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

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání dizertační práce

Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	Akademický rok:	2019/20
Studentka:	**Ing. Romana Kratochvílová**		
Studijní program:	Fyzikální chemie		
Studijní obor:	Fyzikální chemie		
Vedoucí práce:	**prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**		

Název dizertační práce:

Vývoj nových aplikačních forem huminových látek pro zemědělské a environmentální aplikace

Zadání dizertační práce:

Příprava superabsorbentů s různým obsahem nutrientů. Charakterizace superabsorbentů z hlediska jejich složení, botnacích schopností a reologických vlastností. Popis uvolňování nutrientů z hydrogelů. Stanovení biologické aktivity.

Termín odevzdání dizertační práce: 11.6.2020:

Ing. Romana Kratochvílová student(ka)	prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

V Brně dne 22.5.2020

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 závlahu 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 botnacích 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.

KLÍČOVÁ SLOVA

Superabsorbent, hydrogel, reologie, botnání, huminové látky

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.

KEY WORDS

Superabsorbent, hydrogel, rheology, swelling, humic substances

KRATOCHVÍLOVÁ, Romana. *Vývoj nových aplikačních forem huminových látek pro zemědělské a environmentální aplikace*. Brno, 2020. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/128333. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Ing. Romana Kratochvílová

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala mé vedoucí dizertační práce prof. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za vedení, cenné připomínky, čas a energii, kterou mi věnovala po celou dobu mého studia. Mé poděkování si zaslouží také Ing. Petr Sedláček, Ph.D., který mi poskytoval cenné rady a konzultace při řešení experimentů. Velice děkuji i celému týmu mých kolegů z Fakulty chemické za skvělou spolupráci.

Speciální poděkování patří mým rodičům, manželovi Romanovi, Vašíkovi a Vilince za velkou trpělivost a neustálou podporu.

OBSAH

1 ÚVOD 8
2 TEORETICKÁ ČÁST 9
2.1 Superabsorpční polymery 9
2.1.1 Historie a původ 9
2.1.2 Aplikace pro zlepšení životního prostředí 9
2.1.3 Struktura a syntéza 11
2.2 Hydrogely 13
2.2.1 Struktura a vlastnosti hydrogelů 13
2.2.2 Hydrogely jako systémy pro cílené uvolňování látek 13
2.2.3 Tokové vlastnosti hydrogelů 18
3 Současný stav řešené problematiky 21
3.1 Superabsorpční polymery v zemědělských aplikacích 21
3.2 Reologie superabsorpčních polymerů 25
4 CÍL PRÁCE 28
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 29
5.1 Použité přístroje 29
5.2 Použité chemikálie 29
5.3 Příprava vzorků SAP a jejich charakterizace 29
5.4 Mechanické vlastnosti vzorků SAP 30
5.4.1 Botnací experimenty 30
5.4.2 Tokové vlastnosti gelů 31
5.5 Studium uvolňování aktivních látek z matrice SAP 32
5.5.1 Pětidenní uvolňovací experiment 33
5.5.2 Vymývací experiment 33
5.5.3 Dlouhodobý experiment v oddělených nádobách 33
5.6 Půdní a růstové experimenty 33
5.6.1 Test zádrže vody půdou obohacenou o SAP 34
5.6.2 Růstový experiment 34
6 VÝSLEDKY A DISKUZE 36
6.1 Charakterizace vzorků SAP 36
6.2 Mechanické vlastnosti SAP 42

6.2.1 Botnací experimenty 42
6.2.2 Viskoelastické vlastnosti hydrogelů 53
6.3 Uvolňovací experimenty 84
6.3.1 Pětidenní uvolňovací experiment 84
6.3.2 Vymývací experiment 94
6.3.3 Dlouhodobý experiment v oddělených nádobách 102
6.4 Půdní a růstové experimenty 111
6.4.1 Test zádrže vody půdou obohacenou o SAP 111
6.4.2 Růstový experiment 115
7 ZÁVĚR 124
8 LITERATURA 127
9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK 136
10 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ 137
11 PŘÍLOHY 138

1 ÚVOD

Zhoršující se stav životního prostředí se týká každého. Člověk v něm musí žít 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 napravil. 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 přídavkem 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 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Superabsorpční polymery

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 nabotnání 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].

2.1.1 Historie a původ

První zmínka o SAP se objevila v souvislosti s modifikovaným škrobem, celulózou a dalšími polymery na bázi polyvinylalkoholu, polyethylenoxidu, atd. Všechny tyto látky jsou vysoce hydrofilní a mají vysokou afinitu k vodě. Jemné zesíťování, ať už chemické nebo fyzikální, zapříčiňuje jejich schopnost ve vodě botnat, ne však se rozpouštět. Původní preparáty byly postupně nahrazeny syntetickými přípravky. V roce 1938 byla poprvé polymerizována kyselina akrylová (dále jen AA) s divinylbenzenem ve vodném prostředí [4]. V padesátých letech byla vyvinuta generace hydrogelů na bázi hydroxyalkylmethakrylátu [5]. Později byl radiací vodného roztoku monomeru připraven zesíťovaný akrylát draselný, který našel uplatnění při hašení požárů [6]. Americká společnost Northern Regional Research Laboratory vyrobila první komerční SAP na bázi škrobu a polyakrylonitrilu, který měl uplatnění v zemědělství. V Japonsku byly poprvé použity SAP při výrobě dámských vložek v roce 1978 a ve Francii a Německu se začaly v roce 1980 vyrábět první pleny s přídavkem SAP [5].

2.1.2 Aplikace pro zlepšení životního prostředí

Stále větší množství půdy je znehodnocováno v důsledku činnosti člověka. Hlavním problémem se stává zejména úbytek organické složky půdy. Déšť 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 [7, 8]. 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 [4]. Superabsorpční polymery pak umožňují rostlinám lépe reagovat na období sucha, protože mají k dispozici dostatečné množství vláhy, čímž se předchází zbytečnému poškození rostlin [9]. Tato schopnost SAP má velký vliv na snížení nákladů hospodářské výroby a to zejména díky možnosti snížení množství aplikované zálivky [10–12]. Množství zadržené vody souvisí s mnoha okolními vlivy, lze ho charakterizovat prostřednictvím stupně nabotnání, který bude blíže rozebrát v **kapitole 2.2.1**. Botnání SAP 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 [13–15].

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 hnojivy. 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 zabrání tím jejich proniknutí do rostlinného těla [13, 16, 17].

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, 13, 18–21]. Zlepšení nasákavostli půdy degradované nadměrnou přítomnosti solí je možné použitím kompozitů na bázi AA a akrylamidu (dále jen AM) s přídavkem anorganických minerálních jílů [21–25].

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 [10, 11]. 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 [14].

Superabsorpční polymery byly samozřejmě zkoumány i z pohledu jejich eko-kompatibility a biodegradability. V mnoha pracích byl jejich toxikologický profil zdravý neškodný [13, 26 – 28]. Autoři článku [29] ověřili, že SAP nemají žádný negativní vliv na mikrobiální kulturu v půdě, do níž byly aplikovány.

2.1.2.1 Preparáty s huminovými přídavky

Huminové látky (dále jen HL) jsou součástí humusu - půdní organické hmoty. Tyto látky vznikaly velice složitými fyzikálními, chemickými a mikrobiálními transformacemi biomolekul procesem označovaným jako humifikace. HL vytváří jakýsi všudypřítomný zdroj organické hmoty, která je pro život na Zemi nezbytná. Zastupují zhruba 80 hm. % suchozemského uhlíku a asi 60 hm. % uhlíku rozpuštěného ve vodních zdrojích. HL bezesporu ovlivňují úrodnost půdy. Je jim připisován primární vliv na stabilizaci půdních agregátů. Z geologického pohledu tvoří HL meziprodukt mezi rostlinami a fosiliemi [30]. Prakticky se vyskytují ve všech typech půd, ale je prokázáno, že v souvislosti s moderním způsobem obhospodařování jejich výskyt klesá [31, 32]. Tyto ztráty jsou velice vážné, jelikož

HL mají důležitý vliv na funkčnost půdního systému a na úrodnost plodin [33]. Ve snaze zvrátit tento negativní trend, jsou HL do půdy aplikovány uměle [34].

HL bývají zpravidla děleny do tří hlavních skupin podle jejich rozpustnosti na *huminové kyseliny* (dále jen HK), *fulvinové kyseliny* a *huminy*. Nejvíce zastoupenou skupinu HL tvoří HK [35].

Na základě různorodých spektrálních, koloidních, elektrochemických a iontových vlastností představují HK nejvýznamnější frakci HL. Jejich struktura obsahuje volné i vázané fenolové skupiny, chinonové struktury, jsou zde přítomny rovněž dusík a kyslík jako spojovací jednotky. Velký význam složité struktuře dodává přítomnost karboxylových skupin, zejména pak jejich různé vazby na aromáty. Díky tomuto složení se stávají pro rostliny nepostradatelným zdrojem živin, zároveň také podporují transfer mikroživin z půdy do rostlinného těla a pomáhají půdě zachovávat si svou přirozenou vláhu [36]. HK také napomáhají rozpadu jílu a zhutněných zemin, zlepšují nasákavost vody půdou, urychlují klíčení osiva, stimulují vývoj mikroflóry, zpomalují odpar vody z půdy, čímž udržuje její přirozenou vláhu [35].

Z pohledu agronomie jsou HL v půdě nenahraditelné. Značně ovlivňují půdní kvalitu i její produktivitu. HL se začaly používat jako aditiva do různých hnojivových preparátů [37–40]. Velice častá je aplikace solí HL, a to zejména humátu vápenatého, sodného nebo amonného [41]. HL dále umožňují přeměnu železa na cheláty, čímž ho činní dostupným pro rostliny. Podstatně zlepšují vlastnosti půd chudých na organickou hmotu [42].

Aplikace HK a fulvinových kyselin do životního prostředí jsou důležité zejména proto, že vytváří ve vodě nerozpustné komplexy s kovy včetně radionuklidů. Bývají zkoumány zejména kvůli odstranění toxických kovů, antropogenních organických chemických látek a dalších polutantů z vod a půdy [43–46].

2.1.3 Struktura a syntéza

Superabsorpční polymery nebo též hydrogely jsou tvořeny volně zesíťovanou trojrozměrnou sítí pružných polymerních řetězců, které na svém skeletu mají navázané disociované iontové skupiny. Tato struktura jim umožnuje absorbovat velké množství vody nebo vodných roztoků a to dokonce i při zatížení. Jedná se o polymerní látky, které jsou charakteristické svou hydrofilitou a z hlediska jejich struktury jde o zesíťované polyelektrolyty. Faktory, které ovlivňují botnání polymerů, jsou osmotický tlak způsobený pohybem opačně nabitých iontů a afinita polymerního elektrolytu s vodou [47].

Z pohledu materiálové chemie existují tři hlavní druhy SAP: *přírodní makromolekuly* – polysacharidové (celulóza, škrob, alginát a agaróza) [48] a polypeptidové (želatina a kolagen) [49] ; *semi-syntetické polymery* [50–52] a *syntetické polymery*.

Dle způsobu přípravy se dělí na SAP syntetizované *blokovou polymerizací*, *roztokovou (síťovací) polymerizací*, *suspenzní polymerizací*, atd. V současné době se na trhu nejčastěji objevují jemně zesíťované kopolymery akrylátu a AA a roubované polymery škrobu a AA.

Bloková polymerace je nejjednodušší technika. Vyžaduje pro svůj průběh pouze monomer a iniciátor v něm rozpustný. Vysoká rychlost reakce a stupeň polymerace jsou dány vysokou koncentrací monomeru v reakční směsi. Polymer je rozpustný v monomeru, proto viskozita reakční směsi neustále roste, až nakonec ztuhne na blok, který zaujímá tvar reakční nádoby. Blokovou polymerací se provádí iontová a radikálová polymerace. Technologickou nevýhodou polymerace v bloku je nesnadný odvod tepla. Hlavní předností blokové polymerace je možnost připravit polymer o vysoké čistotě [53, 54].

V případě *roztokové (síťovací) polymerace* se vznikající polymer nerozpouští ve výchozím monomeru, ale vylučuje se v jemných částicích. Po přidání vhodného rozpouštědla vzniká roztok polymeru. Při roztokové polymeraci se reakční teplo odvádí snadněji než při blokové. Kvůli tomu, že rozpouštědlo je přenašečem, výsledný produkt má vždy nižší molekulovou hmotnost než při blokové polymeraci. Výhoda roztokové polymerace spočívá v kontrolovaně narůstající viskozitě vznikajícího polymeru.

Roztoková polymerace AA (případně jejich solí) a síťovacího činidla se na přípravu SAP používá nejčastěji. Kyselé karboxylové skupiny jsou částečně zneutralizované před nebo po polymeraci. Reakce je většinou iniciována chemicky použitím peroxodisíranů. Do polymerní směsi se přidává rozpustné síťovací činidlo, většinou se jedná o vícefunkční alkoholy a vícefunkční aminy. Je to velice rychlá exotermická reakce, jejímž produktem je lepivý elastický gel, který je následně vysušen a rozdrcen na částice o požadované velikosti [3, 5, 6].

Při *suspenzní polymeraci* je zaručen dobrý odvod reakčního tepla. Monomer s iniciátorem je rozptýlen mícháním ve vodě. S postupující přeměnou monomeru na polymer stoupá viskozita, lepkavost částeček a nebezpečí jejich slepení ve velké shluky. Tomu se zabraňuje přídavkem látek, které zvyšují viskozitu vodné fáze nebo ulpívají na povrchu částic. Suspenzní polymerace je kvalitativně stejnoměrnější než bloková, ale obsahuje více příměsí. Touto metodou se připravují např. SAP na bázi polyhydroxyethylmetakrylátu. Inverzní suspenzní polymerace, při níž je síťovací činidlo dispergováno v olejové fázi, se hojně využívá pro přípravu SAP na bázi polyakrylamidu, protože je zde jednodušší proces odstranění zbylých monomerů AM z výsledného produktu.

SAP se dají připravit rovněž ionizací vysokoenergetickým zářením, jako jsou gama záření a elektronové paprsky. Ozáření vodného roztoku polymeru vede ke tvorbě radikálů na polymerních řetězcích. Radiolýza molekul vody vede ke vzniku hydroxylových radikálů, které rovněž mají vliv na polymerní řetězce a vytváří makroradikály. Rekombinací makroradikálů na různých řetězcích dochází ke vzniku kovalentních vazeb, takže ve výsledku je vytvořena zesíťovaná struktura. Mezi zesíťované polymery, které se připravují touto metodou, patří třeba polyethylenglykol, polyvinylalkohol a kyselina polyakrylová. Výhoda této nechemické metody tkví v absenci iniciátorů a ve vysoké čistotě produktů.

Průběh syntézy SAP je modifikován s ohledem na konkrétní požadavky na výsledný produkt. Jedním z nejdůležitějších faktorů je kapacita absorpce vodných roztoků výsledným hydrogelem [47, 55, 56].

2.2 Hydrogely

2.2.1 Struktura a vlastnosti hydrogelů

Hydrogel je tvořen trojrozměrnou makromolekulární sítí makroskopické velikosti a elastických vlastností. Tato síť může vzniknout z lineárního polymeru nebo z jeho roztoku, vytvoří-li se mezi makromolekulami dostatečný počet spojů. Tyto spoje – takzvané „uzly" mohou vzniknout buď chemickou reakcí a tvoří takzvané *kovalentně síťované gely*, nebo působením fyzikálních sil (van der Waalsovy síly, elektrostatické síly, H – vazby) a vznikají *fyzikálně síťované gely*.

Trojrozměrná gelová struktura kovalentních gelů nemůže přecházet do roztoku, ale podléhá procesu botnání, při němž gelová síť pohlcuje kapalinu a tím nabývá na objemu. Množství kapaliny, kterou je schopen hydrogel během botnání pojmout, vyjadřuje objemový stupeň nabotnání Q_V:

$$Q_V = \frac{V}{V^0} = \frac{1}{\varphi_2} \tag{1}$$

kde V je objem nabotnalého gelu, V^0 je objem xerogelu, φ_2 je objemový zlomek polymeru v nabotnalém gelu. Je-li malý poměr povrchu k objemu gelu, stanovuje se množství pohlceného rozpouštědla vážením nabotnalého gelu s osušeným povrchem a platí:

$$Q = \frac{m - m^0}{m^0} \tag{2}$$

kde m^0 a m jsou hmotnosti gelu před a po botnání [7, 57].

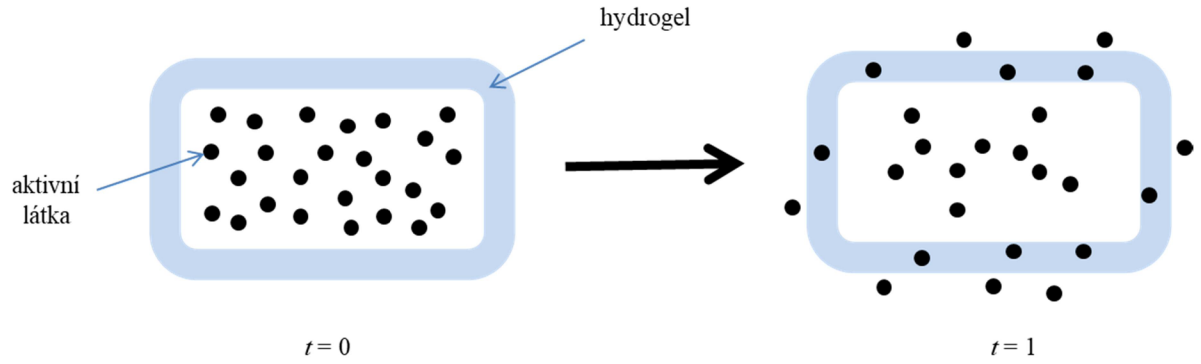
2.2.2 Hydrogely jako systémy pro cílené uvolňování látek

Pro své unikátní vlastnosti mohou být hydrogely použity jako systémy s kontrolovaným uvolňováním látek. Existuje několik různých hydrogelových uvolňovacích systémů, které se od sebe liší mechanismem uvolňování aktivních látek. V současné době jsou známy difúzně řízené systémy, nosiče uvolňující látky skrze proces botnání, chemicky řízené systémy a systémy řízené okolními vlivy [58].

2.2.2.1 Difúzně řízené uvolňování

Procesy cíleného uvolňování v systémech na bázi hydrogelu jsou nejčastěji řízeny difúzí. Tento typ nosičů se dá dále dělit na *rezervoárový systém* a *matricový systém*. Uvolňování aktivních látek z obou typů probíhá na principu difúze skrze makromolekulární síť nebo přes póry naplněné vodou [58].

V případě rezervoárového systému je aktivní látka obalena polymerní membránou, která snižuje rychlost průchodu dané aktivní látky. Polymerní obal zamezuje jejímu okamžitému rozpuštění. Hydrogelová membrána absorbuje aktivní látku z vnitřní náplně (viz *Obrázek 1*). Následně dochází k difúzi přes membránu a aktivní látka se desorbuje do okolního prostředí systému [59, 60].



Obrázek 1: Schematický popis difúzně řízeného rezervoárového systému, kde t je čas

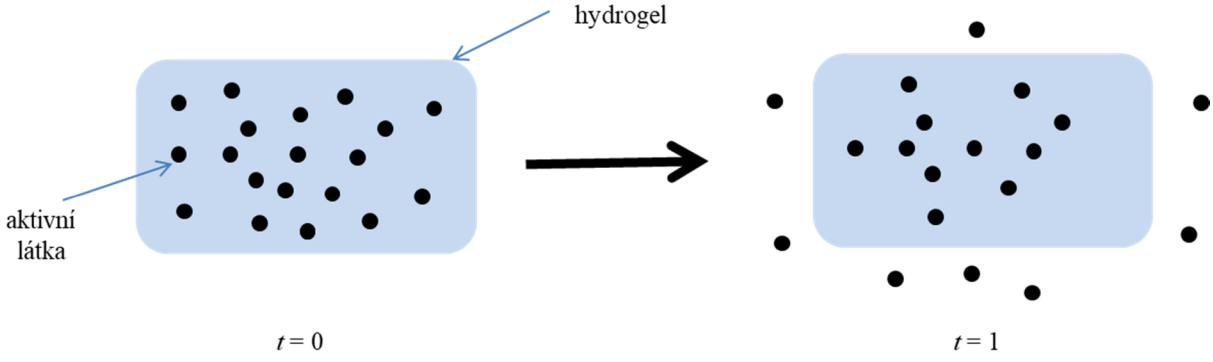
Difúzní tok uvolňované látky J_i se chová podle I. Fickova zákona a je dán rovnicí:

$$J_i = K_i \frac{D_i \Delta c_i}{\delta} \tag{3}$$

kde c_i je koncentrace aktivní látky, δ je tloušťka hydrogelového obalu, kterou musí aktivní látka překonat, K_i je rozdělovací koeficient, který je dán podílem koncentrace aktivní látky v hydrogelu a v roztoku.

Hlavní nevýhoda tohoto systému je riziko mechanického poškození vnější membrány, v důsledku čehož může dojít k okamžitému uvolnění veškeré inkapsulované látky.

V druhém systému je aktivní látka dispergována rovnoměrně v hydrogelové matrici, jak je znázorněno na *obrázku 2*Obrázek 2. Rychlost uvolňování aktivní látky do okolního prostředí ze struktury matrice hydrogelu se neustále snižuje na základě vyrovnávání koncentrace mezi oběma fázemi – okolním prostředím a hydrogelem [58–60].

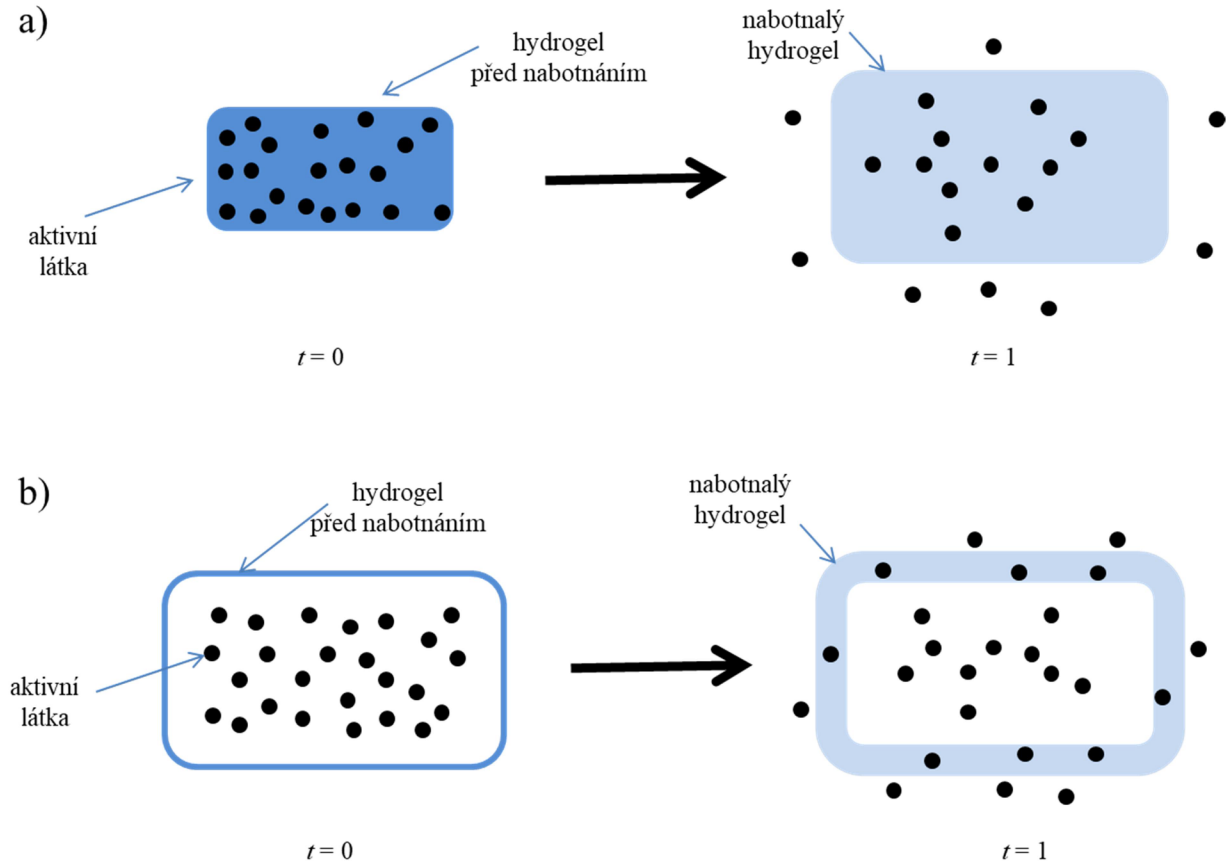


Obrázek 2: Schematický popis difúzně řízeného matricového systému

2.2.2.2 Uvolňování řízené botnáním

Systém polymeru s aktivní látkou je řízen procesem botnání, pokud má tendence botnat při styku s kapalnou fází. Je-li tedy polymer v suchém prostředí, nedochází skrze jeho strukturu k difúzi aktivní látky. Jakmile však tekutina pronikne do struktury polymeru, dochází k rozvolnění polymerních vláken a aktivní látky difundují ven [58].

Tento způsob řízeného uvolňování má rovněž dva druhy uspořádání – rezervoárové i matricové. Schématické znázornění je uvedeno na *obrázku 3*.



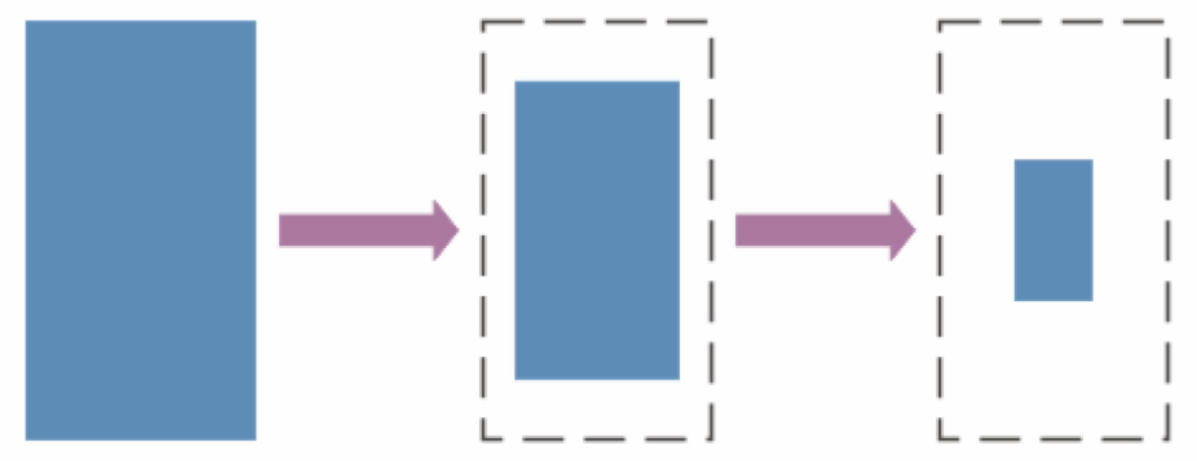
Obrázek 3: Schematický popis uvolňování řízeného botnáním pro: a) matricový systém, b) rezervoárový systém

2.2.2.3 Chemicky řízené uvolňování

U chemicky řízeného uvolňování se rozlišují dva hlavní typy nosičů – *degradabilní systémy* a *systémy postranního řetězce*.

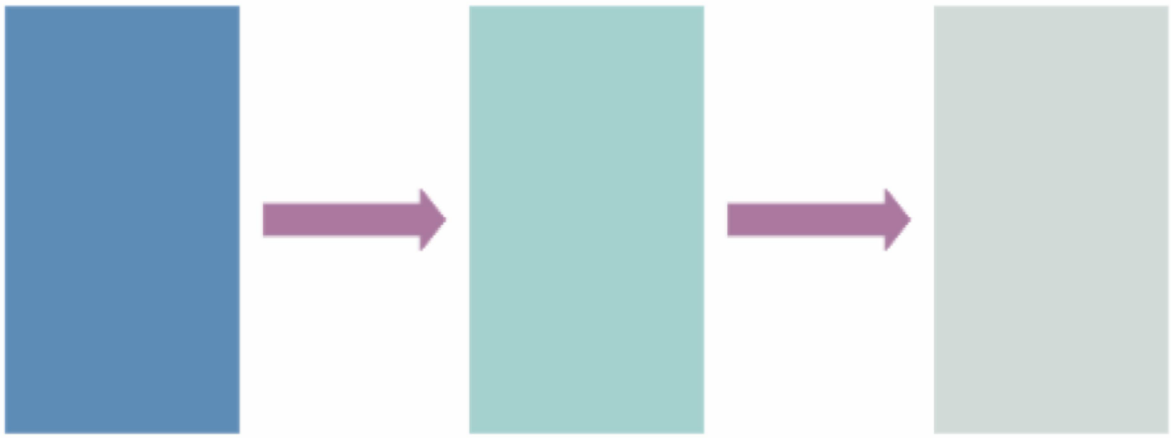
U *degradabilních systémů* dochází k rozkladu nebo rozpuštění hydrogelu a tím se uvolňuje aktivní látka do okolí. I v tomto případě se rozlišují rezervoárové a matricové uspořádání.

U rezervoárového systému je aktivní látka umístěna v degradabilním obalu. Pokud je tento obal rozkládán z velké části až po úplném uvolnění aktivní látky, dá se říct, že uvolňování je řízeno difúzně, jak je znázorněno na *obrázku 4*. V některých případech však dochází k rozpadu tohoto obalu simultánně s uvolňováním aktivní látky. Se slábnutím obalové vrstvy potom roste rychlost uvolňování. Existují i systémy, kdy k uvolnění aktivní látky dojde až po kompletním odbourání obalu. Dochází zde najednou k uvolnění celé dávky.



Obrázek 4: Schéma degradabilního systému řízeného difúzí v rezervoárovém uspořádání

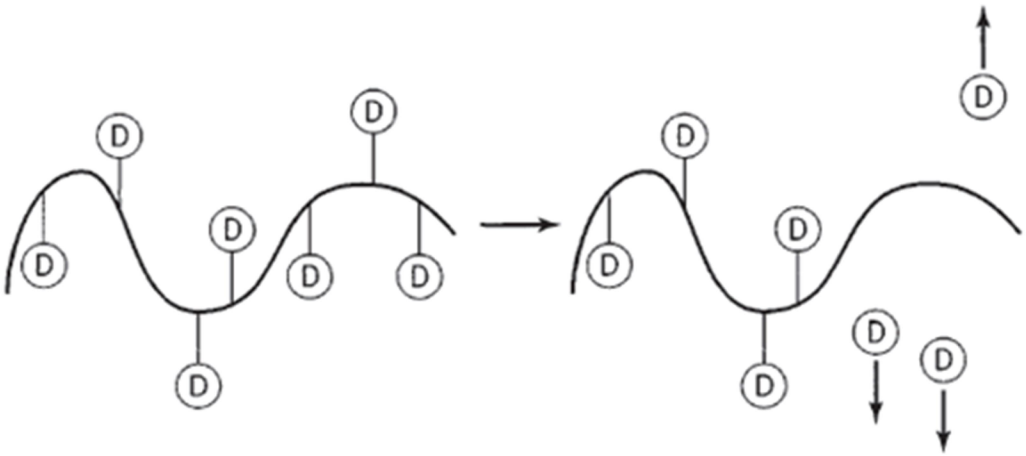
V matricovém uspořádání je aktivní látka dispergována v trojrozměrné struktuře hydrogelu rovnoměrně. Uvolňování je v tomto případě řízeno buď difúzí aktivní látky skrze gel, nebo rozpadem polymerní struktury. Obecně se dá tvrdit, že rychleji uvolňují látky ty systémy, jež jsou řízeny rozpadem polymeru. Takovéto uspořádání je vyobrazeno na *Obrázku 5*.



Obrázek 5: Schéma degradabilního systému v matricovém uspořádání

Degradabilní nosiče uplatňují při rozpadu polymeru tři hlavní mechanismy. První spočívá v rozpadu zesíťované struktury hydrogelu na jednotlivá polymerní vlákna. K tomu může dojít hydrolyticky nebo enzymaticky v případě chemicky síťovaných hydrogelů nebo u fyzikálně zesíťovaných gelů dochází k rozpadu fyzikálních vazeb. Druhým mechanismem je solubilizace nerozpustného nebo hydrofobního polymeru. Tento proces může nastat jako výsledek hydrolýzy, ionizace nebo protonizace postranních řetězců polymeru. Poslední možný způsob rozkladu probíhá na úrovni polymeru a může nastat přímých rozkladem jeho základní struktury za vzniku menších molekul. K tomuto procesu dochází hydrolyticky nebo enzymaticky.

Aktivní látka může být na polymer navázána i prostřednictvím *postranního řetězce polymeru* pomocí snadno degradabilních vazeb. Aktivní látky se ze systému v tomto případě uvolňují na základě hydrolytického nebo enzymatického štěpení, jak lze vidět na *obrázku 6* [58].



Obrázek 6: Schematické vyobrazení štěpení vazeb postranních řetězců s aktivní látkou D [58]

2.2.2.4 Systémy řízené okolními vlivy

Botnací vlastnosti hydrogelů jsou velkou měrou ovlivněny okolním prostředím. Hydrogel tedy botná v závislosti na tom, v jakém prostředí se nachází. Rozhodujícími faktory jsou pH, teplota, iontová síla, charakter a složení botnacího média. Botnání hydrogelu může ovlivnit i přítomnost enzymatické nebo chemické reakce, případně přítomnost elektrického nebo magnetického podnětu.

Většina hydrogelových nosičových systémů uvolňuje aktivní látky do okolí botnacím nebo difúzním mechanismem, popřípadě jejich kombinací. Existují však i systémy, které uvolňují aktivní látky do okolí prostřednictvím synereze, což je samovolné vytékání kapaliny z gelu, k němuž dochází v důsledku smršťování síťovité struktury při stárnutí gelu, nebo třeba stlačováním. Jak bylo shrnuto v předchozí kapitole, tak také může docházet k uvolňování v důsledku nabotnání gelu a jeho následného rozkladu vlivem okolního prostředí. Některé gely mohou opakovaně absorbovat a desorbovat okolní medium v závislosti na jeho aktuálních vlastnostech.

Asi nejběžnější jsou hydrogely, které mají vyšší senzitivitu k pH okolního prostředí. Tyto hydrogely jsou tvořeny iontovou sítí, která má buď kyselý, zásaditý nebo i neutrální charakter. V případě SAP se jedná téměř vždy o ionogenní gelovou strukturu.

Časté je použití hydrogelů, jejichž botnání je řízeno převážně teplotou okolního media. Takovéto polymery vykazují často nízkou kritickou teplotu roztoku, nad níž se polymer stává rozpustným. Při teplotách nižších, než je kritická teplota daného polymeru, se daná látka chová hydrofobně a ve vodném prostředí téměř nebotná. K uvolňování aktivních látek tedy dochází, je-li teplota vyšší než je kritická teplota daného polymeru.

Některé hydrogely při styku s určitými látkami vytvářejí komplexní sloučeniny – takzvané komplexotvorné hydrogely, jejichž zesíťování má fyzikální charakter. Čím více je struktura těchto látek zesíťovaná, tím více dochází ke snižování vzdálenosti mezi jednotlivými uzly

a tím se snižuje i stupeň nabotnání hydrogelu. Se vznikem těchto komplexů se dramaticky snižuje rychlost uvolňování aktivních látek z hydrogelové struktury [58].

2.2.3 Tokové vlastnosti hydrogelů

Viskoelasticita je pojem, který má vyjadřovat paralelní existenci viskózních a elastických vlastností v materiálu. Vyjádření viskoelasticity je velice obtížné. Proto je snazší předpokládat, že všechny materiály jsou viskoelastické než dokázat o jednom, že není. Hydrogely jsou tvořeny převážně vodou, přesto mají mnoho vlastností typických pro pevné elastické látky v kombinaci s vlastnostmi typickými pro viskózní tekutiny.

Lineární viskoelasticita využívá jednoduchý matematický aparát k popisu celé řady reologických jevů za předpokladu lineární odezvy materiálu. Viskoelastické materiály reagují na deformaci vždy se zpožděním. Pro stanovení viskoelastické odezvy materiálu se rozlišují dva základní typy experimentů – *relaxační* a *creepové*. Při relaxačních se měří změna napětí vzorku s časem při konstantní deformaci a při creepových se měří změna deformace vzorku v závislosti na čase při konstantním napětí.

Oba tyto testy předpokládají, že zkoumaný materiál je homogenní a dokonale odpočatý. Relaxační test probíhá tak, že vzorek je nejprve deformovván na určitou hodnotu a pak je sledován časový průběh napětí, přičemž hodnota deformace zůstává konstantní. Budícím signálem je skoková změna smyku $\gamma = \gamma_0$, která způsobuje okamžitou deformaci konečným smykem hned v čase $t = 0$. Odezvou je relaxační modul G :

$$G(t) = \frac{\sigma}{\gamma_0} \tag{4}$$

kde σ je smykové napětí. Jedná se o materiálovou funkci, která popisuje lineárně viskoelastické chování homogenního izotropního materiálu za daných podmínek (p, T).

U creepového testu je zkoumaný vzorek nejprve zatížen konstantním napětím a pak je sledována časově proměnná deformace. Budícím signálem je v tomto případě skoková změna smykového napětí. Odezvou na napěťový vzruch je creepová poddajnost J:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \tag{5}$$

kterou je možno považovat za materiálovou funkci, podobně jak je tomu u relaxačního testu.

Mezi dnes běžně využívané reometrické experimenty se řadí zejména dynamické testy, při nichž se měří odezva materiálů na smykové oscilace s kontrolovanou amplitudou napětí, smyku nebo smykové rychlosti.

Zde je aplikováno cyklické napětí a sleduje se odezva materiálu ve smykových oscilacích s kontrolovanou amplitudou napětí, smyku nebo smykové rychlosti. Harmonické průběhy těchto signálů jsou vyjádřeny příslušnými komplexními amplitudami:

$$\gamma(t) = \gamma^* \, exp(i\omega t) = \gamma' \, cos(\omega t) + \gamma'' sin(\omega t) \tag{6}$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}^* exp(i\omega t) = \dot{\gamma}' cos(\omega t) + \dot{\gamma}'' sin(\omega t) \quad (7)$$

$$\sigma(t) = \sigma^* exp(i\omega t) = \sigma' cos(\omega t) + \sigma'' sin(\omega t) \quad (8)$$

kde $\gamma(t)$ představuje harmonický průběh smyku, $\dot{\gamma}(t)$ smykové rychlosti a $\sigma(t)$ smykového napětí.

Odezvy charakterizující příslušné impedance jsou komplexní modul G^* (9) a komplexní viskozita η^* (10).

$$\sigma^*/\gamma^* \equiv G^*(\omega) = G' + iG'' \quad (9)$$

$$\sigma^*/\dot{\gamma}^* \equiv \eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' = G^*/(i\omega) \quad (10)$$

Pokud je známa odezva materiálu na dynamický budící signál, dá se snadno odhadnout i odezva získaná při vykonání statického relaxačního testu, při němž je materiál namáhán konečným smykem, který je udržován při konstantní hodnotě $\gamma = \gamma_0$. Amplituda napěťové odezvy je přímo úměrná amplitudě vzruchu.

V situaci, kdy není struktura materiálu deformována příliš velkou amplitudou deformace ($\gamma_0 \ll 1$), platí:

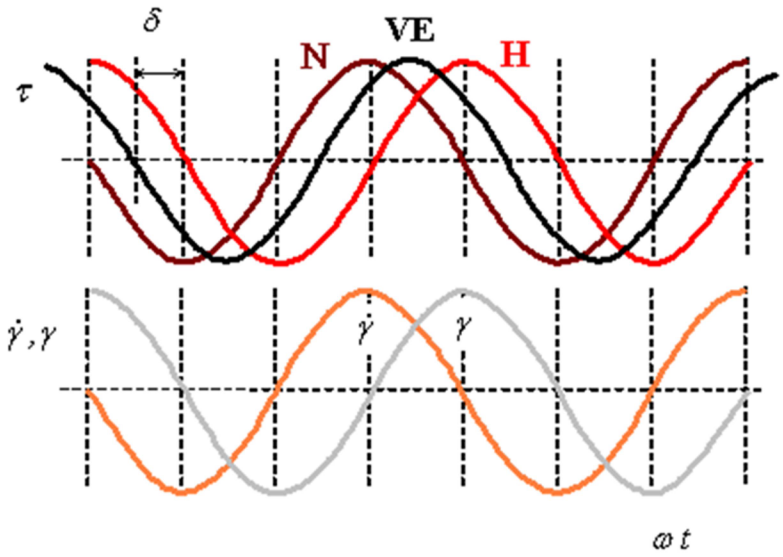
$$\sigma(t) = \gamma_0 \left[G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \right] \quad (11)$$

kde $G'(\omega)$ je *elastický modul* a $G''(\omega)$ je *viskózní modul*. Elastický modul se též označuje jako paměťový, pro modul viskózní se někdy používá termín ztrátový. Veličinou často užívanou pro vyjádření poměru viskózní a elastické složky dynamické odezvy je *ztrátový úhel* δ definovaný vztahem

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \eta' - \eta'' \quad (12)$$

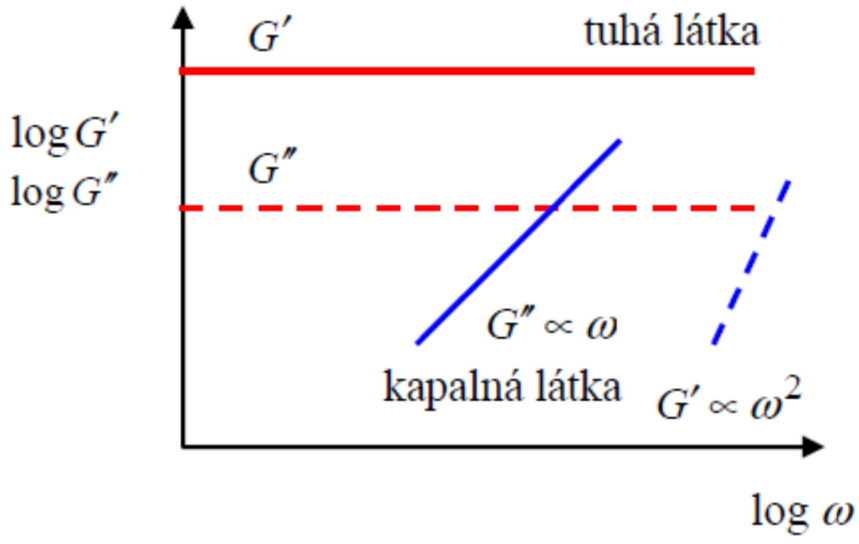
tangenta tohoto úhlu je vysoká pro materiály viskózní a nízká pro materiály tuhé.

Obrázek 7 zobrazuje průběhy vstupních a odezvových signálů. Napěťová odezva Newtonské kapaliny je ve fázi s harmonickým průběhem smykové rychlosti, odezva Hookovského tělesa je ve fázi s harmonickým průběhem smyku a odezva viskoelastického materiálu je posunuta od odezvy elastického materiálu o $-\delta$.



Obrázek 7 Odezva napětí při kinematicky buzených oscilacích. N je Newtonská kapalina, H je Hookovský materiál, VE je viskoelastický materiál [65]

Frekvenční závislosti elastického a viskózního modulu vyjadřují viskoelastický charakter studovaného materiálu. Ideálně elastická pevná látka a ideálně viskózní kapalina jsou prostřednictvím dynamických modulů vyjádřena na *obrázku 8*. Pro newtonskou kapalinu je elastický modul mnohem nižší než modul viskózní, ale roste úměrně s druhou mocninou frekvence, zatímco modul viskózní roste s její první mocninou. Pro hookovské pevné těleso je elastický modul mnohem větší než modul viskózní a je nezávislý na frekvenci [61–65].



Obrázek 8 Frekvenční závislost ztrátového a paměťového modulu pro modelové kapalné a tuhé viskoelastické materiály [61]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Superabsorpční polymery v zemědělských aplikacích

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. % [66]. 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 nežádoucí 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 [67]. 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 [66].

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 0. 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 [67].

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 [69–72]. Patent [69] 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 [71] 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 [72] 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 přídavku kompatibilizátorů do reakční směsi. Zkoumal se vliv látek Triton X-100, cetyl trimethylamonium bromid a laurylsulfát sodný. Struktura původních močovinových 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 močovinou 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 nastříkán na granule močoviny.

Velká řada vědeckých prací se věnuje inkorporaci hnojivových preparátů do struktury SAP. Autoři článku [73] 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 přídavkem síťovacího činidla N,N–methylenbisakrylamidu (dále jen MBA) a iniciátoru peroxodisíranu draselného (dále jen KPS). Reakční podmínky byly optimalizovány pro dosažní co největšího stupně nabotnání 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 nabotnání. 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 $–CONH_2$, –OH skupin na absorpčním účinku gelů, který je v tomto případě mnohem lepší, než když se na absorpci mají podílet pouze –COOH nebo –COONa skupiny. Tento efekt byl pozorován i v publikacích [23,25]. Při vyšším přídavku 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 [74]. V publikaci [3] byl testován i vliv přídavku 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 přídavkem 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 [75] 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 [76, 77]. 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 [76–83]. 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 kopolymery 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 vyrostli až do výšky 150 cm, kdežto rostliny bez přídavku SAP vyrostly za stejnou dobu jen do výšky 50 cm.

Efekt HK a SAP na pěstování řepky v olovem znečištěné půdě byl zkoumán v publikaci [84], 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 [75, 85]. Publikace [86] a [87] 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 [88]. 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 [89] 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 [90].

Problematice syntézy humatizovaného SAP se věnuje publikace [91]. Vlastnosti SAP na bázi AA a AM se stejnými SAP obohacenými o přídavek HL. Bylo zjištěno, že humatizované SAP lépe absorbují vodu a umí do své struktury lépe vstřebat i roztoky s obsahem hnojiva než SAP bez přídavku HL.

Kopolymery AA a AM byly podrobně zkoumány v publikacích [86, 92, 93], kde bylo prokázáno, že přídavek humátu sodného do struktury SAP vede ke vzniku systému s pozvolným uvolňováním látek podporujících růst rostlinných těl. Autoři článku [85] obohatili obdobnou strukturu SAP o přídavek chitosanu, čímž zlepšili jeho biodegradabilitu.

3.2 Reologie superabsorpčních polymerů

Reologicky bylo studováno viskoelastické chování SAP i v publikaci [94]. V této práci je představena nová metoda syntézy akrylových SAP. Jedná se o dvoufázový proces, který se skládá z kopolymerizační reakce akrylonirilu a AM s následnou hydrolýzou. 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 [95] popisuje SAP, které byly syntetizovány alkalickou hydrolýzou 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 [96]. Byly studovány hydrogely připravené dvojím způsobem. První způsob přípravy spočívá na principu tepelně iniciované polymerace, jež vyžaduje přídavek 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 přídavkem iniciátoru a síťovacího činidla.

Autoři článku [97] 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* [98]**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** se zabývá využitím superabsorpčních polymerů ve stavebnictví. Superabsorpční polymery by zde měly sloužit k recyklaci nevyužitého cementu a to tak, že do nevyužité 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 přídavku 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 přídavkem jednoho typu polyakrylamidového SAP. Cementová suspenze vzniklá smícháním vody a cementu v poměru 0,8 byla důkladně promíchána a poté byl přidán SAP (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. Stejné 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 [99] byly studovány SAP na bázi AM s přídavkem 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.

4 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 přídavku 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 v různých iontových prostředích a s různými výchozími parametry zkoumaných 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 tři sady experimentů, v jejichž průběhu bylo zaznamenáváno množství uvolněných aktivních složek do okolního prostředí.

Připravené preparáty SAP byly testovány na schopnost jejich zádrže vody v půdě, což je primární požadavek na SAP mířící do zemědělských aplikací. Bylo důležité zjistit, zda jsou SAP schopny v půdě nabotnat z xerogelové formy do hydrogelu a jestli pozitivně ovlivňují dobu zadržení vody v půdě.

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

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité přístroje

- pH-metr METTLER TOLEDO, Seven Easy
- konduktometr METTLER TOLEDO
- iontově selektivní elektroda K^+ (dále jen ISE), Metrohm
- reometr AR-G2, TA Instruments
- reometr Physica MCR 501, Anton Paar (Johannes Kepler University, Linec Rakousko)
- optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (dále jen ICP-OES), Horiba Ultima 2
- iontový chromatograf (dále jen IC), Metrohm Professional IC 850
- spektrometr v ultrafialové a viditelné oblasti (dále jen UV-VIS) HITACHI U 3300
- spektrometr v infračervené oblasti s Fourierovou transformací (dále jen FT-IR) Nicolet *i*S50
- Skenovací elektronový mikroskop (dále jen SEM), JOEL JSM-7600F
- pěstební box Grow Lab – GL 60 – (60 × 60 × 160) cm
- UV lampa

5.2 Použité chemikálie

Osm vzorků SAP, jejichž podrobnější specifikace je uvedena v kapitole 6.1

- Kyselina akrylová (AA), Sigma Aldrich ≥ 99 %
- Akrylamid (AM), Sigma Aldrich ≥ 99 %
- N,N–methylenbisakrylamid (MBA), Sigma Aldrich 99 %
- Peroxodisíran draselný (KPS), Sigma Aldrich ≥ 99 %
- Hydroxid draselný (KOH), pro analýzu (p.a.) Penta
- Lignohumát (LH), směs draselných humátů a fulvátů připravených organickou transformací z odpadu vzniklém při zpracovaní dřeva, Amagro s.r.o
- Vícesložkové hnojivo NPK 20-8-8, LOVOFERT (dále jen NPK

Deionizovaná voda (ultračistá voda), Purelab Flex

Modelová půda

- Rašelina, Agro
- Kaolin s minimálním obsahem kaolinitu 30 %
- Křemenný písek zrnitosti 0,4–0,8 mm, Aquasil Filtersand
- Uhličitan draselný sražený ($CaCO_3$), min 98 %, Penta

Chlornan sodný, Sigma Aldrich

5.3 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 přikapávání 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 [101], zajistit co nejlepší botnavost gelu, ale zároveň i mechanickou pevnost a obohatit gelovou strukturu o co nejvyšší množství přidaných aktivních látek – LH a NPK.

Všechny připravené vzorky byly charakterizovány metodou FT-IR a SEM.

5.4 Mechanické vlastnosti vzorků SAP

Mechanické vlastnosti vybraných vzorků SAP byly sledovány prostřednictvím jejich botnacích charakteristik a pomocí reologických měření. Bylo provedeno dlouhodobé pozorování viskoelastických vlastností SAP v prostředí deionizované vody a dále byly studovány změny viskoelastických vlastností vlivem extrémních teplotních podmínek, které mohou běžně nastat v lokálních podnebných podmínkách – jako je pokles teploty pod 0 °C, což způsobí zamrznutí vody v nabotnalých gelech, a dále pak vystavení vzorků vysokým teplotám nad 40 °C až do úplného vysušení a následné znovunabotnání ve vodném prostředí.

5.4.1 Botnací experimenty

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 nabotnání Q daného hydrogelu, který vyjadřuje relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnání (stupeň nabotnání je podrobněji definován v kapitole **3.2.1**).

5.4.1.1 Vliv velikosti částic xerogelu na botnací charakteristiky

Vzorky SAP se připravují roztokovou polymerační reakcí, jejímž výsledným produktem je gelová hmota, která se následně umístí do sušárny, kde při 80 °C dobíhají polymerační reakce a dochází k odpaření vody za vzniku xerogelu – tvrdá, relativně tuhá hmota, která bývá rozdrcená na různě velké částice. Cílem tohoto experimentu bylo stanovit, zda má velikost částic xerogelu vliv na výsledný stupeň nabotnání. Za tímto účelem byly od určitých vzorků vybrány tři rozměrové frakce: (0,4–1,0) mm; (2,1–4,8) mm a (6,0–14,0) mm. U příslušných

vzorků byl pro každou frakci stanoven stupeň nabotnání. Veškeré experimenty byly prováděny třikrát a výsledné hodnoty jsou průměrnou hodnotou těchto měření.

5.4.1.2 Rozpustnost xerogelu ve vodném prostředí

V tomto experimentu byly sledovány vzorky tři vybrané vzorky. Standardním způsoben byl stanoven stupeň nabotnání, kdy byl vzorek ve formě xerogelu na 24 hodin umístěn do prostředí deionizované vody. Po tomto čase byl vzorek z vody vyjmut a byl stanoven stupeň nabotnání Q, nabotnalý gel byl následně v sušárně při 80 °C vysušen do konstantní hmotnosti a byla porovnána hmotnost původního xerogelu s hmotností xerogelu vzniklého vysušením z nabotnalého hydrogelu. Testované byly hydrogely po botnání v časové délce 24, 48, 72, 96 a 120 hodin.

5.4.2 Tokové vlastnosti gelů

Předmětem předložené dizertační práce je studium SAP, které mají po nabotnání v roztoku gelovou formu, jejíž viskoelastické vlastnosti byly jedním z hlavních zájmů zkoumání. Reologické vlastnosti hydrogelů SAP byly z velké části měřeny v rámci několika zahraničních stáží na Univerzitě Jana Keplera v rakouském Linci na přístroji Anton Paar Physica MCR 501, další část z nich na FCH VUT v Brně na přístroji AR–G2 TA Instruments.

5.4.2.1 Časová stabilita

Ideální představa o použití studovaných vzorků je taková, že budou sloužit jako rezervoár vody v období sucha a v půdě vydrží v neporučeném a funkčním stavu i několik let. Byly studovány viskoelastické vlastnosti hydrogelových forem vzorků SAP v prostředí deionizované vody a změny v jejich mechanických vlastnostech vlivem délky setrvání ve vodném prostředí.

Měření bylo prováděno tak, že xerogely vzorků SAP byly umístěny do přebytku deionizované vody. V tomto prostředí xerogely nabotnaly za vzniku hydrogelů a následně byly po určitých časových intervalech podrobeny reologickému stanovení.

Měření bylo prováděno na přístroji Anton Paar Physica MCR 501, jenž byl nastaven na (30 ± 2) °C. Bylo použito geometrické uspořádání deska-deska (PP25-SN6375, průměr 25 mm), vzdálenost mezi deskami byla 1 mm. Vzorky byly zkoumány prostřednictvím dvou oscilačních testů. Každý vzorek byl před samotným měřením nejprve 3 minuty temperován na teplotu 30 °C. Poté byl změřen amplitudový test s konstantní frekvencí oscilací 10 $rad \cdot s^{-1}$, 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 $rad \cdot s^{-1}$ do 628 $rad \cdot s^{-1}$. Všechny experimenty byly opakovány třikrát a výsledné hodnoty jsou průměrem těchto měření.

5.4.2.2 Mražení gelů

Motivací tohoto experimentu bylo ověřit, zda jsou zkoumané SAP schopny odolávat teplotám pod bodem mrazu. Jelikož použití zkoumaných materiálů je cíleno na venkovní expozici, je nutné zjistit, zda jsou studované vzorky schopné přečkat období mrazu bez porušení jejich struktury.

Každý zkoumaný vzorek SAP byl před samotným měřením viskoelastických vlastností umístěn do prostředí deionizované vody, kde byl po dobu 24 hodin ponechán botnat. Po uplynutí tohoto časového úseku byl z vodního prostředí vyjmut, následně byl lehce osušen buničinou a vložen na 24 hodin do mrazicího boxu o teplotě – 19 °C. Po vyjmutí z boxu byl hydrogel ponechán 24 hodin při pokojové teplotě. Takto upravené vzorky byly dále podrobeny reologickému měření.

