/118, 612 00 Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN: 978-80-214-4545- 8.

KLUČÁKOVÁ, M.; KOLAJOVÁ, R. *New Method for Determination of pKa of Humic Acid*. In Proc. 15th International Conference on Environment and Mineral Processing. Part I - III. Ostrava: VŠB- TU Ostrava, 2011. s. 225-229. ISBN: 978-80-248-2387- 4.

ČECHOVÁ, E.; KOLAJOVÁ, R.; KLUČÁKOVÁ, M. *Characterization of humic acids from point of view of dissociation*. In Proc. XV Meeting of International humic Substances Society, Vol. 2. Tenerife: Institutional Repository of "Consejo Superior de Investigaciones Científicas", 2010. s. 122-125.

10 ABSTRAKT

V předkládané dizertační práci byly studovány nové formy superabsorpčních polymerů (dále jen SAP) na bázi kyseliny akrylové. Jedná se o materiály pro zemědělské aplikace, které mají půdě zajistit dostatečnou zvlahost zejména v období sucha a zároveň mají zprostředkovat přísun živin pěstovaným rostlinám. Osm různých vzorků SAP bylo připraveno síťovací polymerací částečně zneutralizované kyseliny akrylové. Jako iniciátor byl v reakci použit peroxodisíran draselný a jako síťovací činidlo byl přidáván N,N-methylenbisakrylamid. Některé vzorky obsahovaly navíc přídavek druhého monomeru akrylamidu. Všechny polymery byly obohaceny hnojivy – přírodním lignohumátem nebo syntetickým NPK, popřípadě jejich kombinací. U připravených vzorků byly nejprve studovány botnací charakteristiky, jež byly stanovovány v prostředí s různou iontovou silou. Dále byl zkoumán vliv výchozí velikosti xerogelových granulí vzorků SAP na množství absorbované vody. Viskoelastické vlastnosti hydrogelů všech studovaných vzorků byly stanoveny na rotačním reometru. Studovaly se změny viskoelastického chování v čase, vlivem přemrznutí a vlivem opakovaných botnací a vysušovacích cyklů. Vzorky byly testovány na jejich schopnost uvolňovat do svého okolního prostředí inkorporovaný lignohumát a NPK ve třech modelových experimentech. Na závěr celé práce byla otestována biologická aktivita připravených preparátů SAP. K tomuto účelu byly vzorky SAP zkoumány v rámci půdních a růstových experimentů. Nejprve byla otestována jejich schopnost zadržovat v modelové půdě vodu. V růstových experimentech byly pěstovány semena kukuřice seté v prostředí modelové půdy obohacené postupně o všechny vzorky SAP. Byl studován vliv SAP na růst nadzemní i podzemní části rostliny, na jejich hmotnost a rozvětvení jejich kořenového systému, které bylo objektivně posouzeno prostřednictvím programového produktu Harmonic and Fractal Image Analyzer.

11 ABSTRACT

The new forms of superabsorbent polymers (SAP) on the base of acrylic acid were developed and studied in this thesis. The SAP are focused on agricultural and environmental applications. While they are applied to the soil, SAP can prevent water losing and they become a reservoir of humidity in case of dry season, moreover in combination with fertiliser they play role of controlled release medium. Eight various samples of SAP were experimentally prepared by networking of partially neutralized acrylic acid. Potassium peroxydisulfate was used as the initiator and N,N-methylenebisacrylamide as the crossing agent. Some of samples contained addition of second monomer of acrylamide. All of them were enriched by fertilisers – natural lignohumate or synthetic NPK or combination of both. The swelling characteristics of prepared samples were investigated in conditions of various ionic strength. The influence of xerogels' particles size on swelling properties was also observed. The viscoelastic characteristics of hydrogel form of all SAP were determined by using of rotation rheometer. The changing of viscoelastic properties were studied in dependence on time, on freezing and on repeating swelling cycles. On top of that the controlled releasing ability of SAP was tested due to three modelling experiments. The biological activity of all polymer products was tested at the end of the thesis. All samples of SAP were incorporated into the artificial soil and the ability of the water retention in the soil was observed. The growing experiments were running by using of corn plants. The size and the mass of each plant were measured and branching of the root was objectively evaluated by programme Harmonic and Fractal Image Analyzer.