Všechna viskoelastická měření byla prováděna na přístroji AR-G2 firmy TA Instruments, jež byl nastaven na 25 °C. Bylo použito geometrické uspořádání deska-deska (PP25-SN6375, průměr 25 mm), vzdálenost mezi deskami byla nastavena na 0,5 mm. Vzorky byly zkoumány prostřednictvím dvou oscilačních testů – amplitudového a frekvenčního. Každý vzorek byl před samotným měřením nejprve 5 minut temperován na teplotu 25 °C. Princip měření byl stejný jako při stanovování časové stability ve vodním prostředí.

5.4.2.3 Opakované botnání gelů

Studované materiály mají předpoklad použití v zahrádkářství i v polnohospodářství. V předchozích dvou testech se studovalo, zda jsou materiály schopny uchovat si svoji strukturu z hlediska času, teploty a v tomto experimentu bylo za cíl zjistit, zda dochází ke změně struktury po té, co několikrát po sobě necháme vzorek nabotnat z formy xerogelu do formy hydrogelu a hydrogel dáme následně vysušit opět do formy xerogelu. Není totiž výjimka, že teplota ovzduší v České republice překročí v letních měsících hranici 30 °C a hydrogel se může vysušit až do stavu xerogelu.

Reologické vlastnosti byly zkoumány na JKU v Linci. Specifikace přístroje i samotného reologického měření jsou uvedeny v kapitole 5.1.

Nejprve xerogel botnal 24 hodin v prostředí deionizované vody, část z něj byla odebrána k reologickému stanovení a zbytek byl umístěn do sušárny s teplotou nastavenou na 40 °C, kde byl ponechán do dosažení konstantní hmotnosti, tedy do úplného vysušení. Tímto vznikl opět xerogel, který byl znovu umístěn do prostředí deionizované vody a byl ponechán botnat 24 hodin. Cyklus botnání a vysoušení byl opakován až do spotřebování výchozího materiálu.

5.5 Studium uvolňování aktivních látek z matrice SAP

Tři série experimentů byly navrženy 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.

5.5.1 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 bylo v okolním roztoku daného xerogelu potenciometricky změřeno pH, vodivost, koncentrace K^+ iontů; prostřednictvím ICP-OES byla stanovena koncentrace prvků K a P a pomocí UV-VIS spektrometrie bylo stanoveno množství uvolněného LH.

5.5.2 Vymývací experiment

Navážka 0,4 g xerogelu od vybraných vzorků byla zalita 100 ml deionizované vody. Každou hodinu byl výluh z okolí hydrogelu slit a gel byl znovu zalit 100 ml čisté deionizované vody. Ve výluzích bylo potenciometricky stanoveno pH, vodivost a množství uvolněných draselných iontů. Bylo proměřeno UV-VIS spektrum pro stanovení koncentrace uvolněného humátu, metodou ICP-OES byla stanovena koncentrace uvolněného draslíku a fosforu a pomocí IC byly změřeny koncentrace uvolněných dusičnanových a fosforečnanových iontů.

5.5.3 Dlouhodobý experiment v oddělených nádobách

Od vybraných vzorků SAP bylo naváženo devětkrát 0,05 g xerogelu. Každá navážka byla zalita 100 ml deionizované vody a uzavřena ve skleněné nádobě. Devět navážek od každého xerogelu bylo ponecháno v laboratorních podmínkách 1–9 týdnů. Kdy každých sedm dnů byla odebrána jedna navážka od každého xerogelu k dalším experimentů, které probíhaly následovně. Nejprve byl systém voda – hydrogel promíchán, po té byl výluh slit a podroben potenciometrickému stanovení pH a vodivosti, dále bylo proměřeno UV-VIS spektrum pro stanovení koncentrace uvolněného humátu, metodou ICP-OES byla stanovena koncentrace uvolněného draslíku a fosforu a pomocí IC byly změřeny koncentrace uvolněných síranových, dusičnanových, chloridových a fosforečnanových iontů.

Dlouhodobý experiment se od pětidenního experimentu liší hlavně tím, že pro každé měření byl připraven samostatný výluh ze xerogelu/hydrogelu. Před každým měřením byl celý výluh od xerogelu slit a použit k analýzám ICP-OES, IC, UV-VIS spektrometrii. U pětidenního experimentu byl dán nabotnat jen jeden xerogel (ve třech opakovacích sadách) 0,05 g do 200 ml a do připravené nádoby s hydrogelem a deionizovanou vodou se vkládaly potenciometrické elektrody a odebíralo se potřebné množství okolního roztoku hydrogelu pro UV-VIS analýzu, IC a ICP-OES.

5.6 Půdní a růstové experimenty

V půdních a růstových experimentech byla použita artificiální neboli umělá půda připravená podle směrnice 207 Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (OECD) z roku 1984. Umělá půda byla zvolena zejména kvůli vysoké variabilitě přirozených půd, které se navzájem liší nejen ve fyzikálních a chemických vlastnostech, ale i v mikrobiální aktivitě a v obsahu mikropolutantů. Použití artificiální půdy pro laboratorní pokusy je velice praktické, protože nehrozí vyčerpání jejího zdroje, jako v případě půdy odebrané z přírodního zdroje, a není tím ohrožena možnost opakování experimentů [102].

Složení použité půdy:

- 10 hm. % vysušené rašeliny (čistá, bez viditelných zbytků rostlin)
- 20 hm. % kaolinového jílu (s minimálním obsahem kaolinu 30 %)
- 69 hm. % křemenného písku (více než 50 % částic 0,05–0,2 mm)
- (0,3–1) hm. % $CaCO_3$ (p. a.) pro úpravu na pH 6,0 ± 0,5

Směs byla vždy důkladně homogenizována mechanickým promícháním.

5.6.1 Test zádrže vody půdou obohacenou o SAP

Samotná půda má schopnost ve své struktuře zadržovat vodu. Aplikace SAP do půdy by měla zvýšit množství zadržené vody a zároveň prodloužit dobu setrvání zadržené vody v půdě. V tomto experimentu byla studována schopnost xerogelů nabotnat do formy hydrogelu v prostředí umělé půdy a bylo sledováno, jak dlouho si půda ve své struktuře vodu udrží.

100 g artificiální půdy bylo smícháno s 1 g vzorku SAP. Směs byla zalita 100 ml kohoutkové vody, promíchána a v určitých časových intervalech byla stanovována hmotnost až do úplného vysušení, tedy až do dosažení konstantní hmotnosti. Zádrž vody půdou byla testována pro srovnání i v umělé půdě bez přídavku vzorku SAP.

5.6.2 Růstový experiment

Jednoduchý pěstební experiment předběžně monitoroval biologickou aktivitu preparátů SAP.

Byl použit pěstební box (viz *obrázek 9*) umístěný do temperované místnosti a doplněný o UV-lampu s časovým spínačem. Účinky SAP byly studovány na rostlinách kukuřice seté zasazených v modelové půdě.

Semena kukuřice seté byla nejdříve naklíčena. Mořidlo bylo ze semen vymyto jejich pětiminutovým ponořením do roztoku chlornanu sodného o koncentraci 0,05 $mol \cdot dm^{-3}$. Semena byla důkladně propláchnuta deionizovanou vodou a následně nechána čtyři hodiny klíčit ve vlhkém a tmavém prostředí. Po pěti dnech byly vybírány klíčky v rozmezí 1–4 cm pro zasazení do modelové půdy o navážce 250 g a obohacené o 1 g SAP A–H. Plastové květníky se zasazenými klíčky byly vloženy do pěstebního boxu, kde se po dvanáctihodinových intervalech střídalo světlo a tma. Celkem bylo do půdy obohacené jedním konkrétním vzorkem SAP zasazeno třicet klíčků a výsledky jejich růstu byly porovnány jak mezi sebou navzájem, tak i s růstem klíčků zasazených do modelové půdy, která neobsahovala žádný přidaný SAP.

Na závěr byla získaná obrazová data ve formě skenů rostlinných kořenů na černém pozadí 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. Software zahrnuje modifikaci dat před samotným zpracováním, jako je např. korekce obrazu a aplikování různých druhů filtrů na obrazové struktury [103].

Obrázek 9 Pěstební box

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Charakterizace vzorků SAP

Pro následující experimenty bylo zvoleno osm různých vzorků, které mají společnou základní recepturu (zneutralizovaná AA roztokem KOH, iniciátor KPS, síťovací činidlo MBA).

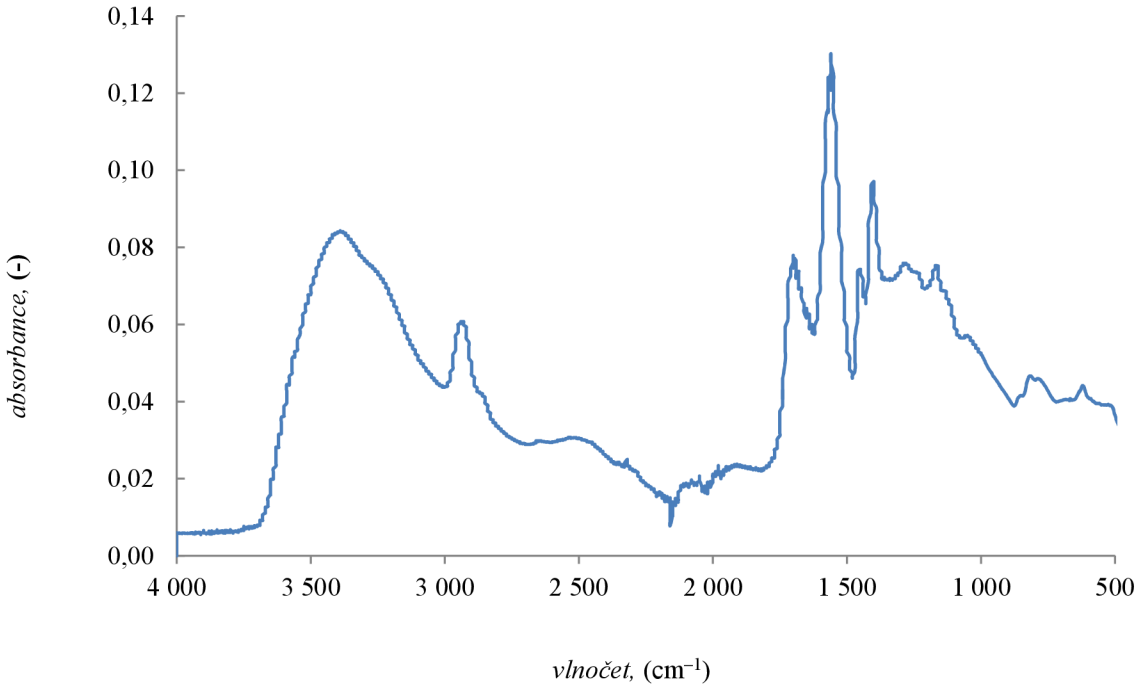
Rozdíly ve složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v *tabulce 1*. Obsahy výchozích látek jsou totožné s uvedenými hodnotami v kapitole **5.3**.

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

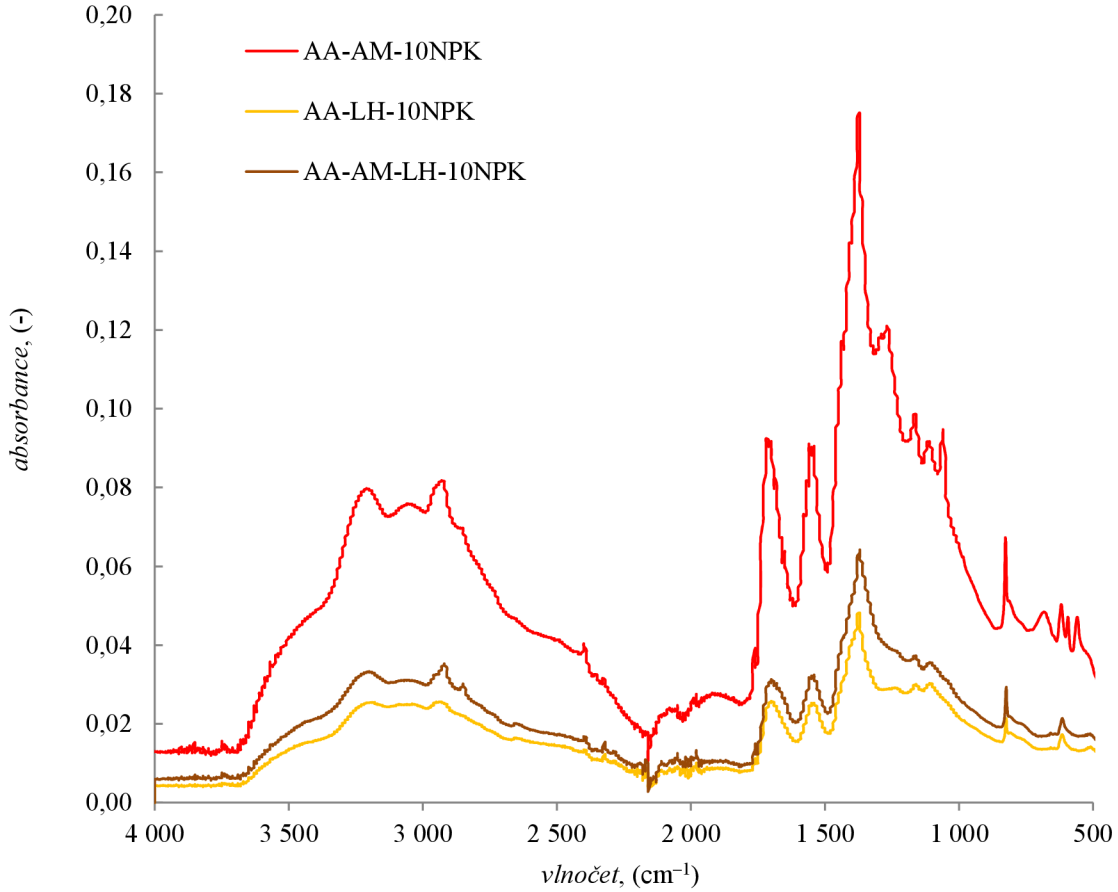
Vybrané vzorky byly charakterizovány FT-IR spektrometrií na přístroji Nicolet *i*S50 pomocí diamantového jednorázového ATR nástavce v rozmezí vlnočtu 4000–400 cm^{-1} se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1} a s celkovým počtem akumulovaných scanů 64.

Ve spektru na *obrázku 10* pro SAP AA-AM-NPK se nachází široký pás v oblasti typické pro valenční vibrace 0H 3700–3290 cm^{-1}. Na tomto pásu je viditelné raménko v oblasti 3280 cm^{-1}, které by se dalo přiřadit valenční vibraci NH_2 skupiny, pro kterou je typický pás v oblasti 3450–3250 cm^{-1}, ale v tomto spektru je překrytý OH pásem. Pík na 2920 cm^{-1} můžeme přiřadit valenčním vibracím C–H z CH_2 skupiny. Deformační (nůžková) vibrace NH_2 skupiny u primárního aminu je viditelná prostřednictvím pásu v oblasti 1690 cm^{-1}. Nejvýraznější pás ze spektra lze přiřadit valenční vibraci karbonylu, projevuje se standardně v oblasti 1850–1650 cm^{-1}, ale v tomto případě přítomnost amidu způsobuje posun C=O pásu do oblasti kolem 1560 cm^{-1}. V oblasti spektra kolem 1450 cm^{-1} se projevily deformační vibrace CH_2 a CH_3. Oblast spektra okolo vlnočtu 1400 cm^{-1} odpovídá kombinaci deformační OH a valenční CO vibraci. Pásy v oblasti 1260–1120 cm^{-1} odpovídají valenční vibraci CO alkoholu a polysacharidu.



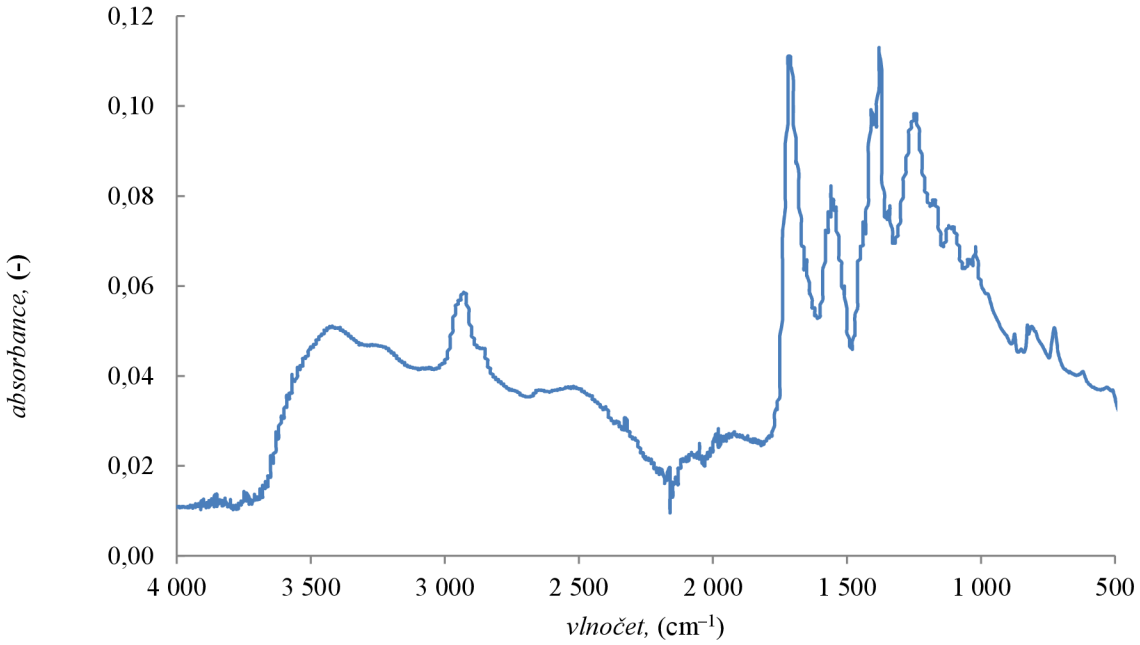
Obrázek 10 Vibrační spektrum vzorku AA-AM-NPK

Specifické jsou spektra hydrogelů obsahující vyšší přídavek NPK (viz *Obrázek 11*). Oblast ve spektru 3600–2500 cm^{-1} lze přiřadit OH asociovaným skupinám. Tato oblast svědčí o přítomnosti karboxylových kyselin. Fermiho rezonance v oblasti kolem 3200 cm^{-1} odpovídá valenční vibraci NH_2 primárního aminu. Pík v oblasti 1700 cm^{-1} můžeme přiřadit valenční vibraci karbonylu. Přítomnost nitroskupiny z NPK dokazuje antisymetrická a symetrická valenční vibrace na vlnočtech 1540 cm^{-1} a 1370 cm^{-1}. Symetrická valenční vibrace NO_2 skupiny v oblasti kolem 1370 cm^{-1} je ve všech třech případech nejvýraznějším píkem celého spektra. Vibrační spektrum vzorku AA-AM-10NPK se výrazněji liší přítomností středně silného pásu na 1260 cm^{-1}, jež můžeme přiřadit valenční CO vibraci AM, která není překrytá jinými vibracemi pocházejících z přídavku lignohumátu.



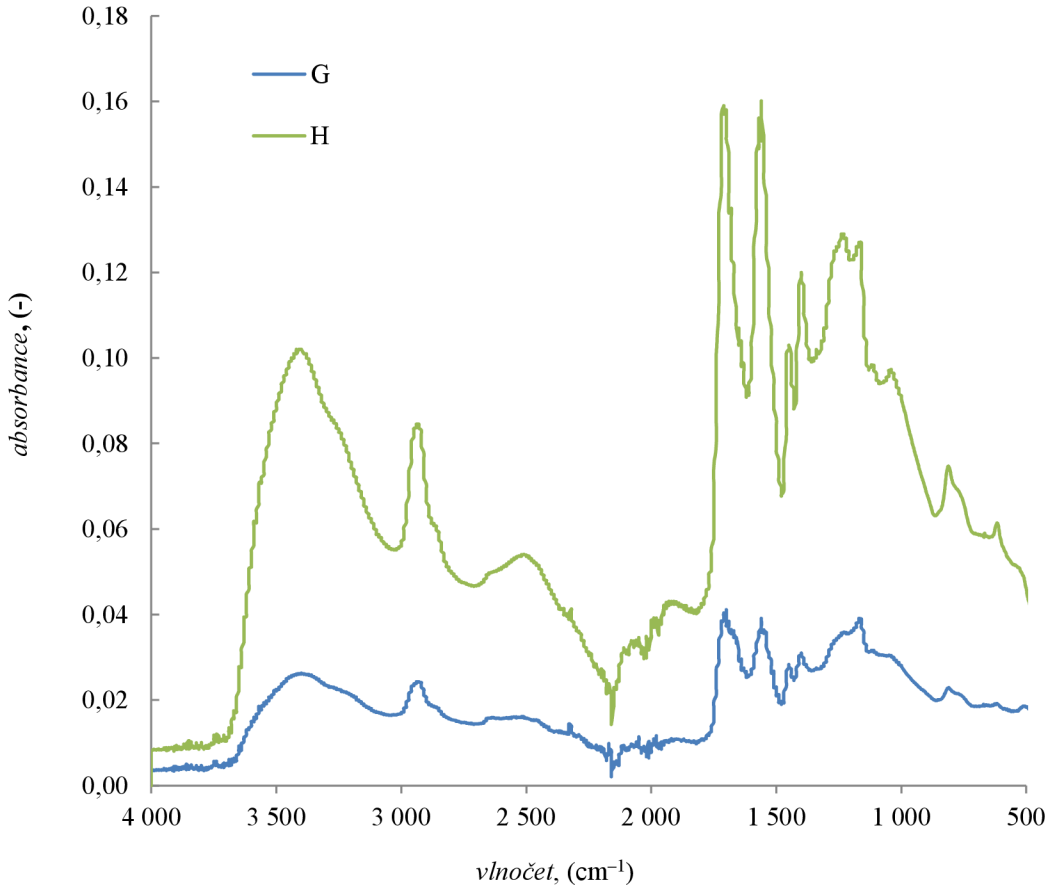
Obrázek 11 Vibrační spektra vzorků s vysokým obsahem NPK

Ve spektru vzorku AA-LH-NPK na *obrázku 12* se projevila přítomnost LH. Je zde opět charakteristická oblast pro karboxylové kyseliny v oblasti cca 3500–2500 cm^{-1} – valenční vibrace OH skupiny. V oblasti 2920 cm^{-1} můžeme pozorovat valenční vibrace CH z CH_2 skupiny. Pás v oblasti 1710 cm^{-1} můžeme přiřadit karbonylovým vibracím. Pík kolem 1380 cm^{-1} můžeme přiřadit kombinaci deformační OH a valenční CO vibraci. Pík kolem 1560 cm^{-1} zřejmě odpovídá antisymetrické vibraci karboxylátového aniontu COO^{-}. Výrazný pás v oblasti kolem 1240 cm^{-1} odpovídá valenční vibraci CO skupiny.



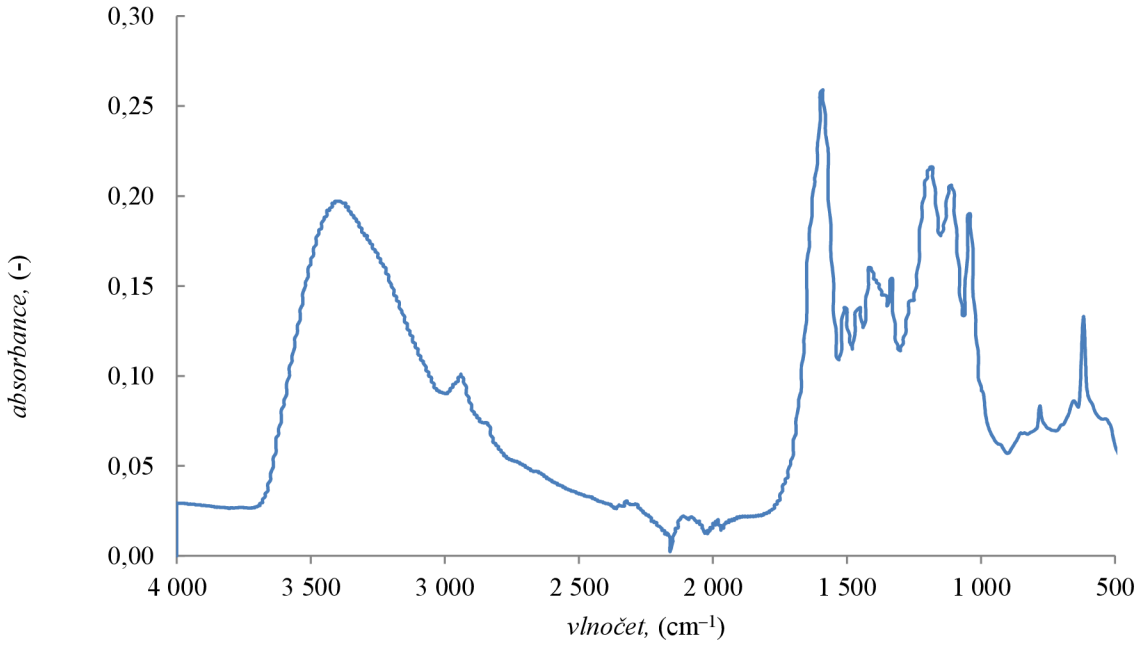
Obrázek 12 Vibrační spektrum vzorku AA-LH-NPK

Velmi podobný průběh mají spektra vzorků bez obsahu NPK – vzorky AA-AM-LH a AA-LH (viz *obrázek 13*). Tyto SAP se mezi sebou liší pouze přítomností AM. Široký pás v oblasti 3680–3200 cm^{-1} odpovídá vibracím OH skupin. Opět je zde přítomen výrazný pík na vlnočtu 2920 cm^{-1}, který odpovídá antisymetrickým a symetrickým vibracím CH z CH_2 skupiny. V oblasti kolem 1700 cm^{-1} se nachází karbonylový pás, za který je zodpovědná valenční vibrace CO. Pík v oblasti 1560 cm^{-1} můžeme přiřadit antisymetrické vibraci karboxylátového aniontu nebo i nůžkové vibraci NH_2 a v tom případě by pík v oblasti 800 cm^{-1} odpovídal deformační (kývavé) vibraci NH_2. 1450 cm^{-1} – deformační vibrace CHO, 1400 cm^{-1} symetrická vibrace COO. Pík v oblasti 1230 cm^{-1} u spektra vzorku H lze přiřadit vibraci C–O a deformaci – OH v karboxylech.



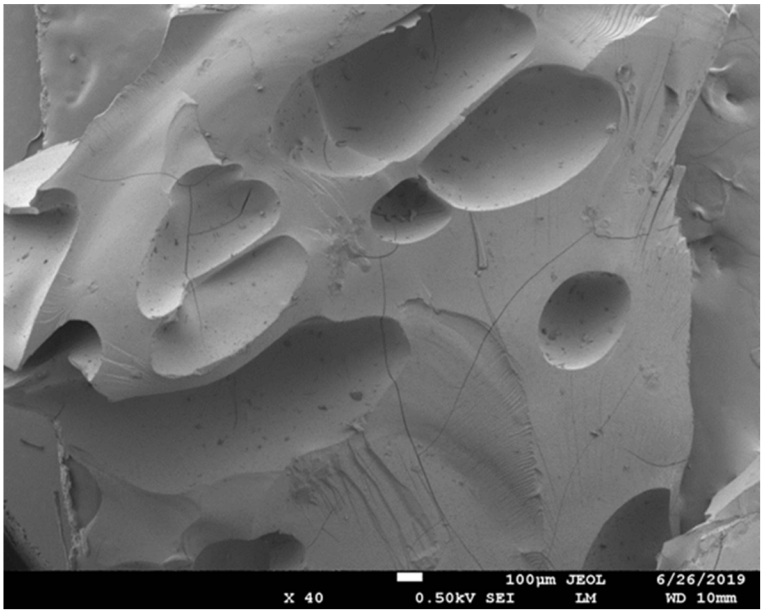
Obrázek 13 Vibrační spektra vzorků bez přídavku NPK - G (LH, AM), H (LH, bez AM)

Průběh spektra LH na *obrázku 14* odpovídá charakteristickému vibračnímu chování disociovaných HK. V oblasti (3600–3100)cm^{-1} se nachází široký pás valenčních OH vibrací. V oblasti kolem 2920 cm^{-1} se nachází pík odpovídající valenčním antisymetrickým a symetrickým vibracím C-H v alifatických CH_2 skupinách. Slabý pík v oblasti kolem 2800 cm^{-1} je charakteristický pro alifatické skupiny CH, CH_2 a CH_3. Nejvýraznější pás spektra se nachází v oblasti vlnočtu kolem 1590 cm^{-1} a lze ho přiřadit antisymetrickým vibracím karboxylátového aniontu COO^-. Valenční vibrace aromatického kruhu (C=C) odpovídá pásu kolem 1500 cm^{-1}. Pík na vlnočtu kolem 1430 cm^{-1} představuje deformační vibrace CH_2 a CH_3. Oblast spektra okolo vlnočtu 1400 cm^{-1} odpovídá kombinaci deformační OH a valenční CO vibraci. Pás kolem 1330 cm^{-1} náleží deformační vibraci CHO. Výrazný pík v oblasti 1180 cm^{-1} odpovídá pravděpodobně valenční vibraci CO v alkoholu. Výrazné pásy kolem 1100 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} jsou pravděpodobně CO vibrace polysacharidů pocházející z reziduí ligninu.

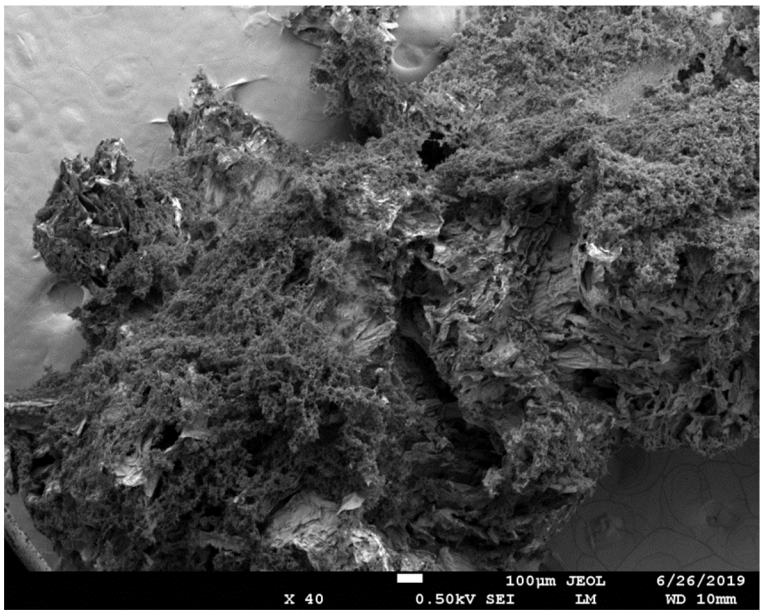


Obrázek 14 Vibrační spektrum LH

Dále byly suché xerogely všech vzorků zobrazeny 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 zmraženy v tekutém dusíku a následně lyofilizovány, aby byla co nejvěrněji zachována vnitřní struktura hydratovaného vzorku. Na *obrázku 15* je uveden mikrograf suchého xerogelu AA-LH-NPK, kde lze vidět pár dutin. *Obrázek 16* zobrazuje stejný SAP analyzovaný po šokovém zmražení a lyofilizaci. Zde je jasně patrná síťovitá struktura hydrogelu plná dutin.



Obrázek 15 SEM mikrograf xerogelu vzorku AA-LH-NPK



Obrázek 16 SEM mikrograf hydrogelu vzorku AA-LH-NPK

6.2 Mechanické vlastnosti SAP

6.2.1 Botnací experimenty

Botnací vlastnosti vzorků SAP byly sledovány nejprve v prostředí deionizované vody. Xerogel daného vzorku byl ponechán v přebytku deionizované vody 24 hodin botnat. Poté byl z vodního prostředí vyňat a z jeho povrhu byla lehce osušena přebytečná voda buničinou. Z hmotnosti suchého xerogelu a nabotnalého hydrogelu byly dle vztahu (2) v **kapitole 2.2.1** stanoveny konkrétní hodnoty stupně nabotnání pro každý vzorek. Výsledky jsou uvedeny v grafu na *obrázku 17*.

V laboratorních podmínkách se běžně pracuje s deionizovanou vodou. Hydrogely zkoumané v předložené práci jsou cílené na použití v zahrádkářství, případně v zemědělství, proto i botnavost byla testována v kohoutkové vodě odebrané z vodovodního řádu na FCH VUT v Brně.

V grafu na *obrázku 17* je na první pohled vidět výrazný rozdíl ve výsledcích stupně nabotnání získaného u stejného vzorku v prostředí deionizované a kohoutkové vody. Všechny studované gely botnají dle předpokladu mnohem lépe v deionizované vodě než v kohoutkové.

V deionizované vodě botnají všechny vzorky velice dobře. 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.

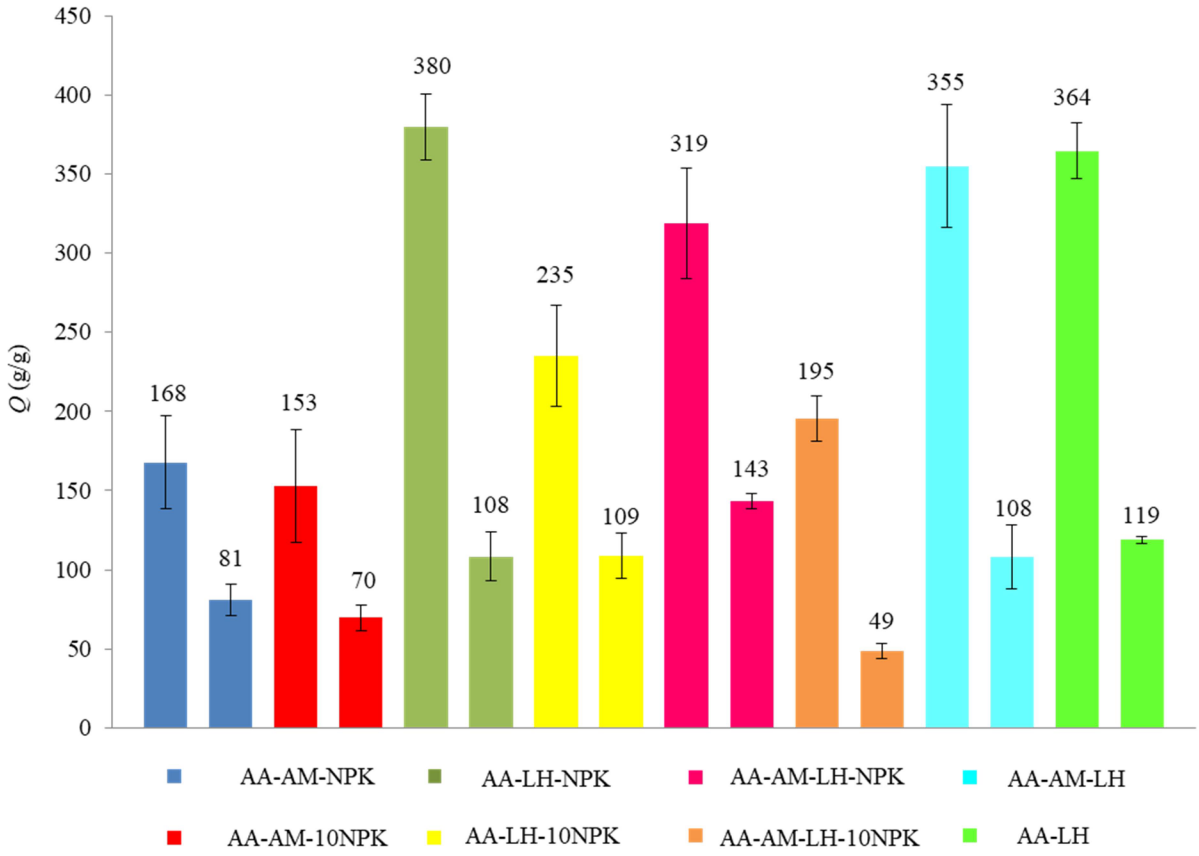
V kohoutkové vodě byla situace jiná. Všechny vzorky botnaly v tomto prostředí o poznání hůře. Tady se jako nejlepší absorbent projevil vzorek AA-AM-LH-NPK (Q = 143), jež velice dobře botnal i v prostředí deionizované vody. Vzorek AA-LH rovněž nabotnal do poměrně vysokého stupně nabotnání o hodnotě 118. Vzorky AA-LH-NPK, AA-LH-10NPK, AA-LH,

které mají společnou absenci AM ve své struktuře botnaly v prostředí kohoutkové vody velmi podobně, jejich výsledný stupeň nabotnání se pohyboval v rozmezí 108–109.

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. Přítomnost větší dávky NPK ve vzorcích SAP zhoršuje botnavost polymerní sítě.

Zajímavé je zjištění, že vzorky SAP, které obsahují kombinaci LH a NPK botnají lépe než vzorky s NPK bez LH. Nejhorší botnací vlastnosti se projevily 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.

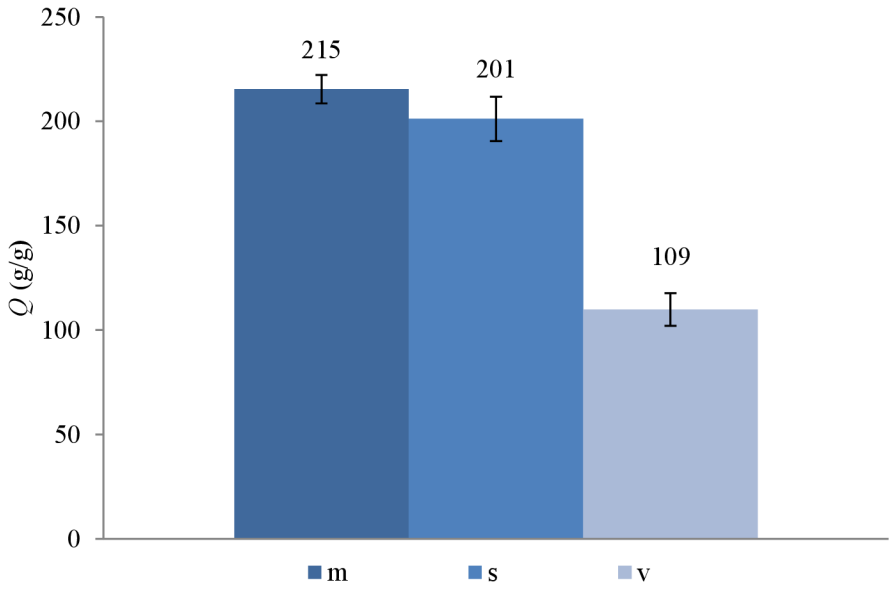


Obrázek 17 Stupeň nabotnání všech vzorků SAP v deionizované vodě (levý sloupec) v porovnání se stupněm nabotnání v kohoutkové vodě (pravý sloupec)

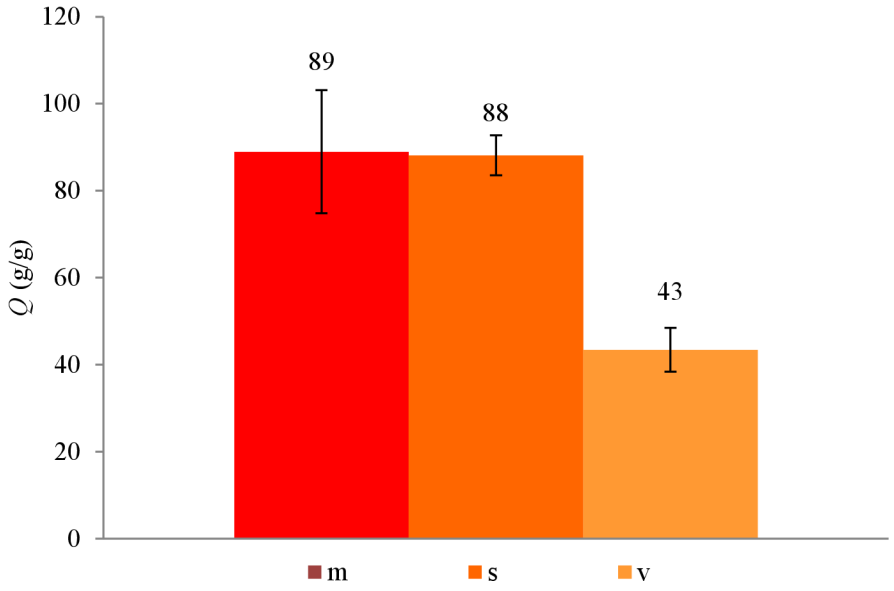
6.2.1.1 Vliv velikosti částic xerogelu na botnací charakteristiky

Další část experimentů byla věnována botnacím vlastnostem vzorků SAP s ohledem na velikost zrn xerogelu. K pozorování rozdílů v jejich botnání byly vybrány tři rozměrové frakce: (0,4–1,0) mm; (2,1–4,8) mm a (6,0–14,0) mm. I tentokrát byl stanoven stupeň nabotnání Q v prostředí deionizované vody. Všechna měření byla třikrát opakována a z výsledků byla vypočtena průměrná hodnota a směrodatná odchylka.

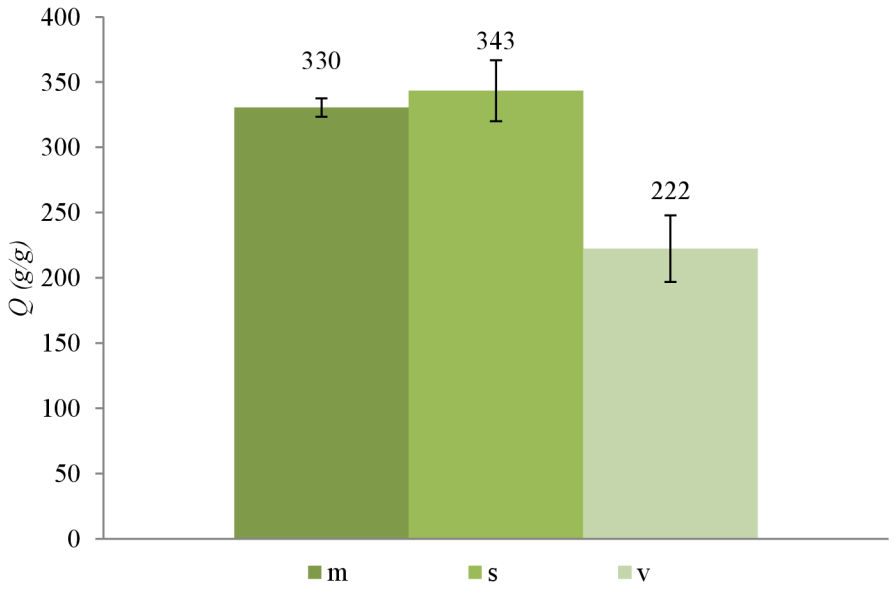
Výsledky botnavosti jednotlivých vzorků jsou uvedeny na *obrázcích 18* až *25*. Na každém grafu je uveden vždy jeden vzorek a jsou mezi sebou porovnány všechny tři rozměrové frakce. Vzorky SAP potvrdily hypotézu, že nejlépe budou botnat malé rozměrové frakce, jelikož mají větší rozměr fázového rozhraní a mohou do své struktury absorbovat větší množství vody než frakce s většími rozměry.



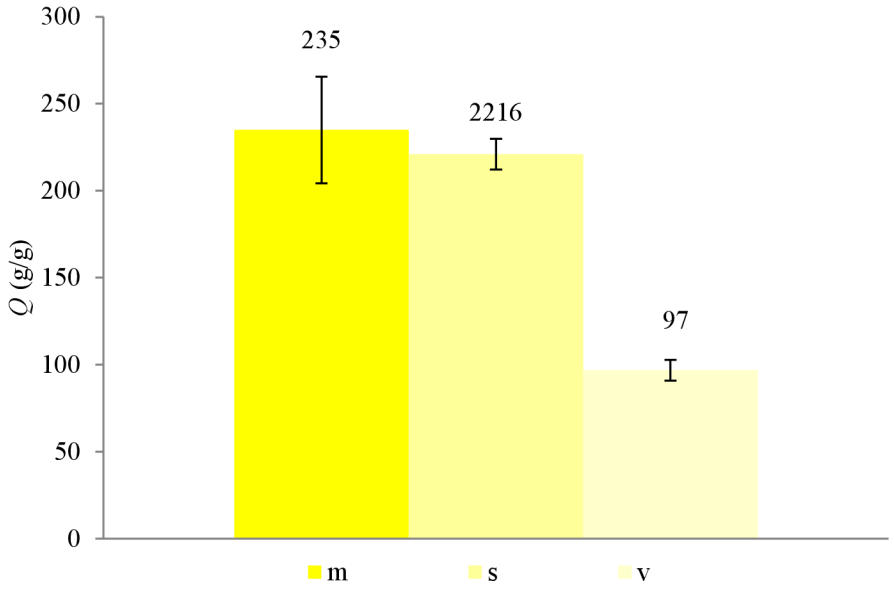
Obrázek 18 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-AM-NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



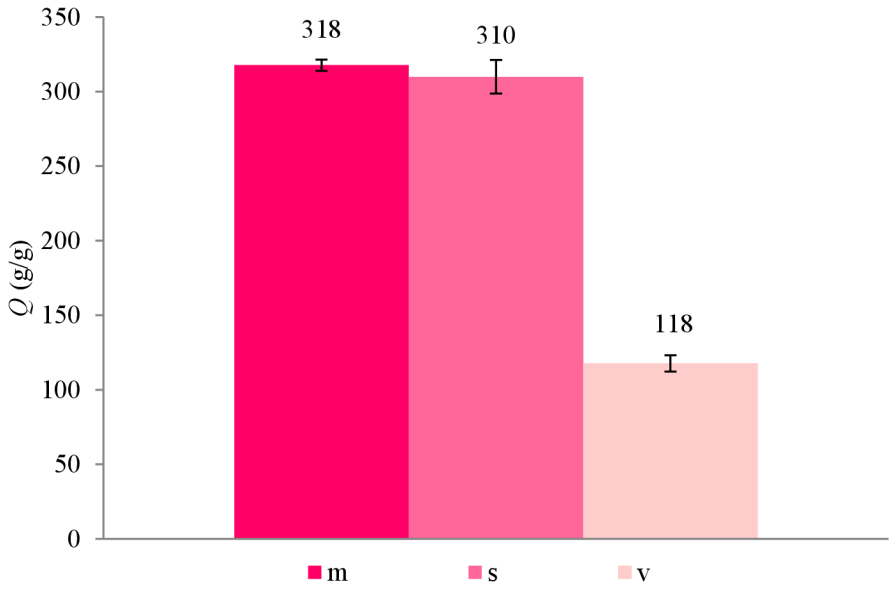
Obrázek 19 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-AM-10NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



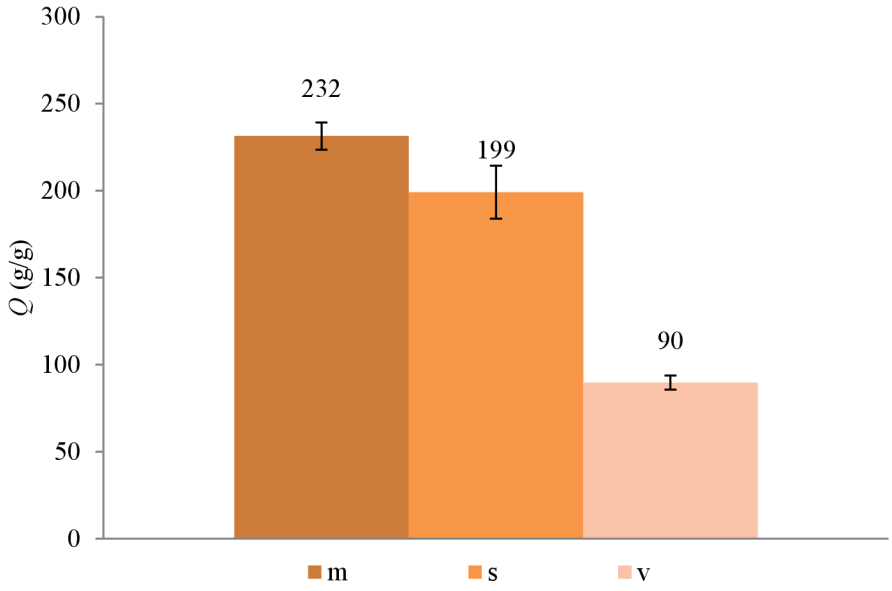
Obrázek 20 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-LH-NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



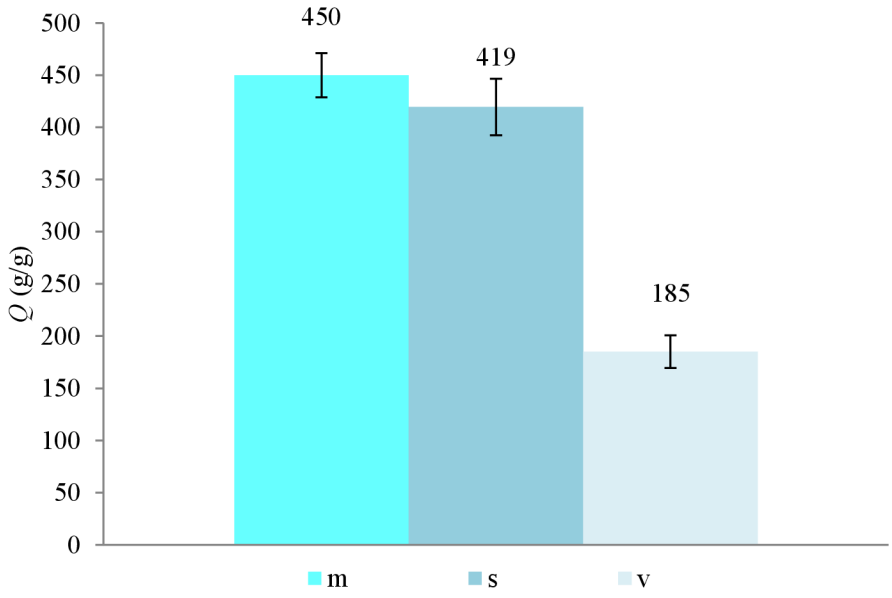
Obrázek 21 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-LH-10NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



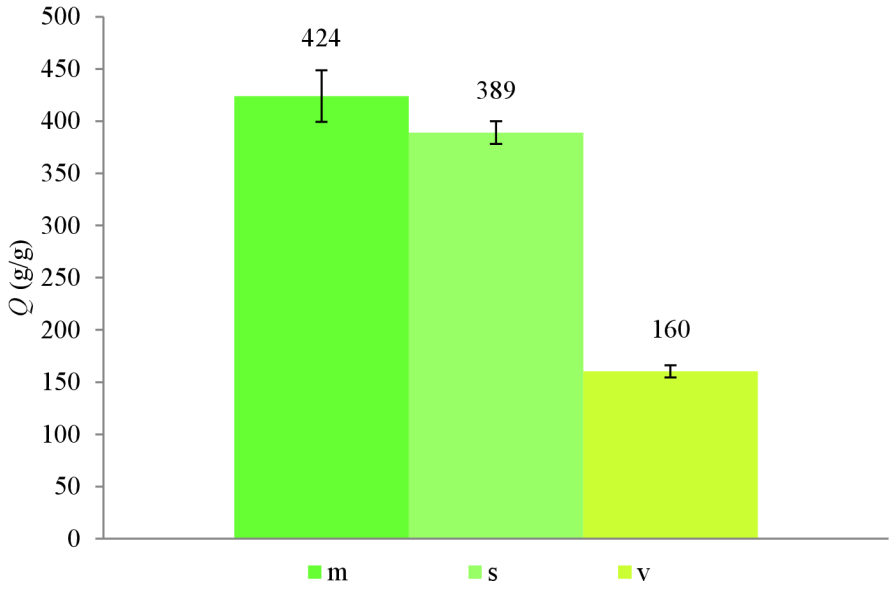
Obrázek 22 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-AM-LH-NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



Obrázek 23 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-AM-LH-10NPK o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



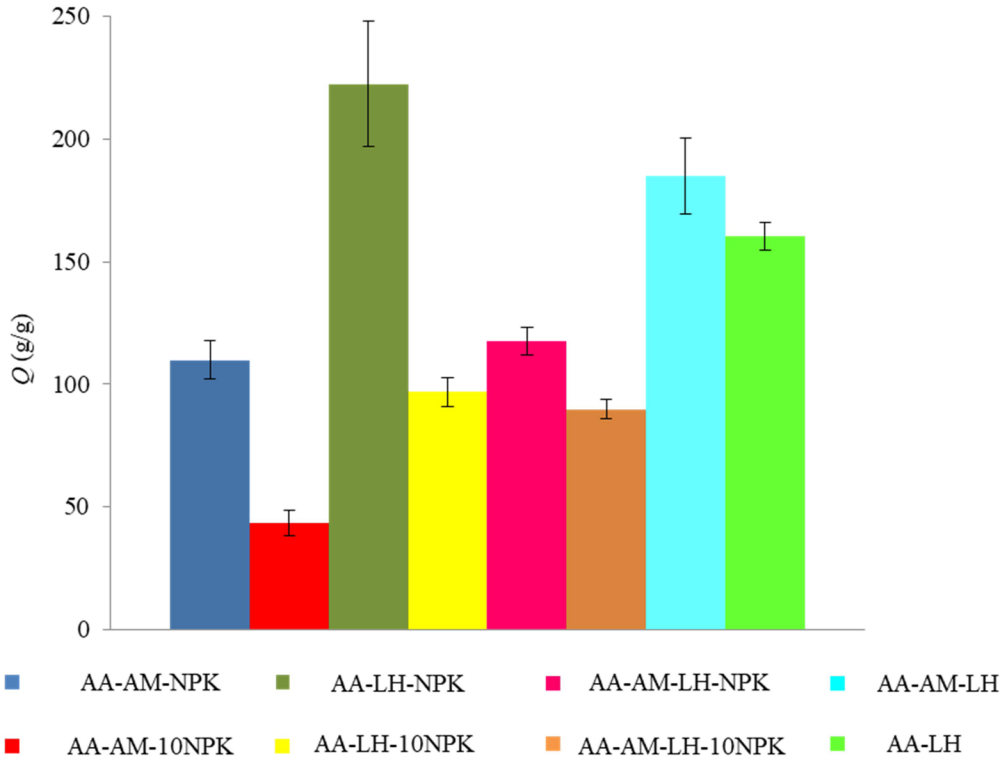
Obrázek 24 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-AM-LH o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm



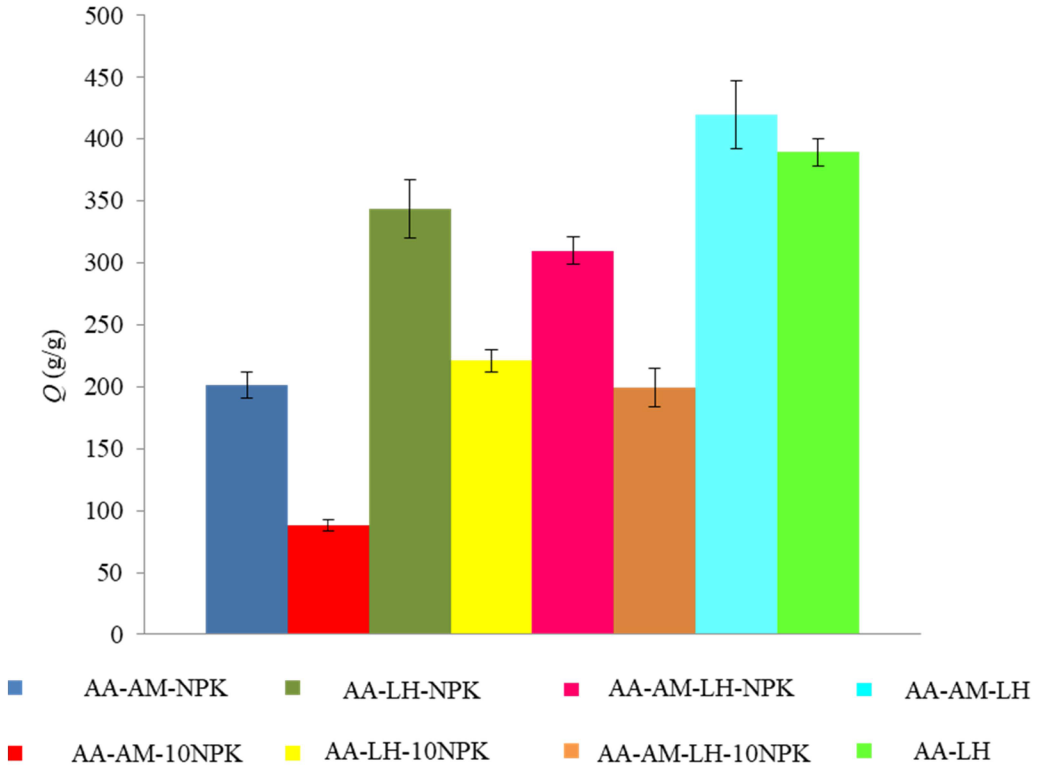
Obrázek 25 Stupeň nabotnání Q vzorku AA-LH o zrnitosti xerogelu m (0,1–1,0) mm, s (2,1–4,8) mm, v (6,0–14,0) mm

Na *obrázcích 26* až *28* jsou porovnány výsledky stupně nabotnání pro jednotlivé vzorky v rámci každé rozměrové frakce. U všech tří frakcí je zachován stejný trend botnání mezi jednotlivými vzorky. Vždy výrazně lépe botnají vzorky s menším přídavkem NPK než vzorky s desetinásobným přídavkem NPK. Velice dobře botnají vzorky AA-AM-LH a AA-LH, které ve své struktuře neobsahují žádný přídavek NPK. V případě frakce s velkým rozměrem částic botná lépe vzorek AA-LH-NPK než vzorky AA-AM-LH a AA-LH, u střední a malé

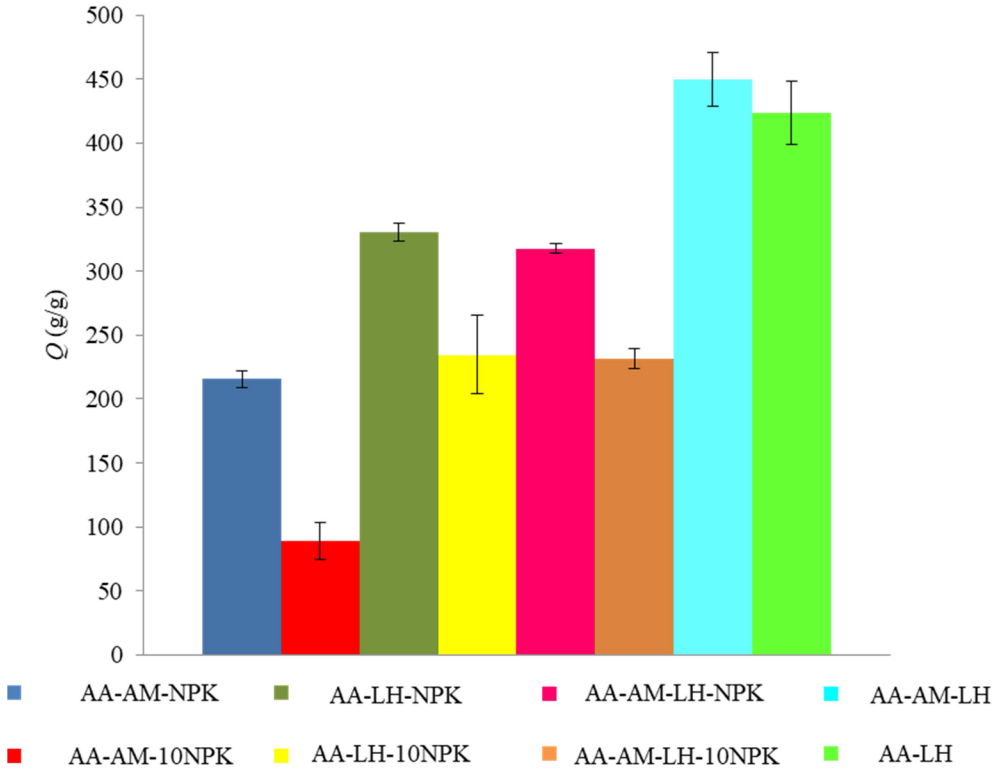
rozměrové frakce však botnají výrazně lépe oba vzorky bez NPK hůře než vzorek AA-LH-NPK. O něco lépe botná vzorek AA-AM-LH než vzorek AA-LH. U dvojic vzorků AA-LH-NPK, AA-AM-LH-NPK a AA-LH-10NPK, AA-AM-LH-10NPK, které se liší pouze přídavkem AM, byly pozorovány lepší botnací vlastnosti u vzorků bez přídavku AM. V případě frakce velkých částic botná vzorek AA-LH-AM výrazně lépe než ostatní vzorky. Tato větší odchylka od ostatních vzorků může být způsobena nedokonalým osušením nabotnalého hydrogelu po vyjmutí z deionizované vody.



Obrázek 26 Stupeň nabotnání Q vzorků SAP o zrnitosti xerogelu 6,0–14,0 mm



Obrázek 27 Stupeň nabotnání Q vzorků SAP o zrnitosti xerogelu 2,1–4,8 mm



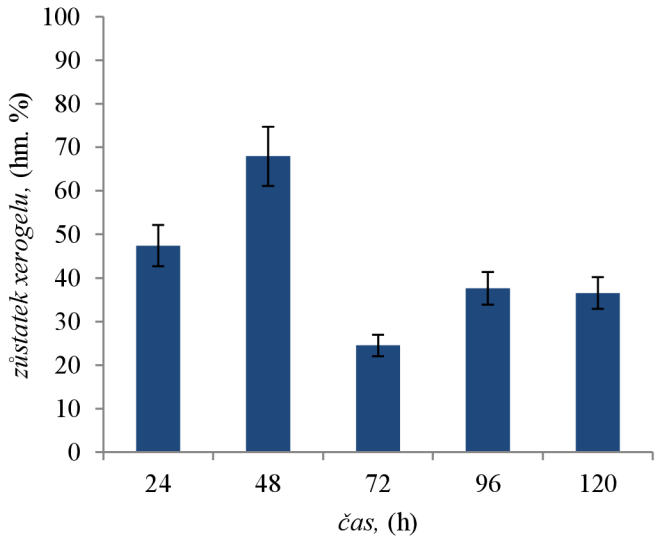
Obrázek 28 Stupeň nabotnání Q vzorků SAP o zrnitosti xerogelu 0,1–1,0 mm

6.2.1.2 Rozpustnost xerogelu ve vodném prostředí

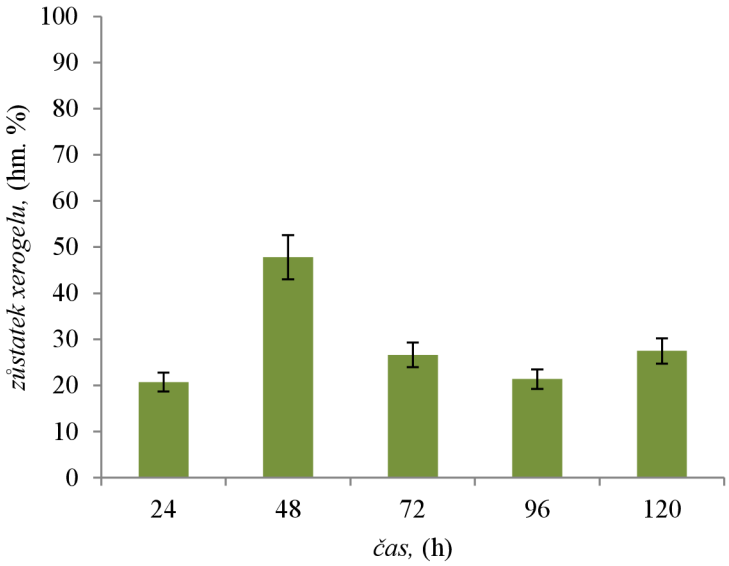
Jednou ze základních hypotéz ohledně zkoumaných vzorků SAP je, že po nabotnání uvolňují do svého okolního prostředí přidané aktivní látky. V takovém případě lze po slití okolního vodného roztoku nabotnalého hydrogelu získat hydrogel, který když je opětovně vysušen do formy xerogelu, bude váhově chudší o uvolněné aktivní látky, případně i jiné látky, jejichž uvolňování z matrice by nebylo žádoucí, což se týká zejména nezpolymerizovaného zbytku AM, který je toxický a jeho přítomnost v půdě by mohla ohrozit pěstované plodiny, respektive jejich konzumenty.

Pro tento experiment byly vybrány vzorky AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK, jelikož v předchozím experimentu botnaly velice dobře a obsahovaly ve své struktuře buď menší přídavek NPK nebo kombinaci NPK a LH. Nebyly vybrány vzorky s vyšším přídavkem NPK a vzorky bez přídavku NPK. Od všech tří SAP bylo připraveno 5 navážek xerogelu, které byly zality určitým množstvím deionizované vody. Každých 24 hodin byl odebrán jeden nabotnalý hydrogel od každého vzorku, ten byl vyjmut z vodného prostředí a byl vysušen na konstantní hmotnost. Tento proces byl s každým vzorkem opakován pětkrát.

Na *obrázcích 29* až *31*jsou uvedeny grafy znázorňující procentuální zůstatek xerogelu po nabotnání a následném vysušení. Jak ukazují výsledky procentuálního zůstatku vzorku AA-AM-NPK v grafu na *obrázku 29*, hypotéza o klesajícím zůstatku xerogelu bohužel nebyla potvrzena, což je pravděpodobně způsobeno nehomogenitou vzorku, jež vzniká nejspíš už při samotného procesu polymerace, kdy je velice obtížné zajistit dostatečné promíchávání tuhnoucí polymerní směsi. To znamená, že různé částice xerogelu jednoho vzorku SAP mohou mít odlišné složení a mohou obsahovat jiný podíl rozpustných částí směsi, v našem případě NPK a LH, které jsou v tomto experimentu slity společně s vodou, ve které xerogel botnal do formy hydrogelu. Jistý náznak možného postupného uvolňování můžeme vidět v časech 48 a 96 hodin, kdy je evidentní pokles ve zbylém zůstatku xerogelu a v čase 120 hodin už dále nedochází k dalšímu poklesu, což by mohlo znamenat, že se do okolního roztoku uvolnily již všechny dostupné látky.

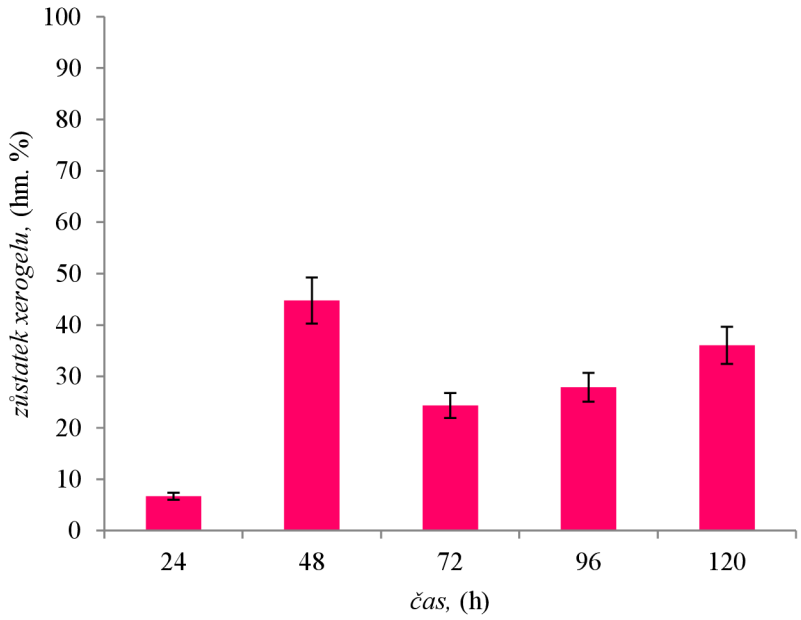


Obrázek 29 Procentuální zůstatek hmotnosti xerogelu AA-AM-NPK po nabotnání a následném vysušení



Obrázek 30 Procentuální zůstatek hmotnosti xerogelu AA-LH-NPK po nabotnání a následném vysušení

U výsledků pro vzorek AA-LH-NPK (viz *obrázek 30*) rovněž není potvrzen jednoznačný postupný klesající trend a to zejména hned první naměřenou hodnotou v čase 24 hodin. Nicméně v následujících časech 48–96 hodin lze vidět jistý pokles zůstatku xerogelu, což může vypovídat o postupném uvolňování aktivních látek do okolního prostředí.



Obrázek 31 Procentuální zůstatek hmotnosti xerogelu AA-AM-LH-NPK po nabotnání a následném vysušení

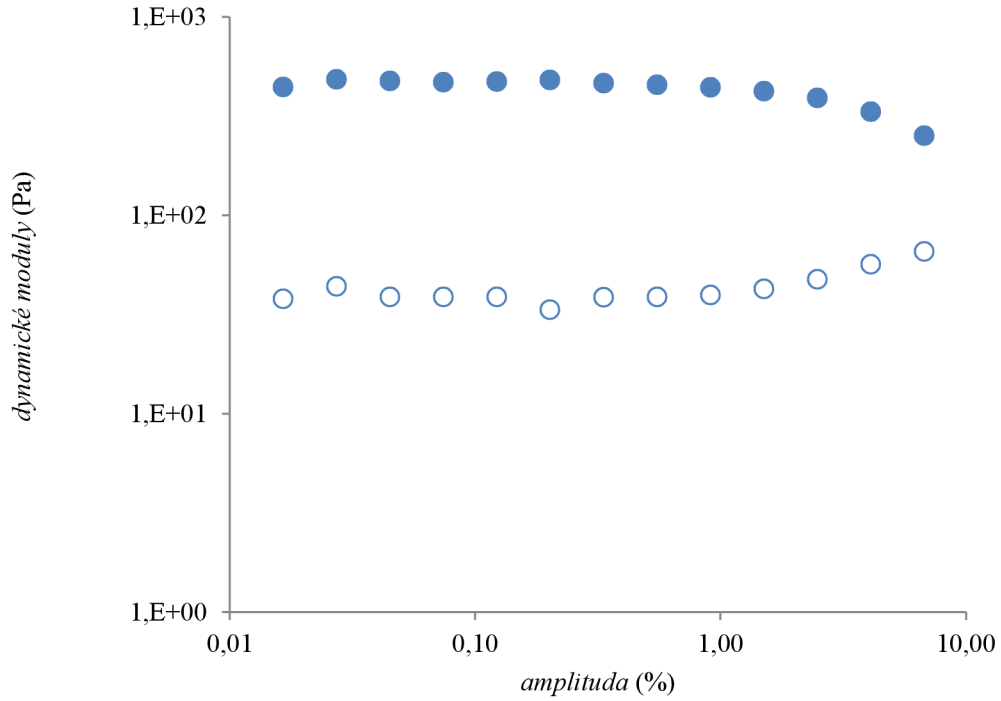
Ani u posledního proměřeného vzorku AA-AM-LH-NPK (viz *obrázek 31*) nebyl zaznamenán jednoznačný klesající trend, což je i v tomto případě pravděpodobně způsobeno nehomogenitou vzorku E. Blíže budou uvolňovací vlastnosti hydrogelů rozebrány v kapitole 6.3, kde budou detailněji diskutovány jednotlivé uvolňující se složky.

6.2.2 Viskoelastické vlastnosti hydrogelů

6.2.2.1 Časová stabilita

Viskoelastické vlastnosti zkoumané sady SAP byly studovány prostřednictvím dynamických testů, při nichž se měří odezva materiálu na smykové oscilace s kontrolovanou amplitudou napětí, smyku nebo smykové rychlosti.

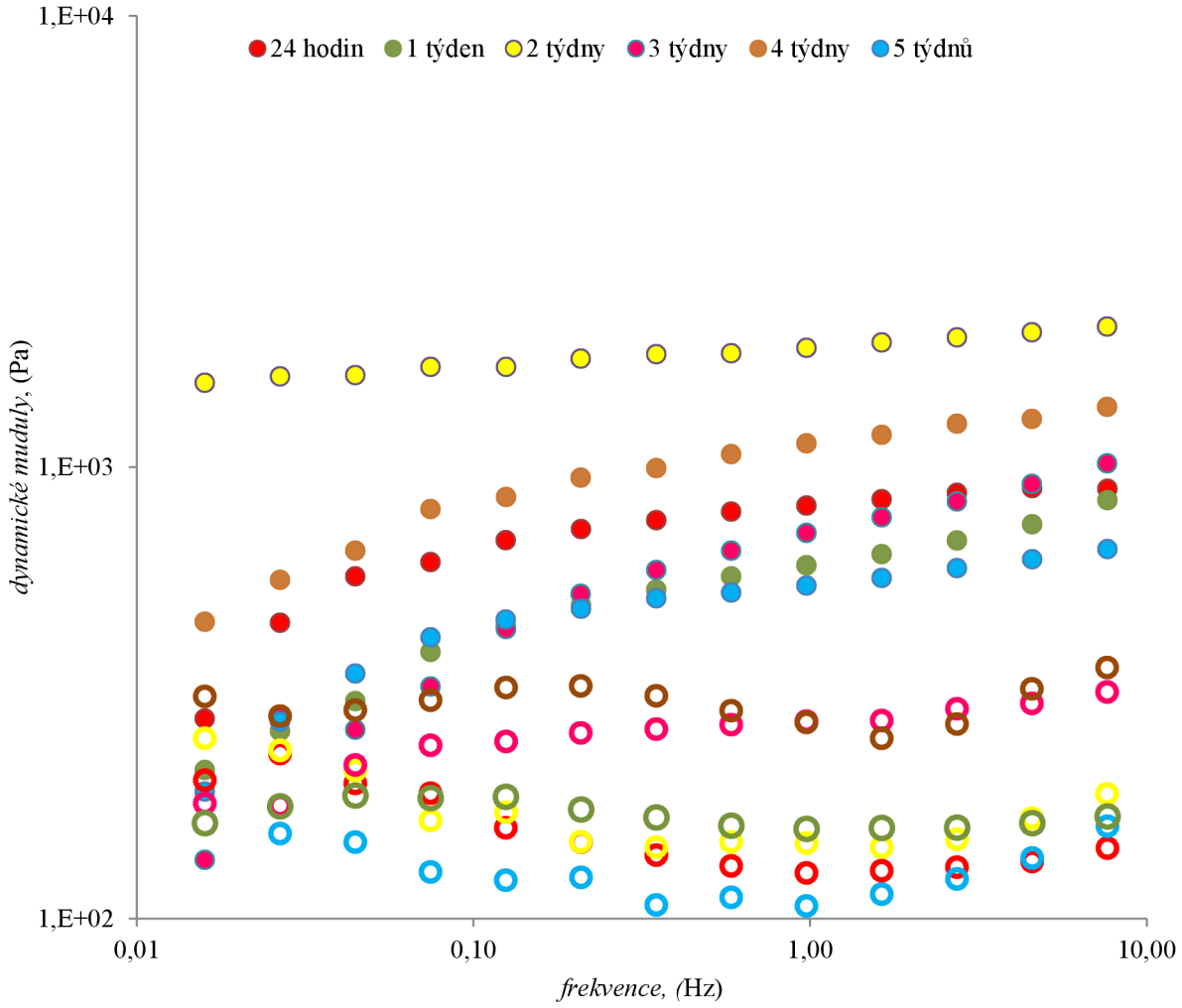
U každého vzorku SAP byla stanovena lineárně viskoelastická oblast prostřednictvím amplitudového testu s konstantní frekvencí oscilací 10 $rad \cdot s^{-1}$ a s rozsahem amplitudy deformace od 0,01 % do 100 %. Příklad výsledků tohoto testu je zobrazen na *obrázku 32*, kde je vidět průběh závislosti oscilačního testu pro vybraný vzorek AA-AM-LH. Následující testy byly prováděny s amplitudou o hodnotě 0,1 %.



Obrázek 32 Závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-LH na amplitudě deformace při konstantní frekvenci 1 Hz

Všechny reologické experimenty byly měřeny následovně. Vzorky byly ve formě xerogelu ponořeny do prostředí deionizované vody. První viskoelastické měření bylo provedeno po 24 hodinách od vhození xerogelu do prostředí deionizované vody, pak následovalo měření po 1 týdnu, 2 týdnech, 3 týdnech, 4 týdnech a nakonec měření po 5 týdnech. Nabotnalé gely byly ponechány v prostředí deionizované vody a měření byla zopakována po půl roce a po roce.

Předpoklad byl takový, že po 24 hodinách se ve vzorcích bude projevovat stále více viskózní charakter vlivem rozpuštění přidaných látek a případným rozpadem síťovité struktury, ale z výsledků hydrogelu vzorku A je patrné, že mechanické vlastnosti se v průběhu prvních pěti týdnů chovaly zcela nečekaně (viz *obrázek 33* a *34*).

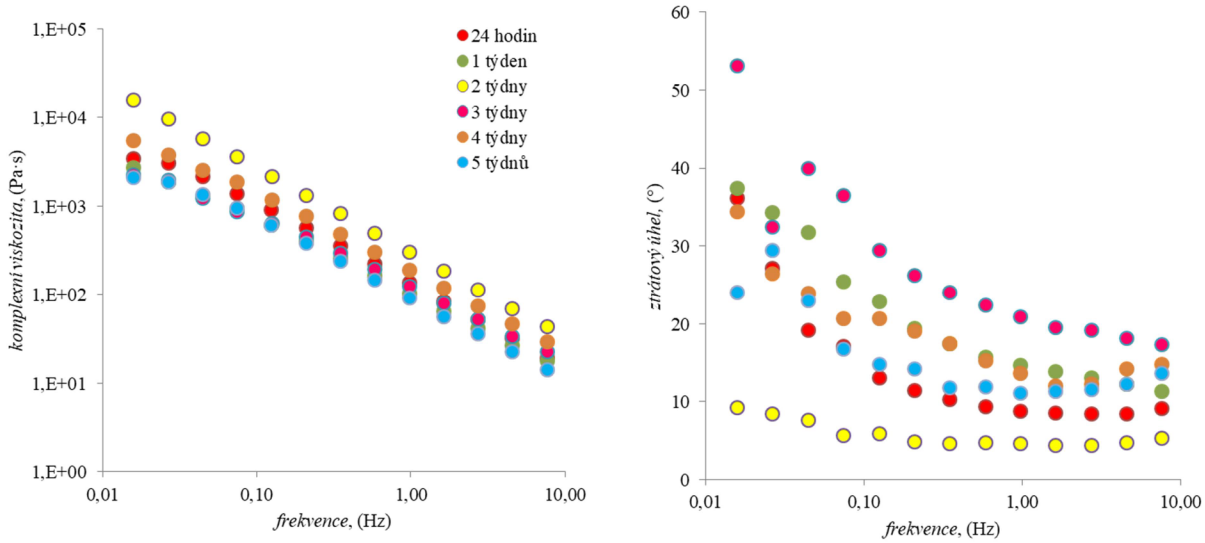


Obrázek 33 Závislost elastického (plné kolečko) a viskózního modulu (prázdné kolečko) vzorku AA-AM-NPK na frekvenci dynamického smyku

Jak je patrné z výsledků zobrazených v grafu na *obrázku 33*, paměťový modul převyšuje modul ztrátový, což vypovídá o elastickém charakteru (solid-like) měřeného vzorku ve všech časech. S rostoucí frekvencí dynamického smyku se zvyšuje rozdíl mezi hodnotami elastického a viskózního modulu, což znamená, že při nižších otáčkách se hydrogel chová více viskózně. Velice zajímavý je nárůst elastického modulu hydrogelu AA-AM-NPK po dvou týdnech v prostředí deionizované vody. V tomto čase je pravděpodobně u fázového rozhraní vyšší koncentrace aktivních látek, které sem doputovaly po rozvolnění sítě polymeru. Polymerní síť se rozpíná nejprve vlivem botnání a posléze dochází ve vodném prostředí k solvataci polymerních vláken. Po uvolnění NPK do okolního prostředí dochází zase k poklesu elastického charakteru, který se opět zvyšuje čtvrtý týden a následně se zase snižuje pátý týden. Změny v mechanickém charakteru tohoto hydrogelu jsou patrné i z frekvenční závislosti komplexní viskozity (viz *obrázek 34*).

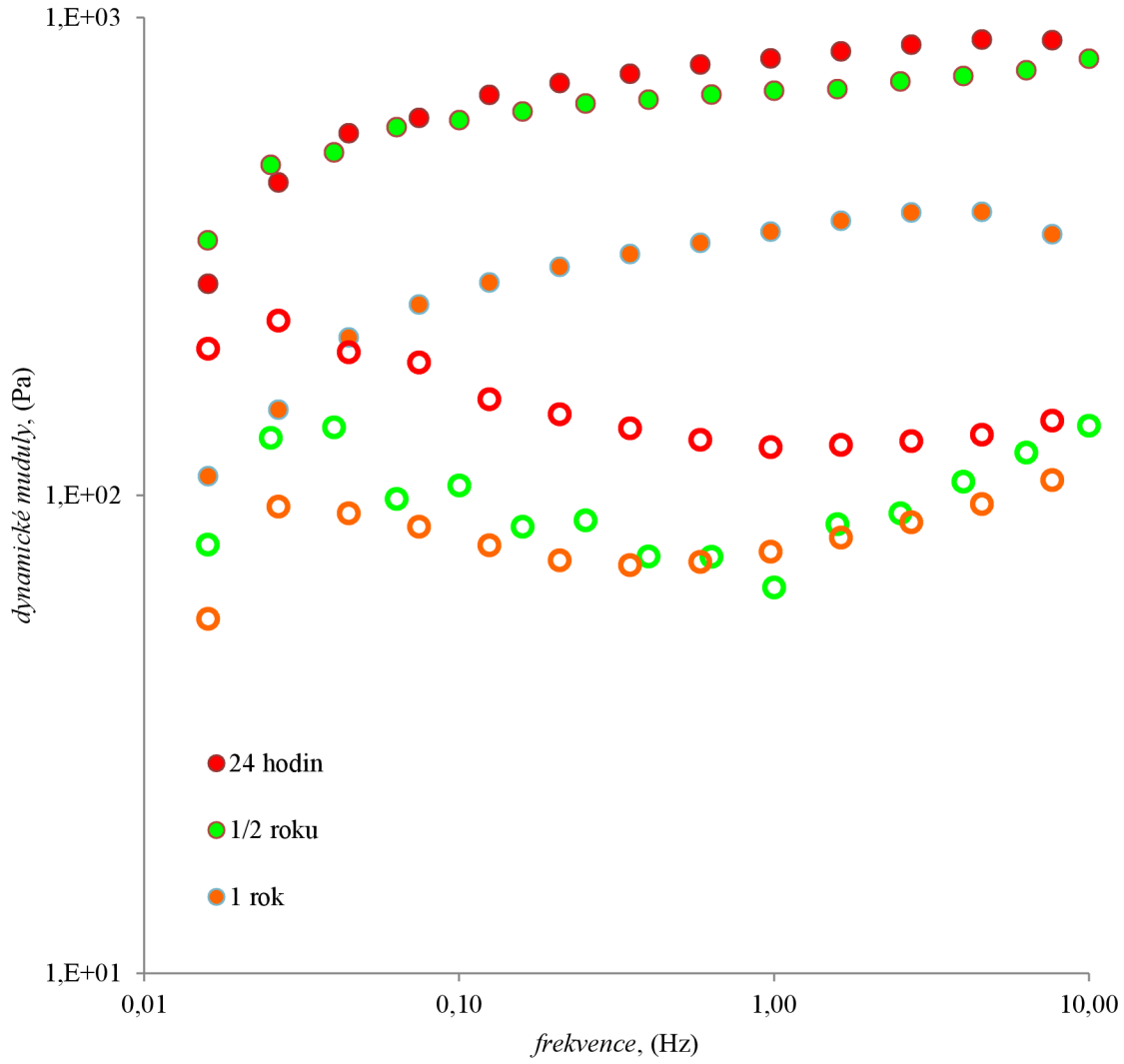
Hodnoty komplexní viskozity s rostoucí frekvencí klesají, což svědčí o jejich elastickém charakteru, který je nejvýraznější čtrnáctý den po setrvání vzorku AA-AM-NPK v prostředí deionizované vody. Z hodnot ztrátového úhlu jsou ještě více patrné měnící se mechanické

vlastnosti tohoto hydrogelu v závislosti na čase jejich setrvání v prostředí deionizované vody. Subjektivně nejsou změny v mechanickém charakteru hydrogelu v jednotlivých časech pozorovatelné, ale s objektivně získaných výsledků je zřejmé, že ve struktuře polymerní sítě dochází k celé řadě procesů. Velice výrazný je pokles hodnot ztrátového úhlu ve druhém týdnu a naopak jejich velký nárůst ve třetím týdnu. Migrace aktivních látek NPK a LH uvnitř struktury hydrogelu směrem k fázovému rozhraní má zřejmě způsobuje tyto výkyvy hodnot. Aktivní látky nahromaděné v oblasti fázového rozhraní hydrogel-voda pak mohou zvyšovat elastický charakter hydrogelu, který se opět zmenší po uvolnění komponent do prostředí deionizované vody, jak už bylo zmíněno dříve.



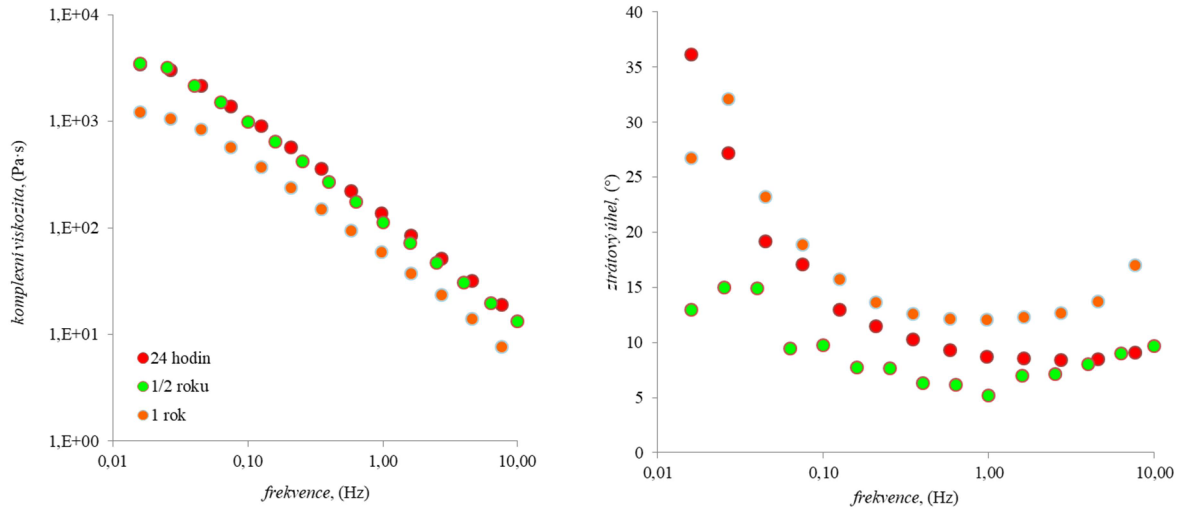
Obrázek 34 Frekvenční závislosti komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-NPK během prvním pěti týdnů od počátku botnání

Po pětitýdenním experimentu byly zkoumané vzorky ponechány v prostředí deionizované vody a znovu byly měřeny jejich viskoelastické charakteristiky po půl roce a pak zase po roce. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v grafech na *obrázcích 35* a *36*. Z porovnání dynamických modulů v grafu na *obrázku 35* je patrné, že vzorek AA-AM-NPK po půl roce i po roce setrvání v prostředí deionizované vody vykazuje viskoelastické chování s převahou elasticity. Elastický modul totiž opět převyšuje modul ztrátový. Elastický modul po půl roce má téměř stejný průběh jako po 24 hodinách a po roce pak dochází k poklesu, kdežto viskózní modul je menší už po půl roce. Což dokazuje úbytek elasticity s dobou setrvání hydrogelu ve vodném prostředí.



Obrázek 35 Závislost elastického (plný znak) a viskózního modulu (prázdný znak) hydrogelu AA-AM-NPK na frekvenci dynamického smyku po 24-hodinovém, půl ročním a ročním setrvání v prostředí deionizované vody

Změnu v mechanickém charakteru hydrogelu AA-AM-NPK dokládají výsledky na *obrázku 36*, kde je patrný pokles komplexní viskozity po roce setrvání v deionizované vodě, což vypovídá o menší napěťové odezvě hydrogelu na harmonické oscilace smykové rychlosti oproti gelu ponořenému ve vodním prostřední pouze půl roku, kde je hodnota napěťové odezvy shodná s hodnotou přímo po nabotnání. I po ročním setrvání hydrogelu v prostředí deionizované vody se však jedná o dostatečně pevný SAP s výraznou gelovou strukturou. Průběh frekvenční závislosti ztrátového úhlu poukazuje na změnu síťované struktury vlivem pobytu hydrogelu ve vodném prostředí, jak už bylo zmíněno výše. Po delším čase se zřejmě vlivem uvolnění rozpustných komponent a solvatace polymerních vláken snižuje tuhost gelové struktury.



Obrázek 36 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-NPK po 24 hodinách, po půl roce a po roce v prostředí deionizované vody

Jelikož všech dalších sedm vzorků se z časového hlediska chová v prostředí deionizované vody velice podobně jako vzorek AA-AM-NPK, nebudou už do detailu diskutovány. Výsledky dynamických testů hydrogelů těchto SAP jsou uvedeny na grafech (viz *přílohu 1* až *26*).

Mezi sebou navzájem jsou hydrogely všech vzorků mechanicky odlišné na první pohled. Po 24 hodinách pobytu v deionizované vodě nabotnaly všechny xerogely do stavu hydrogelů a byly poprvé změřeny viskoelastické vlastnosti. Ve stejném čase byl stanoven i stupeň nabotnání *Q*. Při porovnání dynamických modulů (viz *obrázek 37* 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. Frekvenční závislost obou modulů se v celém měřeném rozsahu dá považovat za konstantní, což dle teorie z [62] odpovídá vysoké hustotě polymerní sítě.

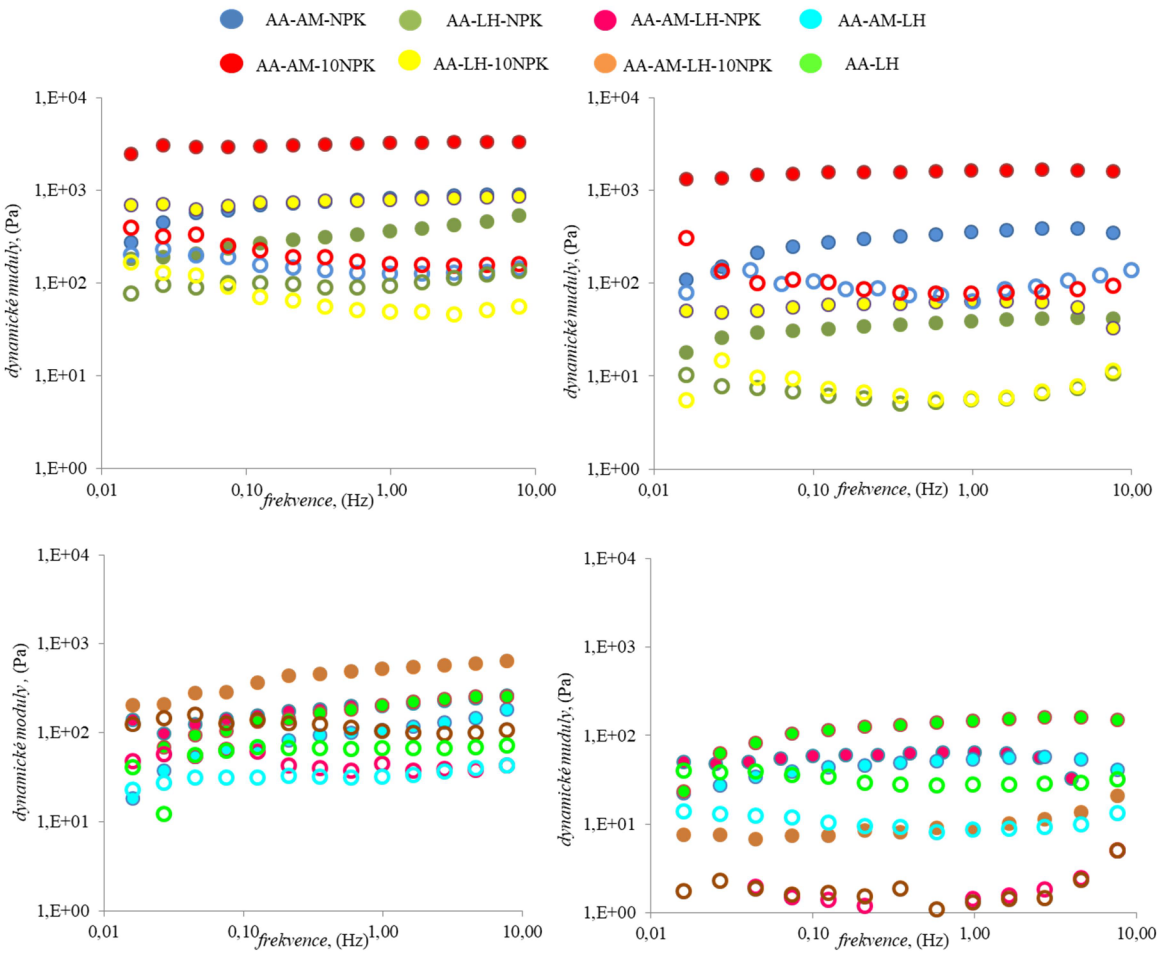
Z výsledků vyplývá, že se hydrogel AA-AM-10NPK výrazně liší od ostatních vzorků. Hydrogel má oba moduly ze všech vzorků nejvyšší a zároveň má mezi viskózním a elastickým modulem největší rozdíl, což koresponduje s jeho nejhorší botnací schopností (viz *obrázek 17*). Dokonce i vizuálně bylo patrné, že 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 přídavek 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-NPK, 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 [88, 100].

Vzorky AA-AM-LH a AA-LH, které mají ve své struktuře nejvíce vody (AA-AM-LH – Q = 355, AA-LH – Q = 364), vykazují dle dynamických modulů nejméně elastický charakter. 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 přídavkem AM stejně jako tomu bylo u vzorku AA-AM-LH. Z obdobně botnajících 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.

Všechny vzorky si během celé doby experimentu zachovávají svůj charakter „solid-like“, mají blíže k ideálnímu elastickému pevnému tělesu než k ideálně viskózní kapalině („liquid-like“), což potvrzují výsledky oscilačních testů, kde elastický modul ve všech případech více či méně převyšuje modul viskózní (viz *obrázek 37*). Během ročního pozorování se ve frekvenčních závislostech dynamických modulů projevil u hydrogelů všech vzorků očekávaný pokles obou modulů.

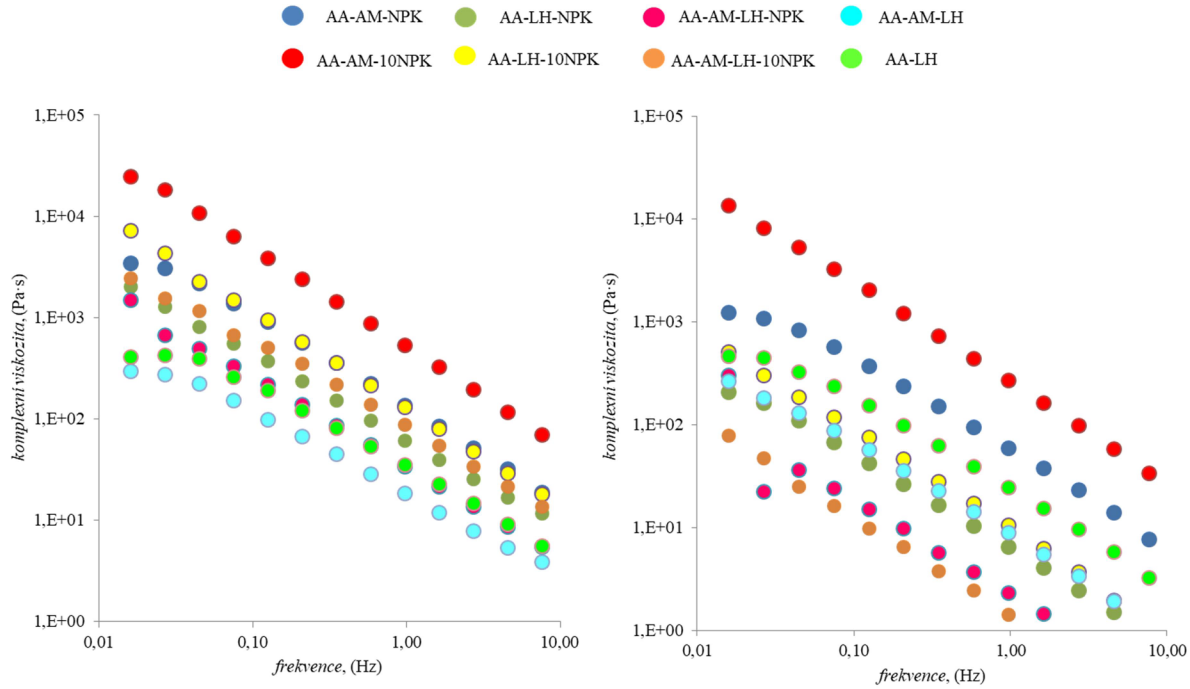


Obrázek 37 Elastický (plný znak) a viskózní modul (prázdný znak) hydrogelů vzorků SAP po 24 hodinách (vlevo) a po roce (vpravo) v deionizované vodě

Odlišné mechanické vlastnosti studovaných gelů jsou ještě více patrné z frekvenční závislosti komplexní viskozity (viz *obrázek 38*), kde nejvyšší hodnoty této veličiny odpovídají hydrogelu AA-AM-10NPK. Vzorky s vysokým podílem NPK AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK, které mají podobné hodnoty komplexní viskozity a převyšují hodnoty vzorků s nízkým přídavkem NPK AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK, které oba velice dobře botnají (viz *obrázek 17*). Zároveň je vidět, že i nízký přídavek NPK u vzorků AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK vedl ke zvýšení komplexní viskozity oproti vzorkům AA-LH a AA-AM-LH. Rovněž je prokázána větší napěťová odezva hydrogelové struktury pro vzorky bez přídavku LH AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK oproti vzorkům AA-AM-LH-NPK a AA-AM-LH-10NPK, které jsou oba schopny pojmout při botnání více vody. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že přídavek NPK v hydrogelové matrici má pozitivní vliv na jejich elastický charakter. Přídavek LH zase zvyšuje viskozitu hydrogelů vzorků a schopnost absorbovat větší množství vody.

Výsledky frekvenční závislosti komplexní viskozity jsou pro všechny naměřené gely ve všech časech lineárně rostoucí s klesající smykovou rychlostí, což vypovídá o hustě zesíťované struktuře všech měřených hydrogelů. Během celé doby experimentu poklesly hodnoty komplexní viskozity u všech studovaných hydrogelů. Porovnáním výsledků ze začátku

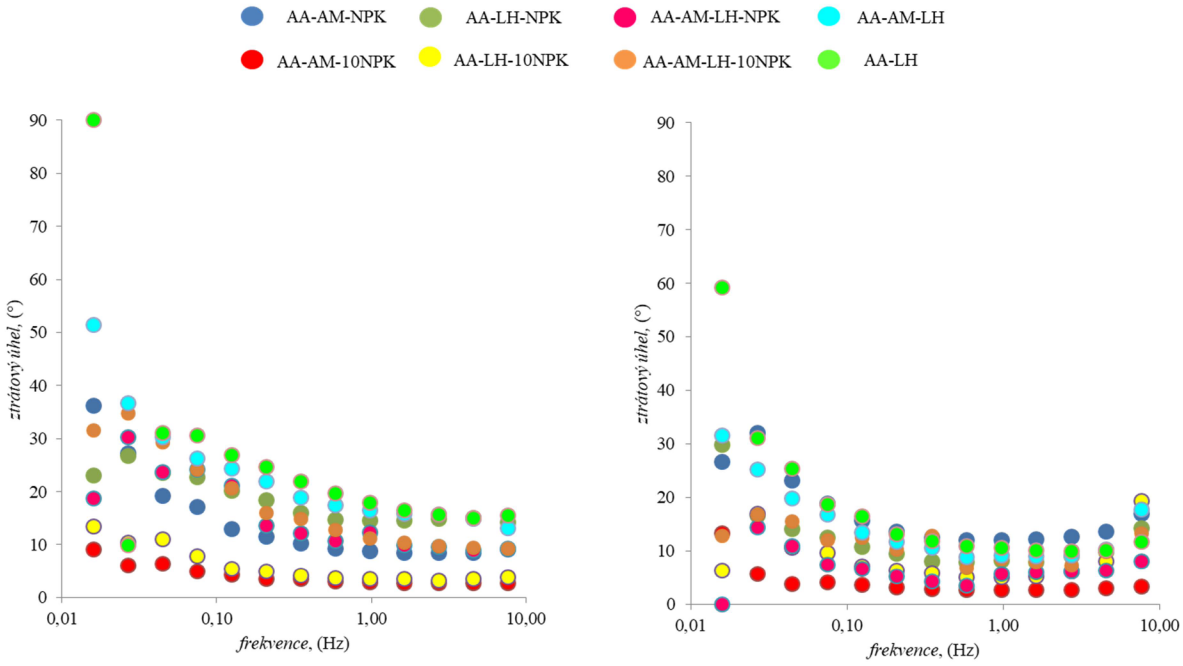
a z konce experimentu lze vidět, že u nehumatizovaných vzorků AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK dochází pouze k mírnému poklesu naměřených hodnot. Stejně je tomu tak i u vzorků AA-AM-LH a AA-LH, které sice disponují řádově nižšími hodnotami komplexní viskozity, ale v čase si zachovávají strukturu polymerní sítě v prostředí demineralizované vody velice dobře. Řádové poklesy v hodnotách komplexní viskozity byly zaznamenány u vzorků, které ve své struktuře obsahují kombinace přidaných látek NPK a LH, tedy vzorků AA-LH-NPK, AA-LH-10NPK, AA-AM-LH-NPK a AA-AM-LH-10NPK. Z matricí těchto hydrogelů se do okolního prostředí uvolnil velký podíl přidaných aktivních látek, kterými je obohacena jejich struktura. Velký podíl komponent pravděpodobně zamezuje možnost tvorby více styčných bodů v polymerní síti během procesu polymerace. Velké dávky aditiv ve struktuře SAP se při delším pobytu hydrogelu v prostředí demineralizované vody projeví výraznějším poklesem v tuhosti v důsledku uvolnění aktivních látek do okolního prostředí.



Obrázek 38 Frekvenční závislost komplexní viskozity vzorků SAP po 24 hodinách (vlevo) a po roce (vpravo) v prostředí deionizované vody

Z průběhu frekvenční závislosti ztrátového úhlu (viz *obrázek 39* vlevo) jsou jasně patrné odlišnosti v charakteru síťování polymeru. Výrazné jsou výkyvy hodnot při nižších frekvencích oscilací u vzorků AA-AM-LH a AA-LH, které celkově disponují nejvíce viskózním charakterem ze všech sledovaných vzorků, což je s největší pravděpodobností způsobeno absencí přidaného NPK. Hodnoty ztrátového úhlu jsou u této dvojice vzorků nápadně shodné. Přidaný AM tedy zřejmě na způsob síťování hydrogelu nemá zásadní dopad a na základě reologických dat lze tvrdit, že pevnost hydrogelu ovlivňuje jen mírně. Rychlý nárůst hodnot ztrátového úhlu při nízkých frekvencích, zejména u vzorků AA-AM-10NPK a AA-LH-10NPK, je způsoben konzistencí obou gelů a jejich neschopností odolávat napětí při nízkých frekvencích, což se dá považovat za projev jejich elasticity.

Z časového hlediska si obdobné průběhy frekvenční závislosti ztrátového úhlu zachovávají všechny vzorky SAP, k výraznějšímu nárůstu viskózního charakteru hydrogelu dochází jen u hydrogelu AA-AM-NPK.

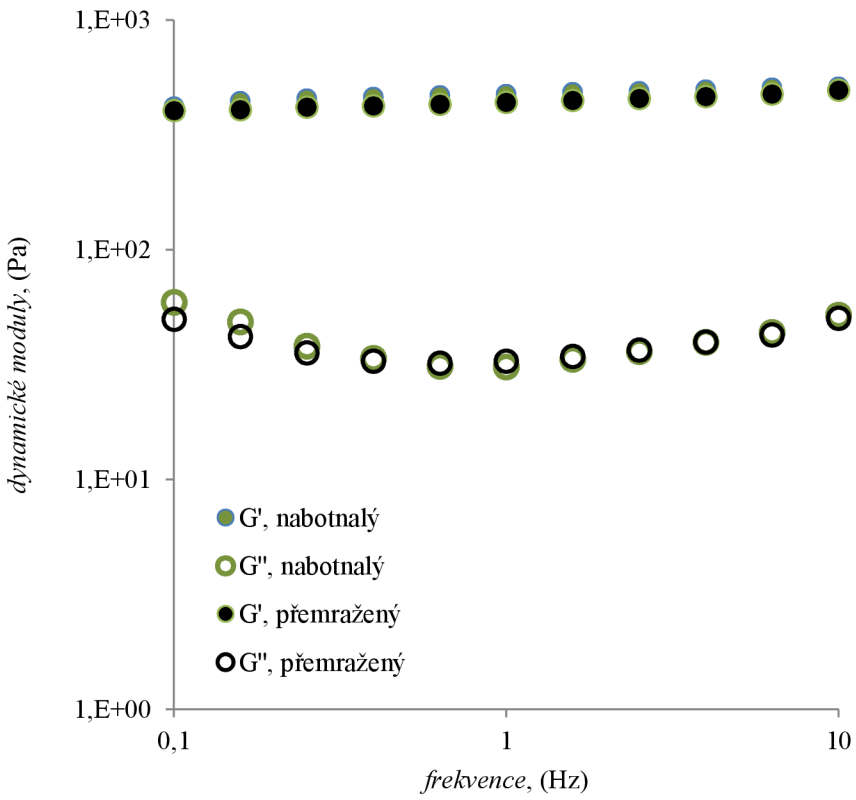


Obrázek 39 Frekvenční závislost ztrátového úhlu vzorků SAP po 24 hodinách (vlevo) a po roce (vpravo) v prostředí deionizované vody

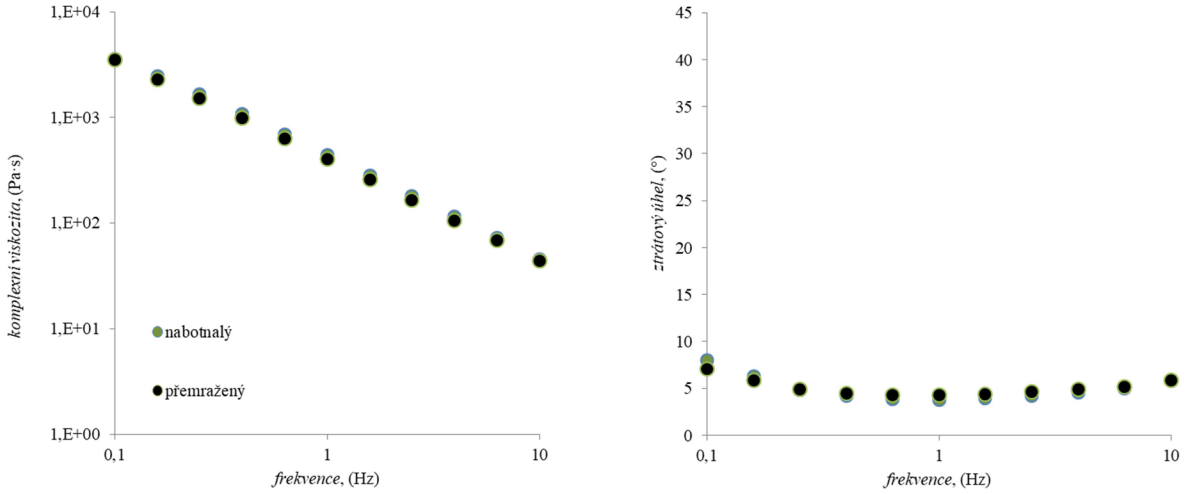
6.2.2.2 Mražení gelu

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.

Pouze nepatrné změny viskoelastických vlastností po přemražení byly zaznamenány u vzorků AA-LH-NPK a AA-LH-10NPK. Jak je vidět na *obrázku 40*, průběhy frekvenčních závislostí obou dynamických modulů před i po zmražení jsou prakticky stejné a liší se jen nepatrnými odchylkami, což znamená, že mechanické vlastnosti gelu AA-LH-NPK zůstávají i po vystavení extrémně nízkým teplotním podmínkám nezměněny. Zachování viskoelastických vlastností potvrzují i frekvenční závislosti komplexní viskozity a ztrátového úhlu na *obrázku 41*.



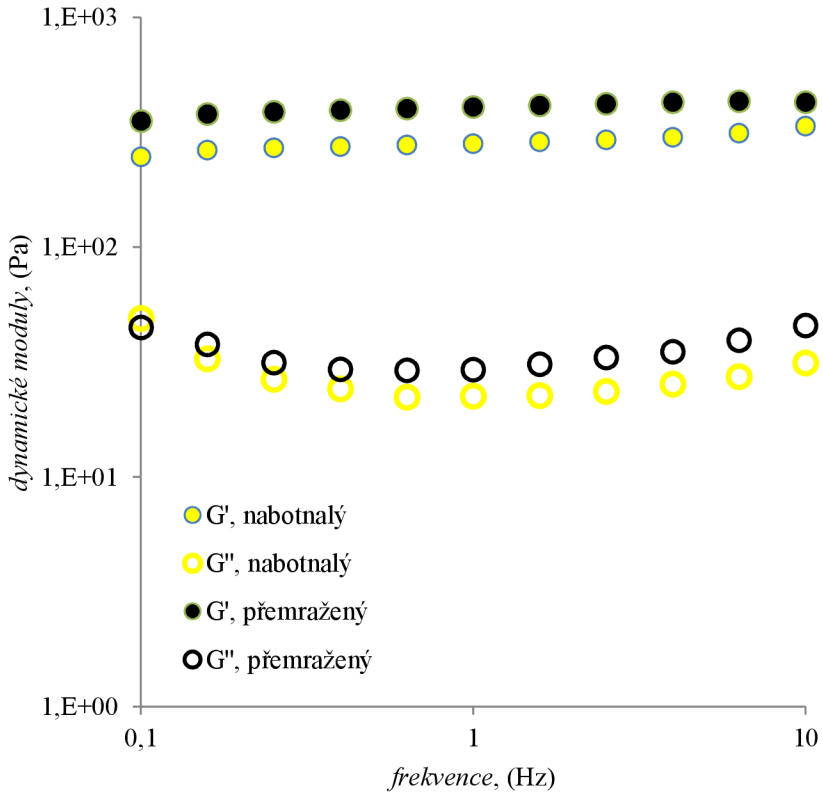
Obrázek 40 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH-NPK před zmrazením a po rozmrazení



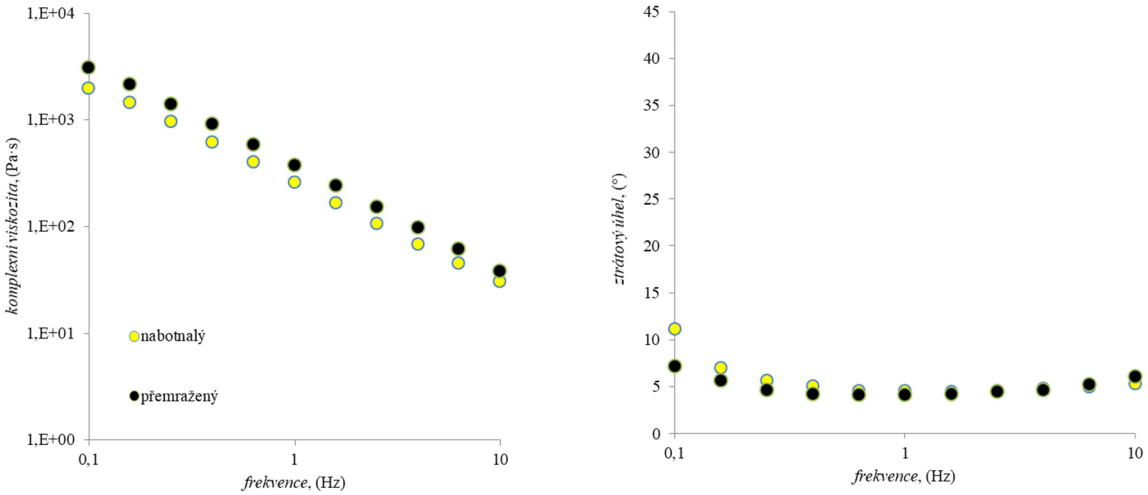
Obrázek 41Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH-NPK před a po přemražení

Frekvenční závislosti vzorku AA-LH-10NPK jsou obdobné jako u vzorku s desetkrát menším přídavkem NPK, jak je uvedeno na grafech na *obrázcích 42* a *43*. Zde je však u přemrzlého gelu zaznamenán mírný nárůst hodnot elastického modulu v celém frekvenčním rozsahu a nárůst viskózního modulu při vyšších frekvencích dynamického smyku. Z frekvenční závislosti komplexní viskozity je vidět mírný nárůst hodnot u přemraženého gelu. Z průběhu

frekvenční závislosti ztrátového úhlu je patrný pokles hodnot při nižších otáčkách a mírný nárůst při vyšších, což svědčí jen o nepatrných změnách v síťování polymeru. Celkově výsledky dynamických testů vypovídají o mírném nárůstu elasticity vzorku D po jeho přemražení zřejmě vlivem lehké synereze gelové sítě.



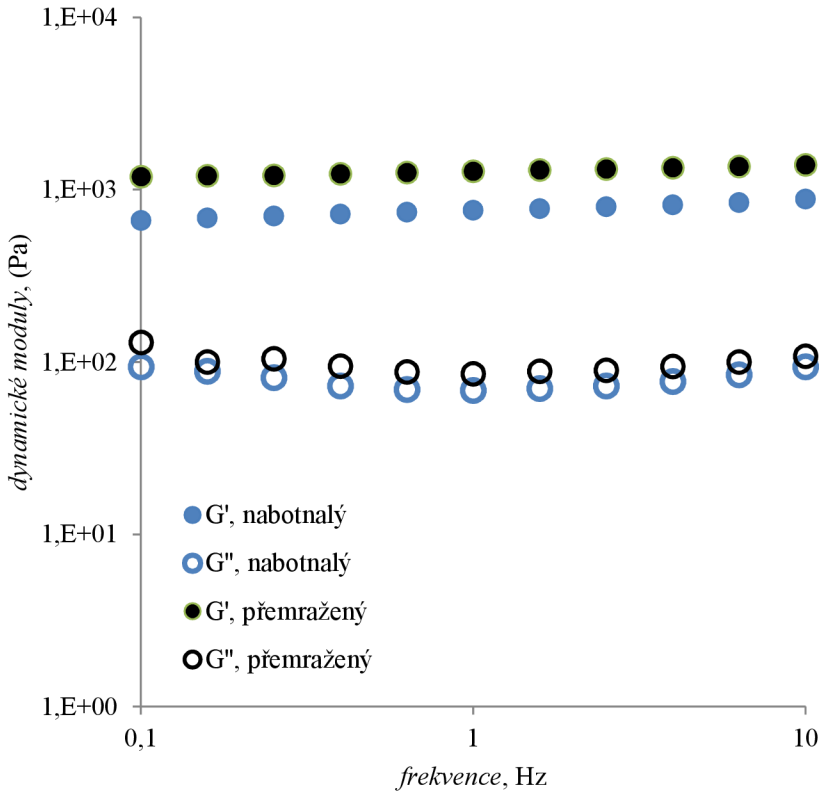
Obrázek 42 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH-10NPK před zmrazením a po rozmrazení



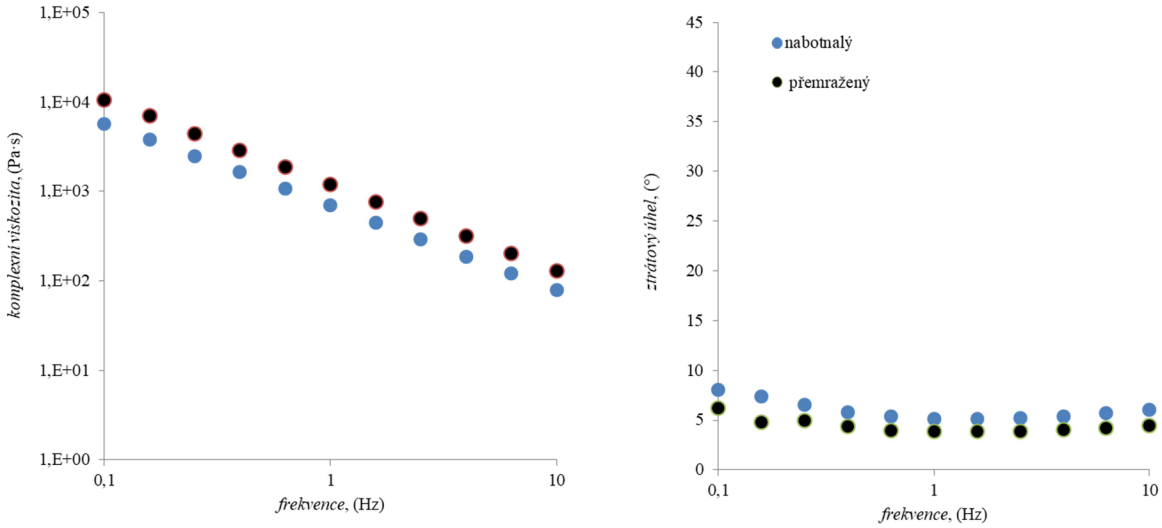
Obrázek 43 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH-10NPK před a po přemražení

U vzorku AA-AM-NPK dochází k nárůstu hodnot obou dynamických modulů u přemrzlého gelu (viz *obrázek 44*), s čímž logicky koresponduje i průběh frekvenční závislosti komplexní

viskozity, jak je zobrazeno na grafu na *obrázku 45*, kde dochází k nárůstu komplexní viskozity. Zároveň je patrný pokles hodnot ztrátového úhlu v celém frekvenčním rozsahu. Z toho vyplývá, že zde dochází ke změnám v gelové struktuře, zřejmě vlivem smrštění sítě polymeru, ke kterému dochází v souvislosti se zmražením a následným rozmražením. Gel už v sobě neobsahuje tak velké množství vody, která byla v důsledku synereze vytlačena a tím se jeví elastičtější. Nicméně se však nejedná o zásadní změny ovlivňující viskoelastický charakter studovaného vzorku.

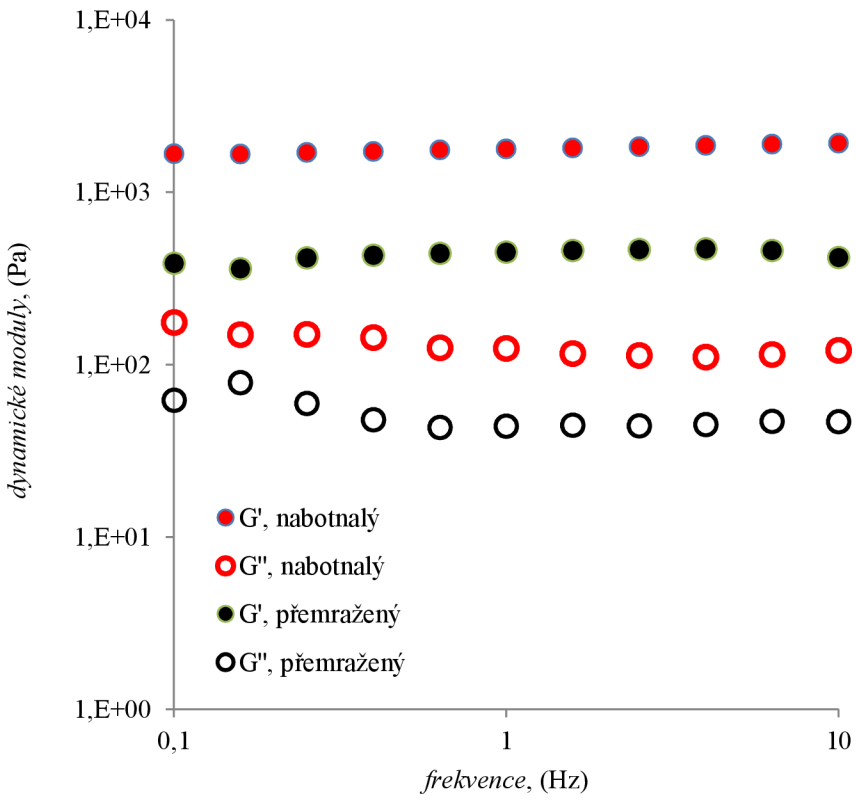


Obrázek 44 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-NPK před zmrazením a po rozmrznutí

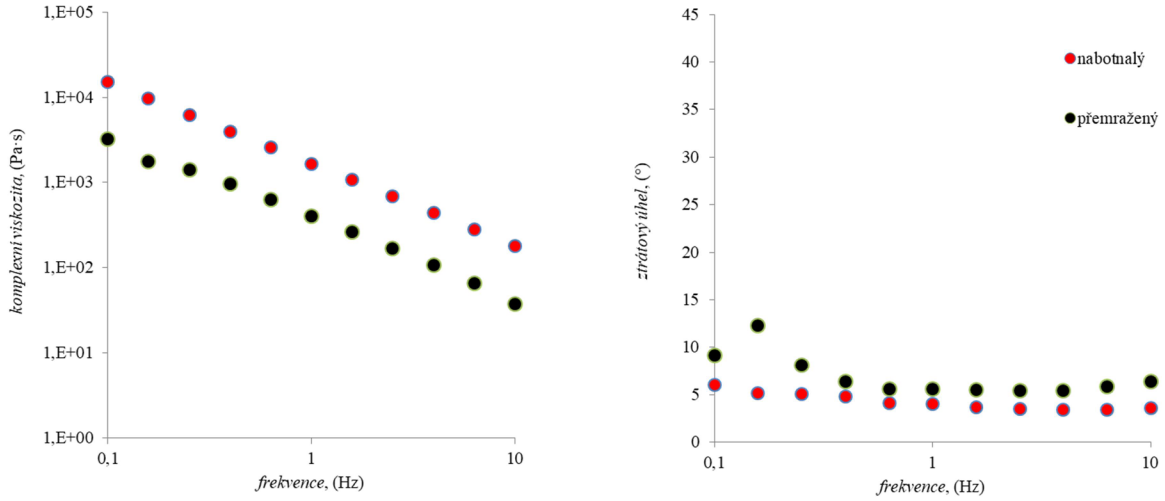


Obrázek 45 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-NPK před a po přemražení

V souvislosti s velice obdobným chováním vzorku AA-LH-NPK a AA-LH-10NPK by se dala očekávat i shoda ve výsledcích vzorku AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK, ale není tomu tak. To může být způsobeno zřejmě absencí LH ve struktuře obou vzorků. U vzorku AA-AM-10NPK došlo po přemražení ke změně tuhosti gelu, jak je vidět z poklesu hodnot dynamických modulů na grafu na *obrázku 46*. Tato změna mechanických vlastností je jasně patrná i z naměřených dat (viz *obrázek 47*), kde je jednoznačný pokles hodnot komplexní viskozity po přemražení a změna průběhu frekvenční závislosti ztrátového úhlu, kdy u nabotnalého gelu je průběh funkce téměř konstantní, kdežto u přemraženého gelu je vidět nárůst hodnot ztrátového úhlu se snižující se frekvencí otáček, což vypovídá o viskóznějším charakteru gelu AA-AM-10NPK po jeho přemražení. Stále se však jedná o hydrogel s převažujícím elastickým charakterem. Přítomnost AM a velký podíl NPK ve struktuře SAP se nejprve projeví vznikem velkého množství styčných bodů, ty jsou vlivem přemražení porušeny a dochází zřejmě k rozpadu polymerní sítě, která se projeví nárůstem viskózního charakteru hydrogelu.



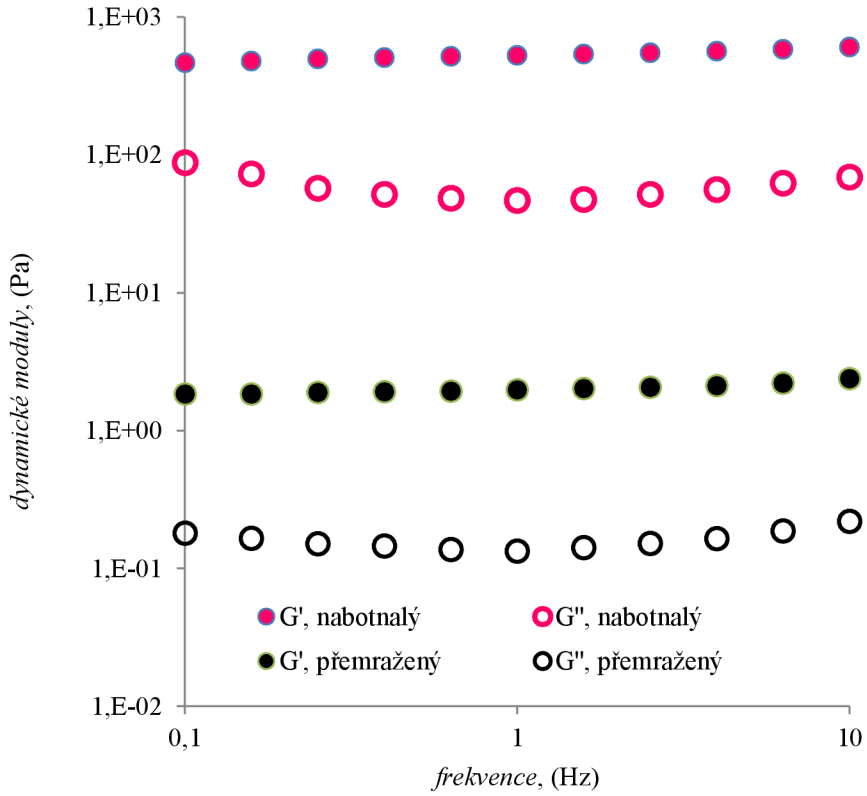
Obrázek 46 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-10NPK před zmrazením a po rozmrazení



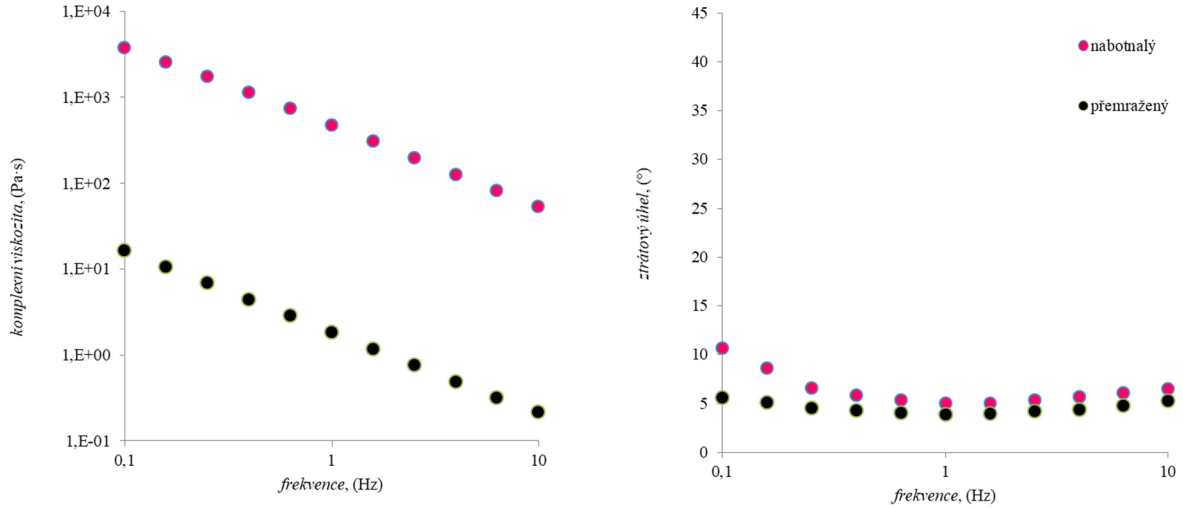
Obrázek 47 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-10NPK před a po přemražení

Obdobná je situace u vzorků AA-AM-LH-NPK/10NPK i u vzorků AA-AM-LH a AA-LH. U všech dochází k poklesu hodnot dynamických modulů, logicky pak i k poklesu hodnot komplexní viskozity a ke změně průběhu frekvenční závislosti ztrátového úhlu. Jedná se sice o výraznější mechanické změny, ale po přemražení zůstává zachována gelová struktura

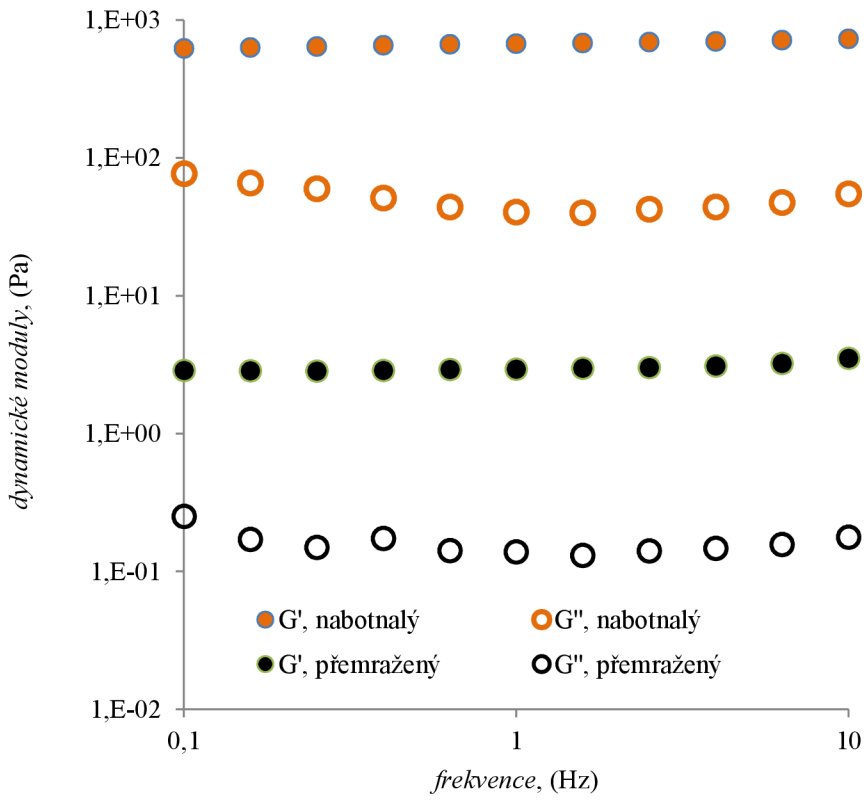
s převahou elastického charakteru („solid-like“). Frekvenční závislosti vzorků těchto hydrogelů jsou uvedeny na *obrázcích 48–55*.



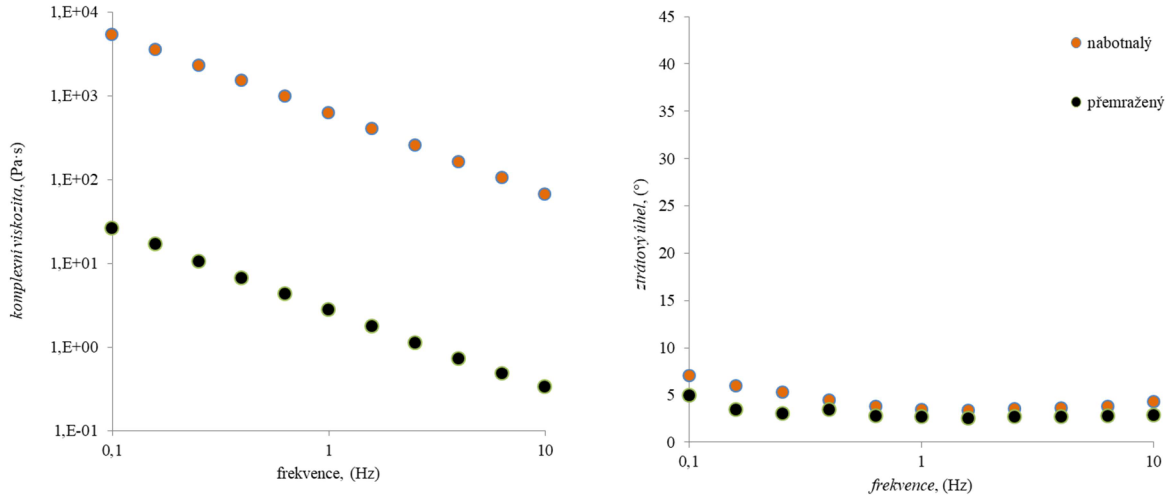
Obrázek 48 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-AM-LH-NPK před zmrazením a po rozmrazení



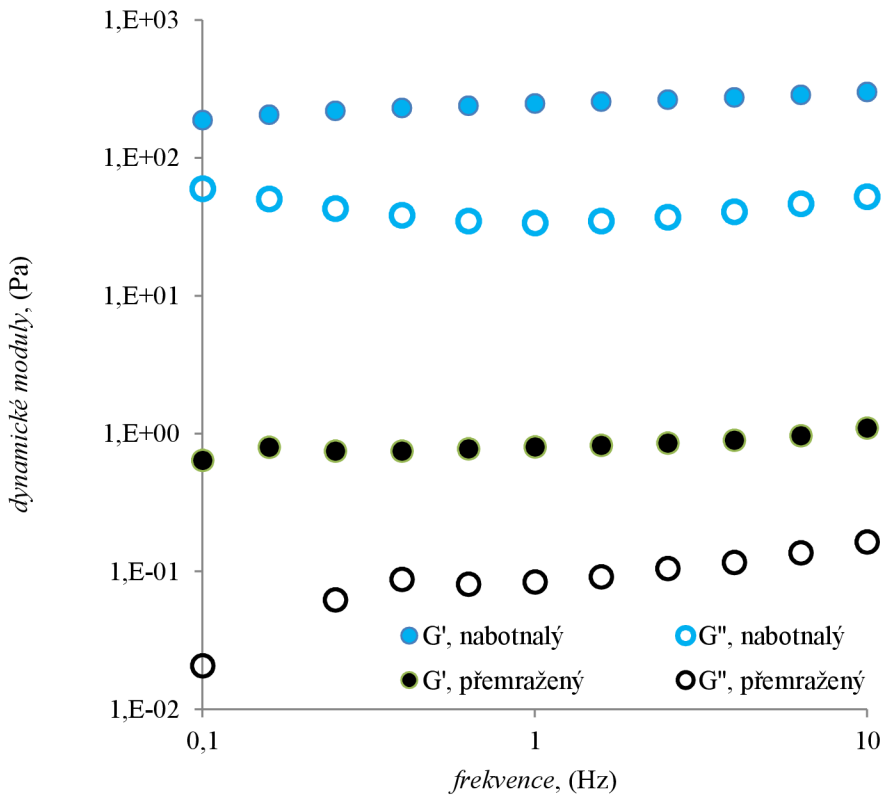
Obrázek 49 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-LH-NPK před a po přemražení



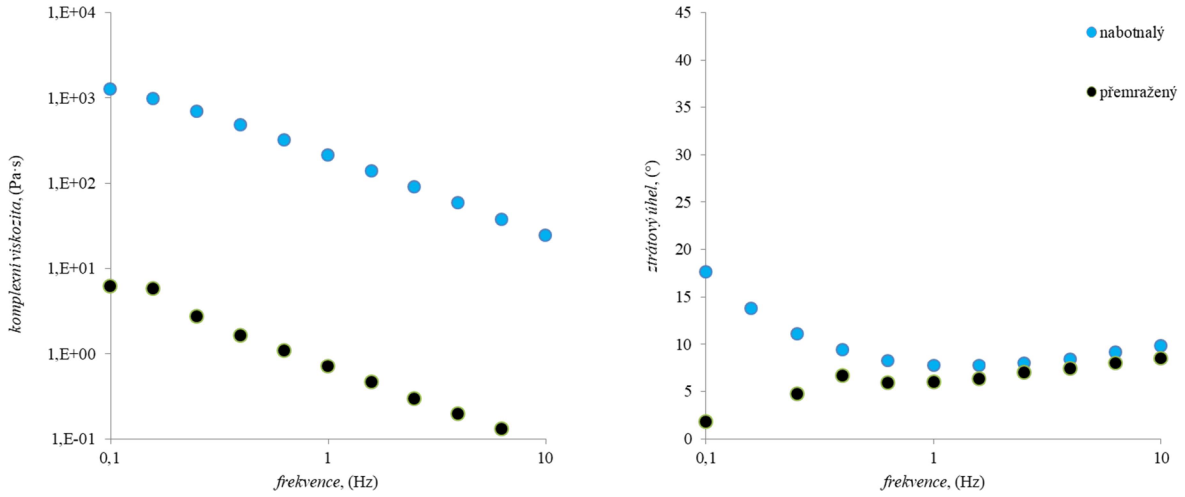
Obrázek 50 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-AM-LH-10NPK před zmrazením a po rozmrazení



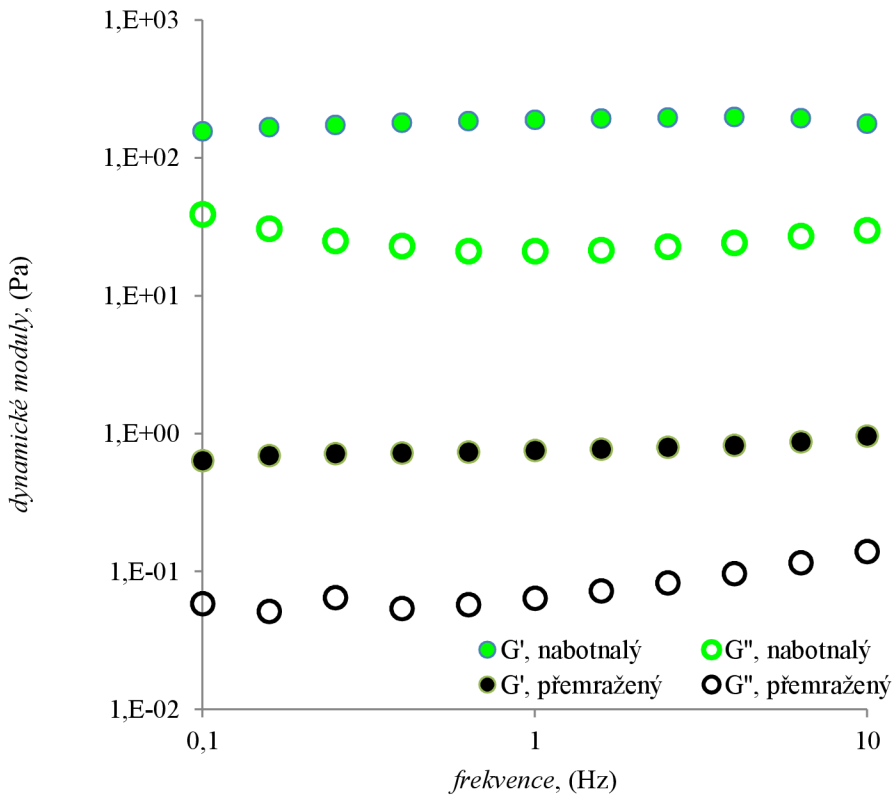
Obrázek 51 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-LH-10NPK před a po přemražení



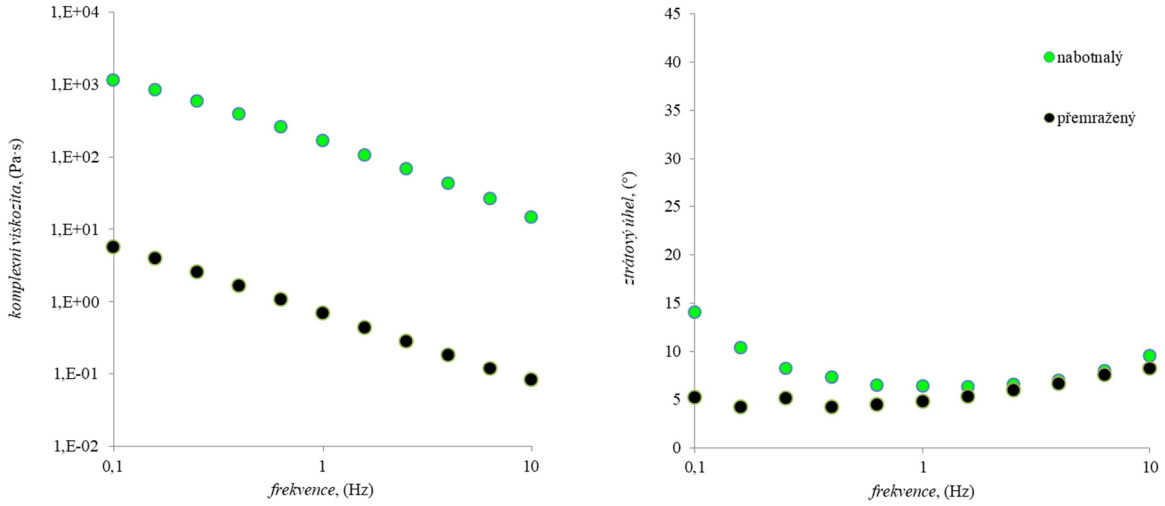
Obrázek 52 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-LH před zmrazením a po rozmrazení



Obrázek 53 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-LH před a po přemražení



Obrázek 54 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH před zmrazením a po rozmrazení



Obrázek 55 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH před a po přemražení

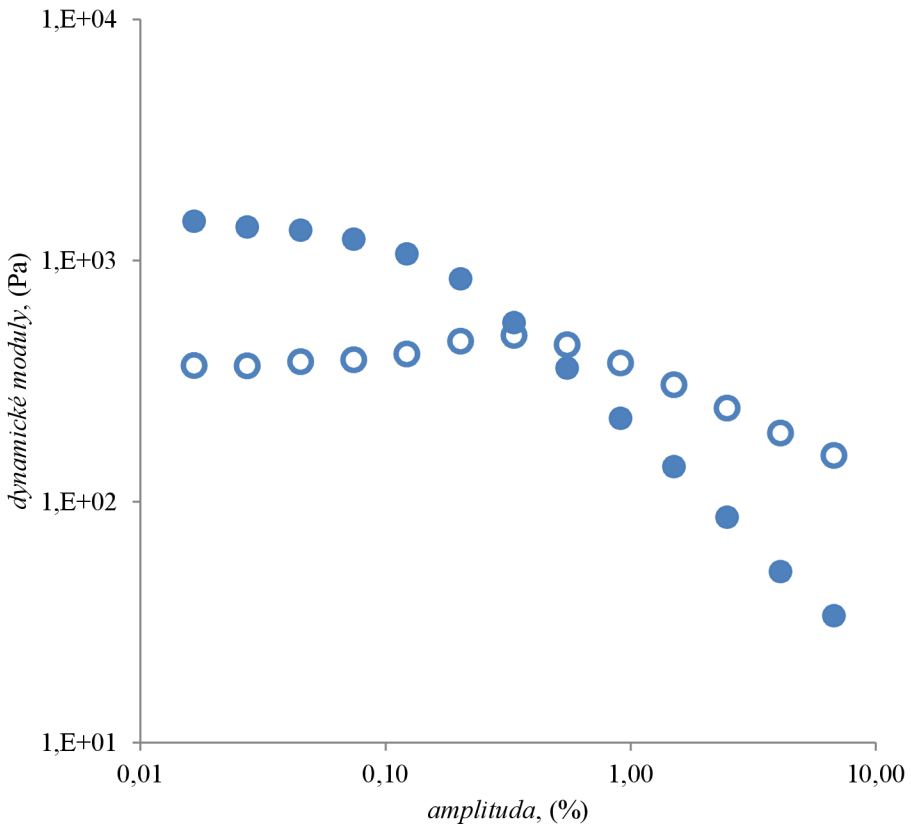
Na závěr lze konstatovat, že všechny vzorky jsou do jisté míry schopny odolávat expozici nízkých teplot pod bodem mrazu, v žádném vzorku nedošlo k úplnému rozpadu gelové struktury, všechny vzorky si víceméně zachovaly svůj elastický charakter. Téměř beze změny reagovaly humatizované vzorky bez přídavku AM vzorky AA-LH-NPK a AA-LH-10NPK. 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. Pokles elastického charakteru vzorků byl potvrzen i u hydrogelů vzorků AA-AM-LH-NPK/10NPK, 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.

6.2.2.3 Opakované botnání gelů

Vzorky SAP byly připraveny zesíťováním 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.

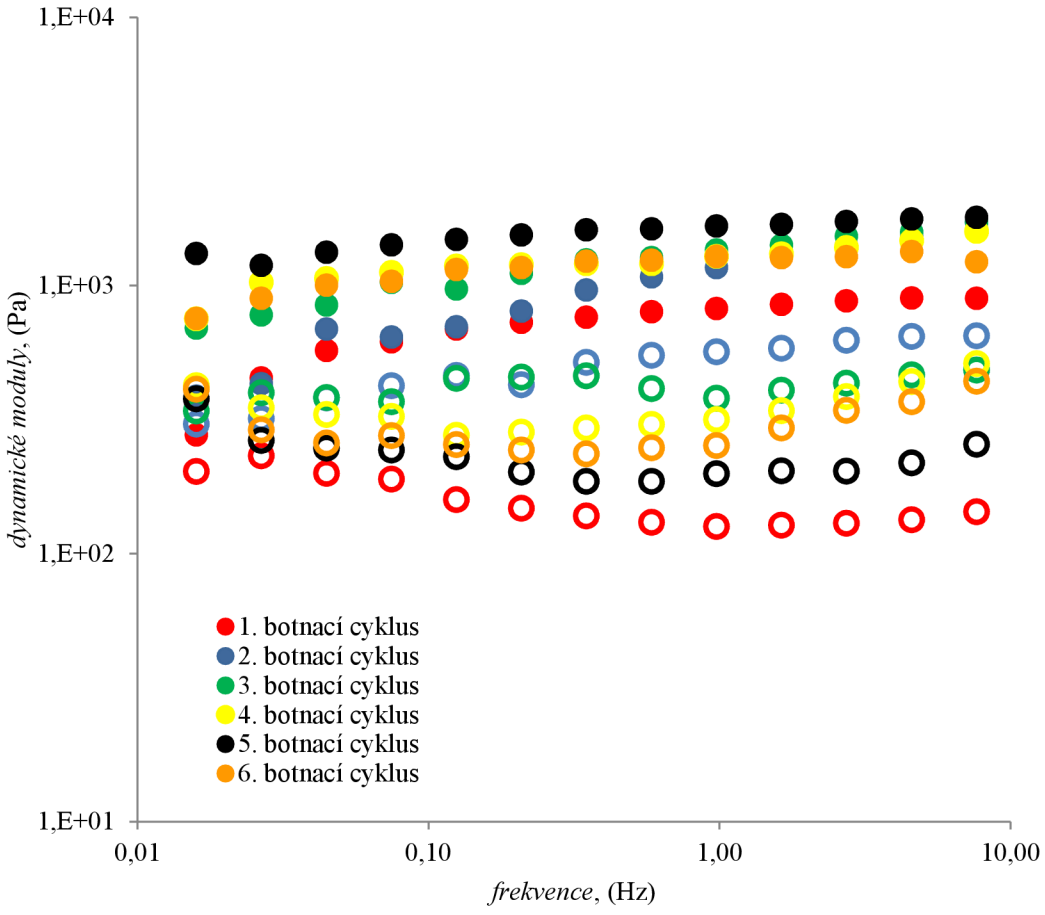
Jako první byl u každého vzorku proměřen amplitudový test, na jehož základě byla stanovena oblast lineární viskoelasticity. Příklad tohoto experimentu je uveden na grafu na *obrázku 56*.



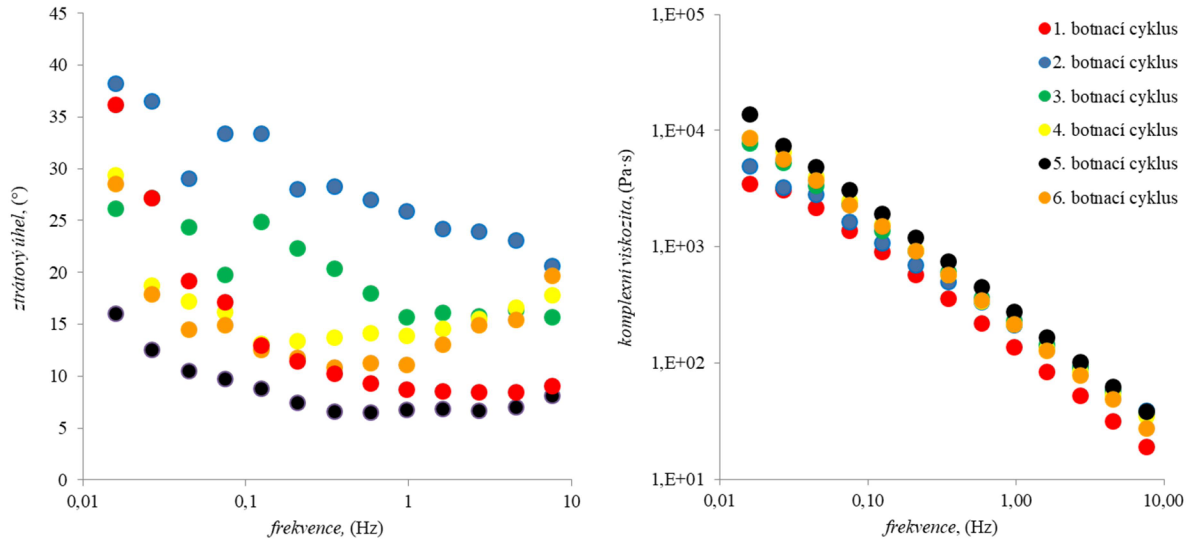
Obrázek 56 Závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-NPK na amplitudě deformace při konstantní frekvenci 1 Hz, elastický modul – plný znak, viskózní modul – prázdný znak

Na základě výsledků amplitudového testu byly frekvenční charakteristiky měřeny s konstantní hodnotou amplitudové deformace 0,1 %. Z frekvenční závislosti dynamických modulů vzorku

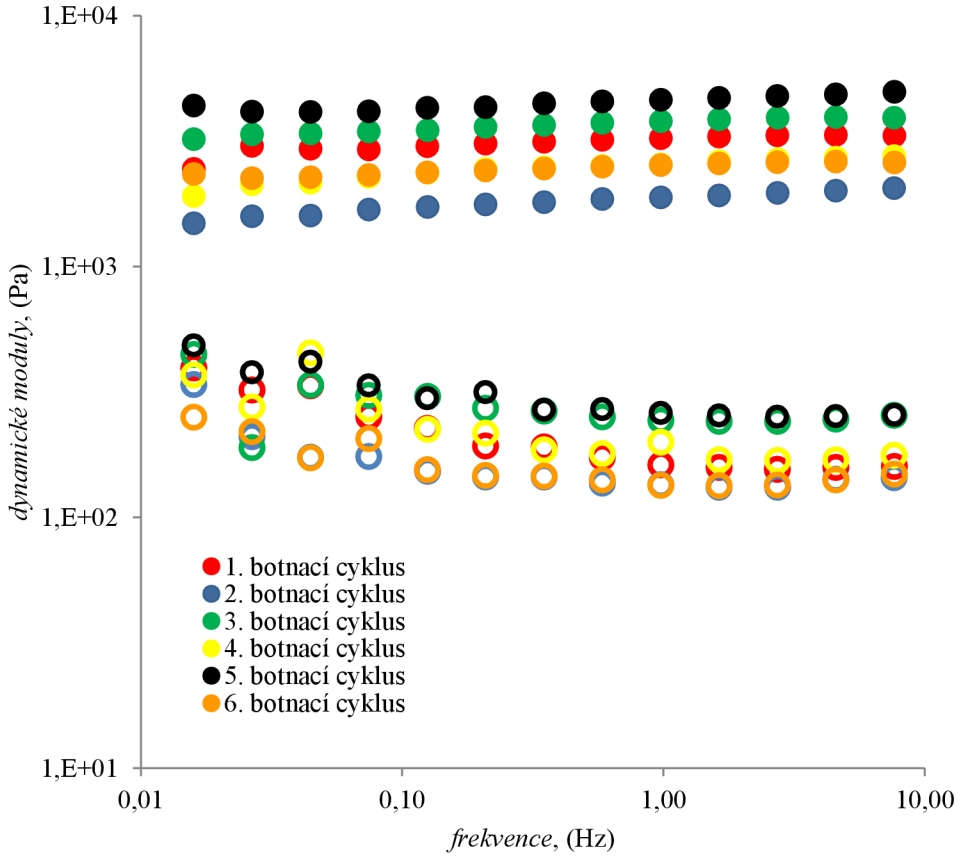
AA-AM-NPK (viz *obrázek 57*) po opakovaném vysušování a botnání je patrné, že i když je hydrogel takto namáhán, stále zůstává v převaze elastický charakter nad viskózním. Elastický modul převyšuje modul viskózní v celém frekvenčním rozsahu. Nejnižší hodnoty obou modulů vykazuje vzorek hned po prvním nabotnání. V jeho struktuře je totiž větší podíl vody než po dalších botnacích cyklech, při nichž dochází zejména vlivem vystavení vyšším teplotám ke stárnutí hydrogelové polymerní sítě, která se stává méně pružnou a není už schopna do své struktury absorbovat tolik vody jako při prvním nabotnání. Změny v síťování jsou potvrzeny i výsledky frekvenční závislosti ztrátového úhlu. Hodnoty komplexní viskozity tohoto hydrogelu po několikanásobném nabotnání mírně vzrostly, což vypovídá o již zmíněném nárůstu elasticity vlivem synereze (viz *obrázek 58*).



Obrázek 57 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-NPK pro jednotlivé botnací cykly



Obrázek 58 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu AA-AM-NPK pro jednotlivé botnací cykly

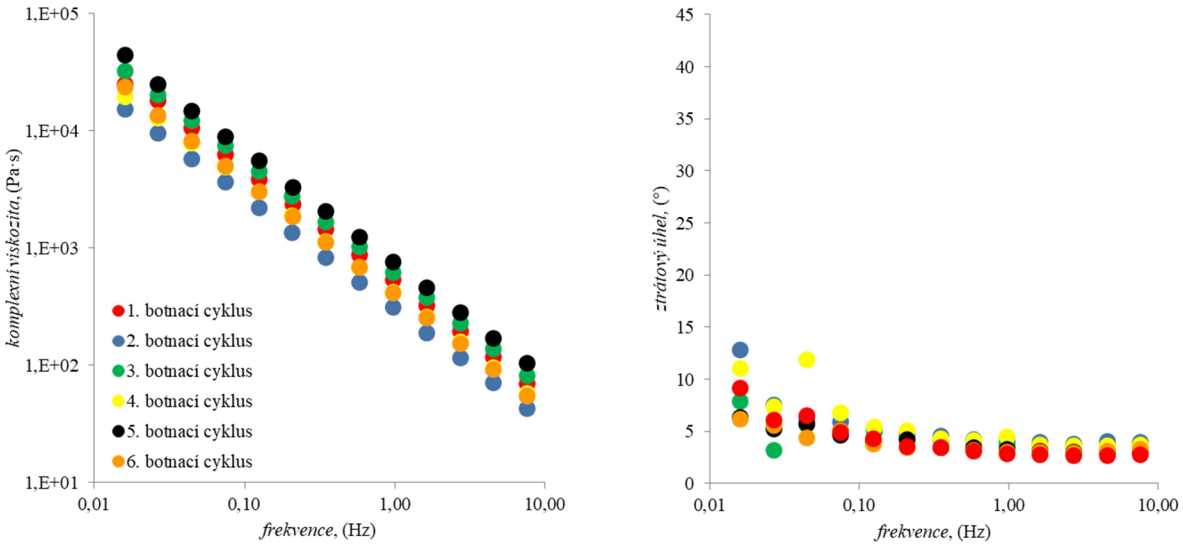


Obrázek 59 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-10NPK pro jednotlivé botnací cykly

Vzorek AA-AM-10NPK se i v předchozích experimentech jevil jako nejvíce rigidní zástupce všech SAP. Ne jinak tomu bylo i v tomto experimentu. Tím, že má hydrogel tohoto vzorku velice pevnou strukturu, nedochází ani vlivem opakovaného botnání a vysušování k žádným

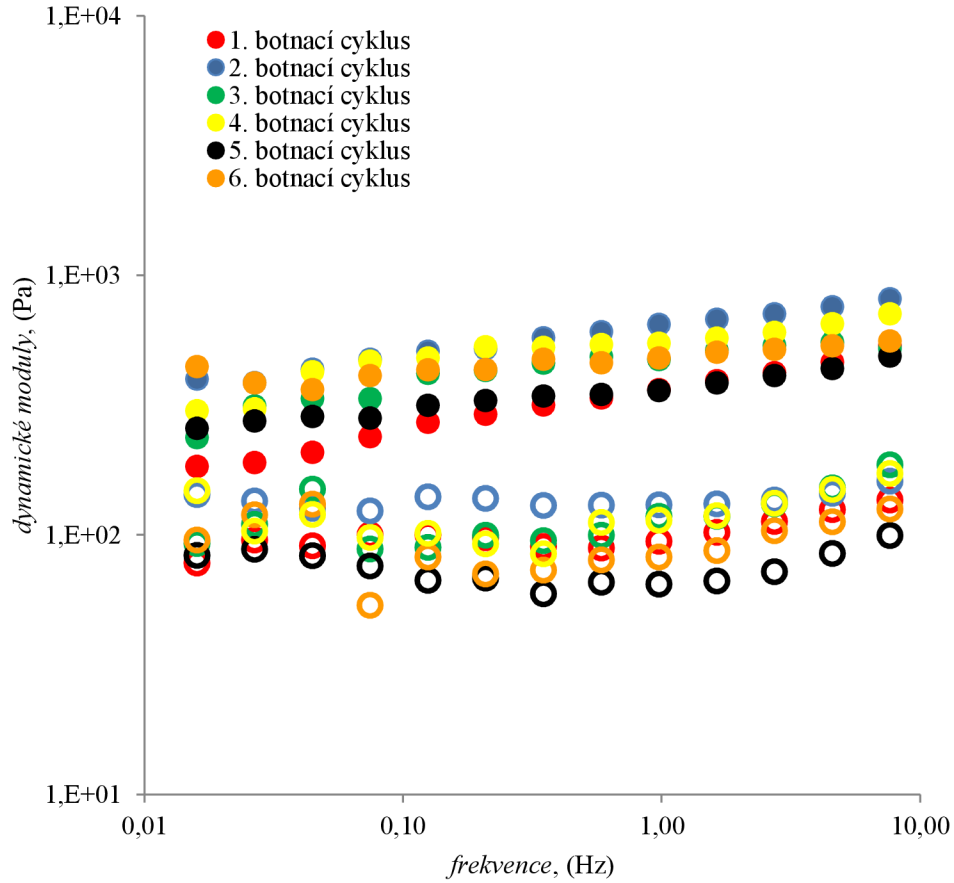
významným strukturálním změnám, což dokládá frekvenční závislost dynamických modulů v grafu na *obrázku 59*, kde jsou rozdíly mezi jednotlivými cykly nabotnání poměrně malé. Je tomu tak zřejmě proto, že polymerní síť hydrogelu není tolik napnutá vlivem většího obsahu vody v matrici, tudíž ani nedojde tak snadno k porušení polymerní síť a ani efekt synereze zde proto není tak výrazný jako v případě ostatních vzorků.

Žádné velké změny mezi jednotlivými cykly botnání proto nebyly zaznamenány ani u frekvenčních závislostí komplexní viskozity a ztrátového úhlu (viz *obrázek 60*). Je vidět, že mechanické vlastnosti jsou po všech cyklech obdobné, což ukazují téměř shodné výsledky frekvenční závislosti komplexní viskozity. Z výsledků ztrátového úhlu lze usuzovat jen mírné změny v gelové síti s ohledem na výraznější odchylky hodnot při nižších frekvencích dynamického smyku. Hydrogel vzorku AA-AM-10NPK si zachovává svůj vysoce elastický charakter i po šesti botnacích cyklech. Je výrazně stabilnější než hydrogel vzorku AA-AM-NPK, což je nejvíce patrné porovnáním frekvenčí závislosti fázových modulů a ztrátového úhlu obou vzorků (viz *obrázek 57* až *60*). Z botnacích experimentů je patrné, že vzorek AA-AM-10NPK dokáže do své struktury absorbovat nejméně vody ze všech vzorků (viz *obrázek 17*).

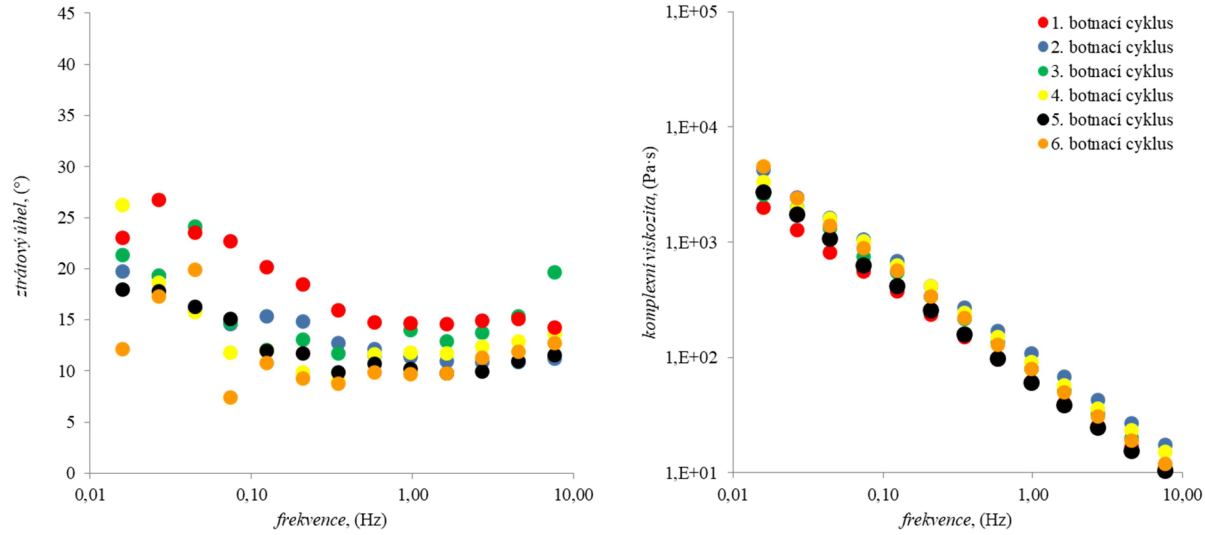


Obrázek 60 Frekvenční závislosti komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-10NPK pro jednotlivé botnací cykly

Vzorek AA-LH-NPK je velice dobře botnající gel (viz *obrázek 17*). Jak plyne z výsledků frekvenčních závislostí v grafech na *obrázcích 61* a *62*, ani u tohoto gelu nedochází k výrazným změnám jeho mechanických vlastností vlivem šesti botnacích cyklů, jak dokazují hodnoty obou dynamických modulů a komplexní viskozity. Výsledky hodnot ztrátového úhlu potvrzují jen to, že v síti hydrogelu AA-LH-NPK nedošlo k výraznějším strukturálním změnám. Nejvíce viskózní charakter hydrogelu je patrný po prvním cyklu nabotnání a značí nejvíce vody ve struktuře hydrogelu, která s opakovaným vysušováním ztrácí své absorpční vlastnosti.

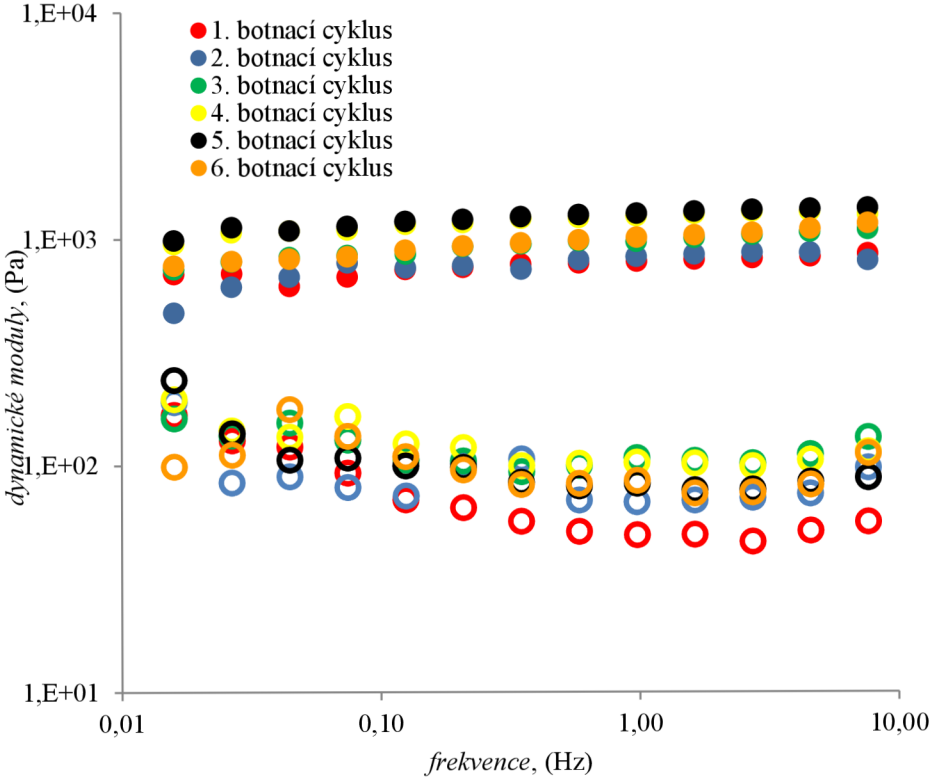


Obrázek 61 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-LH-NPK pro jednotlivé botnací cykly

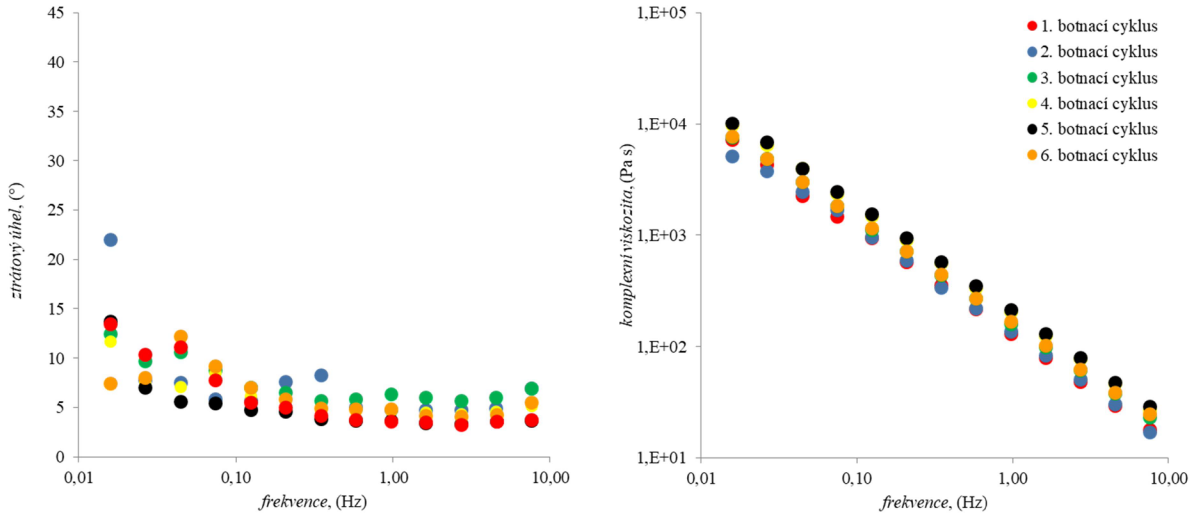


Obrázek 62 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu AA-LH-NPK pro jednotlivé botnací cykly

Obdobná je situace i pro vzorek s desetinásobným přídavkem NPK AA-AM-10NPK. Z průběhu frekvenční závislosti dynamických modulů (viz *obrázek 63*) však lze vidět výraznější elastický charakter, který je dán jeho horšími botnacími schopnostmi. Hodnoty komplexní viskozity zůstávají prakticky nezměněny a z průběhu frekvenční závislosti ztrátového úhlu jsou patrné změny zejména při nižší amplitudě deformace, jak je vidět z grafu na *obrázku 64*.

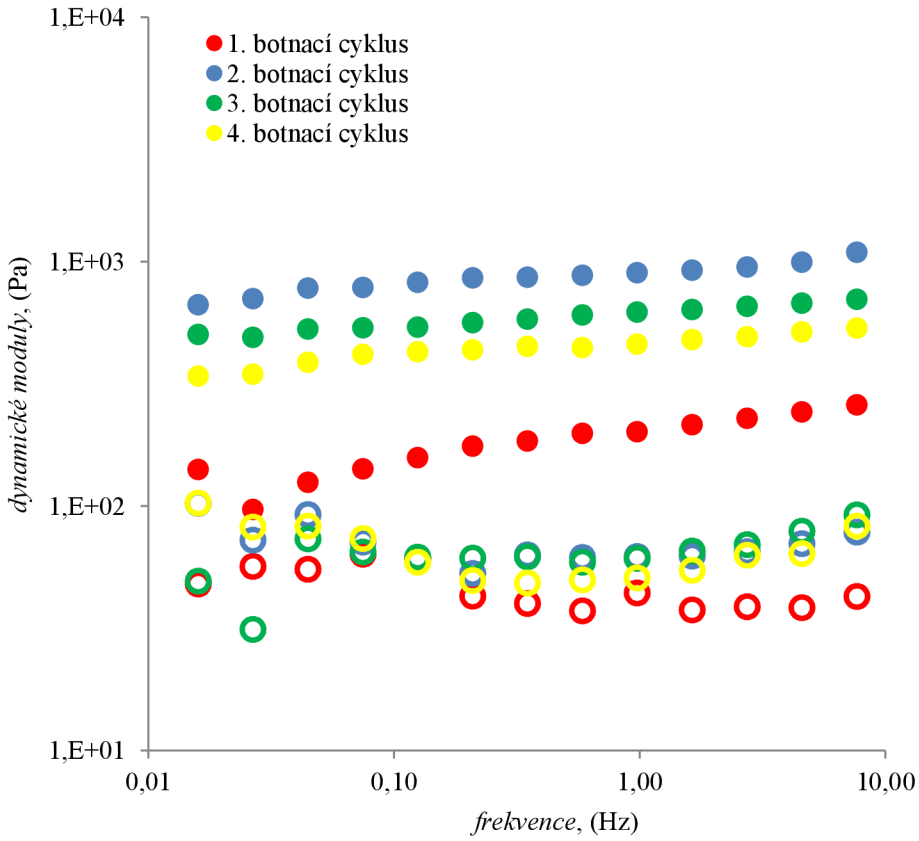


Obrázek 63 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-LH-10NPK pro jednotlivé botnací cykly



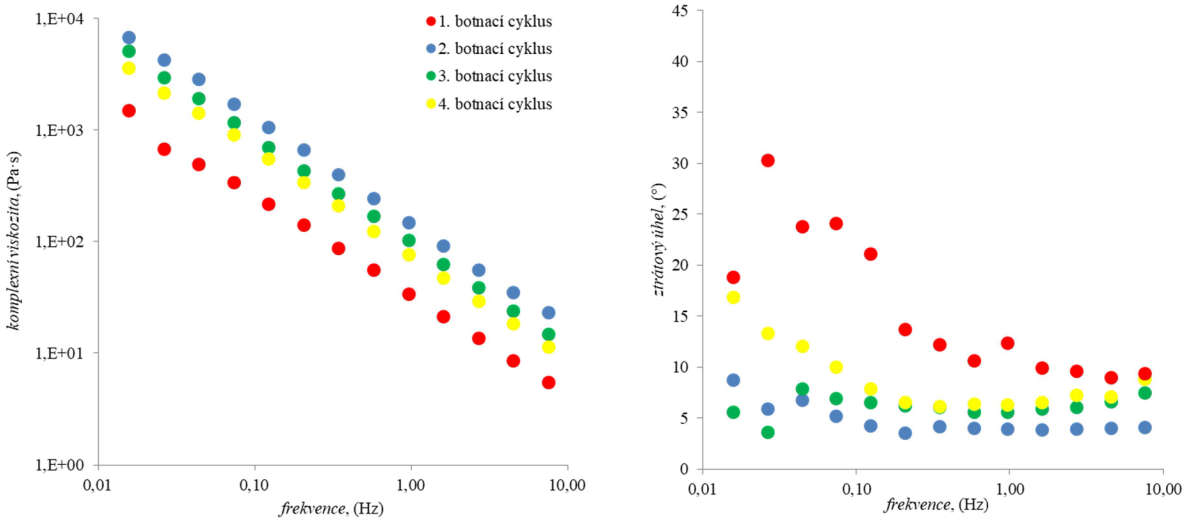
Obrázek 64 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu AA-LH-10NPK pro jednotlivé botnací cykly

U vzorku AA-AM-LH-NPK je z frekvenční závislosti dynamických modulů v grafu na *obrázku 65* patrné, že hydrogel má nejvíce viskózní charakter právě po prvním botnacím cyklu, neboť hodnota obou modulů je jednoznačně nejnižší ze všech a při všech dalších cyklech je vzorek více elastický, což odpovídá zhoršení schopnosti botnání. Po druhém botnacím cyklu dochází ke skokovému nárůstu elastického charakteru hydrogelu, který ale s každým dalším nabotnáním opět slábne zřejmě vlivem degradace polymerní sítě. I když vzorek AA-LH-NPK botná o něco lépe než vzorek AA-AM-LH-NPK, nedochází u něho po druhém nabotnání k tak výraznému nárůstu elastické složky, což svědčí je jeho lepší odolnosti vůči vyšším teplotám, které způsobují stárnutí gelové sítě.



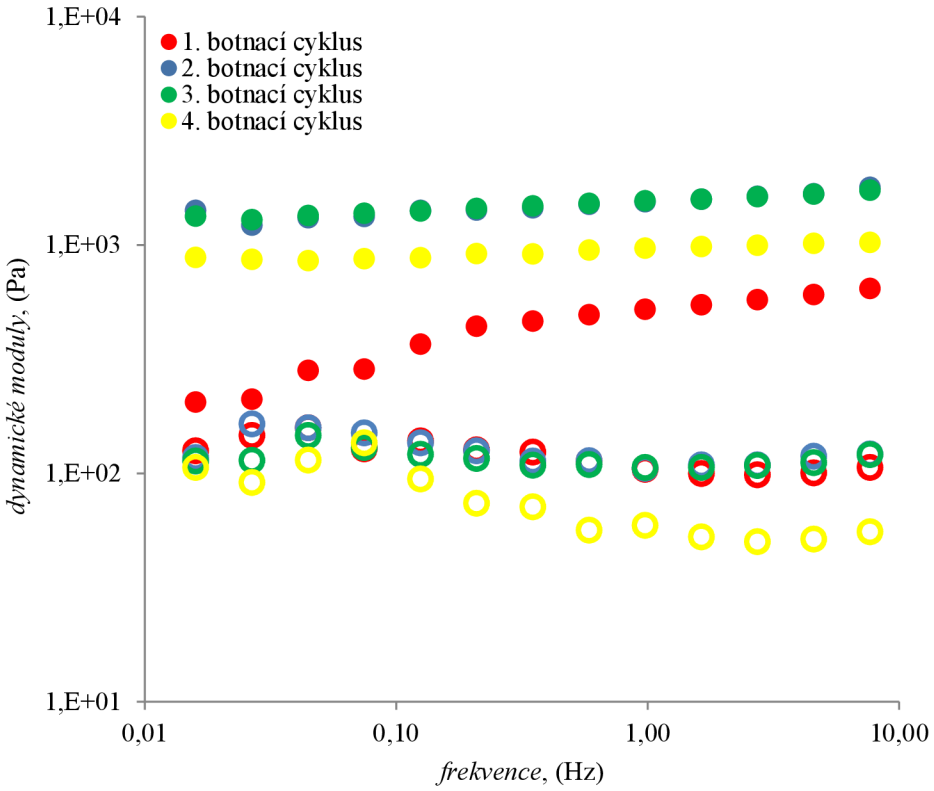
Obrázek 65 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-LH-NPK pro jednotlivá nabotnání

Nižší elastický charakter hydrogelu vzorku AA-AM-LH-NPK po prvním nabotnání je patrný i z výsledků frekvenční závislosti komplexní viskozity. Jiný způsob síťování po prvním nabotnání je evidentní z výsledků frekvenční závislosti ztrátového úhlu (viz *obrázek 66*).

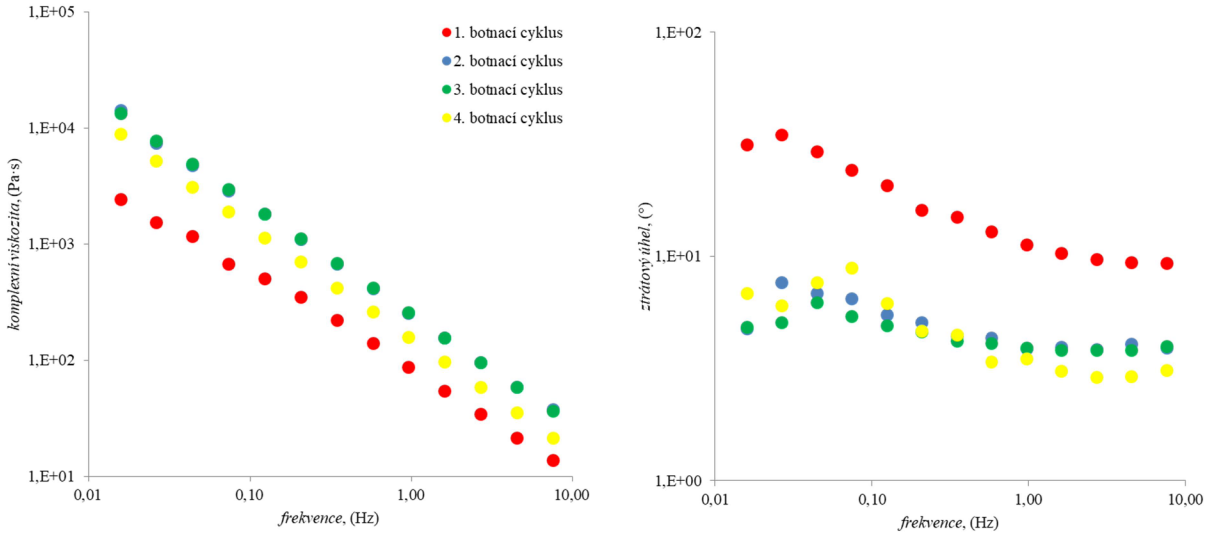


Obrázek 66 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu E pro jednotlivé botnací cykly

Velice obdobná je situace i u vzorku AA-AM-LH-10NPK (viz *obrázky 67* a *68*), který botná v porovnání s ostatními vzorky ne příliš ochotně (viz *obrázek 17*), což se projevilo na jeho elastickém charakteru, který se ještě více zvýrazní po druhém nabotnání, protože gel už není schopen absorbovat tolik vody jako v případě prvního cyklu. Když jsou srovnány výsledky hydrogelu AA-AM-LH-10NPK s výsledky hydrogelu AA-LH-10NPK (viz *obrázky 63* a *64*), je opět patrná větší stabilita hydrogelu s absencí přidaného AM.

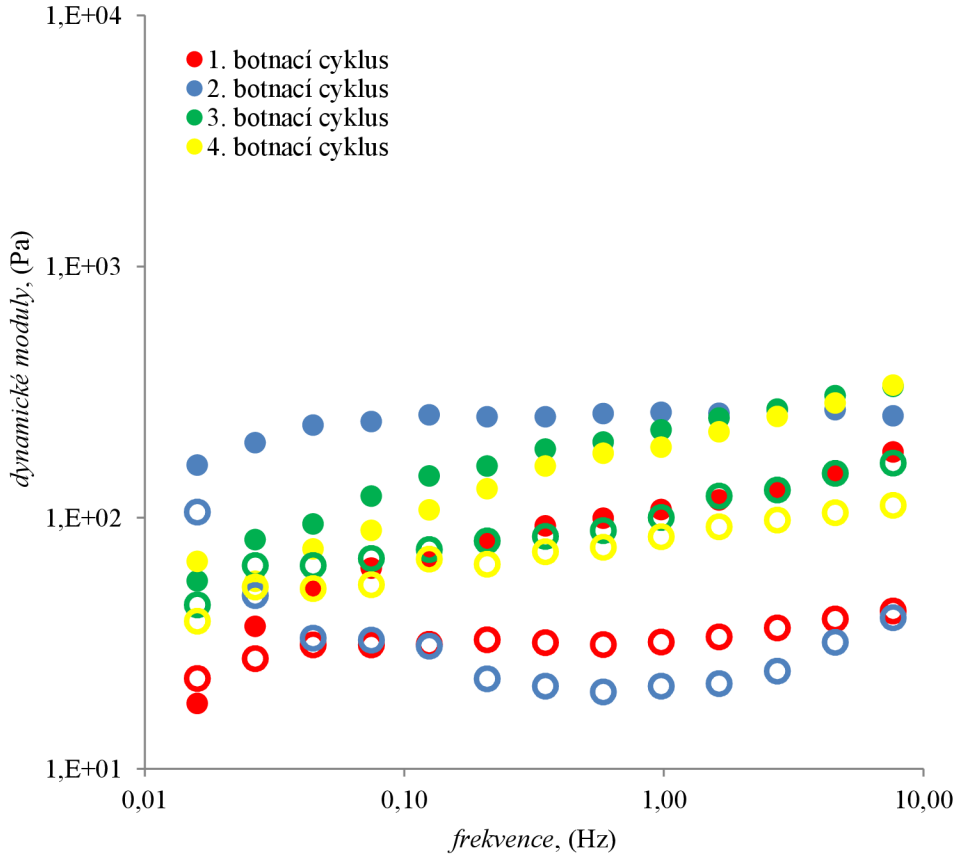


Obrázek 67 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-LH-10NPK pro jednotlivé botnací cykly

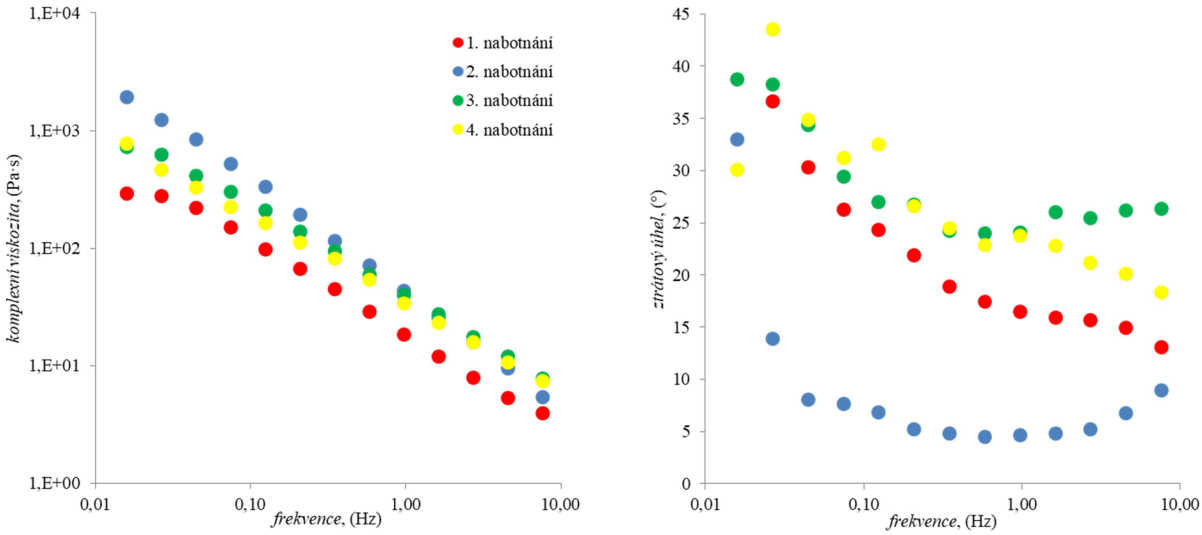


Obrázek 68 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity vzorku AA-AM-LH-10NPK pro jednotlivé botnací cykly

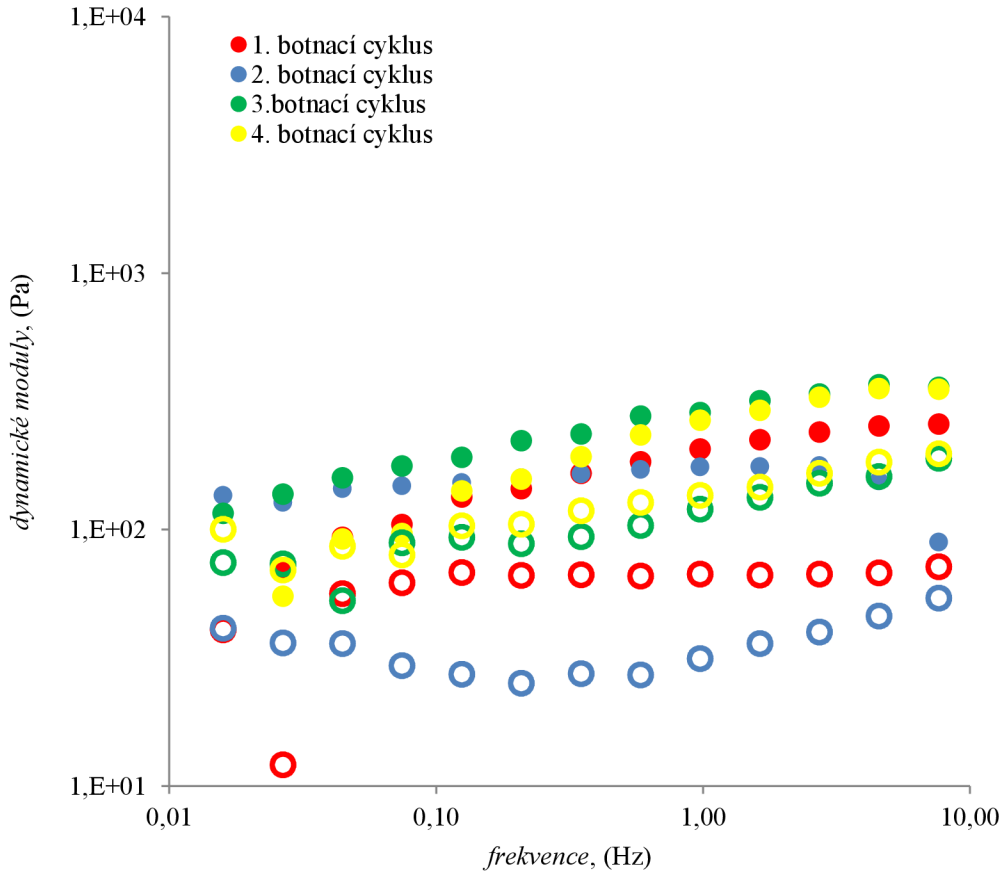
Velice podobné jsou výsledky tohoto experimentu pro vzorky AA-AM-LH (viz *obrázek 69*) a AA-LH (viz *obrázek 71*). Ze závislostí dynamických modulů obou vzorků je patrné, že elastický modul vždy převyšuje modul viskózní. Rozdíl mezi oběma moduly není už tak velký, jako v předchozích případech. Velice nápadný je pokles viskózního modulu po druhém botnacím cyklu v obou případech. Celkově mají oba vzorky nejméně elastický charakter ze všech studovaných gelů. Je to dáno zřejmě absencí NPK v jejich struktuře, která má zásadní vliv na méně elastický charakter vzorků, za který je zodpovědná jejich vysoká botnací schopnost (viz *obrázek 17*). U obou vzorků je opět patrný nárůst elastického charakteru po druhém nabotnání. Vlivem vystavení vysoké teplotě a vysušení hydrogelu po prvním nabotnání totiž došlo ke stárnutí hydrogelu. To potvrzuje i nápadně se měnící průběh frekvenční závislosti ztrátového úhlu po druhém botnacím cyklu u obou vzorků (viz *obrázky 70 a 72*). Zároveň je u obou vzorků patrný opětovný nárůst viskózní složky gely, který je však dán pravděpodobně dalším rozpadem polymerní sítě.



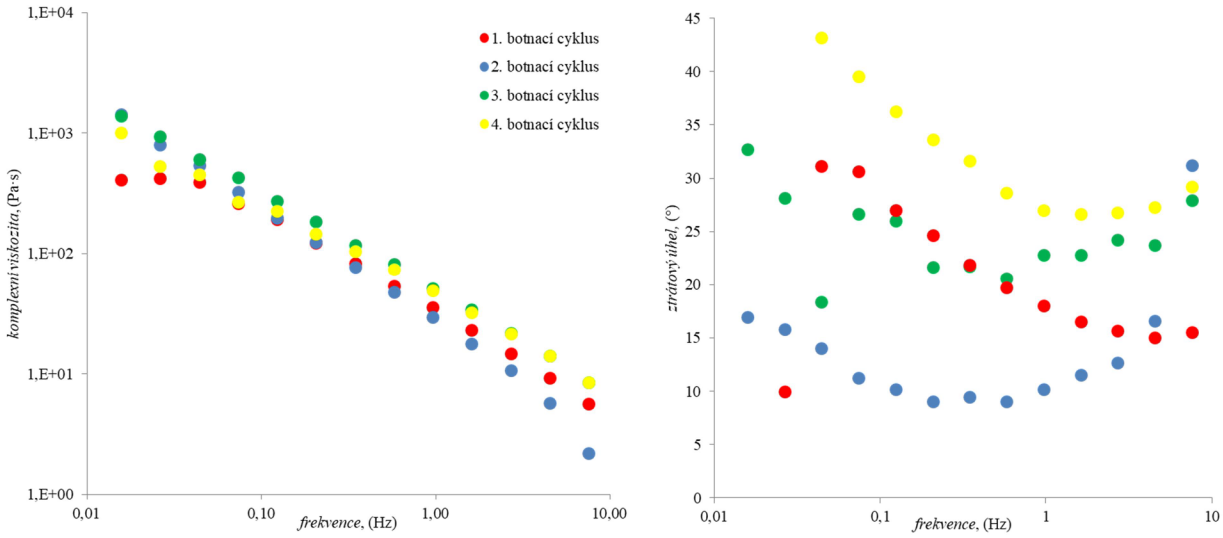
Obrázek 69 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-LH pro jednotlivé botnací cykly



Obrázek 70 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu AA-AM-LH pro jednotlivé botnací cykly



Obrázek 71 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-LH pro jednotlivé botnací cykly



Obrázek 72 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity hydrogelu AA-LH pro jednotlivé botnací cykly

Opakované botnání se na viskoelastické vlastnosti hydrogelů projevilo nárůstem jejich elastického charakteru, což svědčí o zhoršení jejich botnacích schopností způsobeném

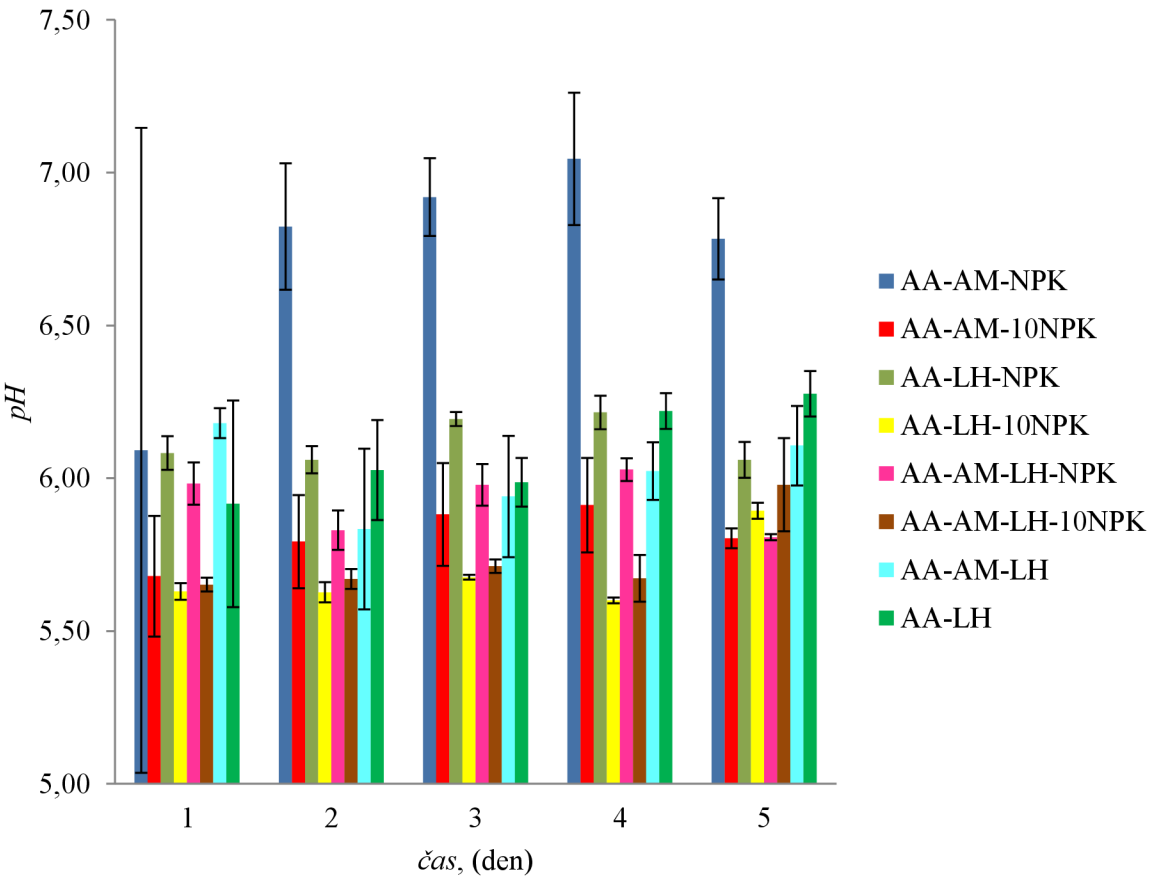
synerezí polymerní sítě hydrogelu. Hydrogely s menším obsahem vody ve struktuře snašejí opakované botnací cykly lépe než dobře botnající vzorky. Výjímku z tohoto pravidla tvoří vzorky s absencí AM AA-LH-NPK/10NPK, které i přes výborné botnací vlastnosti jsou schopny zachovávat si dobře svoje mechanické vlastnosti i po opětovném vysušení a nabotnání.

6.3 Uvolňovací experimenty

6.3.1 Pětidenní uvolňovací experiment

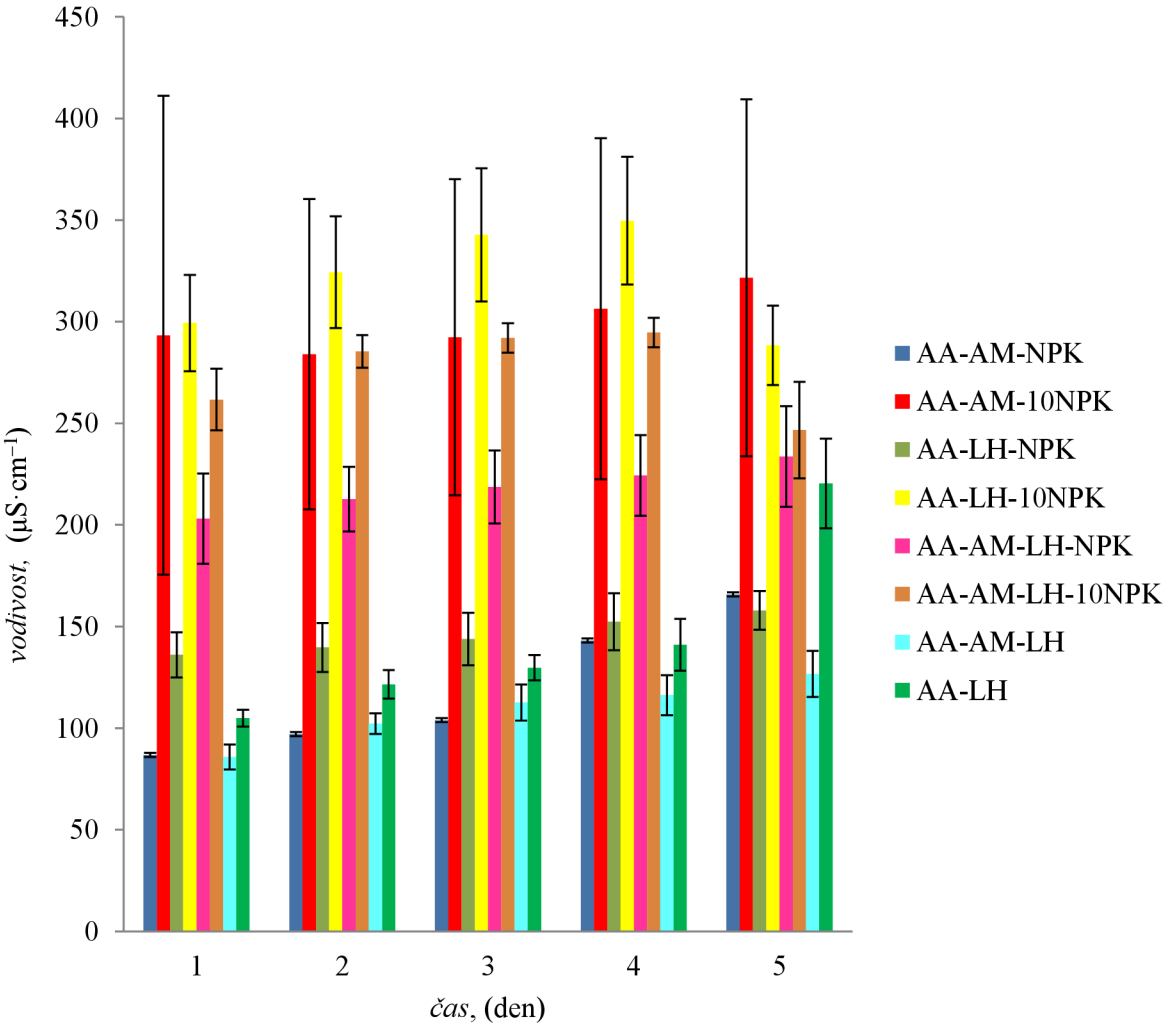
Uvolňování aktivních látek z hydrogelu vzorků SAP bylo monitorováno nejprve v průběhu pětidenního experimentu, jehož detailní postup je uveden v **kapitole 5.5.1**.

Hodnoty pH okolního prostředí hydrogelů, tedy prostředí deionizované vody, byly měřeny potenciometricky pomocí elektrody. Hodnoty pH výluhů hydrogelů korespondují se složením zkoumaných vzorků. Dle očekávání má nejméně kyselý charakter vzorek AA-AM-NPK, ve své struktuře neobsahuje přídavek LH, který je bohatý na kyselé funkční skupiny zapříčiňující snížené hodnoty pH. Vzorek AA-AM-10NPK sice taky neobsahuje přídavek LH, ale na rozdíl od vzorku AA-AM-NPK obsahuje vysoký přídavek NPK, který okyseluje okolní prostředí hydrogelu. Nejvíce kyselý charakter mají vzorky s přídavkem LH a s vyšším obsahem NPK, což je způsobeno přítomností kyselých funkčních skupin v LH i v NPK, jak bylo popsáno výše. Výsledky pH pro jednotlivé vzorky v průběhu pětidenního uvolňování jsou uvedeny v grafu na *obrázku 73*. Hodnoty se v rámci časové závislosti pro jednotlivé vzorky liší až na výjimky pouze nepatrně. Jelikož se hodnoty pH stanovovaly potenciometricky elektrodou, lze drobné odchylky připsat špatnému očištěním elektrody před vložením do roztoku. Kalibrace pH elektrody byla prováděna každý den měření před započatou analýzou.



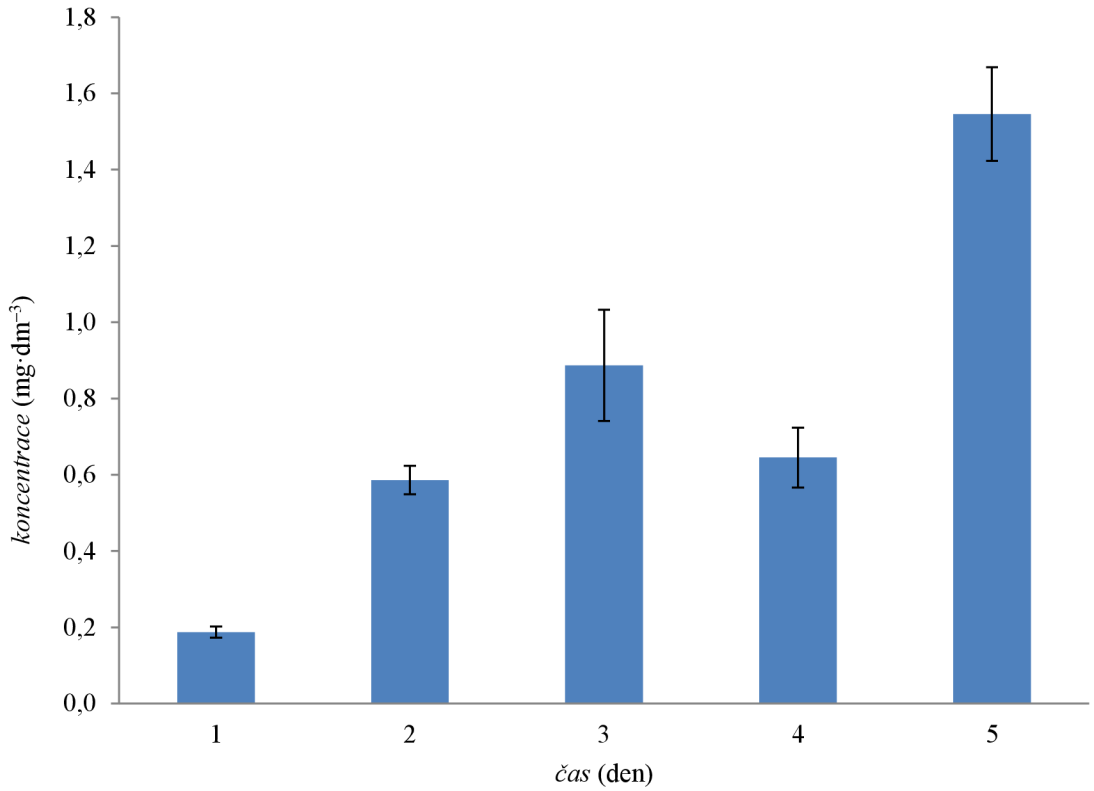
Obrázek 73 Hodnoty pH okolního roztoku pro každý vzorek během pětidenního experimentu

Vodivost okolního prostředí zkoumaných hydrogelů byla stanovena konduktometrickou celou a výsledné hodnoty této analýzy jsou uvedeny v grafu na *obrázku 74*. Hodnoty vodivosti nejvíce ovlivňuje množství přidaného NPK. Vzorky s větším přídavkem NPK dosahují výrazně větší vodivosti než vzorky s malým přídavkem NPK. Nebyl prokázán jednoznačný vliv přidaného AM na vodivost okolního roztoku daného SAP. Vyšší vodivost výluhu vykazuje SAP AA-AM-LH-NPK než AA-LH-NPK. Opačný je efekt u dvojic vzorků AA-AM-LH-10NPK, AA-LH-10NPK a AA-AM-LH, AA-LH, kde mají shodně vyšší vodivost výluhy vzorků bez obsahu AM. Přítomnost LH ve složení SAP rovněž jednoznačně neovlivňuje vodivost okolního roztoku vzorků SAP. Výluh vzorku AA-AM-LH-NPK má mnohem větší vodivost než výluh vzorku AA-AM-NPK. Ale výluh vzorku AA-AM-LH-10NPK má menší nebo srovnatelnou vodivost s výluhem vzorku AA-AM-10NPK. Vodivost okolního prostředí jednotlivých vzorků SAP se během jednotlivých dnů mění pouze nepatrně.



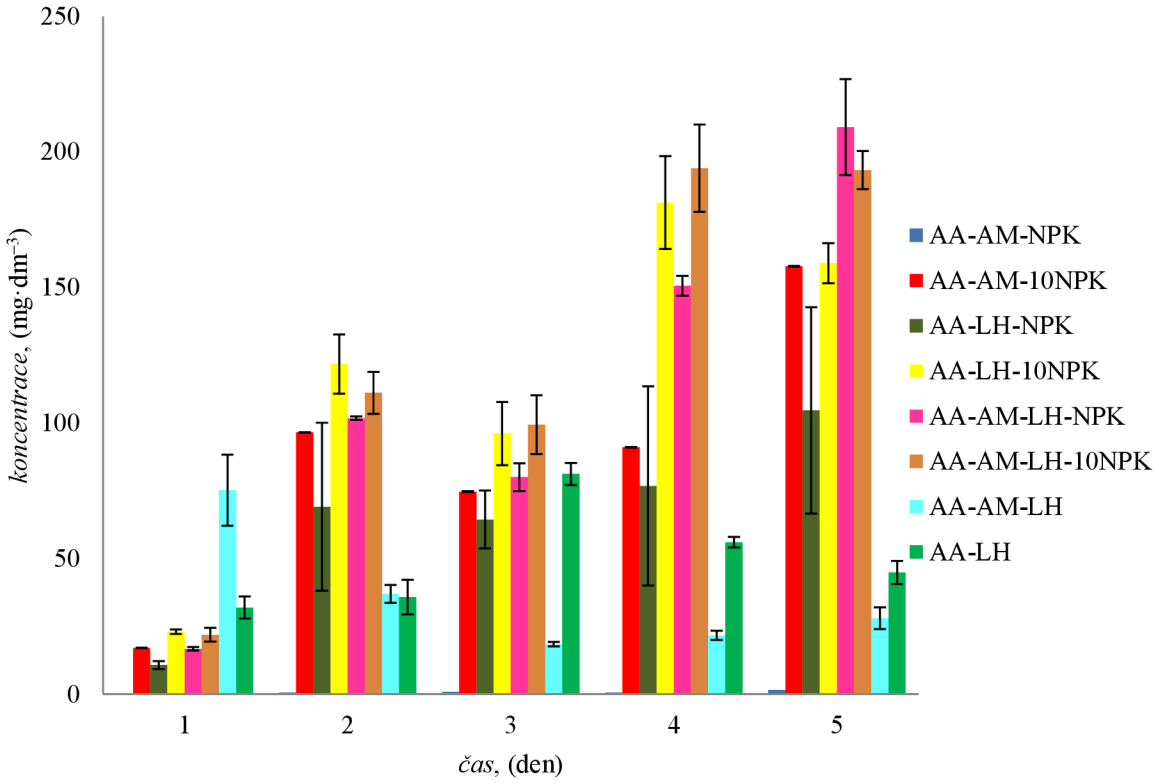
Obrázek 74 Vodivost okolního roztoku hydrogelu během pětidenního experimentu

Iontově selektivní elektrodou bylo měřeno množství uvolněných draselných iontů do prostřední deionizované vody. Elektroda byla kalibrována před každým měřením. Řádově nejmenší množství uvolněných draselných iontů byl zjištěn u vzorku AA-AM-NPK (viz *obrázek 75*), v jehož struktuře není obsažen LH a je zde přidáno pouze menší množství NPK (0,6602 g do základní receptury). Je vidět, že s časem se postupně zvyšuje koncentrace uvolněných draselných iontů. Stoupající trend je narušen pouze čtvrtý den, kdy došlo k naměření mírného poklesu uvolněných K^+ iontů, což mohlo být způsobeno nedůkladným promícháním okolního prostředí hydrogelu nebo špatným nakalibrováním elektrody.



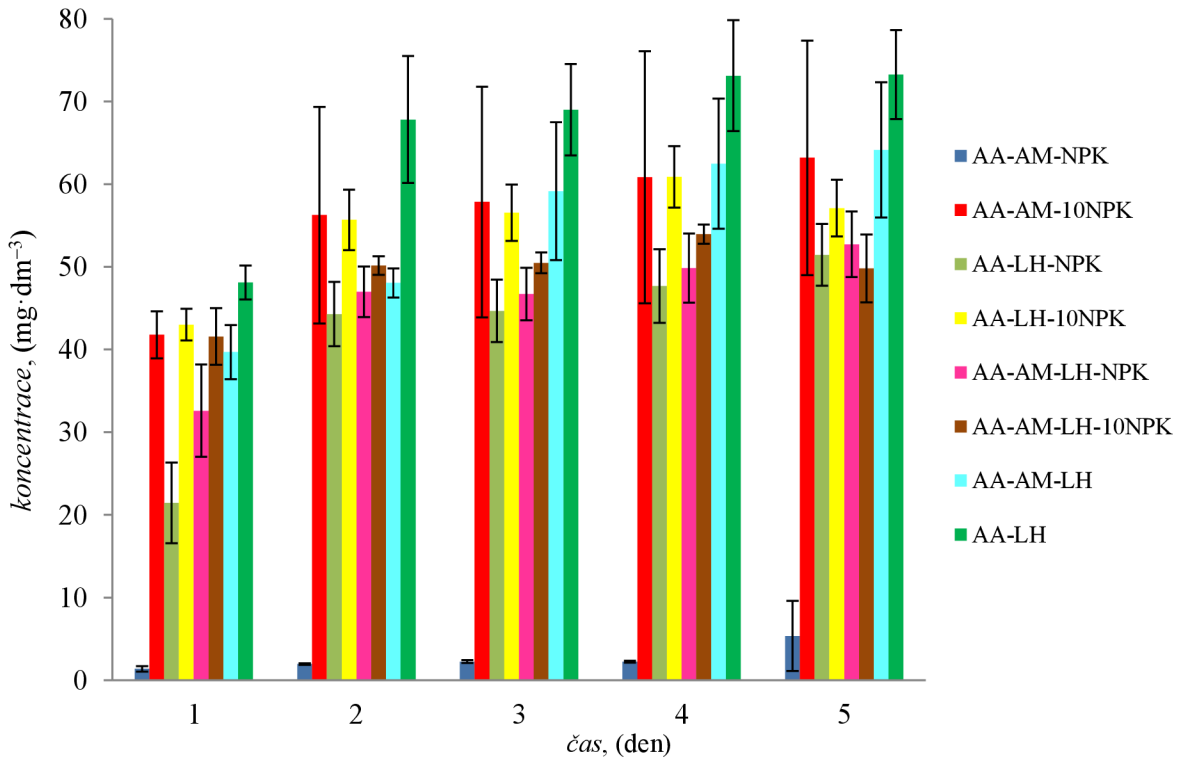
Obrázek 75 Množství uvolněných K^+ do okolního prostředí hydrogelu AA-AM-NPK, měřeno ISE

Všechny ostatní vzorky uvolňovaly do prostředí deionizované vody řádově více draselných iontů (viz *obrázek 76*), včetně vzorku AA-AM-10NPK, který sice ve své struktuře také neobsahuje LH, ale obsahuje desetkrát více NPK v základní receptuře. Vzorek AA-LH-NPK uvolnil do svého okolního prostředí méně draselných iontů než vzorek AA-AM-LH-NPK. Stejně tomu tak bylo u dvojice vzorků AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK, kde uvolnil do okolního prostředí více draselných iontů vzorek obohacený o AM. U dvojice vzorků AA-AM-LH a AA-LH je však situace opačná. Více draselných iontů uvolnil vzorek AA-LH, který ve své struktuře nemá obsažený přidaný AM. Rozdíly mezi množstvím uvolněných draselných iontů u vzorků s přidaným AM a bez přidaného AM jsou však nepatrné, tudíž lze usuzovat, že AM výrazně neovlivňuje uvolňovací vlastnosti hydrogelů. U vzorků s jakýmkoliv přídavkem NPK je patrný vzestupný trend uvolněných draselných iontů v závislosti na čase. U vzorků bez přídavku NPK nelze z výsledků ISE uvažovat trend postupného uvolňování. Je však nutné dodat, že vzorky AA-AM-LH a AA-LH byly doměřovány až s časovým odstupem, tudíž mohla K-elektroda překročit svoji životnost, která je obecně u ISE velice nízká, tudíž mohou být výsledky těchto dvou vzorků zatíženy chybou.



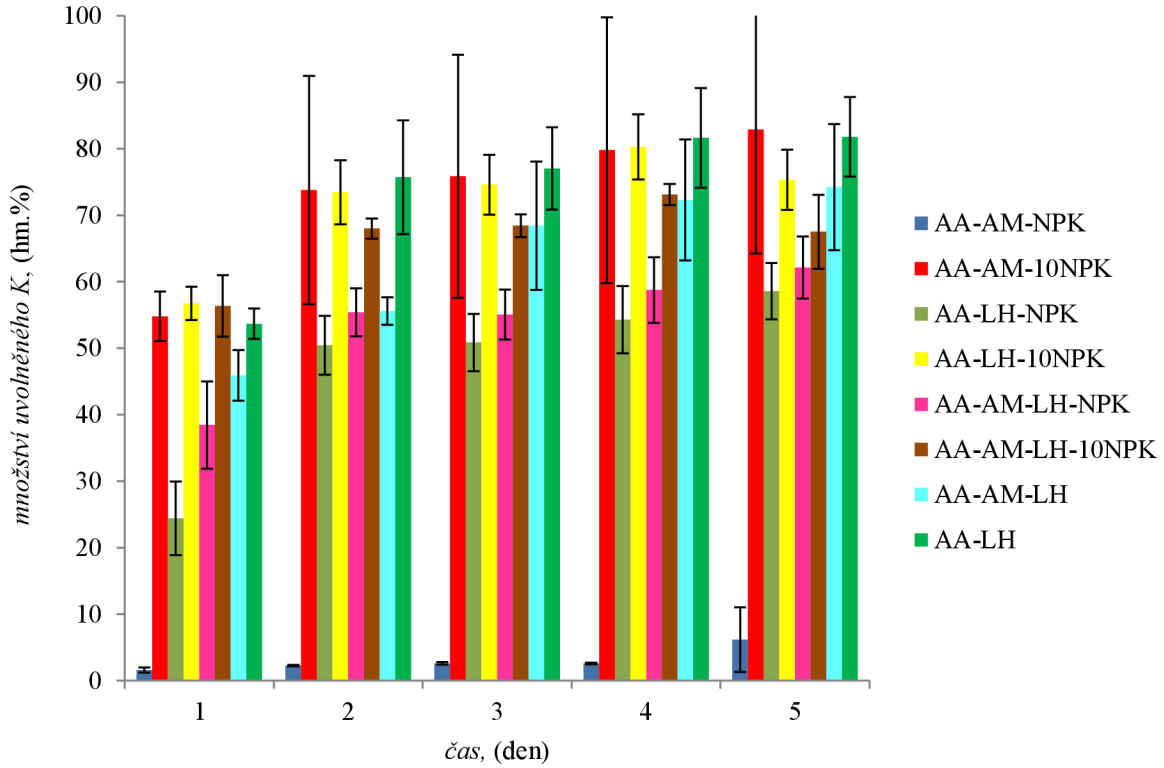
Obrázek 76 Množství uvolněných K^+ do okolního prostředí hydrogelu, měřeno ISE

Obsah draslíku ve výluhu všech hydrogelů byl ověřen také prostřednictvím ICP-OES. Největším zdrojem K v kompozici studovaných SAP je LH. V grafu na *obrázku 77* 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. Rozdíly v uvolněném množství draslíku u vzorků s AM a bez AM jsou ještě menší než v případě výsledků naměřených pomocí ISE. 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.



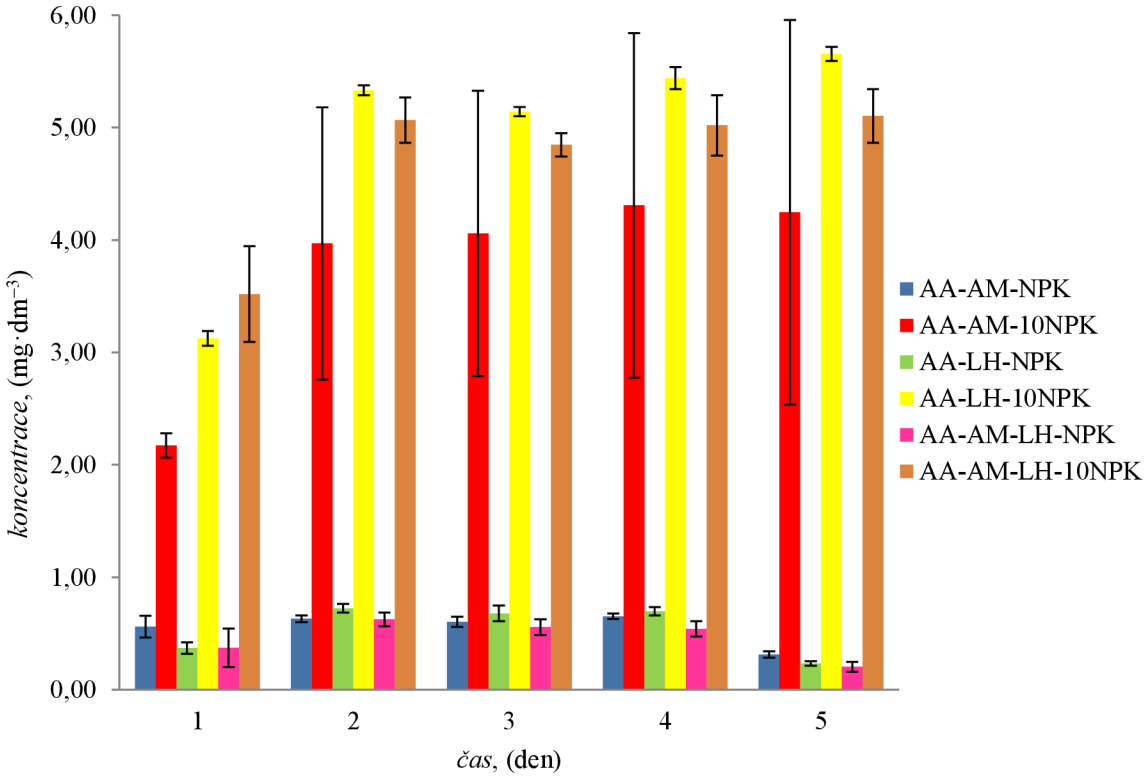
Obrázek 77 Množství uvolněného draslíku do okolního prostředí hydrogelu, měřeno ICP-OES

Naměřené množství uvolněného draslíku do okolního prostředí hydrogelu bylo porovnáno s teoretickým množstvím draslíku obsaženým v použitém xerogelu. V grafu na *obrázku 78* je v hmotnostních procentech uvedeno reálné množství uvolněného draslíku v porovnání s jeho teoretickým obsahem. Nejmenší množství draslíku bylo obsaženo ve xerogelu vzorku AA-AM-NPK, kde je obsažen draslík z přídavku NPK, KOH a KPS. Tento vzorek však většinu obsaženého draslíku do svého okolí neuvolnil, nýbrž si ji zachoval ve své matrici. Draselné ionty se totiž před polymeračním procesem účastní neutralizace AA, tudíž je teoreticky možné, že část z nich bylo navázáno na funkční skupinu COO^-. Tento efekt je nejvíce patrný právě u vzorku AA-AM-NPK, kde je v porovnání s ostatními vzorky celkový obsah K menší. Menším podílem uvolněného draslíku disponují i vzorky AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK. Zbylé vzorky obsahují ve své struktuře buď na draslík bohatý LH nebo velké množství NPK (6,602 g v základní receptuře), případně kombinaci obojího. Nejvyšší podíl z obsaženého draslíku uvolnil vzorek AA-AM-10NPK a vzorek AA-LH, které jsou přidanými látkami velice rozdílné, přesto byly oba schopné do svého okolí uvolnit přes 80 hm. % draslíku ze své struktury. Ostatní vzorky uvolnily do svého okolí draslík v rozmezí 69–75 hm. %.



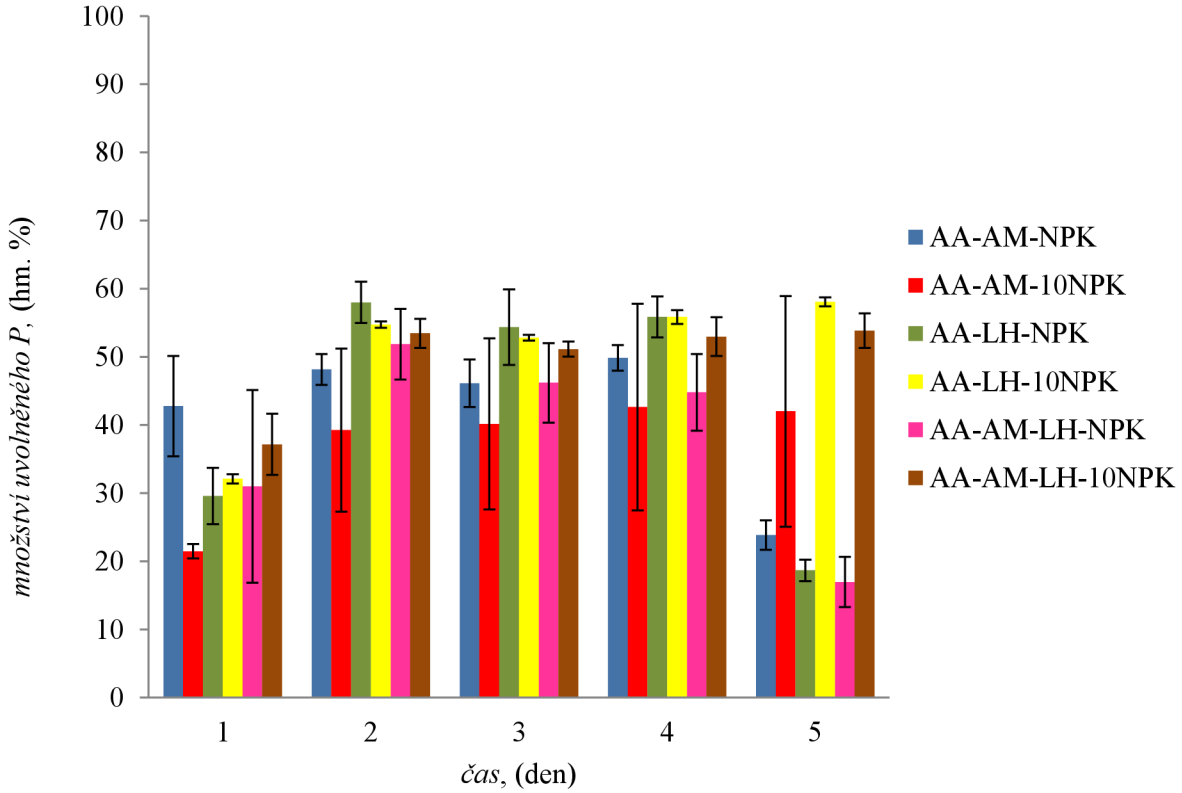
Obrázek 78 Procentuální množství uvolněného draslíku do okolního prostředí hydrogelu z výsledků získaných metodou ICP-OES

Hlavním zdrojem fosforu ve struktuře zkoumaných vzorků SAP je NPK, proto je v grafu na *obrázku 79* na první pohled viditelný rozdíl v uvolněném množství fosforu mezi vzorky s nižším a vyšším obsahem NPK. Vzorky, které obsahují v základní receptuře 0,6602 g NPK, vykazují postupné uvolnění přidaného fosforu v prvních dvou dnech, třetí a čtvrtý den zůstává hodnota fosforu stejná jako druhý den a pátý den dochází k výraznějšímu poklesu množství uvolněného fosforu. Jelikož se ale jedná o velice malé koncentrace, lze z těchto výsledků vyvodit, že většina obsaženého fosforu se z matrice hydrogelu uvolní do okolí najednou a jeho koncentrace už narůstá jen velice pozvolna. Tato teorie se potvrdila i u vzorků s větším přídavkem NPK. Je patrný větší rozdíl v koncentracích uvolněného fosforu v prvních dvou dnech, dále pak jen mírný nárůst v koncentraci uvolněného fosforu. Rovněž u fosforu můžeme pozorovat, že na jeho uvolňování z hydrogelové matrice zřejmě nemá vliv přítomnost přidaného AM do kompozice SAP. V grafu na *obrázku 79* nejsou uvedeny vzorky AA-AM-LH a AA-LH, jelikož neuvolnili žádný detekovatelný obsah fosforu.



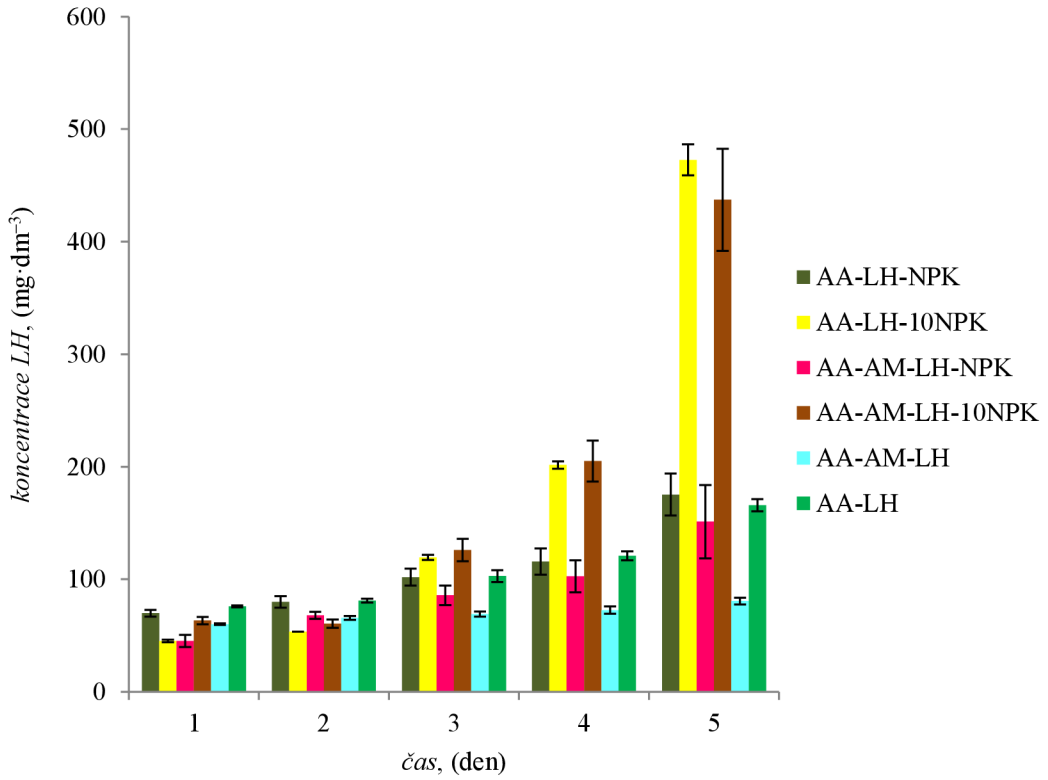
Obrázek 79 Množství uvolněného fosforu do okolního prostředí hydrogelu, měřeno ICP-OES

Stejně jako v případě draslíku byl i obsah fosforu uvolněného do okolního prostředí hydrogelu porovnán s teoretickým množstvím fosforu ve xerogelu. Z výsledků na *obrázku 80* není patrné, že by zde docházelo k postupnému zvyšování koncentrace fosforu v okolním roztoku hydrogelu. Jedná se o velice malé hodnoty uvolněného fosforu, tudíž mohou být výsledky zatíženy poměrně velkou chybou vzniklou třeba v důsledku nesprávně promíchaného roztoku, což lze uvažovat v případě použití autosampleru nebo nepromícháním před odebíráním analytu pro měření na ICP-OES. Všechny vzorky uvolnily do svého okolí maximálně okolo 50 hm. % fosforu. Lze tedy uvažovat, že během prvních pěti sledovaných dnů došlo k uvolnění fosforu z povrchu hydrogelu. Zbylý fosfor zůstává uvnitř struktury SAP a je otázkou, zda by při delším pozorování byl schopen uvolnit se ven ze struktury hydrogelu.



Obrázek 80 Procentuální množství uvolněného fosforu do okolního prostředí hydrogelu z výsledků získaných metodou ICP-OES

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 81* 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 81 Množství uvolněného LH z matrice hydrogelu do okolního prostředí hydrogelu

Z výsledků představeného experimentu lze jednoznačně usuzovat, že zkoumané hydrogely mají schopnost do svého prostředí uvolňovat ze své struktury přidané aktivní látky. Během pětidenního uvolňovacího experimentu bylo zjištěno, že pH okolního prostředí nabotnalého hydrogelu se s přibývajícím časem příliš neměnilo, což je způsobeno pravděpodobně tím, že všechny ionty H^+ a OH^- ionty jsou schopny uvolnit se do okolního prostředí matrice hydrogelu už během prvních 24 hodin, tedy během procesu botnání. Stejný efekt můžeme vidět i ve výsledcích vodivosti, kde není pozorován výrazně prokazatelný nárůst s postupujícím časem. Množství uvolněných draselných iontů do okolí hydrogelů podle výsledků z ISE elektrody s časem narůstá u vzorků s přídavkem NPK, pro vzorky bez přídavku NPK jsou výsledky zkreslené kvůli pozdějšímu doměření v souvislosti s nízkou životností ISE elektrody. Z výsledků dále vyplývá, že množství uvolněných draselných iontů je závislé na složení použitého xerogelu. Stejné závěry vyplývají i z dat metody ICP-OES, pomocí níž bylo stanoveno množství uvolněného draslíku a fosforu do okolí hydrogelu. Tentokrát byl potvrzen trend postupného uvolňování draslíku i u vzorků bez přídavku NPK a byla tak potvrzena teorie, že výsledky uvolněných draselných iontů z ISE elektrody jsou zatíženy chybou vzniklou v důsledku stárnutí elektrody. Dále je nutné zmínit citlivost elektrody na přítomnost dalších složek měnících sílu roztoku. Iontově selektivní elektroda je vhodná zejména na prvotní monitoring řádových změn koncentrace, pro podrobnější analýzu slouží lépe metoda ICP-OES, která je mnohem přesnější a zároveň dokáže stanovit koncentraci více prvků současně, což umožňuje vzájemnou korelaci naměřených dat. Bylo zjištěno, že draslík se z matrice hydrogelu uvolňuje v závislosti na složení xerogelu a uvolňuje

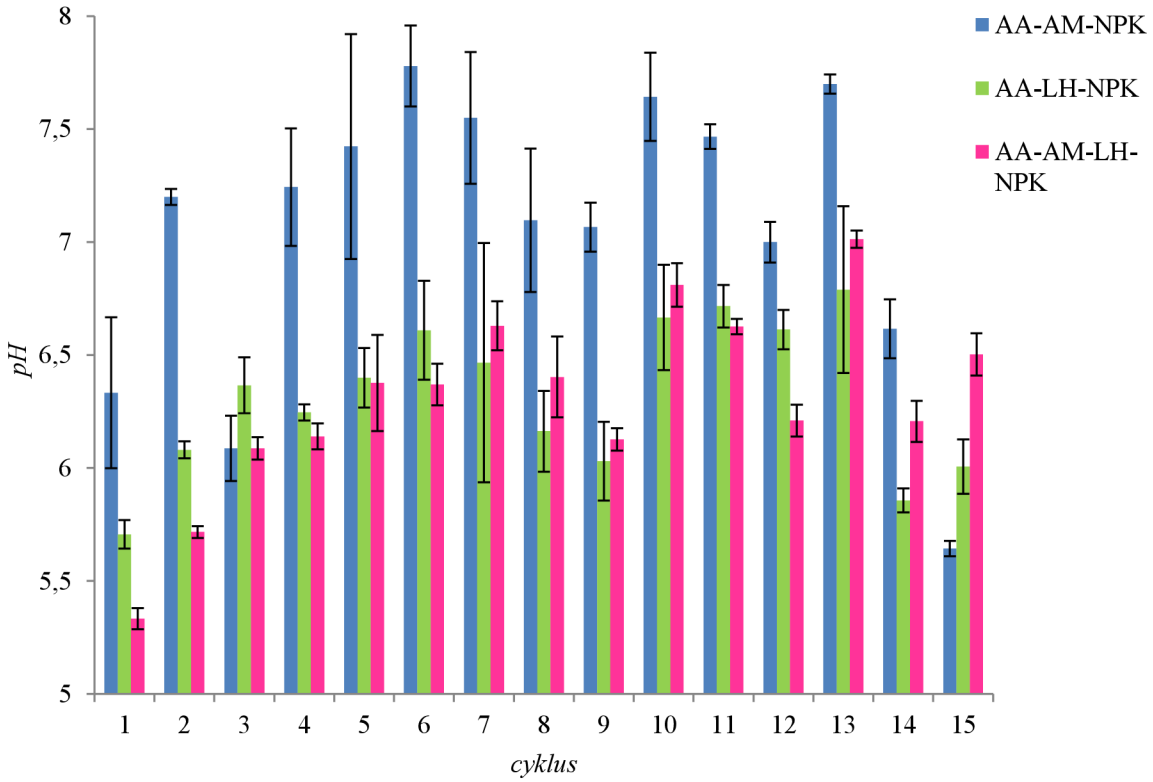
se přebytek draslíku, který se nespotřebuje během neutralizace před procesem polymerace. Z tohoto důvodu potom vzorek AA-AM-NPK uvolňuje do svého okolního prostředí jen velmi malé množství draslíku, kdežto vzorek AA-AM-10NPK uvolní až 80 hm. % ze svého teoretického obsahu draslíku. Množství uvolněného fosforu plně závisí na původní koncentraci NPK ve xerogelu. Jelikož u vzorků s menším přídavkem NPK se vyskytuje fosfor jen ve velmi malých koncentracích, je i efekt postupného uvolňování velice malý. Ten je o něco více patrný u vzorků s vyšším obsahem NPK, tedy i vyšším obsahem fosforu. Množství uvolněného fosforu se u všech vzorků pohybuje okolo 50 hm. % z teoretického množství přítomného ve xerogelu. Z výsledků UV-VIS spektrometrie bylo stanoveno množství uvolněného LH. Ten se nejlépe uvolňoval ze vzorků s vyšším obsahem NPK, jelikož nebyl navázán na případné volné funkční skupiny hydrogelu.

6.3.2 Vymývací experiment

Patnáctihodinový experiment se od ostatních dvou uvolňovacích experimentů liší hlavně tím, že se v intervalu jedné hodiny slévá veškerý výluh z okolního prostředí hydrogelu a ten je podroben příslušným analýzám jako v ostatních dvou experimentech. Hydrogel je znovu ponořen do prostředí deionizované vody a tento proces je opakován po dobu 15 hodin. Detailní postup tohoto experimentu je podrobněji popsán v **kapitole 5.5.2**.

Pro tuto analýzu byly vybrány vzorky s menším přídavkem NPK (0,6602 g do původní receptury) – vzorky AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK. Tyto vzorky byly vybrány proto, že obsahují pouze menší přídavek NPK, neboť větší přídavky NPK mají evidentně velmi velký dopad na naměřená data, jak je vidět z výsledků pětidenního experimentu.

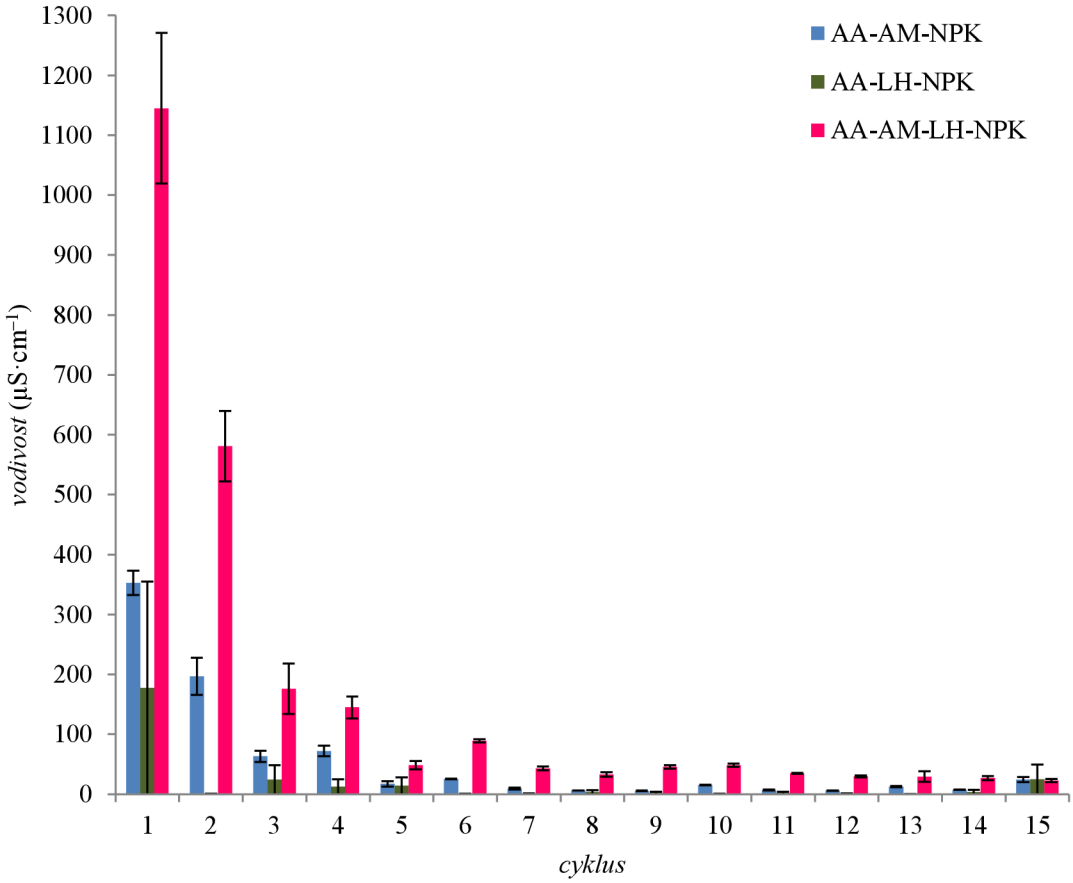
V experimentu bylo u výluhů všech vzorků nejprve proměřeno pH (viz *obrázek 82*). U všech tří vzorků dochází v průběhu prvních šesti cyklů k nárůstu pH, mimo hodnoty ze třetího měření u vzorku AA-AM-NPK, kterou lze pokládat za chybu měření vzniklou pravděpodobně nedostatečným promícháním kapaliny před vložením měřící pH elektrody. U tohoto vzorku jsou hodnoty pH nejvyšší ze všech vzorků. Je tomu tak proto, že tento SAP neobsahuje ve své struktuře LH, jenž je bohatý na kyselé funkční skupiny, proto je pH jeho okolního prostředí nejméně kyselé ze všech měřených vzorků. V prvních hodinách dochází k uvolňování poměrně velkého množství látek kyselého charakteru zejména z povrchu bobtnajícího xerogelu. Vlivem rozvolňování hydrogelové struktury procesem botnání je pak možné pozorovat opětovné uvolňování kyselých funkčních skupin zejména v deváté, dvanácté a čtrnácté hodině.



Obrázek 82 Hodnoty pH okolního roztoku vybraných vzorků v průběhu vymývacího experimentu

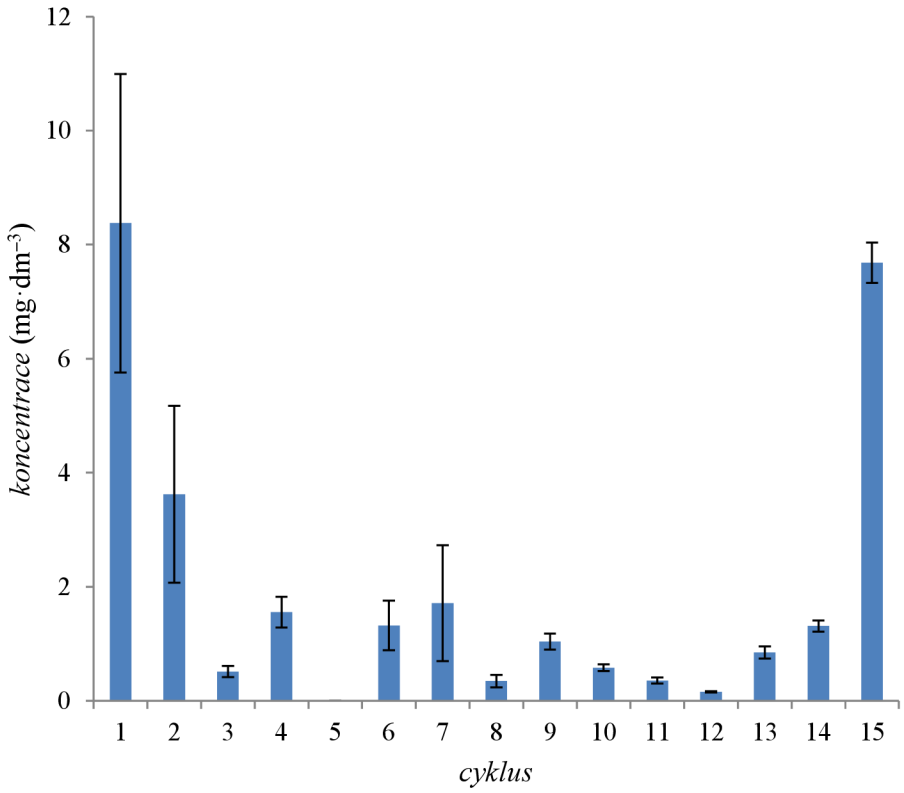
Výsledky získané měřením vodivosti okolního prostředí vzorků SAP jsou uvedeny v grafu na *obrázku 83*. Už při srovnání naměřených hodnot z prvního a druhého cyklus je patrný jednoznačný úbytek iontů z okolního prostředí SAP, což znamená, že většina uvolňujících se iontů pochází z povrchu xerogelových granulí a zbylé ionty pak postupně migrují k fázovému rozhraní hydrogel – voda a uvolňují se jen ve velice malých koncentracích.

Výsledky získané konduktometrickým stanovením vodivosti jsou zejména ze začátku experimentu ve shodě s výsledky získanými z potenciometrického stanovení pH. Potenciál indikační pH elektrody je ovlivněn aktivitou H^+ iontů, které mají sice největší vliv na vodivost roztoku, ale konduktometrické stanovení vodivosti zahrnuje celkový obsah elektrolytů ve vzorku. Ze začátku se do okolního prostředí uvolňuje celá řada iontů z komponent LH i NPK, jelikož výsledné vodivosti okolního roztoku jsou v první fázi experimentu podstatně vyšší než ke konci experimentu, kde se na mírném opětovném nárůstu hodnot podílí pravděpodobně H^+ionty, které se při měření pH projevily poklesem hodnot ke konci experimentu.



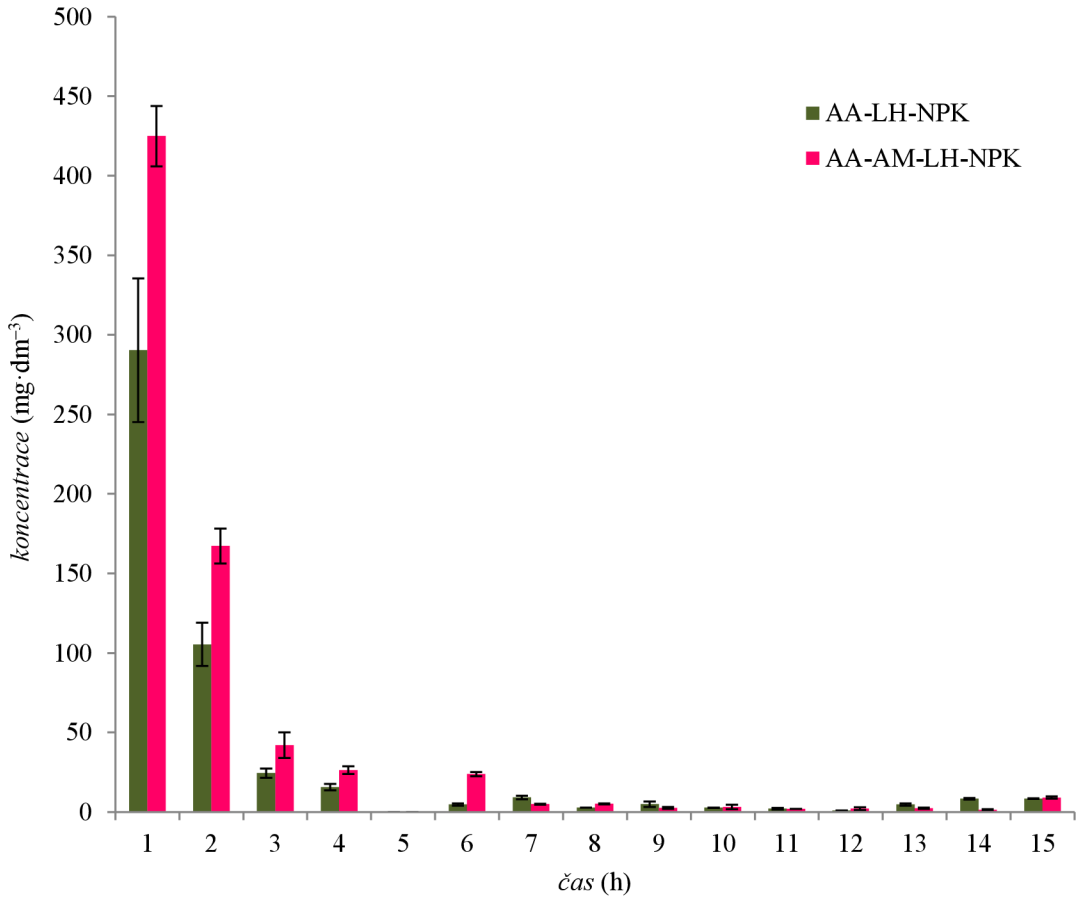
Obrázek 83 Vodivost výluhů vzorků AA-AM-NPK, AA-LH-NPK, AA-AM-LH-NPK v průběhu vymývacího experimentu

Množství uvolněných draselných iontů u vzorku AA-AM-NPK má kolísavý charakter, jak je vidět z výsledků v grafu na *obrázku 84*. V prvních třech hodinách se koncentrace uvolněných iontů dle očekávání snižuje. Postupně se uvolňují draselné ionty z povrchu hydrogelu, čtvrtou hodinu dochází opět k nárůstu koncentrace uvolněných draselných iontů zřejmě vlivem nabotnání hydrogelové struktury a uvolnění dalších iontů do okolí. Zajímavá je hodnota naměřená v patnácté hodině, kdy je množství uvolněných draselných iontů zhruba stejně velké, jako v první měřenou hodinu. Nutno dodat, že k takovému nárůstu došlo od dvanácté hodiny postupně. Na základě těchto naměřených dat je možné uvažovat schéma uvolňování látek z matricových nosičů, kdy nejprve se do okolního prostředí uvolní velké množství iontů z povrchu hydrogelu a pak dochází díky rozvolňování polymerní sítě vlivem botnání k migraci iontů z vnitřní struktury matrice směrem k okolnímu prostředí, které se navenek projevuje nižším množstvím uvolněných iontů a po té, co doputují k fázovému rozhraní dochází k jejich uvolnění, které se projevím opětovným nárůstem množství uvolněných iontů.



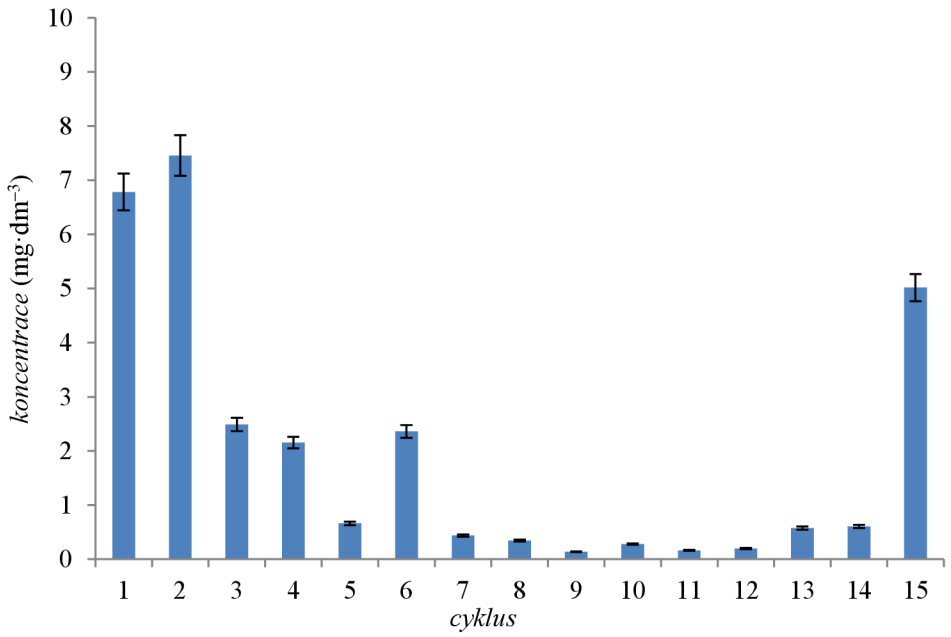
Obrázek 84 Množství uvolněných K^+ ve výluhu z hydrogelu AA-AM-NPK v průběhu vymývacího experimentu, měřeno ISE

Díky přítomnosti LH u vzorků AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK dochází k uvolňování podstatně většího množství draselných iontů, jak je uvedeno v grafu na *obrázku 85*. V případě těchto dvou vzorků vidíme v prvních pěti cyklech úbytek v množství uvolněných iontů. Šestou a patnáctou hodinu dochází opět k mírnému nárůstu uvolněných iontů K^+, nicméně jsou tyto hodnoty zanedbatelné oproti hodnotám z prvních hodin experimentu. Vzorek AA-AM-LH-NPK uvolnil do svého okolí během patnácti hodin o něco více draslíku, než vzorek AA-LH-NPK.



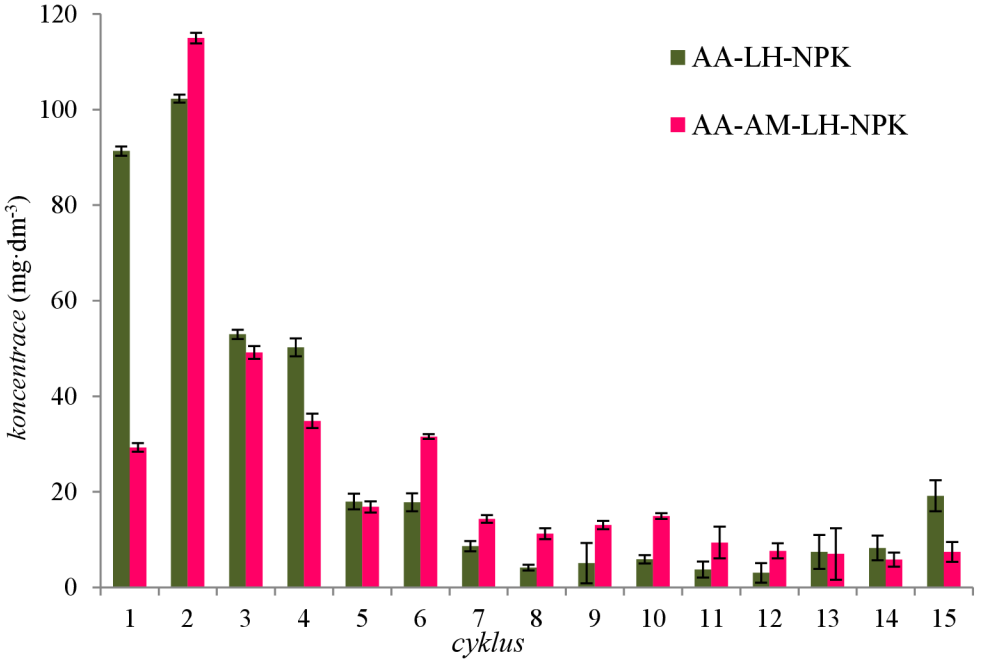
Obrázek 85 Množství uvolněných K^+ do výluhů hydrogelů AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK v průběhu vymývacího experimentu, měřeno ISE

Množství uvolněného draslíku ze vzorku AA-AM-NPK bylo rovněž měřeno i metodou ICP-OES. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v grafu na *obrázku 86*. Porovnáním výsledků získaných pomocí ISE (viz *obrázek 84*) je vidět jasná shoda, tudíž opravdu lze potvrdit, že uvolňování z matrice hydrogelu AA-AM-NPK probíhá dle teorie, že nejprve se uvolňují aktivní látky z povrchu hydrogelu, následuje období se sníženou schopnosti uvolňování, kdy dochází k migraci sledovaných iontů uvnitř rozvolňující se matrice směrem k okolnímu prostředí a k jejich následnému uvolnění.



Obrázek 86 Množství uvolněného draslíku do výluhu hydrogelu AA-AM-NPK v průběhu vymývacího experimentu, měřeno ICP-OES

Množství uvolněného K ze vzorků AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK je uvedeno v grafu na *obrázku 87*. Opět lze pozorovat jistou podobnost s daty naměřenými pomocí ISE (viz *obrázek 85*). U výsledků z metody ICP-OES lze opět vidět pokles koncentrace uvolněného draslíku do okolního prostředí a s mírným náznakem zvyšující se koncentrace v závěru experimentu (12. až 15. cyklus).



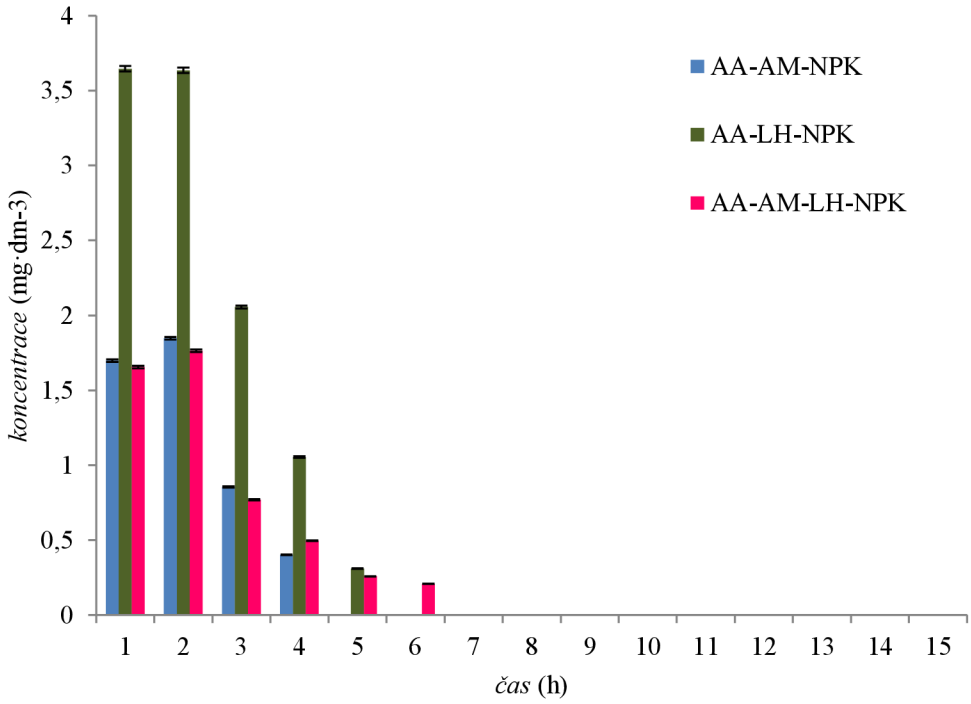
Obrázek 87 Množství uvolněného draslíku do výluhů hydrogelů AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK v průběhu patnáctihodinového experimentu, měřeno ICP-OES

Zajímavé je opět zjištění, že vzorek AA-AM-NPK uvolnil pouze nepatrnou část draslíku ze svého teoretického obsahu a to celkem 4,3 hm.%, jak je uvedeno v *tabulce 2*. Je tomu tak zřejmě proto, že velká většina přítomného draslíku je využita na neutralizaci kyselých skupin. Ostatní dva vzorky uvolnily přes 50 hm. % K z jeho celkového obsahu ve xerogelu.

Tabulka 2 Množství uvolněného K (hm. %) ze vzorků SAP AA-AM-NPK, AA-LH-NPK, AA-AM-LH-NPK

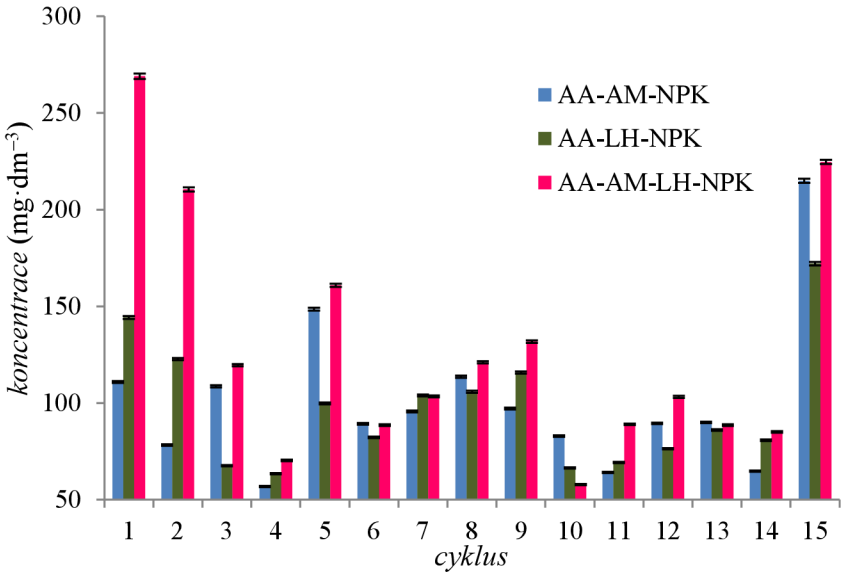
Vzorek	AA-AM-NPK	AA-LH-NPK	AA-AM-LH-NPK
K (hm. %)	4,3	57	54

Množství uvolněných fosforečnanových iontů bylo stanoveno pomocí metody IC. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v grafu na *obrázku 88*. U všech tří vzorků se projevil klesající trend v koncentraci měřených iontů.



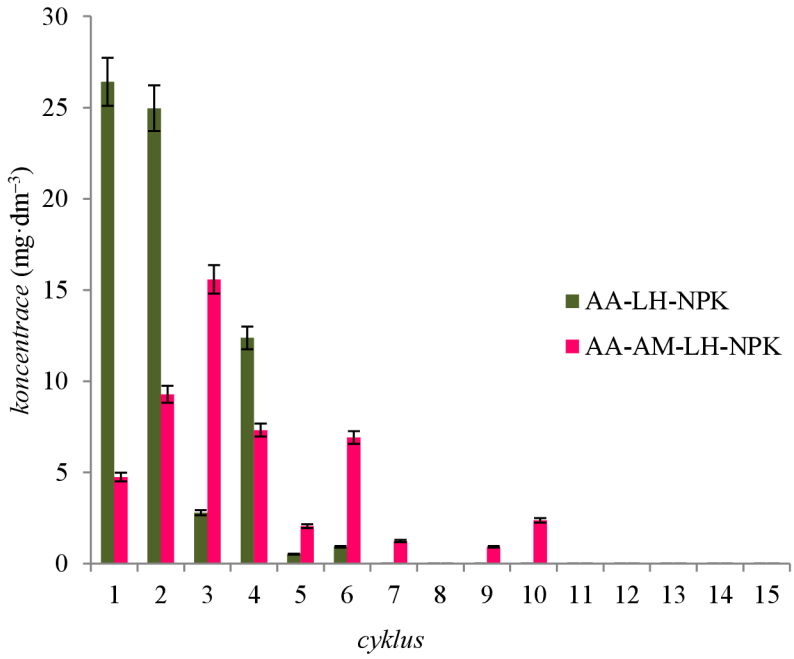
Obrázek 88 Množství uvolněných fosforečnanových iontů z matrice hydrogelu AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK v průběhu 15-hodinového experimentu, měřeno metodou IC v okolním roztoku hydrogelů

Množství dusičnanových iontů uvolněných během vymývacího experimentu je uvedeno v grafu na *obrázku 89*. Všechny tři vzorky jsou bohaté na obsah dusíku, který je zastoupen v aktivních látkách – LH a NPK. Z grafu je na první pohled zřetelná měnící se kinetika uvolňování dusičnanových iontů. Opět dochází nejprve k uvolnění iontů z povrchu hydrogelu, během botnacích procesů dochází k rozvolnění sítě hydrogelu a k povrchu hydrogelu se dostávají další anionty NO_3^-. Nejvíce dusičnanových iontů se dle výsledků uvolnilo ze vzorku AA-AM-LH-NPK.



Obrázek 89 Množství uvolněných dusičnanových iontů do okolních roztoků hydrogelů AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK v průběhu vymývacího experimentu, měřeno metodou IC

Množství uvolněného LH do okolního prostředí bylo stanoveno z výsledků UV-VIS spektrometrie, kde byly pomocí kalibrační křivky vypočteny koncentrace uvolněného humátu při vlnové délce 290 nm. Výsledky jsou uvedeny v grafu na *obrázku 90* a je z nich patrné, že vzorek AA-LH-NPK uvolnil přítomný LH rychleji než vzorek 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.



Obrázek 90 Množství uvolněného LH do okolních roztoků hydrogelů AA-AM-NPK, AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK v průběhu vymývacího experimentu, měřeno metodou UV-VIS

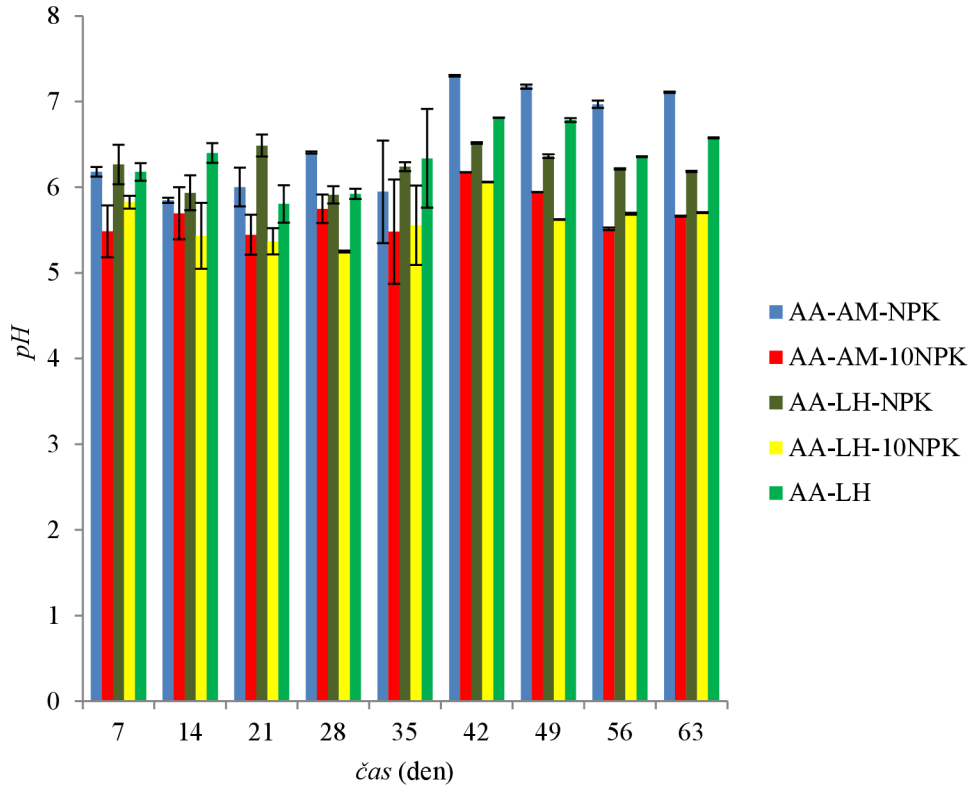
Výsledky vymývacího experimentu ukazují, co se s největší pravděpodobností odehrává ve struktuře gelů během prvních 15 hodin botnání. Jak bylo potvrzeno metodami ISE, ICP-OES a IC, tak nejprve dochází k uvolnění aktivních látek z povrchu hydrogelů, po té dochází k procesu botnání, během kterého se rozvolňuje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

6.3.3 Dlouhodobý experiment v oddělených nádobách

Dlouhodobý experiment je od předešlých dvou uvolňovacích experimentů (pětidenního a patnáctihodinového - vymývacího) odlišný tím, že xerogel byl navážen devětkrát a každý týden byla jedna navážka, respektive výluh z jedné navážky slit a použit na kompletní analýzu. Zbylý hydrogel byl zlikvidován. Kdežto v pětidenním experimentu bylo vždy odebráno pouze potřebné množství výluhu k analýzám a hydrogel byl dále ponechán ve stejném prostředí, z něhož byl opakovaně odebírán výluh. Ve vymývacím experimentu byl zase celý výluh z hydrogelu pro analýzu slit a ten samý hydrogel byl znovu zalit čistou deionizovanou vodou.

Výsledky devíti výluhů od každého studovaného xerogelu byly porovnány. Pro tento experiment byly vybrány vzorky AA-AM-NPK/10NPK, AA-LH-NPK/10NPK a AA-LH. Nejvíce zajímavé jsou z aplikačního hlediska vzorky AA-LH-NPK/10NPK, jelikož obsahují kombinaci LH a NPK a zároveň neobsahují přídavek monomeru AM, jehož aplikace do životního prostředí je třeba omezit z důvodu jeho toxicity a karcinogenity. Důvodem jeho inkorporace do struktury polymeru je zajištění botnacích vlastností SAP i v prostředí s kyselým charakterem půd. Vzorky AA-AM-NPK/10NPK, byly dále zkoumány pro porovnání účinků AM na možné uvolňování látek z hydrogelové matrice. Vzorek AA-LH byl vybrán pro porovnání vlivu přítomnosti LH na uvolňování živin z NPK a naopak.

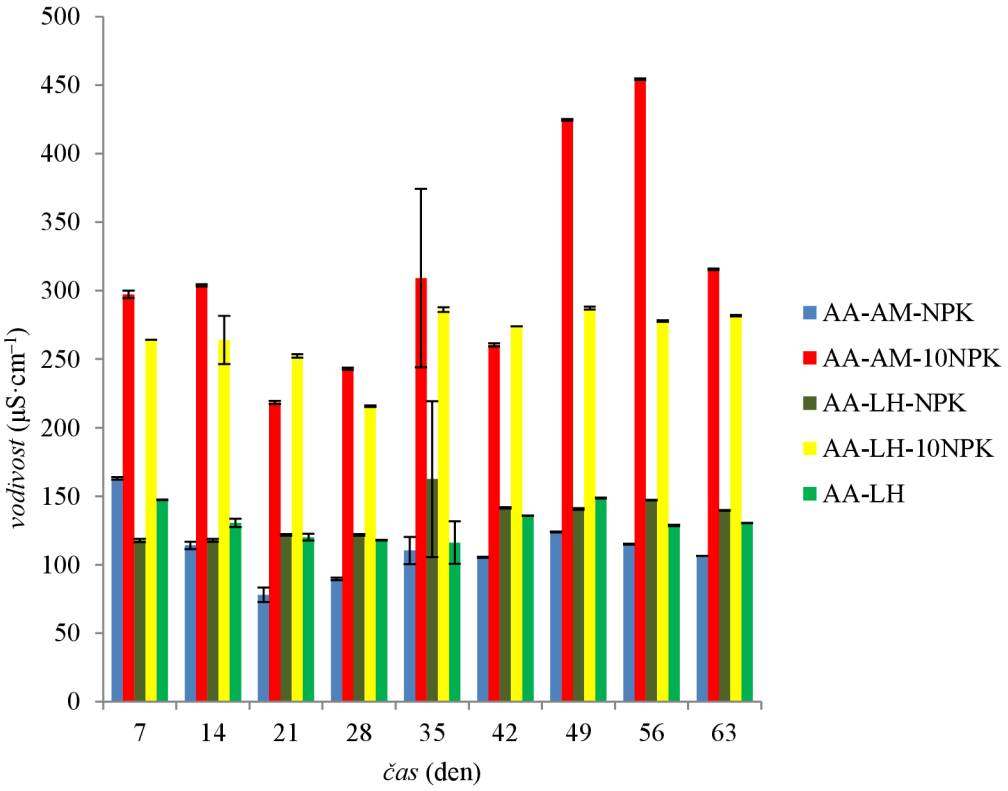
Výsledky hodnot pH pro všechny studované vzorky jsou uvedeny v grafu na *obrázku 91*, pohybují se v rozsahu od 5 do 7. Výluhy jsou tedy slabě kyselého až neutrálního charakteru. Jako nejvíce kyselé ze všech jsou dle naměřených dat vzorky AA-AM-10NPK a AA-LH-10NPK, které mají ve své struktuře nejvyšší podíl přídavku NPK, mají tedy nejvíce kyselých funkčních skupin. Nutno říct, že se v průběhu celého experimentu neprojevil žádný trend rostoucí ani klesající kyselosti okolního roztoku hydrogelů, který byl předpokládán a který se projevil v podstatě pouze během vymývacího testu (viz *obrázek 82*). Vysvětlení lze najít v teorii, že by už po 24 hodinách pobytu hydrogelu ve vodném prostředí nedocházelo k uvolňování H^+ iontů z matrice hydrogelu. Jinými slovy by se dalo říct, že veškerý obsah zapříčiňující kyselost se z hydrogelu uvolní již během procesu botnání, tedy během prvních 24 hodin.



Obrázek 91 pH výluhů vybraných vzorků v průběhu dlouhodobého experimentu

Hodnoty vodivosti výluhů z hydrogelů odpovídají složení SAP (viz *obrázek 92*). Nejvyšší hodnoty vodivosti byly naměřeny u vzorků AA-AM-10NPK a AA-LH-10NPK. Jak už bylo řečeno dříve, NPK ve vyšších koncentracích představuje ve studovaných vzorcích hlavní zdroj iontů. Rovněž ani zde nelze pozorovat žádnou časovou závislost, která by dokazovala pozvolný příbytek iontů v okolním prostředí vzorků. Vysoké hodnoty vodivosti vzorku AA-AM-10NPK byly naměřeny 49. a 56. den, jelikož se však hodnota z 63. dne opět přibližuje předchozím naměřeným vodivostem, lze tyto dvě hodnoty považovat za zatížené

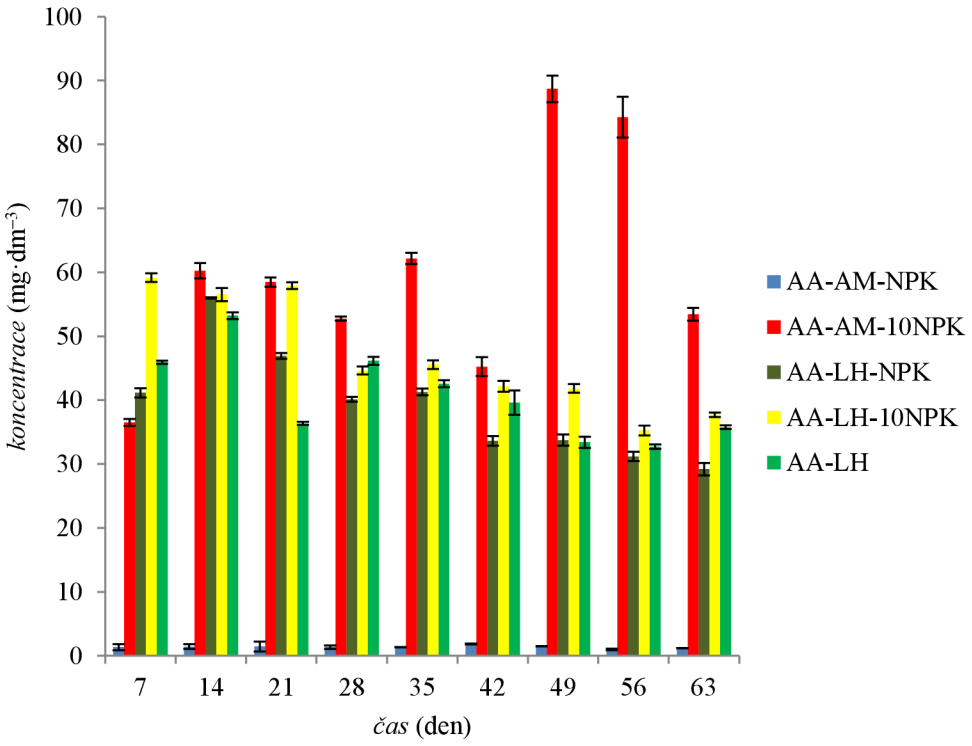
chybou, jelikož xerogely jednotlivých SAP nemají homogenní strukturu, což bývá způsobeno zejména obtížným mícháním polymerační směsi během syntézy.



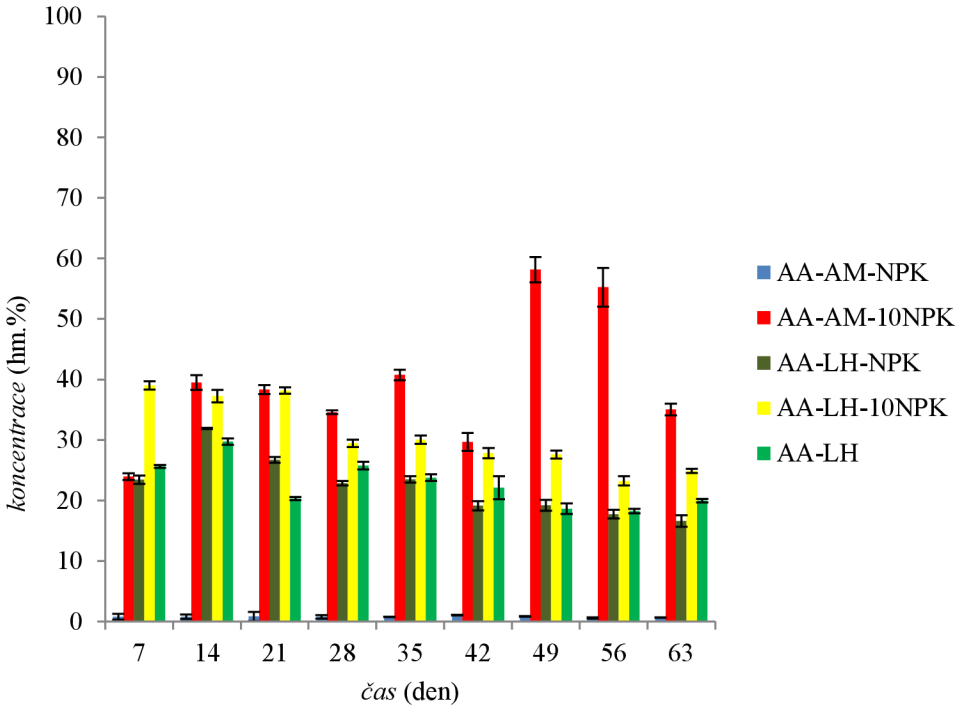
Obrázek 92 Vodivost okolního roztoku vybraných vzorků v průběhu dlouhodobého experimentu

V grafu na *obrázku 93* jsou uvedeny hodnoty uvolněného draslíku do okolního prostředí hydrogelu. Není patrný žádný s časem narůstající trend uvolněného draslíku. Je zde výrazný vliv nehomogenity navážek xerogelů, což se projevuje v poklesech uvolněného draslíku s časem.

V procentuálním vyjádření (viz *obrázek 94*) je opět nejméně schopný uvolňovat draslík vzorek AA-AM-NPK . Je to způsobeno zejména tím, že se převážná většina draselných iontů spotřebuje během neutralizace AA, tudíž už se ho vyloučí pouze nepatrné množství a to konkrétně do 1 hm. % z teoretického množství draslíku obsaženého v xerogelu. Zbylé vzorky pak uvolňují do svého okolí draslík mnohem ochotněji. S přihlédnutím na možnou nehomogenitu xerogelů všech vzorků lze usoudit, že uvolňují draslík srovnatelně v rozsahu 40 až 60 hm. % z celkového možného obsahu ve xerogelu. Opět je potřeba zdůraznit, že vysoké hodnoty uvolněného draslíku z hydrogelu AA-AM-10NPK ve 49. a 56. dnu jsou způsobeny zřejmě nehomogenitou vzorků.

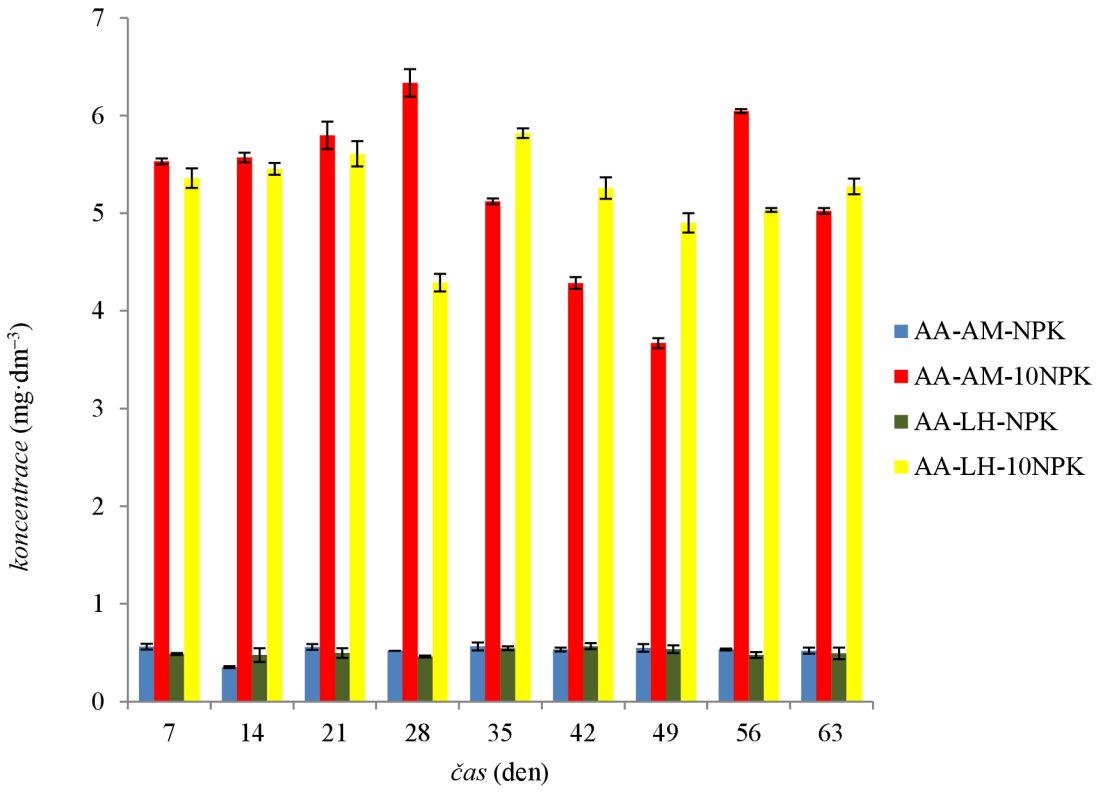


Obrázek 93 Koncentrace uvolněného draslíku z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou ICP-OES

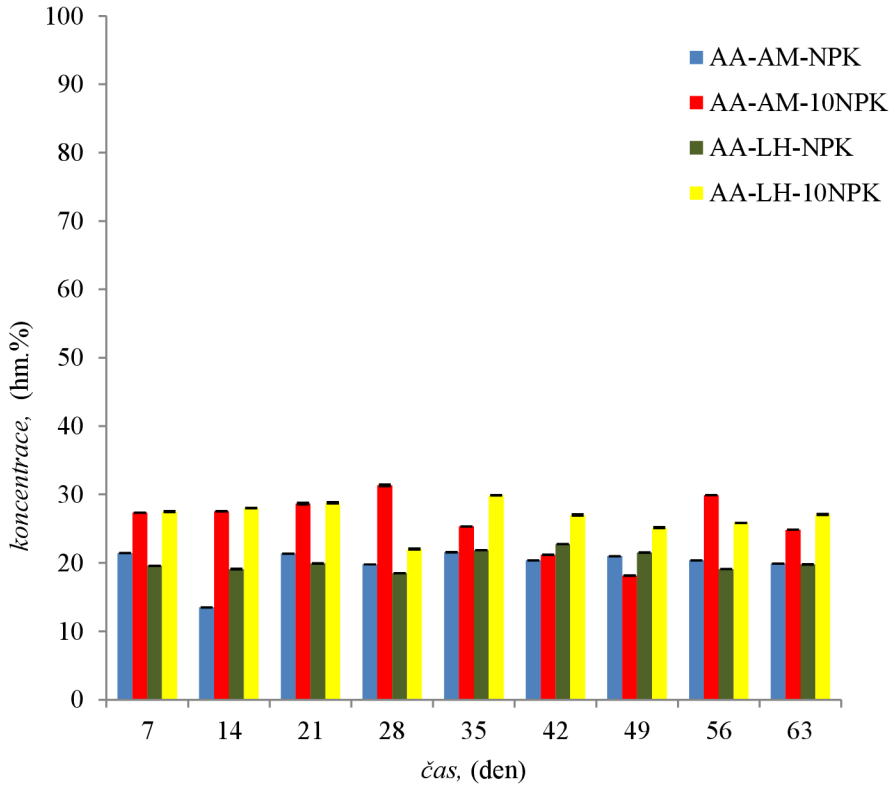


Obrázek 94 Množství uvolněného draslíku z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou ICP-OES

Hlavním zdrojem fosforu ve studovaných vzorcích je NPK, proto jsou na *obrázcích 95* a *96* uvedeny pouze výsledky uvolněného fosforu ze vzorků AA-AM-NPK/10NPK a AA-LH-NPK/10NPK. Výsledky tohoto experimentu korespondují dobře se složením xerogelů. Vzorky s vyšším obsahem NPK uvolní do svého okolí výrazně více fosforu. Podle procentuálního vyjádření uvolněného fosforu z hydrogelové matrice (viz *obrázek 96*) uvolňují do svého okolí fosfor více ochotně vzorky s vyšším přídavkem NPK než vzorky s menším obsahem NPK. Nicméně maximální množství uvolněného fosforu do okolního prostředí je 31 hm. % u vzorků AA-AM-10NPK a AA-LH-10NPK a 22 hm. % u vzorků AA-AM-NPK a AA-LH-NPK. Zbytek uvolněného fosforu pak zřejmě zůstává ve struktuře hydrogelové matrice navázán na síť makromolekuly AA, případně ještě doputuje k fázovému rozhraní a uvolní se později nebo bude vytlačen z hydrogelové matrice v případě synereze gelu.

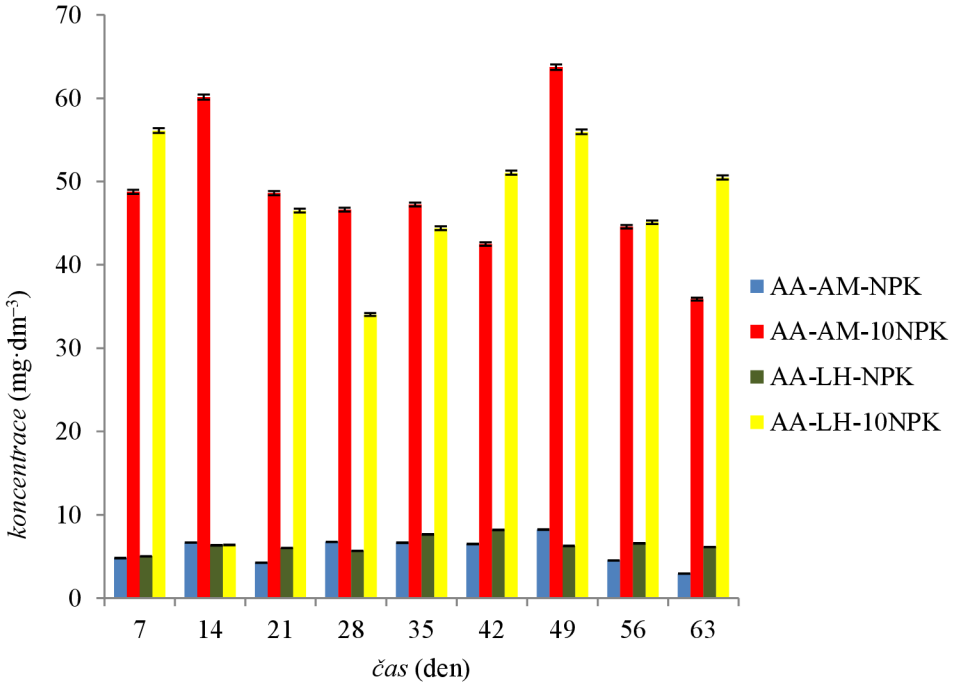


Obrázek 95 Koncentrace uvolněného fosforu z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou ICP-OES

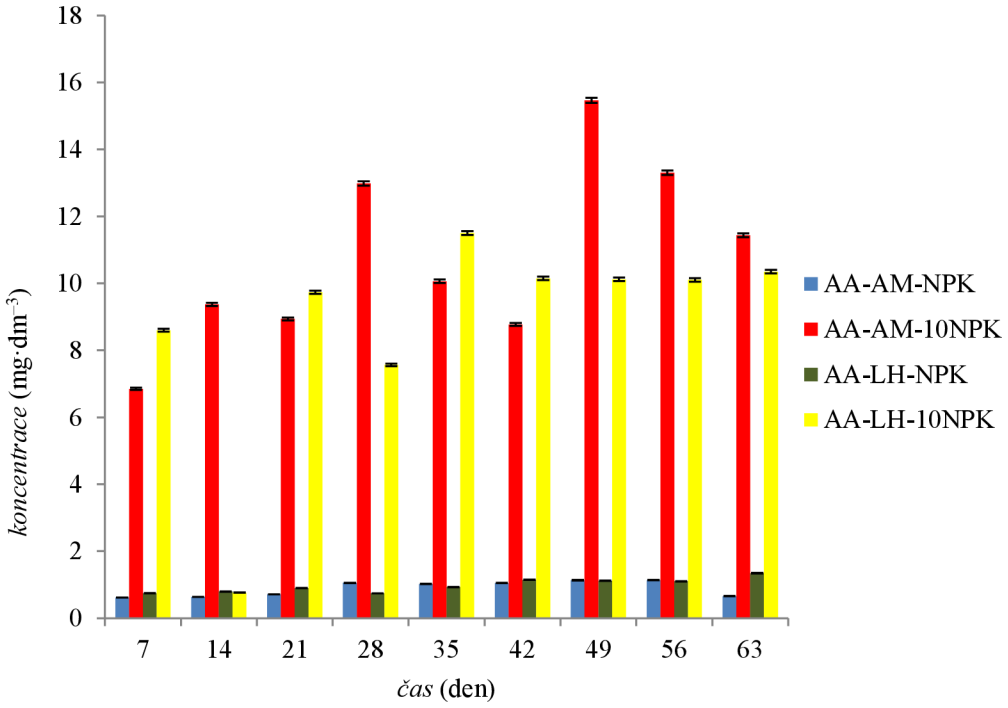


Obrázek 96 Množství uvolněného fosforu z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou ICP-OES

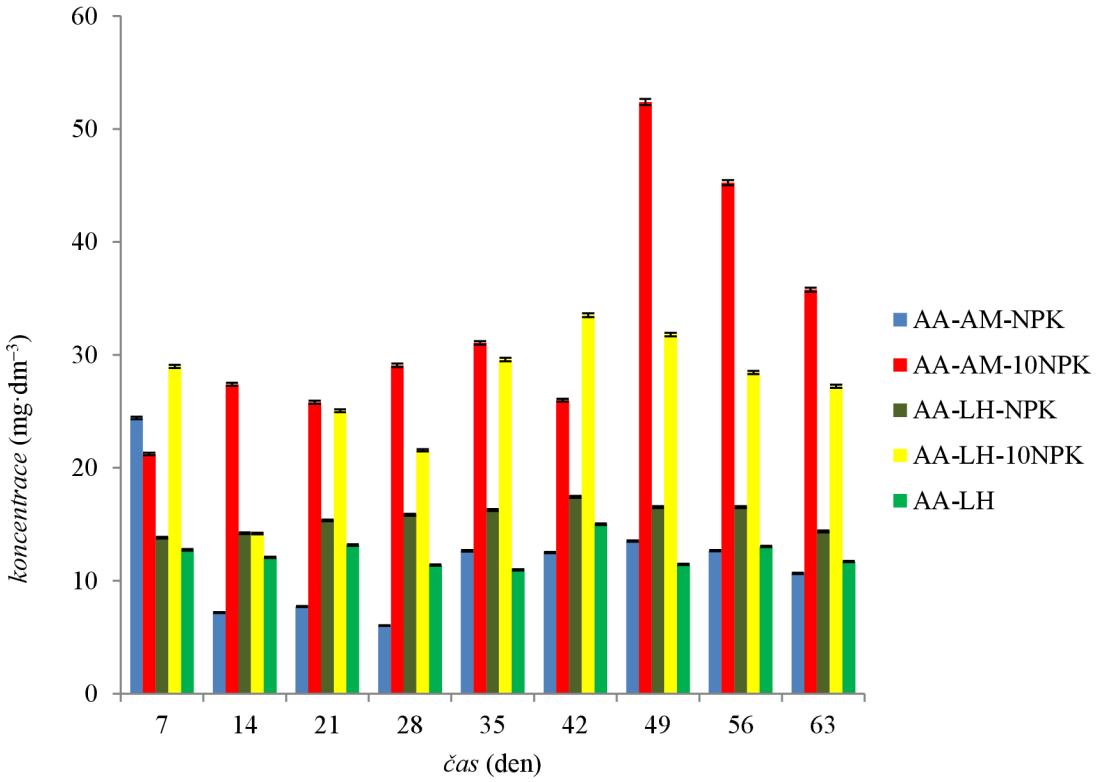
Pomocí IC bylo postupně stanoveno množství uvolněných iontů dusičnanových (viz *obrázek 97*), fosforečnanových (viz *obrázek 98*) a síranových (viz *obrázek 99*). Ve všech třech případech je vidět, že největším zdrojem těchto iontů je vysoký přídavek NPK, tudíž výrazně vyšší koncentrace všech tří iontů byla naměřena u vzorků AA-AM-NPK a AA-LH-NPK. Co se týče síranových iontů, tak zde je sice jejich hlavním zdrojem LH, ale mnohem větší koncentrace byly opět naměřeny u vzorků s vyšším přídavkem NPK, ale už zde není tak evidentní rozdíl, jako v případě dusičnanů a fosforečnanů. Velké množství NPK u vzorků SAP totiž zabraňuje inkorporování síranových iontů do struktury matrice hydrogelu a umožňuje tak jejich lepší uvolňování do okolního prostředí.



Obrázek 97 Koncentrace uvolněných dusičnanových iontů z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou IC

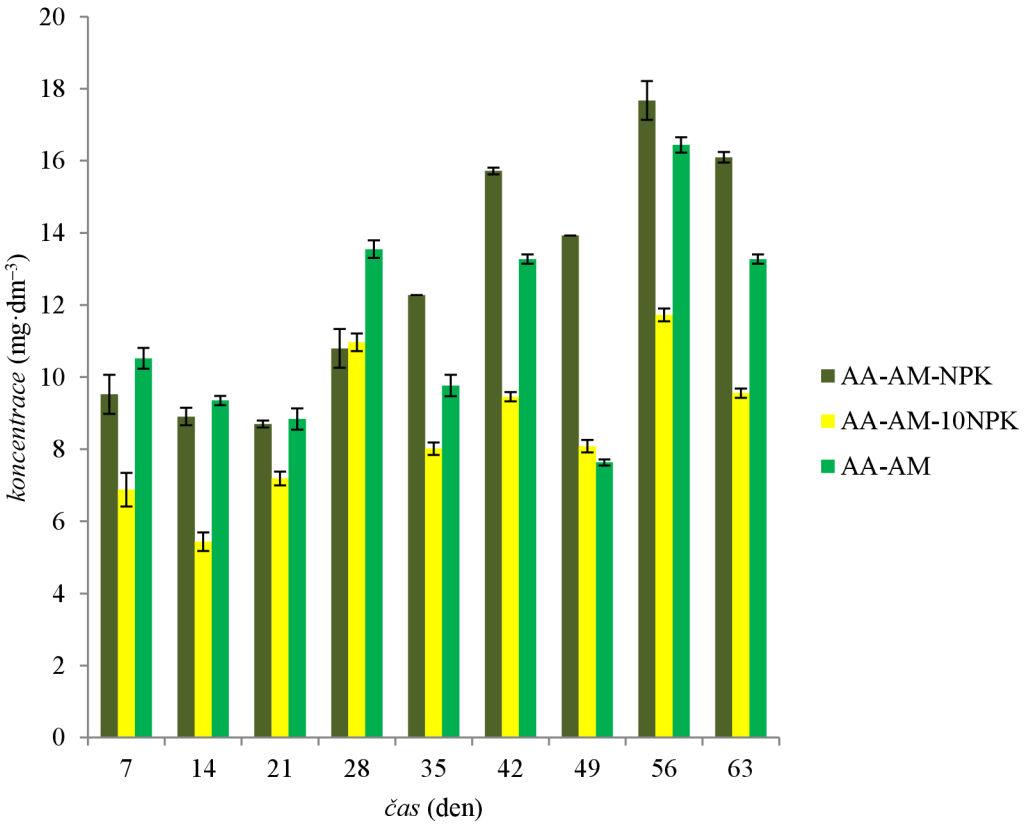


Obrázek 98 Koncentrace uvolněných fosforečnanových iontů z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou IC



Obrázek 99 Koncentrace uvolněných síranových iontů z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou IC

Pomocí UV-VIS spektrometrie bylo stanoveno množství uvolněných humátů z hydrogelů. V grafu na *obrázku 100* jsou uvedeny koncentrace uvolněného LH u vzorků AA-LH-NPK/10NPK a u vzorku AA-LH. Hodnoty koncentrace LH byly stanoveny výpočtem pomocí kalibrační křivky získané z absorbancí standardních roztoků LH v rozmezí koncentrací 0,01–0,1 $g \cdot dm^{-3}$ při vlnové délce 290 nm. V uvedeném grafu je možné zaznamenat jistý zvyšující se trend v uvolňování LH do okolního prostředí hydrogelu. Odchylky od linearity by se daly připsat vlivu nehomogenity použitých xerogelů, která vzniká pravděpodobně kvůli komplikovanému promíchávání reakční směsi během polymerace. Vzorek AA-LH-10NPK vyloučil do svého okolního prostředí výrazně méně LH, než tomu tak bylo u vzorků AA-LH-NPK a AA-LH. Lze tedy usoudit, že vyšší koncentrace NPK může negativně ovlivnit množství uvolněného LH do okolního prostředí hydrogelu, což je ale v rozporu s daty získanými v předchozích uvolňovacích experimentech (viz *obrázek 81*), které naopak potvrzují více uvolněného humátu u vzorků s vyšším obsahem NPK. Je tedy možné, že u vzorků s vyšším přídavkem NPK se LH uvolní dříve, kdežto u vzorků s menším přídavkem NPK se začíná uvolňovat se zpožděním.



Obrázek 100 Koncentrace uvolněného humátu z hydrogelu do prostředí deionizované vody, měřeno metodou UV-VIS

Devítitýdenní experiment dokazuje, že vzorky z dlouhodobého hlediska neuvolňují aditiva do svého okolního prostředí postupně. Nicméně úpravou aplikační formy by tohoto efektu mohlo být docíleno. Velice jednoduše by bylo možné zvětšit velikost aplikovaných granulí xerogelu. Poněkud komplikovanější úpravou vzorků SAP by bylo obalení xerogelových granulí do přijatelného biodegradabilního obalu např. polyhydroxybutyrátu nebo třeba do chitosanu [69–72].

Na závěr uvolňovacích experimentů je nutno shrnout, že nejvýraznější uvolňování probíhá už během procesu botnání, čili během prvních několika hodin. Tento proces popisuje patnáctihodinový experiment, během něhož bylo potvrzeno, že aktivní látky se v této fázi botnání uvolňují velice dynamicky a v rámci prvních pár hodin se do okolního prostředí uvolní látky z povrchu aplikovaných xerogelů. Z pětidenního experimentu je stále dobře patrný trend postupného uvolňování, zejména pak u látek, které se ve vzorcích nachází v přebytku, pravděpodobně chemicky nenavázané na strukturu polymerní sítě. Z dlouhodobého pohledu, který nám poskytuje devítitýdenní experiment, nelze už studované vzorky SAP považovat za hydrogely se schopností postupného uvolňování aktivních látek. Jak už bylo řečeno dříve, byla by pro tyto účely nutná úprava aplikační formy. Je však třeba vzít v úvahu, že vzorky aplikované do půdy ve formě xerogelu nenabotnají do formy hydrogelu stejně rychle jako v prostředí deionizované vody. Botnací proces zde bude pozvolnější a pravděpodobně dojde ke zpomalení uvolňování aditiv.

6.4 Půdní a růstové experimenty

6.4.1 Test zádrže vody půdou obohacenou o SAP

Celá sada SAP byla testována na schopnost zadržovat vodu v půdě. 100 g artificiální půdy a 1 g SAP bylo promícháno v plastové nádobě. Ke směsi byla přilita kohoutková voda o objemu 100 ml. Pro srovnání byla sledována i modelová půda bez přídavku SAP. Experiment byl proveden v laboratorních podmínkách při teplotě 22 ± 2 °C, tlaku 101,325 kPa a vlhkosti vzduchu 55–60 %. Množství zadržené vody v systému bylo sledováno tři měsíce prostřednictvím hmotnosti. Voda v půdě s případným přídavkem SAP pochází nejen z aplikované zálivky, ale i z přirozené vlhkosti rašeliny, která tvoří 10 hm. % modelové půdy.

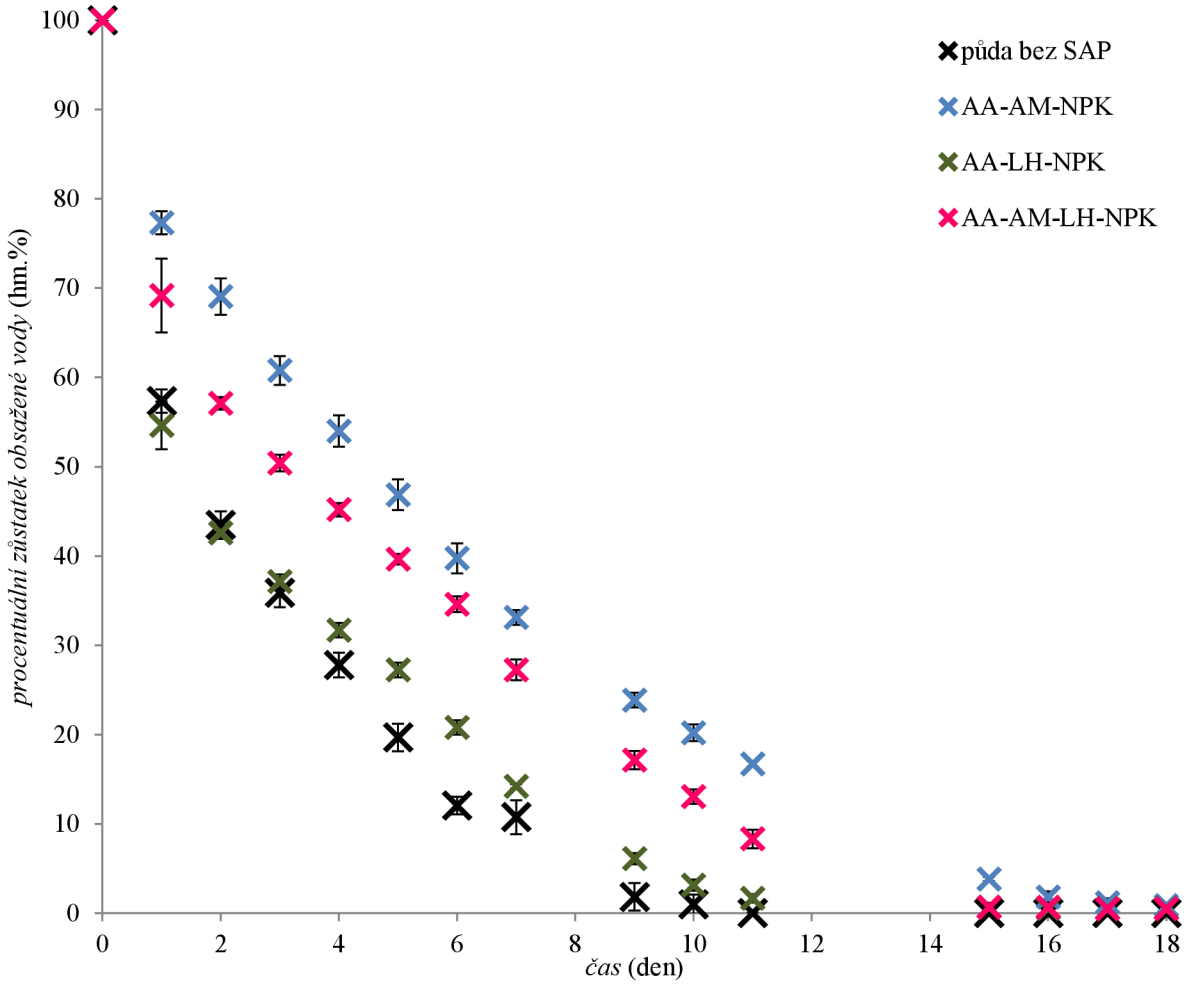
Modelová půda bez přídavku SAP zadržovala vodu 11 dnů, ale už 9. den od počátku experimentu klesl obsah vody v systému pod 1 hm. %. Konstantní hmotnosti dosahovaly půdy s přídavky vzorků SAP až mezi 42. – 78. dnem, ale jak je uvedeno v *tabulce 3*, k poklesu množství zálivky pod 1 hm. % došlo už podstatně dříve. Z těchto dat lze usuzovat, že nejdéle vodu v systému zadržuje půda s přídavkem vzorku AA-LH – 23 dnů, a vzorky AA-AM-NPK a AA-AM-LH – 18 dnů. Všechny tři vzorky obsahují ve své struktuře pouze malý přídavek aktivních látek a neobsahují jejich kombinaci. Je tedy patrné, že vzorky s menším přídavkem komponent zadržují vodu v půdě déle.

Tabulka 3 Zádrž vody v systému

Půda obohacená o vzorek:	Obsah vody pod 1 hm.% (den)	Úplné vysušení (den)
AA-AM-NPK	18	68
AA-AM-10NPK	15	62
AA-LH-NPK	11	78
AA-LH-10NPK	16	42
AA-AM-LH-NPK	15	62
AA-AM-LH-10NPK	17	72
AA-AM-LH	18	68
AA-LH	23	62
Půda bez SAP	9	11

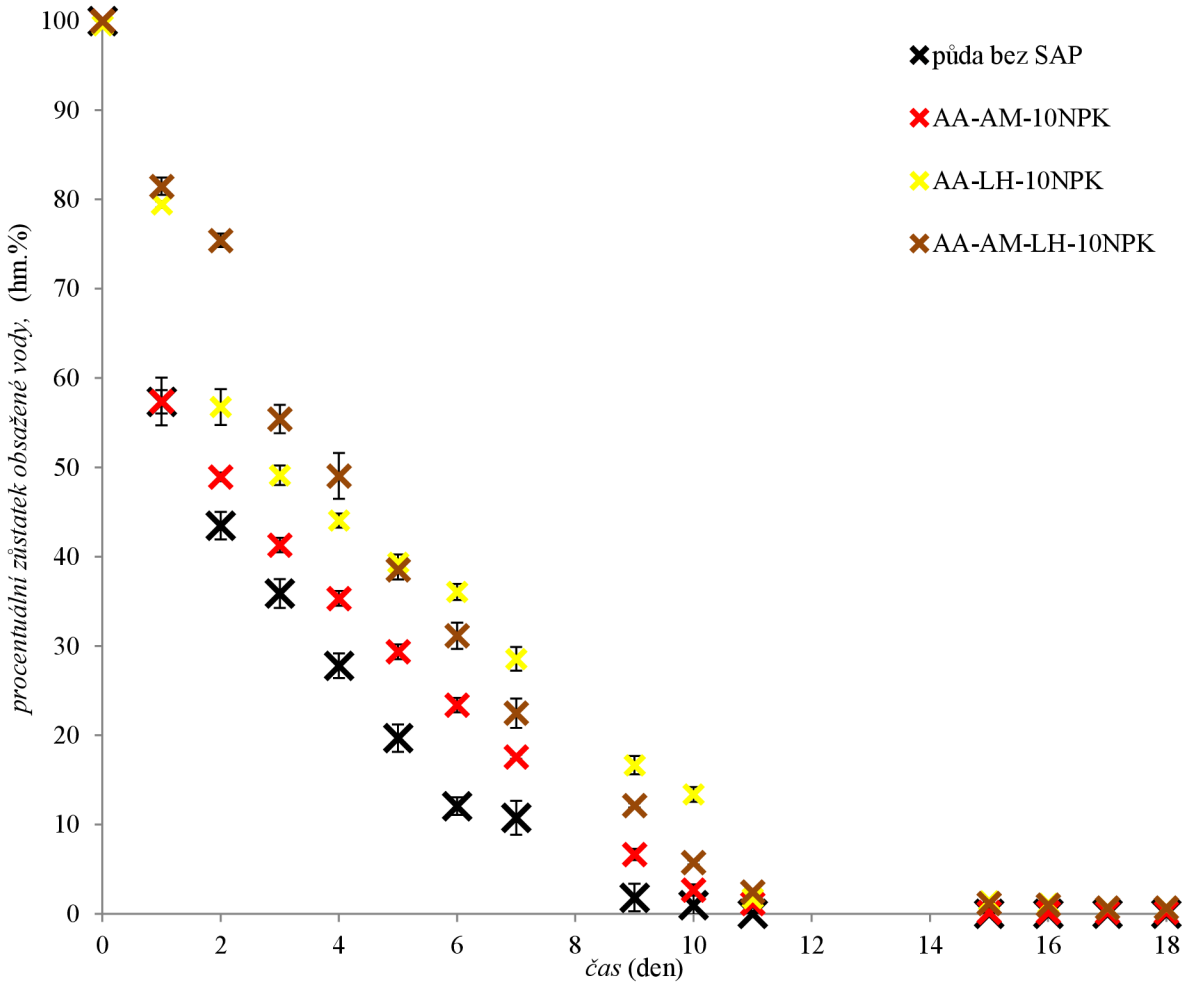
Výsledky zádrže vody v půdě pro jednotlivé vzorky SAP, neodpovídají jejich botnacím charakteristikám (viz *obrázek 17*), které se mění v prostředí modelové půdy. V grafu na *obrázku 101* jsou uvedeny výsledky experimentu pro vzorky, které obsahovaly menší množství NPK. Xerogel AA-LH-NPK má velice dobré botnací schopnosti, jeho stupeň nabotnání Q v prostředí kohoutkové vody je 108. Tento hydrogel však v půdě zadržuje vodu ze všech tří vzorků nejhůře, což může být způsobeno absencí přidaného AM ve výchozí receptuře. Akrylamid má pozitivní vliv na botnavost SAP v kyselém prostředí, jeho absence při aplikaci do půdy tak může vést k omezení botnacích schopností. Vzorek AA-AM-LH-NPK, který ve své struktuře obsahuje AM, nabotná v prostředí půdy podstatně

lépe a zadrží v půdě větší množství vody. Je schopen lépe odolávat okolním mechanickým vlivům, v tomto případě mechanickému odporu půdy vůči botnání – rozpínání gelové sítě. Vzorek AA-AM-NPK zadržuje vodu v půdě lépe než vzorky AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK, přestože botná v prostředí vody z těchto tří vzorků nejhůř (Q = 81). Z výsledků lze tedy usoudit, že přídavek LH má mírně negativní vliv na zádrž vody v půdě. Když jsou ale porovnány výsledky zádrže vody pro vzorky AA-AM-10NPK a AA-AM-LH-10NPK (viz *obrázek 102*), tak zadržuje vodu v půdě nepatrně lépe humatizovaný vzorek. Z výsledků tedy nebyl potvrzen výrazný negativní ani pozitivní efekt přídavku LH ve struktuře SAP na schopnost zadržovat vodu v půdě. LH ve struktuře SAP tedy ovlivňuje zádrž vody v půdě pouze minimálně.



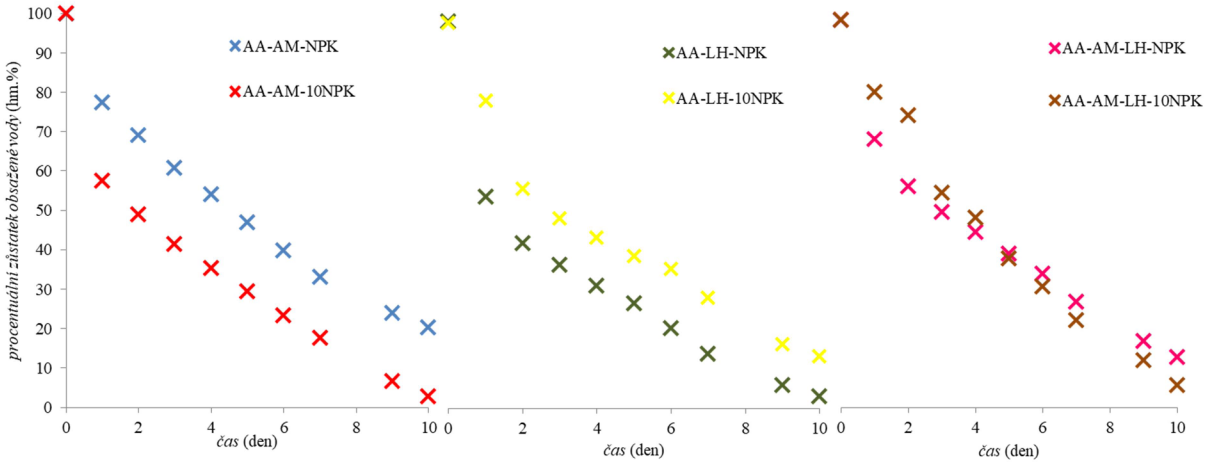
Obrázek 101 Zůstatek vody v modelové půdě s přídavkem vzorků SAP s menším obsahem NPK (přídavek 0,6602 g NPK do původní receptury)

Vzorky s vyšším obsahem NPK zlepšují zadržovací schopnosti půdy oproti půdě bez přídavku SAP (viz *obrázek 102*). Z výsledků vyplývá, že schopnost vzorků AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK zadržovat v půdě vodu je srovnatelná. Pozitivní účinek přídavku AM do struktury SAP na schopnost zadržovat vodu v půdě zde nebyl potvrzen jako v případě dvojice vzorku AA-LH-NPK a AA-AM-LH-NPK diskutovaných výše, což je dáno zřejmě velkým obsahem přidaného NPK do základní struktury obou vzorků SAP. Z trojice vzorků s větším přídavkem NPK zadržuje nejhůře vodu v půdě vzorek AA-AM-10NPK.



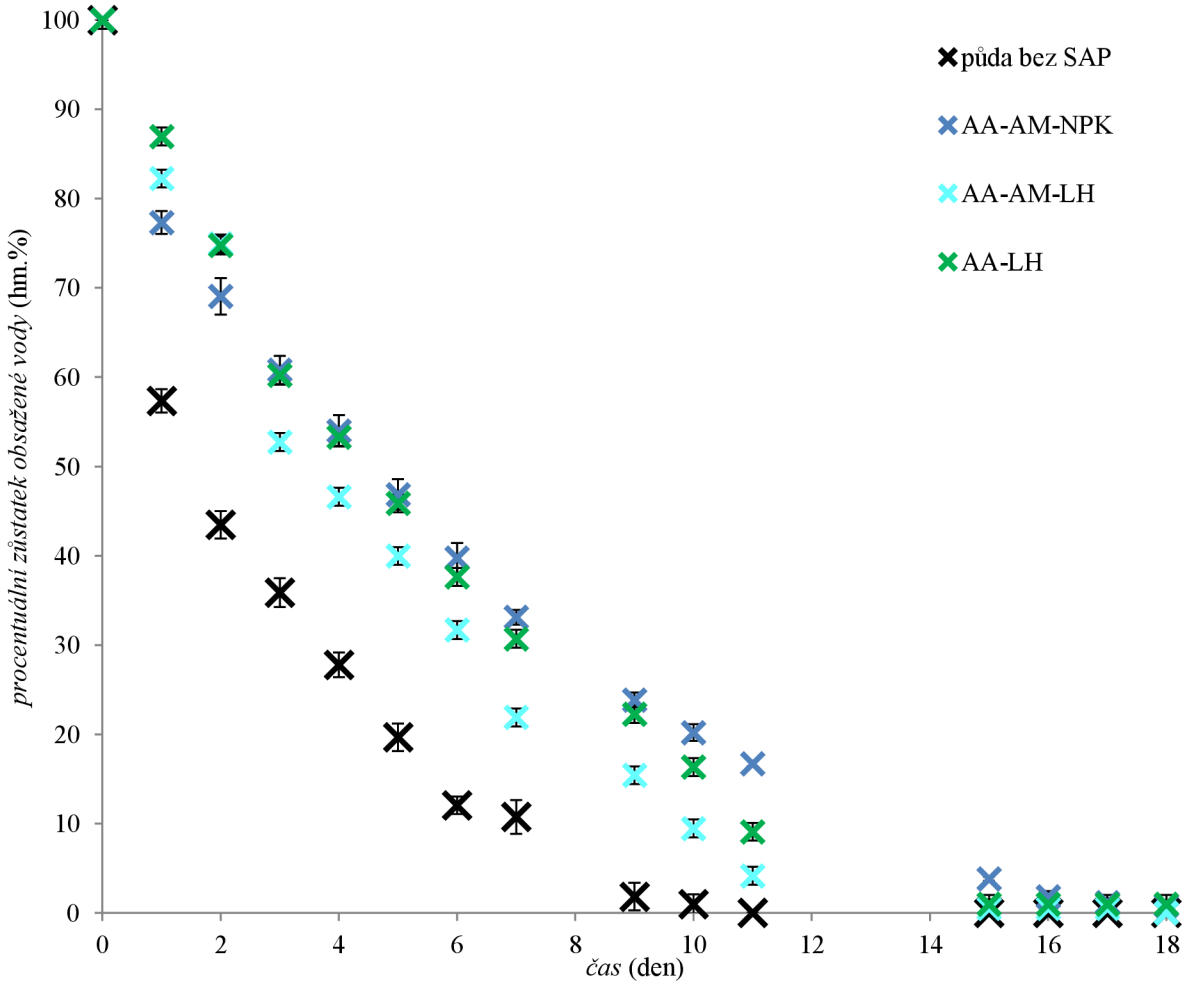
Obrázek 102 Zůstatek vody v modelové půdě s přídavkem vzorků SAP s větším obsahem NPK (přídavek 0,6602 g NPK do původní receptury)

Vysoký přídavek NPK do struktury SAP má nejednoznačný vliv na schopnost hydrogelů zadržet v půdě vodu (viz *obrázek 103*). Hydrogel AA-AM-10NPK zadržuje vodu hůře než hydrogel AA-AM-NPK, což odpovídá výsledkům z botnacích experimentů (viz *obrázek 17*). V případě humatizovaných vzorků bez AM lépe zadržuje vodu v půdě AA-LH-10NPK. Tento efekt může být vysvětlen zanedbáním rozměru xerogelových granulí, případně nehomogenitou vzorků vzniklou již během procesu polymerace. Vzorky AA-AM-LH-NPK a AA-AM-LH-10NPK zadržují vodu v půdě srovnatelně, přestože se též liší rozdílným přídavkem NPK.



Obrázek 103 Zůstatek vody v modelové půdě

Vzorky bez přídavku NPK zadržují vodu v půdě velice dobře (viz *obrázek 104*). O něco lépe zlepšuje vlastnosti modelové půdy vzorek AA-LH. Srovnatelně dobře zadržuje vodu v půdě vzorek AA-AM-NPK. Vzorky AA-AM-NPK, AA-AM-LH, AA-LH obsahují menší podíl aditiv LH a NPK bez jejich vzájemných kombinacích a všechny velice dobře zlepšují zádrž vody v modelové půdě.



Obrázek 104 Zůstatek vody v modelové půdě

Jak bylo potvrzeno už z výsledků botnacích experimentů v **kapitole 6.2.1**, tak na botnání vzorků SAP má vliv celá řada faktorů. Velice výrazně se od sebe liší výsledky botnání v prostředí deionizované a kohoutkové vody, velký vliv má na výsledný stupeň nabotnání velikost částic xerogelu, která byla v tomto experimentu zcela zanedbávána. Situace je o to složitější, když jsou xerogely umístěny do prostředí modelové půdy, kde je botnací proces mnohem obtížnější a projeví se zde více rozdíly ve složení vzorků SAP, zejména pak v přídavku AM. Přesto bylo jednoznačně prokázáno, že všechny studované vzorky SAP zvyšují schopnost půdy zadržet ve své struktuře vodu, což je vítaná vlastnost zejména při uvažovaných pěstitelských, případně zemědělských aplikacích.

6.4.2 Růstový experiment

Dle postupu popsaného v **kapitole 5.6.2** byla semena kukuřice seté nejprve naklíčena ve vlhkém prostředí a vybrané klíčky byly zasazeny do modelové půdy obohacené přídavkem SAP. Pro srovnání byla semena zasazena též do půdy bez přídavku SAP. V následujících třech týdnech bylo prováděno pozorování s odečítáním dat – konkrétně s měřením rostliny, včetně kořenového systému, vážení a skenování na černém pozadí. Celá rostlina byla vždy opatrně vyjmuta z prostředí modelové půdy, její kořenový systém byl očištěn od zbylé půdy a hydrogelu. Kořen po vyjmutí z modelové půdy ještě před důkladným očištěním je uveden na *obrázku 105*.

Obrázek 105 Kořen se zbytky hydrogelu před důkladným očištěním

V *tabulce 4* je uvedeno množství nepoškozených rostliny, které byly podrobené další analýze. Po zasazení naklíčeného semínka se u půdy neobohacené o SAP v několika případech stalo,

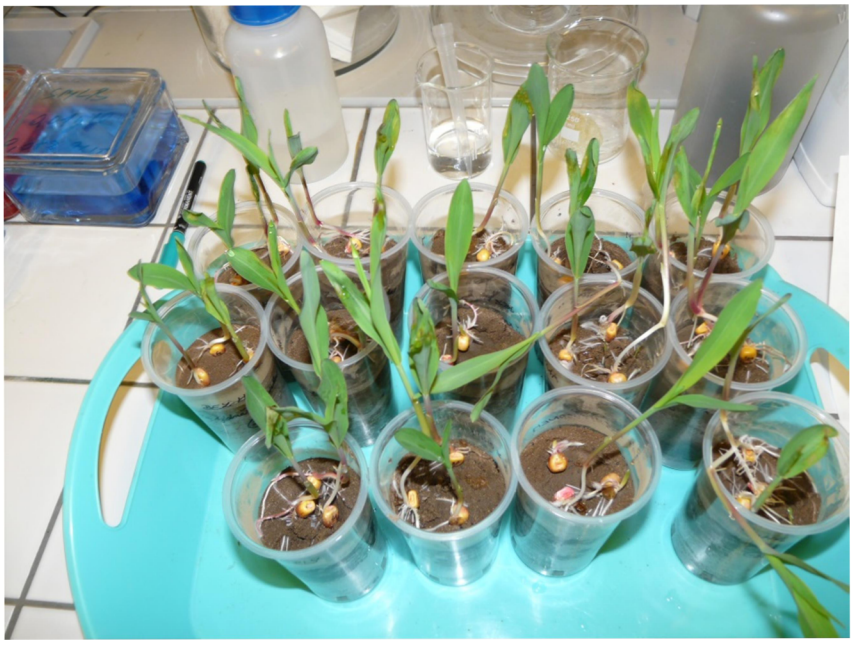
že semena vůbec nezačala růst. Zde došlo k úhynu 33 % sledovaných rostlin hned během 2. až 3. týdne od zasazení do půdy. Posledního měření se dočkalo pouze 33 % rostlin, zbylých 34 % uhynulo v průběhu experimentu mezi 10. a 14. týdnem. V tomto případě je prvotní velký úhyn až 33 % dán absencí aktivních látek, a to jak LH, tak NPK. K brzkému úhynu rostlin došlo taky v půdách obohacených o vzorky AA-AM-LH a AA-LH. Mezi 2. a 3. týdnem sice rostliny rostly obstojně všechny, nicméně mezi 3. a 7. týdnem došlo v obou případech k úhynu 11 % všech pěstovaných rostlin, a to shodně u obou vzorků SAP. U vzorku AA-LH zůstalo na závěr experimentu nepoškozených 44 % rostlin, u vzorku AA-AM-LH to bylo stejně jako v případě půdy bez přidaného SAP 33 %. Díky přítomnosti LH rostliny z počátku experimentu prospívaly v půdě dobře. LH má totiž vliv na funkci rostlinného pletiva a bývá velice prospěšný zejména v růstových fázích. Vzorky AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK neobsahují ve své struktuře přídavek LH. Vzorek AA-AM-NPK má na pěstované rostliny velice dobý vliv až do 10. týdne, po kterém dochází k úhynu 11 % ze všech zasazených rostlin. K dalším ztrátám už nedošlo. U vzorku AA-AM-10NPK došlo k úhynu prvních rostlin až po 16. týdnu. Konce experimentu se dočkalo celých 56 % sledovaných rostlin. Stejná situace jako u vzorku AA-AM-10NPK byla i u vzorku AA-LH-NPK. Vzorek AA-LH-10NPK sice zprvu ovlivňoval rostliny velice dobře, ale na konci experimentu bylo nepoškozeno pouze 22 %, což je nejmenší podíl ze všech studovaných sad včetně sady bez SAP. Je nutné zdůraznit, že rostliny v průběhu experimentu byly vyjímány z půdy za účelem měření, vážení a skenování. Během manipulace s nimi docházelo i při největší opatrnosti k poškození kořenového systému a to zejména při jejich čištění před skenováním pro následnou fraktální analýzu. Dalším velkým problémem bylo množství zálivky. Z počátku experimentu bylo přidaných 50 ml vody zcela v pořádku, protože velká část zálivky byla spotřebována na botnání hydrogelu. Ke konci experimentu bylo patrné, že rostliny nestačily přidanou zálivku spotřebovat, v kelímcích nedocházelo k dostatečnému provzdušnění modelové půdy a kořeny rostlin v ní měly tendenci uhnívat.

Tabulka 4 Množství nepoškozených rostliny podrobených další analýze (%)

Časový úsek (týden)	2.–3.	3.–7.	7.–10.	10.–14.	14.–16.	16.–18.	18.–21.
Přidaný SAP:	Množství nepoškozených rostlin podrobených další analýze (%)						
AA-AM-NPK	100	100	100	89	89	89	89
AA-AM-10NPK	100	100	100	100	100	67	56
AA-LH-NPK	100	100	100	100	100	67	56
AA-LH-10NPK	100	100	100	78	78	56	22
AA-AM-LH-NPK	100	100	100	67	56	56	56
AA-AM-LH-10NPK	100	100	78	67	56	56	56
AA-AM-LH	100	89	89	67	33	33	33
AA-LH	100	89	89	78	56	44	44
Bez přidaného SAP	77	77	77	44	33	33	33

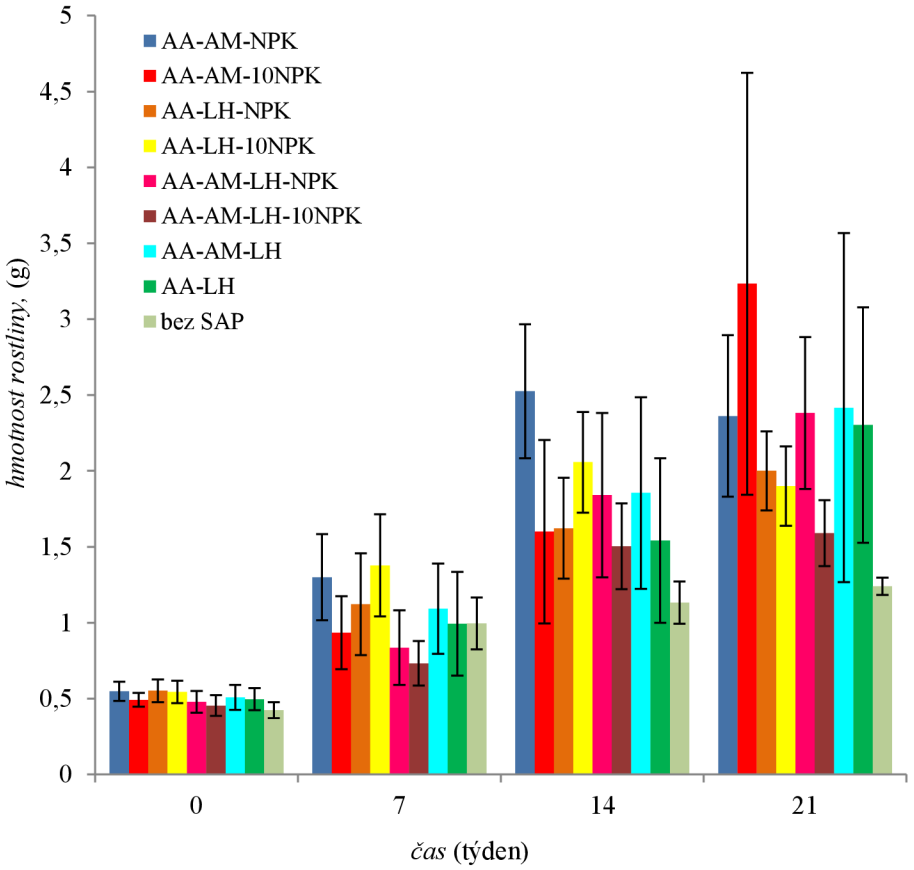
Pěstované rostliny jsou vyobrazeny na *obrázku 106*. Po jejich vyjmutí z půdy byla stanovena jejich hmotnost (viz *obrázek 108*), byla měřena jejich nadzemní část – stonek s listy (viz

obrázek 109) a délka podzemní části – kořenového systému (viz *obrázek 110*), který byl dále naskenován na černém pozadí a vyhodnocen metodou HarFA (viz *obrázek 111*). K[BW] je parametr úměrný relativnímu zastoupení pixelů na hranici černé a bílé a je tedy možné ho brát jako míru členitosti kořene [103–105]. Očištěné kořeny připravené na skenování jsou uvedeny na *obrázku 107*.

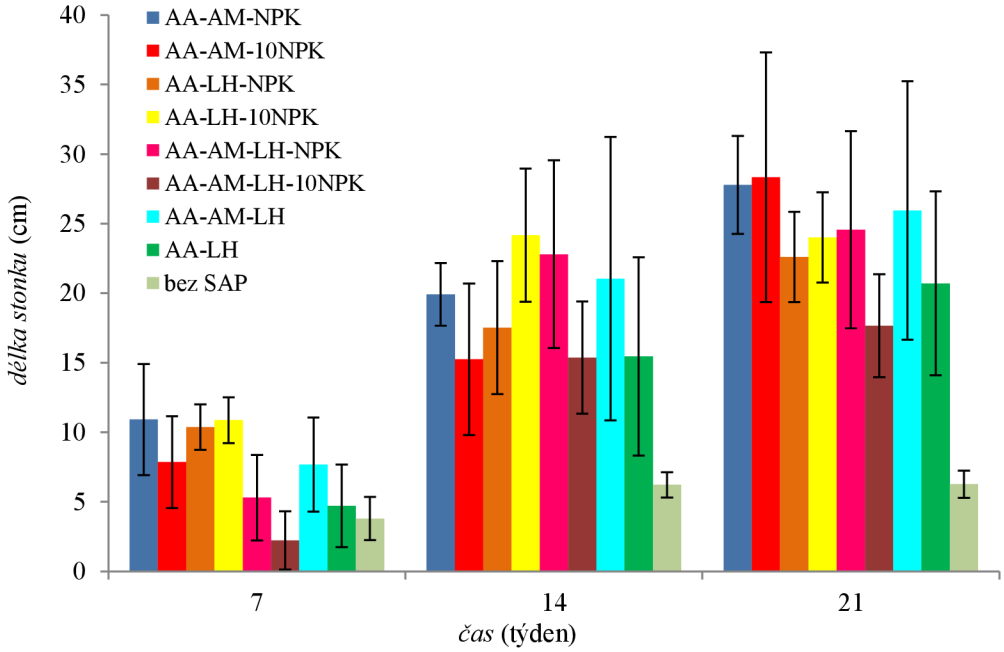


Obrázek 106 Rostliny vytažené z pěstebního boxu před odečtem sledovaných parametrů

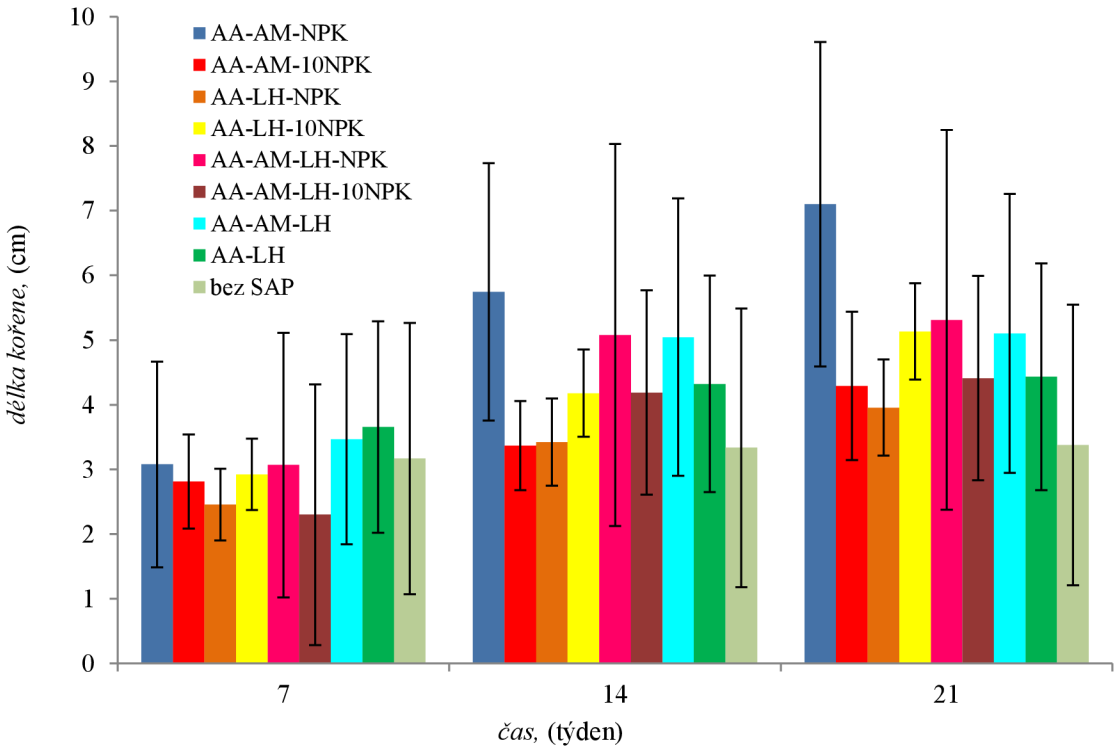
Obrázek 107 Očištěné kořeny po vyjmutí rostliny z půdy



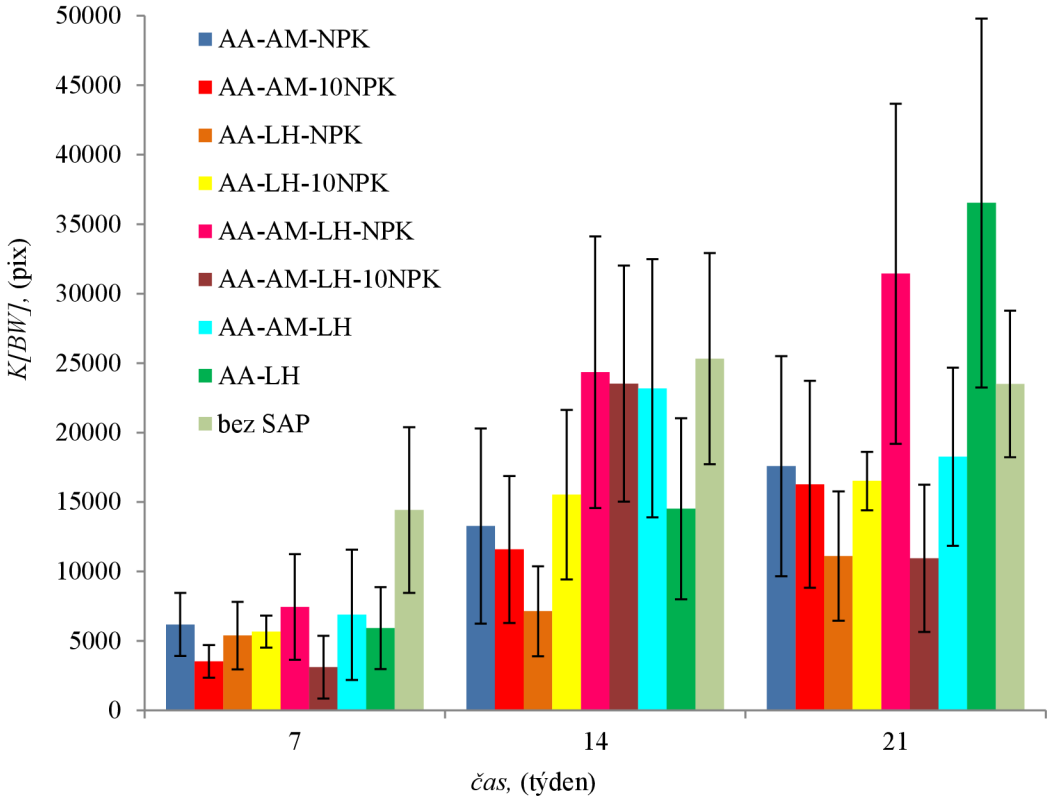
Obrázek 108 Hmotnost rostliny v průběhu experimentu



Obrázek 109 Délka stonku rostliny v průběhu experimentu



Obrázek 110 Délka kořenové části rostliny v průběhu experimentu



Obrázek 111 Počet pixelů na rozhraní mezi kořenovým systémem a pozadím

Velice dobře rostly rostliny v půdě obohacené o hydrogel AA-AM-NPK. Co se týče hmotnosti rostliny, tak ta postupně během experimentu narůstala, 7. týden od začátku experimentu více než zdvojnásobily rostliny svou hmotnost, 14. týden pak rostliny pěstované v půdě obohacené o tento SAP měly výrazně vyšší nárůst hmotnosti než rostliny v půdě s jinými SAP, ale v posledním měření – 21. týden od zasazení byl zaznamenán mírný pokles hmotnosti od hodnot naměřených 14. týden. Důvodem hmotnostní ztráty byla nejspíš manipulace s rostlinou a zejména při čistění kořenového systému od zbytků půdy a SAP, kdy mohlo dojít k porušení kořenového systému a případné odstranění částí kořínků, tedy i ztráta hmotnosti (viz *obrázek 108*). Co se týče délky stonku rostliny, tak dochází k postupnému nárůstu až do posledního dne měření. Na *obrázku 109* lze vidět porovnání přítomnosti všech použitých SAP na růst nadzemní části rostliny. Přítomnost SAP AA-AM-NPK v půdě ovlivňuje růst stonku a listů kukuřice velice dobře, což je patrné zejména při srovnání s nárůstem rostlin v půdě bez přídavku hydrogelu. Nicméně i mezi ostatními hydrogely můžeme vidět, že tento SAP podporuje růst nadzemní části rostliny velice dobře. Co se týče délky kořenového systému (viz *obrázek 110*), tak lze jednoznačně usuzovat, že tento hydrogel má velice výrazný pozitivní vliv na růst kořenového systému zejména do, ale co se týče vývoje rozvětvenosti kořene, která byla hodnocena prostřednictvím metody HarFA (viz *obrázek 111*), jedná se o kořeny spíše méně členité, což ale evidentně nemělo vliv na prospívání nadzemní části rostliny.

Dále byl studován růst rostlin pod vlivem hydrogelu AA-AM-10NPK. I zde lze vidět postupně se zvyšující hmotnost rostliny (viz *obrázek 108*), která ze začátku narůstá pomaleji, ale na závěr experimentu mají rostliny pěstované za přítomnosti tohoto SAP největší hmotnost, což je dáno zřejmě vysokým obsahem přidaného NPK. Délka stonku přirůstá rovněž postupně, ale nejvýraznější nárůst nastává paralelně s hmotností až poslední týden experimentu. Co se týče délky kořenového systému (viz *obrázek 110*), tak zde je patrné, že ten neroste tak výrazně rychle, jako v přítomnosti AA-AM-NPK, což je pravděpodobně způsobeno dostatečným přísunem živin z dávky NPK ve struktuře AA-AM-10NPK. Větvení kořenového systému zde také není příliš výrazné (viz *obrázek 111*). Rostliny pěstované za přítomnosti AA-AM-10NPK tak z hlediska růstu jejich nadzemní části a příbytku celkové hmotnosti prospívaly nejlépe (viz *obrázek 112*).

Obrázek 112 Rostlinka pěstovaná v přítomnosti hydrogelu AA-AM-10NPK

Hmotnost rostlinek pěstovaných v přítomnosti SAP AA-LH-NPK se zvyšuje postupně a ze začátku velice dobře, což je dáno zřejmě přítomností LH, který má pozitivní vliv na funkci

rostlinného pletiva a velice dobře podporuje růst rostlin zejména v primárních fázích jejich života. Ke konci experimentu však není nárůst hmotnosti rostlin výrazný (viz *obrázek 108*). Hmotnost rostlin pěstovaných v přítomnosti tohoto SAP je ve shodě s přírůstkem stonku. Stonky i nyní rostou postupně, ze začátku experimentu lze pozorovat i nadprůměrné rozměry (viz *obrázek 109*), postupně se přírůstek zmenšuje, ale nejde tvrdit, že by rostliny prospívaly špatně. Délka kořenového systému je srovnatelná s rostlinami pěstovanými v půdě bez přídavku SAP (viz *obrázek 110*). Rozvětvenost kořenového systému je dle metody HarFA (viz *obrázek 111*) nejmenší právě v přítomnosti tohoto hydrogelu. AA-LH-NPK lze považovat za preparát podporující růst rostliny už od počátku vysazení díky přítomnosti LH i po zbylou část experimentu, kterou nejspíš ovlivňuje zejména přídavek NPK.

Dále byly rostliny kukuřice seté pěstované v modelové půdě obohacené preparátem AA-LH-10NPK. Co se týče hmotnosti rostliny (viz *obrázek 108*), tak ta zprvu narůstá postupně, ale při posledním měření hmotnosti byl zaznamenán mírný pokles, stejně jako tomu bylo v případě rostlin pěstovaných za přítomnosti polymeru AA-AM-NPK. Nadzemní části rostlin v půdě obohacené o AA-LH-10NPK rostou ze začátku experimentu výrazně dobře, dokonce 7. i 14. týden se jedná o nejlépe rostoucí rostliny z celé testované sady, nicméně v poslední měřený den už zaznamenáváme pouze nepatrný nárůst nadzemních částí rostlin se sklonem spíše k uvadnutí. Co se týče délky kořene, tak ta rostla v průběhu experimentu postupně a velice dobře a byla potvrzena i relativně dobrá rozvětvenost kořenového systému (viz *obrázek 110* a *111*). AA-LH-10NPK podporuje stejně jako AA-LH-NPK růst rostlin spíše ze začátku a to je dáno zejména přítomností LH. Zarážející je pokles nárůstu hmotnosti i délky nadzemní části rostliny ke konci experimentu, což může být způsobeno manipulací s rostlinným tělem při jeho extrakci z modelové půdy a to zejména při čištění kořenového systéme, neboť docházelo velice snadno k porušení drobných postranních kořínků.

Hydrogel AA-AM-LH-NPK působí na rostliny velice příznivě. V rámci měření hmotnosti (viz *obrázek 108*) byl pozorován její postupný nárůst, který je v porovnání s ostatními rostlinami v jiných typech SAP velice dobrý. Rozdíl je patrný zejména při porovnání s rostlinami pěstovanými v půdě bez přídavku SAP. Co se týče velikosti stonku (viz *obrázek 109*), tak ta v průběhu experimentu postupně narůstala stejně jako celková hmotnost rostliny. Do délky rostl kořen také velice dobře (viz *obrázek 110*). Jedná se o druhý nejdelší kořenový systém, jež je zároveň i bohatý na rozvětvení a tudíž má velký povrch (viz *obrázek 111*). Hydrogel AA-AM-LH-NPK se díky výsledkům z tohoto experimentu jeví jako vhodný preparát podporující růst a vývoj rostlin.

Zajímavé jsou výsledky ze stanovení růstu rostlin pěstovaných v přítomnosti hydrogelu AA-AM-LH-10NPK. Rostliny pěstované v půdě s příměsí tohoto SAP však neprospívaly až tak dobře jako rostliny v přítomnosti ostatních vzorků SAP. Hmotnost rostliny zde sice narůstala postupně, ale za to velice pozvolna. Nárůst hmotnosti rostlinných těl je však podstatně vyšší v porovnání se srovnávací sadou rostlin pěstovaných bez přítomnosti SAP (viz *obrázek 108*). Nadzemní části rostliny sice výrazně převyšují rostliny ze srovnávací sady pěstované v půdě bez hydrogelu (viz *obrázek 109*), nicméně je potřeba zdůraznit, že se jedná

o nejhůře rostoucí rostliny v porovnání s rostlinami pěstovanými v jiných typech hydrogelů. Délka kořenů postupně narůstá s časem experimentu (viz *obrázek 110*), nicméně jejich povrch je dle výsledků z HarFA (viz *obrázek 111*) poměrně malý. Jak už bylo řečeno výše, hydrogel AA-AM-LH-10NPK má sice na pěstování rostlin pozitivní vliv, ale z ostatních použitých SAP výrazně nejmenší. Zajímavé je zjištění, že na růst rostlin má menší efekt než hydrogel AA-AM-LH-NPK, které je svým složením stejný až na menší obsah NPK. Dalo by se předpokládat, že větší obsah NPK se projeví stejně jako u dvojice AA-LH-NPK a AA-LH-10NPK, kde v konečném zhodnocení nepatrně lépe rostou rostliny v přítomnosti preparátu s vyšším přídavkem NPK, ale zároveň je zde zaznamenán pokles nárůstu hmotnosti rostliny, tudíž by i zde mohlo v případě delšího experimentu dojít k tomu, že by rostliny v přítomnosti vzorku AA-LH-NPK dorostly do větších rozměrů než v přítomnosti vzorku AA-LH-10NPK, čemuž nasvědčuje už vyšší celková hmotnost rostlin v hydrogelu AA-LH-NPK než v hydrogelu AA-LH-10NPK. Nutno však dodat, že rostliny rostoucí v přítomnosti vzorku AA-AM-LH-10NPK prospívají hůře než rostliny ve vzorku AA-AM-LH-NPK po celou dobu experimentu. Rovněž je zajímavé srovnání s dvojicí vzorků AA-AM-NPK a AA-AM-10NPK. Je vidět, že zprvu se rostlinám lépe daří v prostředí SAP s menším přídavkem NPK a ke změně dochází až při posledním měření. Zůstává tak otázkou, zda a do jaké míry se mohl na výsledku projevit vliv manipulace s rostlinami.

I v tomto experimentu byly studovány vzorky bez přídavku NPK. Rostliny v obou SAP prospívají velice dobře s tím, že o něco lépe se jim daří v přítomnosti hydrogelu AA-AM-LH než v přítomnosti AA-LH. Zajímavé je srovnání dvojice polymerů AA-AM-LH-NPK a AA-LH-NPK, které se od sebe také liší pouze přítomností AM. Rovněž lze vidět lepší výsledky rostlin pěstovaných v přítomnosti SAP s AM, než v přítomnosti AA-LH-NPK. Není tomu tak však v případě dvojice AA-LH-10NPK a AA-AM-LH-10NPK, kde prospívají hůře rostliny pěstované v přítomnosti polymeru s AM než rostliny pěstované v přítomnosti hydrogelu bez AM. Ale je nutné si uvědomit, že přítomnost AM určitě není jediný faktor, který může růst rostliny ovlivnit.

Na závěr tohoto experimentu lze konstatovat, že 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.

7 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.

V první fázi experimentu byly všechny vzorky podrobeny analýze na FT-IR spektrometru, který poskytl data vypovídající o jejich rozdílném složení. Xerogely byly dále analyzovány metodou SEM, která ovšem poskytuje pouze data charakterizující povrch xerogelové formy hydrogelů, tudíž byly nabotnalé hydrogely zobrazeny SEM po jejich šokovém zmražení 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 přídavkem NPK. Z výsledků bylo zjištěno, že vzorky botnají v prostředí deionizované vody podstatně lépe, je-li jejich struktura obohacena o přídavek LH. Všechny vzorky botnají o poznání hůře v prostředí kohoutkové vody a rozdíly mezi botnacími schopnostmi jednotlivých vzorků se v ní do značné míry stírají. Z botnacích experimentů dále vyplývá, že na nasákavost xerogelu má velký vliv velikost xerogelových granulí. Nejlépe botnají nejmenší xerogelové granule, jelikož poskytují největší povrch fázového rozhraní hydrogel – voda, kterým vstupuje voda do matrice hydrogelu.

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. Nejprve pravidelně v týdenních intervalech po dobu pěti týdnů. Subjektivně nebyly na gelech patrné žádné změny, ale z výsledků dynamických testu vyplývá, že dochází ke změnám vnitřní struktury vlivem jejich setrvání v prostředí deionizované vody. Uvnitř hydrogelové matrice tedy pravděpodobně dochází k solvataci polymerní vláken a přidané komponenty se začínají rozpouštět a migrují k fázovému rozhraní hydrogel – voda, odkud se uvolňují do okolního prostředí. Další stanovení viskoelastických vlastností bylo provedeno opět po půl roce a po roce setrvání hydrogelů v prostředí deionizované vody. 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 rozmražení byly stanoveny jejich viskoelastické vlastnosti. Hydrogely všech vzorků si po přemražení 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 snašejí opakované botnací cykly lépe než dobře botnající vzorky. Výjímku 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 okolní prostředí 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.

Dlouhodobý experiment probíhal po dobu devíti týdnu. Xerogel každého vzorku byl pro tyto účely navážen devětkrát a po každém týdnu byla použita nádoba s jiným xerogelem. Z výsledků tohoto experimentu je jasně patrná nehomogenita všech vzorků, která vzniká už během tuhnoucí fáze polymerace, kde je velice těžké zajistit rovnoměrné promíchávání lepivé polymerní směsi.

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.

Během půdních experimentů byl studován vliv přídavku SAP do modelové půdy na schopnost zádrže vody půdou. Přídavek SAP má na zádrž vody v půdě pozitivní vliv a výrazně prodlužuje dobu zadržení vody v půdě.

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.

8 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] BUCHHOLZ, Fredric L., Andrew T. GRAHAM: *Modern superabsorbent polymer technology*. New York: Wiley-VCH, c1998. ISBN 0471194115

[5] 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

[6] KROSCHWITZ, J. I., H. F. MARK: *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. ISBN 978-0471288244

[7] 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

[8] MILANI, P., D. FRANÇA, A. G. BALIEIRO, R. FAEZ: Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*. 2017, **27**(3), 256-266. ISSN 1678-5169

[9] 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

[10] 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

[11] 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

[12] 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

[13] 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

[14] BORCHARD, W., P. JABLONSKI, Y. MASUDA: The thermodynamic water retention capacity of solutions and gels. *Water Research*. 2003, **37**(2), 17-45

[15] 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

[16] 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

[17] 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

[18] 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

[19] 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

[20] 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

[21] 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

[22] LI, A., A. WANG: Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite. *European Polymer Journal*. 2005, **41**(7), 1630-1637

[23] 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

[24] 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

[25] LI, A., A. WANG, J. CHEN: Studies on poly(acrylic acid)/attapulgite 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

[26] 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

[27] 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

[28] 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

[29] 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

[30] ZIECHMANN, Wolfgang. *Humic substances*. Mannheim: Wissenschaftsverlag, c1994, 225 p. ISBN 34-111-6591-X

[31] NOVOTNY, E.H., W.E.H. BLUM, M.H. GERZABEK, A.S. MANGRICH. Soil management system effects on size fractionated humic substances. *Geoderma*. 1999, **92**(1-2), 87-109. ISSN 0016-7061

[32] SHEPHERD, T. G., S. SAGGAR, R. H. NEWMAN, C. W. ROSS, J. L. DANDO: Tillage-induced changes to soil structure and organic carbon fractions in New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*. 2001, **39**(3), 465-489. ISSN 0004-9573

[33] LAL, R.: Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security. *Science*. 2004, **304**(5677), 1623-1627. ISSN 0036-8075

[34] PICCOLO, A., H.S.C. MBAGWU: Exogenous humic substances as conditioners for the rehabilitation of degraded soils. *Agro Food Ind. Hi Tech*. 1997, (8), 2-4

[35] PENA-MENDEZ, E. M., J. HAVEL, Jiří PATOČKA: Humic substances - compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of APPLIED BIOMEDICINE*. 3. 2005, (1), 13 - 25. ISSN 1214-021X

[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] GARCIA, D., J. CEGARRA, A. ROIG a M. ABAD. Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource Technology*. 1994, **47**(2), 103-106. ISSN 0960-8524

[38] MADEJÓN, E., R. LÓPEZ, J. M. MURILLO a F. CABRERA. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: Effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). *Agriculture, Ecosystems*. 2001, **84**(1), 55-65. ISSN 0167-8809

[39] ALBIACH, R., R. CANET, F. POMARES, F. INGELMO: Organic matter components, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludges during ten years. *Bioresource Technology*. 2001, **77**(2), 109-114. ISSN 0960-8524

[40] ARANCON, N.Q., C.A. EDWARDS, P. BIERMAN, C. WELCH, J.D. METZGER: Influences of vermicomposts on field strawberries: 1. Effects on growth and yields. *Bioresource Technology*. 2004, **93**(2), 145-153. ISSN 0960-8524

[41] GHABBOUR, Elham A., Geoffrey DAVIES. *Humic Substances: Verstile Components of Plants, Soil and Water*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. ISBN 0-85404-855-3

[42] KOCABAGLI, N., M. ALP, N. ACAR a R. KAHRAMAN. The Effects of Dietary Humate Supplementation on Broiler Growth and Carcass Yield. *Poultry Science*. 2002, **81**(2), 227-230. ISSN 0032-5791

[43] LUBAL, P., D. ŠIROKÝ, D. FETSCH, J. HAVEL: The acidobasic and complexation properties of humic acids Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. *Talanta*. 1988, **47**(2), 401-412. ISSN 0039-9140

[44] LUBAL, P., D. FETSCH, D. ŠIROKÝ, M. LUBALOVÁ, J. ŠENKÝR, J. HAVEL: Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. *Talanta*. 2000, **51**(5), 977-991. ISSN 0039-9140

[45] PACHECO, M.L., J. HAVEL: Capillary zone electrophoretic (CZE) study of uranium(VI) complexation with humic acids. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001, **248**(3), s. 565-570 [cit. 2015-01-06]. ISSN 0236-5731

[46] GHABBOUR, Elham A., Geoffrey DAVIES. *Humic Substances: Structures, Models and Functions*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. ISBN 0-85404-811-1

[47] KIATKAMJORNWONG, S. Superabsorbnet Polymers and Superabsorbent Polymer Composites. *ScienceAsia*. 2007, **33**(1), 39 - 40. ISSN 1513-1874

[48] THOMBARE, N., S. MISHRA, M.Z. SIDDIQUI, U. JHA, D. SINGH, G.R. MAHAJAN. Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. *Carbohydrate Polymers*. 2018, **185**, 169-178. ISSN 01448617

[49] SADEGHI, M., A. D'AMORE, D. ACIERNO, L. GRASSIA: Synthesis and swelling behavior of Protein-g-poly Methacrylic acid/kaolin superabsorbent hydrogel composites. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. AIP, 2008, 2008, s. 318-320 [cit. 2020-05-30]. ISSN 0094-243X. Dostupné z: http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2989047

[50] SPAGNOL, C., F.H.A. RODRIGUES, A.G.V.C. NETO, A.G.B. PEREIRA, A.R. FAJARDO, E. RADOVANOVIC, A.F. RUBIRA, E.C. MUNIZ: Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers. *European Polymer Journal* [online]. 2012, **48**(3), 454-463 [cit. 2020-05-30]. ISSN 0014-3057

[51] POURJAVADI, A., G. R. MAHDAVINIA: Chitosan-g-Poly(Acrylic Acid)/Kaolin Superabsorbent Composite: Synthesis and Characterization. *Polymers and Polymer Composites*. 2018, **14**(2), 203-212. ISSN 0967-3911

[52] SADEGHI, M., F. SOLEIMANI: Synthesis of pH-Sensitive Hydrogel Based on Starch-Polyacrylate Superabsorbent. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2012, **03**(02), 310-314. ISSN 2158-7027

[53] DRURY, J. L. a D. J. MOONEY. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials*. 2003, **24**(24), 4337-4351. ISSN 01429612

[54] PÓ, R.: Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1994, **34**(4), 607-662. ISSN 1532-1797

[55] KIATKAMJORNWONG, S., P. PHUNCHAREON: Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, **72**(10), 1349-1366. ISSN 0021-8995

[56] LEE, Wen-Fu, You-Min TU: Superabsorbent polymeric materials. VI. Effect of sulfobetaine structure on swelling behavior of crosslinked poly(sodium acrylate-co-sulfobetaines) in aqueous salt solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, **72**(9), 1221-1232. ISSN 0021-8995

[57] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha: VŠCHT, 1998, 198 s. ISBN 80-708-0331-2

[58] PEPPAS, N. A. Hydrogels. MATHIOWITZ, Edith. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery*. Wiley, 1999, s. 397-418. ISBN 978-0-471-14828-9

[59] SIEPMANN, J.: Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2001, **48**(2-3), 229-247. ISSN 0169-409x

[60] WISE, Donald L. *Handbook of pharmaceutical controlled release technology*. New York: Marcel Dekker, c2000. ISBN 0824703693

[61] LARSON, Ronald G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York: Oxford University Press, 1999. ISBN 0-19-512197-X

[62] MORRISON, Fiath A. *Understanding rheology*. New York: Oxford University Press, 2001, 545 s. ISBN 01-951-4166-0

[63] BARNES, H. *An introduction to rheology*. Editor Nicolas Roussel. Amsterdam: Elsevier, 1998, 199 s. ISBN 04-448-7469-0

[64] MEZGER, Thomas G. *The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*. 2nd Edition. Hannover: Curt R. Vincentz Verlag, 2002. ISBN 3-87870-745-2

[65] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. Brno: VUT FCH, 1996, 83 s

[66] 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

[67] 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

[68] 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

[69] PLUDER, Karl-Heinz. *Long-term fertiliser rods* [Patent]. DE4436924. Uděleno 18. 4. 1996.

[70] 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.

[71] 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

[72] 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

[73] 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

[74] FLORY, Paul J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, c1953, 672 s. ISBN 08-014-0134-8

[75] 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

[76] ZHANG, J., R. LIU, A. LI, A. WANG: Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgite superabsorbent composites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006, **17**(1), 12-19. ISSN 1042-7147

[77] ZHANG, J. P., H. CHEN a A. Q. WANG. Study on superabsorbent composite—VII. Effects of organification of attapulgite on swelling behaviors of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/organo-attapulgite composite. *Polymers for Advanced Technologies*. 2006, **17**(5), 379-385. ISSN 1042-7147

[78] 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

[79] 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

[80] 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

[81] 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

[82] 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

[83] 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

[84] 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

[85] 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

[86] 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/attapulgite superabsorbent composite. *Polymers for Advanced Technologies*. 2005, **16**(11-12), 813-820. ISSN 1042-7147

[87] 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

[88] 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

[89] 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

[90] 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

[91] 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

[92] 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

[93] ZHANG, J., Q. WANG a A. WANG: Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers*. 2007, **68**(2), 367-374. ISSN 0144-8617

[94] 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

[95] 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

[96] 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

[97] 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

[98] 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].

[99] 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

[100] 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

[101] 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

[102] *Test No. 226: Predatory mite (Hypoaspis (Geolaelaps) aculeifer) reproduction test in soil* [online]. OECD, 2016 [cit. 2020-06-01]. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. ISBN 9789264264557. Dostupné z: https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264264557/

[103] 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/

[104] 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

[105] 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

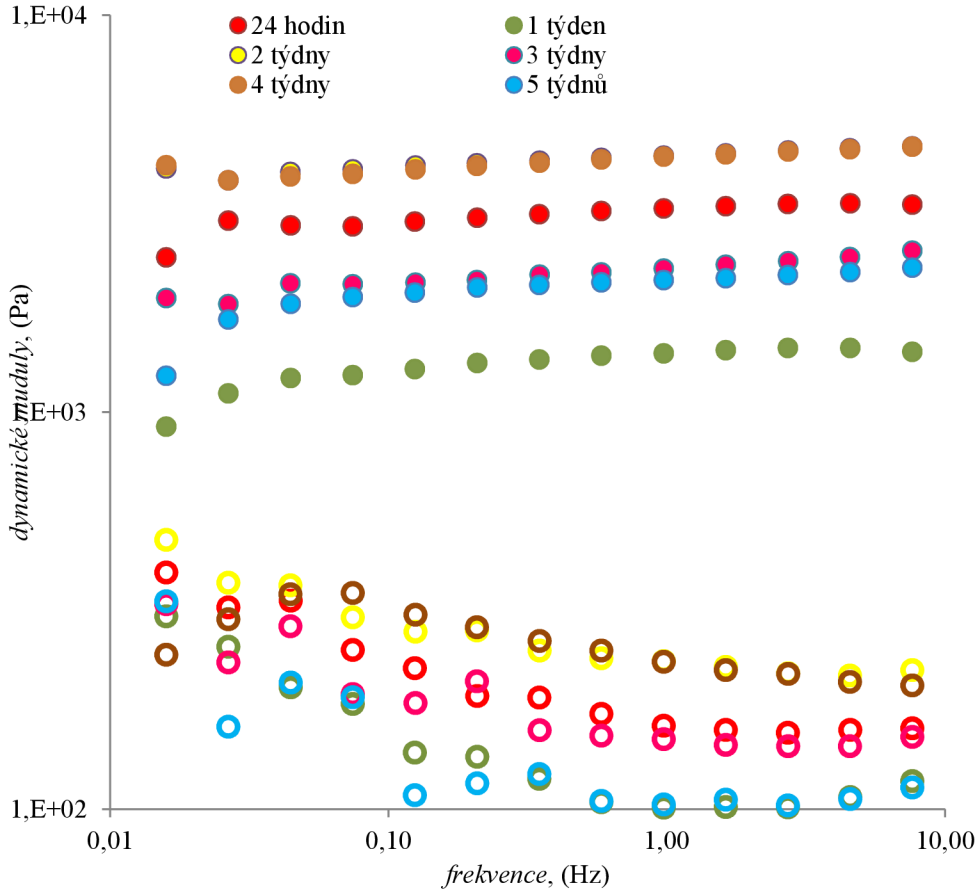
9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

SAP	Superabsorpční polymery
HL	Huminové látky
HK	Huminové kyseliny
AA	Kyselina akrylová
AM	Akrylamid
FT	Fourierova transformace
IR	Infračervená oblast
UV	Ultrafialová oblast
VIS	Viditelná oblast
MBA	N,N–methylenbisakrylamid
KPS	Peroxodisíran draselný
KOH	Hydroxid draselný
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
IC	Iontová chromatografie
ISE	Iontově selektivní elektroda
LH	Lignohumátu
NPK	Vícesložkové hnojivo NPK (20:8:8)

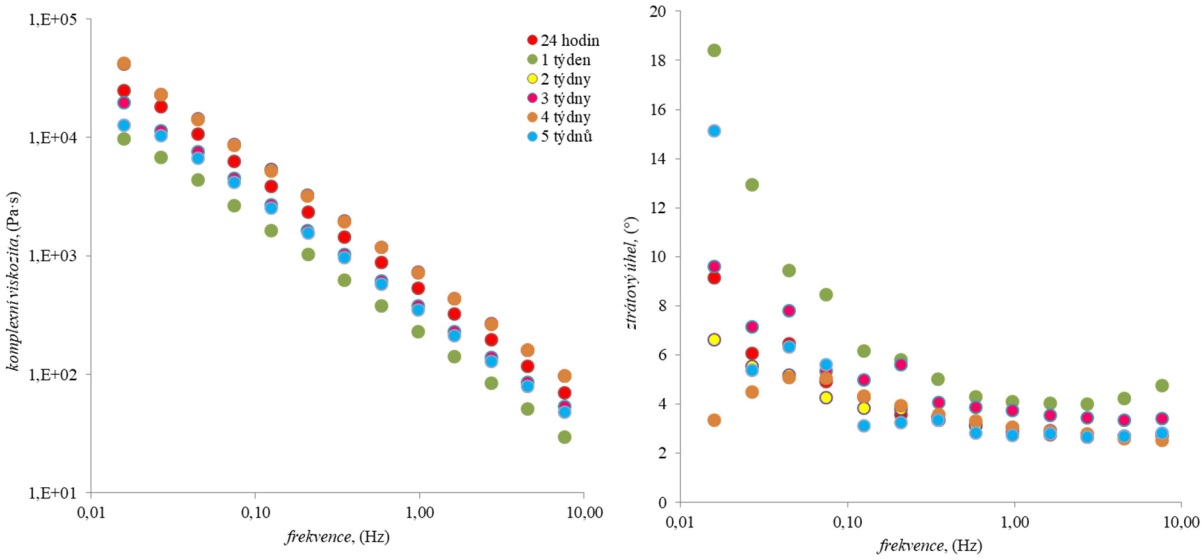
10 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Q_V	objemový stupeň nabotnání	
V	objem nabotnalého gelu	m^3
V^0	objem xerogelu	m^3
φ_2	objemový zlomek polymeru v nabotnalém gelu	
Q	stupeň nabotnání	
m	hmotnost nabotnalého gelu	kg
m^0	hmotnost xerogelu	kg
t	čas	s
J	difúzní tok	$mol \cdot s^{-1}$
K	rozdělovací koeficient	$mol \cdot g^{-1}$
D	difuzní koeficient	$m^2 \cdot s^{-1}$
δ	tloušťka hydrogelového obalu	m
G	modul	Pa
γ	smyk	
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost	s^{-1}
σ	smykové napětí	Pa
T	teplota	K
δ	ztrátový úhel	°, rad
η	viskozita	$Pa \cdot s$

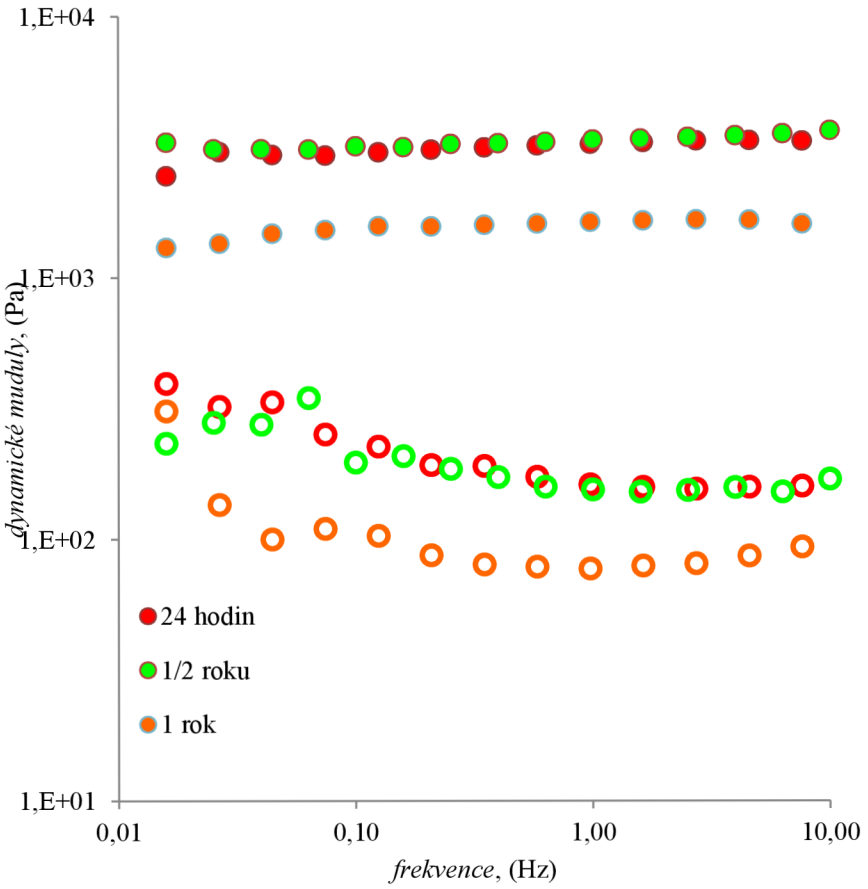
11 PŘÍLOHY



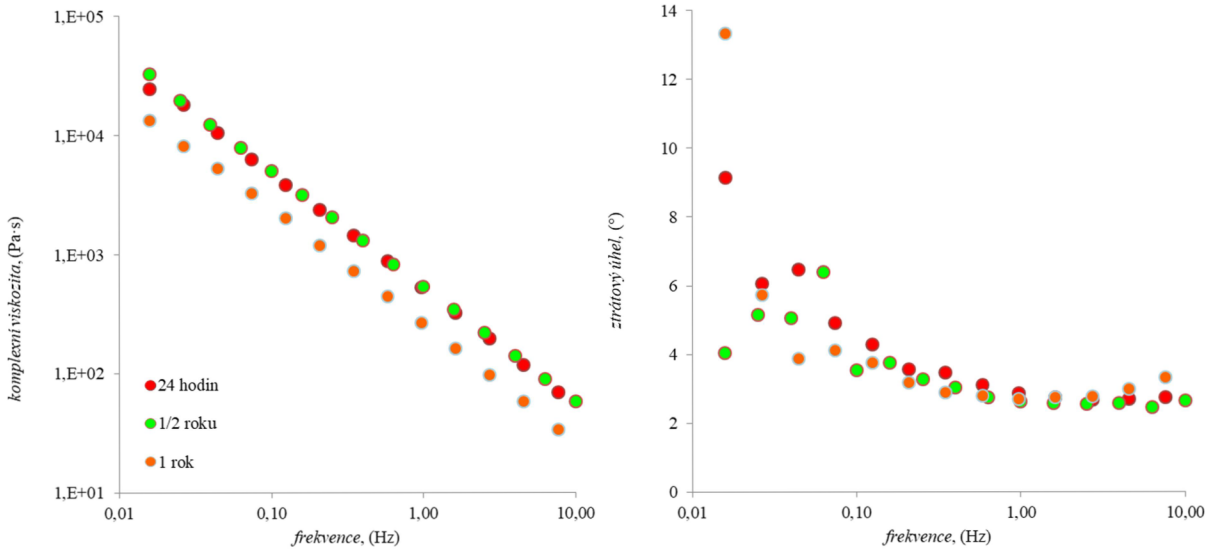
Příloha 1 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-AM-10NPK v prvních pěti týdnech botnání. Plný znak – elastický modul, prázdný znak – viskózní modul



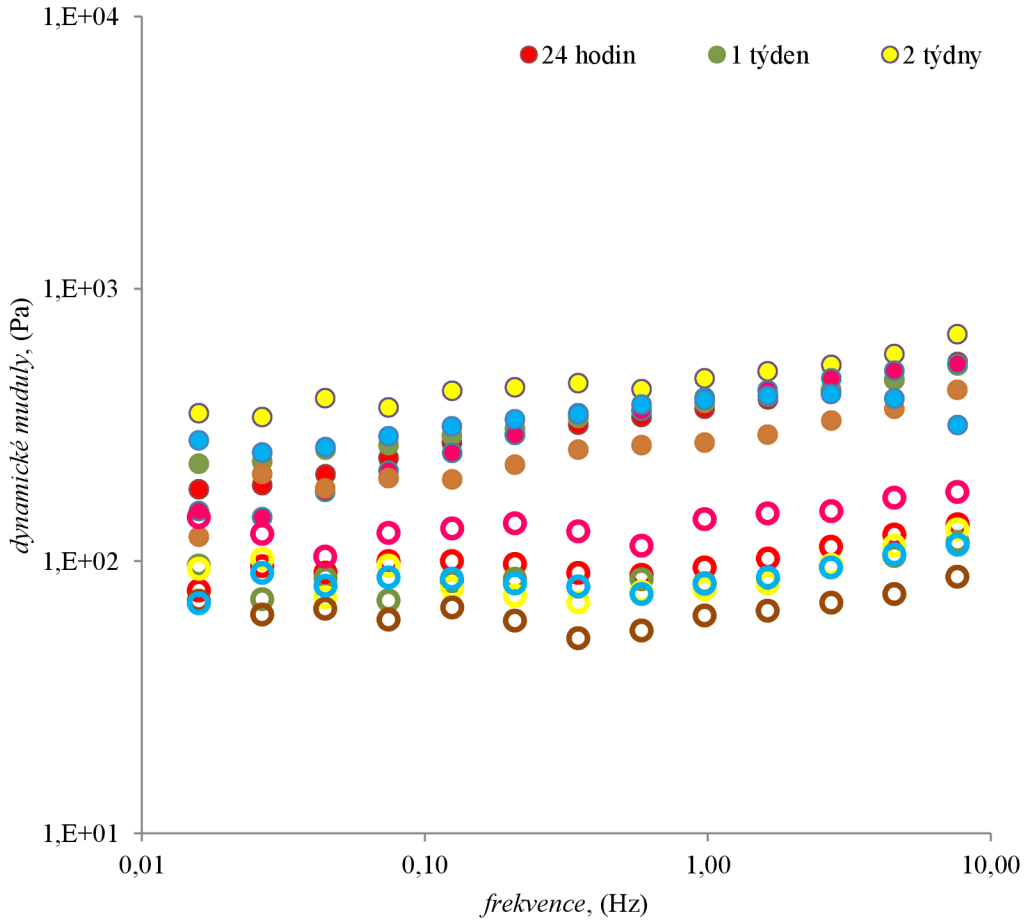
Příloha 2 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu vzorku AA-AM-10NPK během prvních pěti týdnů experimentu



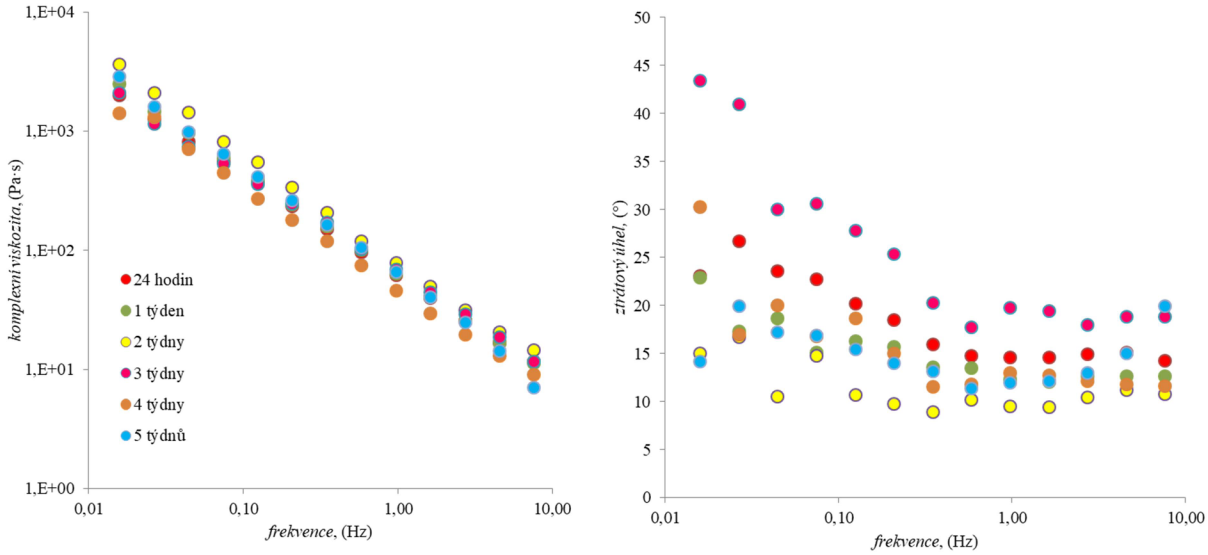
Příloha 3 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního modulu (prázdný znak) hydrogelu vzorku AA-AM-10NPK po jednom roce v prostředí deionizované vody



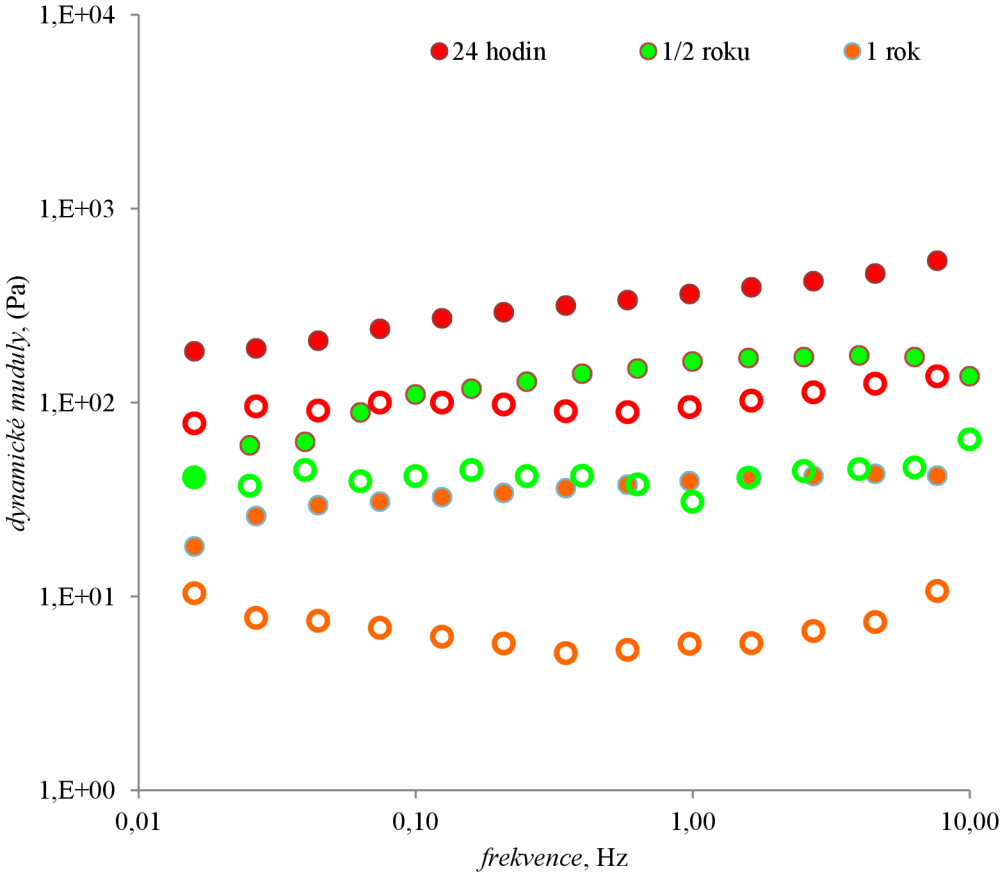
Příloha 4 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu B po jednom roce v prostředí deionizované vody



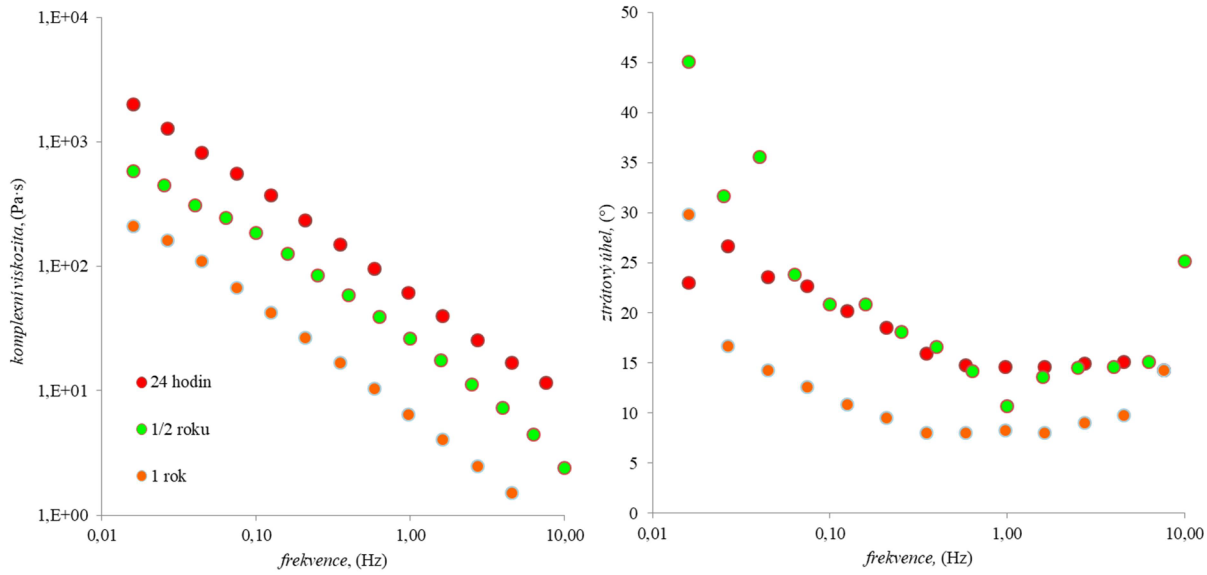
Příloha 5 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního modulu (prázdný znak) hydrogelu vzorku AA-LH-NPK v prvních pěti týdnech



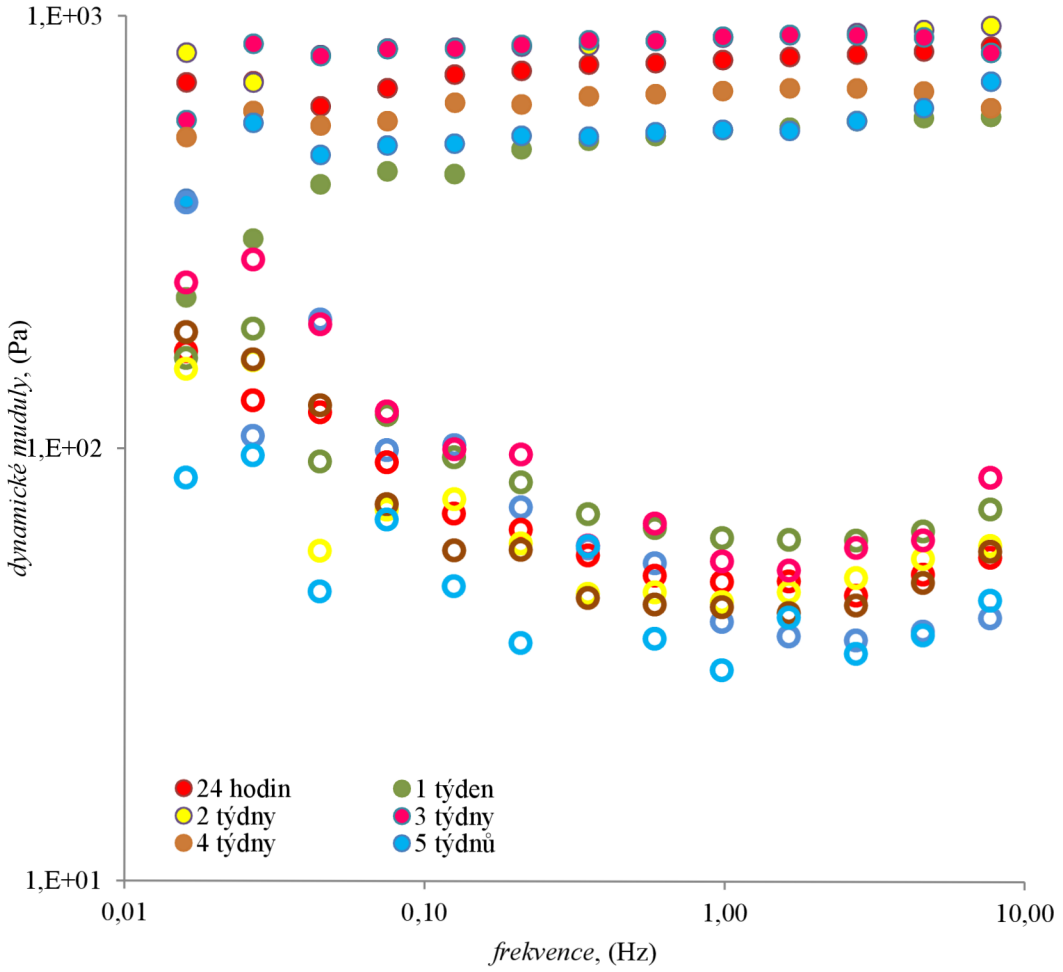
Příloha 6 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH-NPK v prvních pěti týdnech



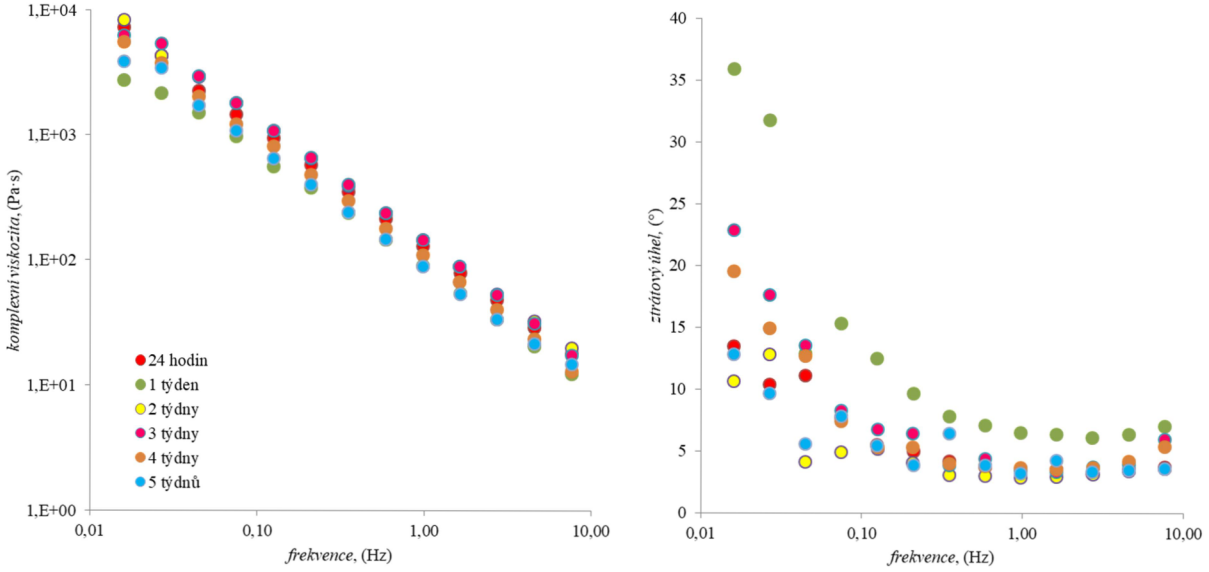
Příloha 7 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního modulu (prázdný znak) hydrogelu vzorku AA-LH-NPK během jednoho roku



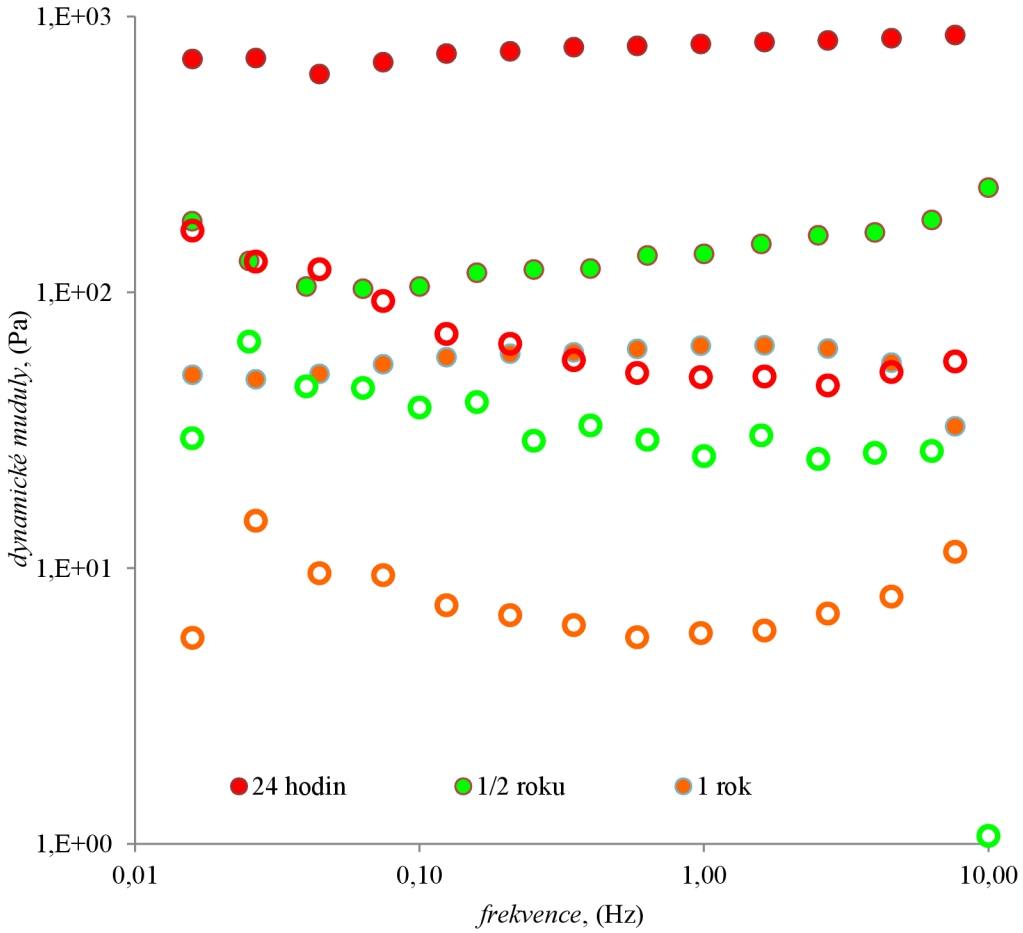
Příloha 8 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH-NPK po jednom roce v prostředí deionizované vody



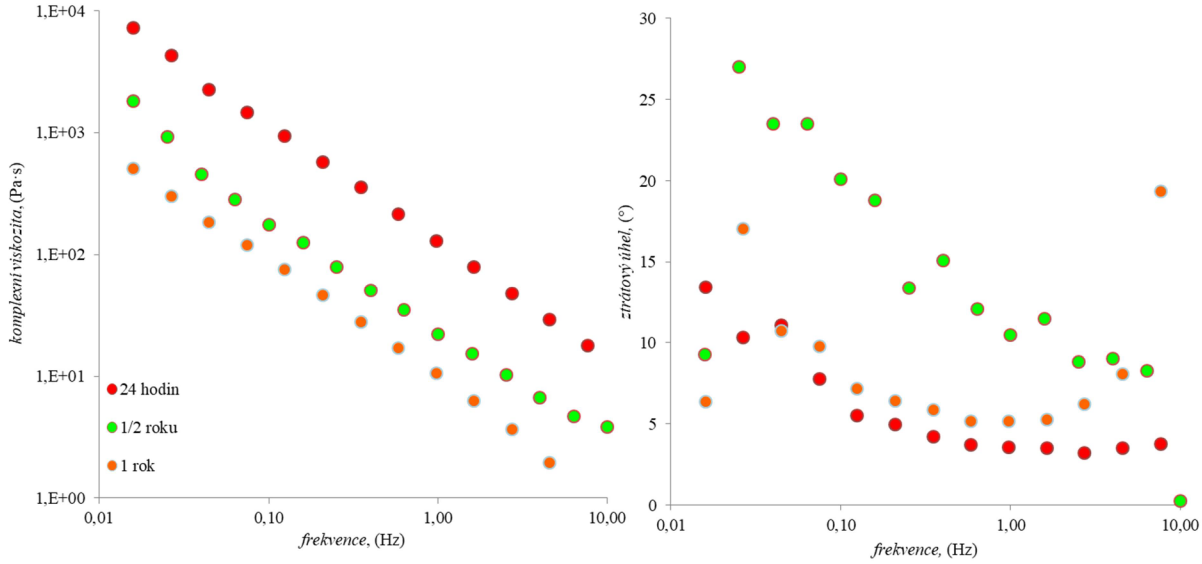
Příloha 9 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-LH-10NPK v prvních 5 týdnech



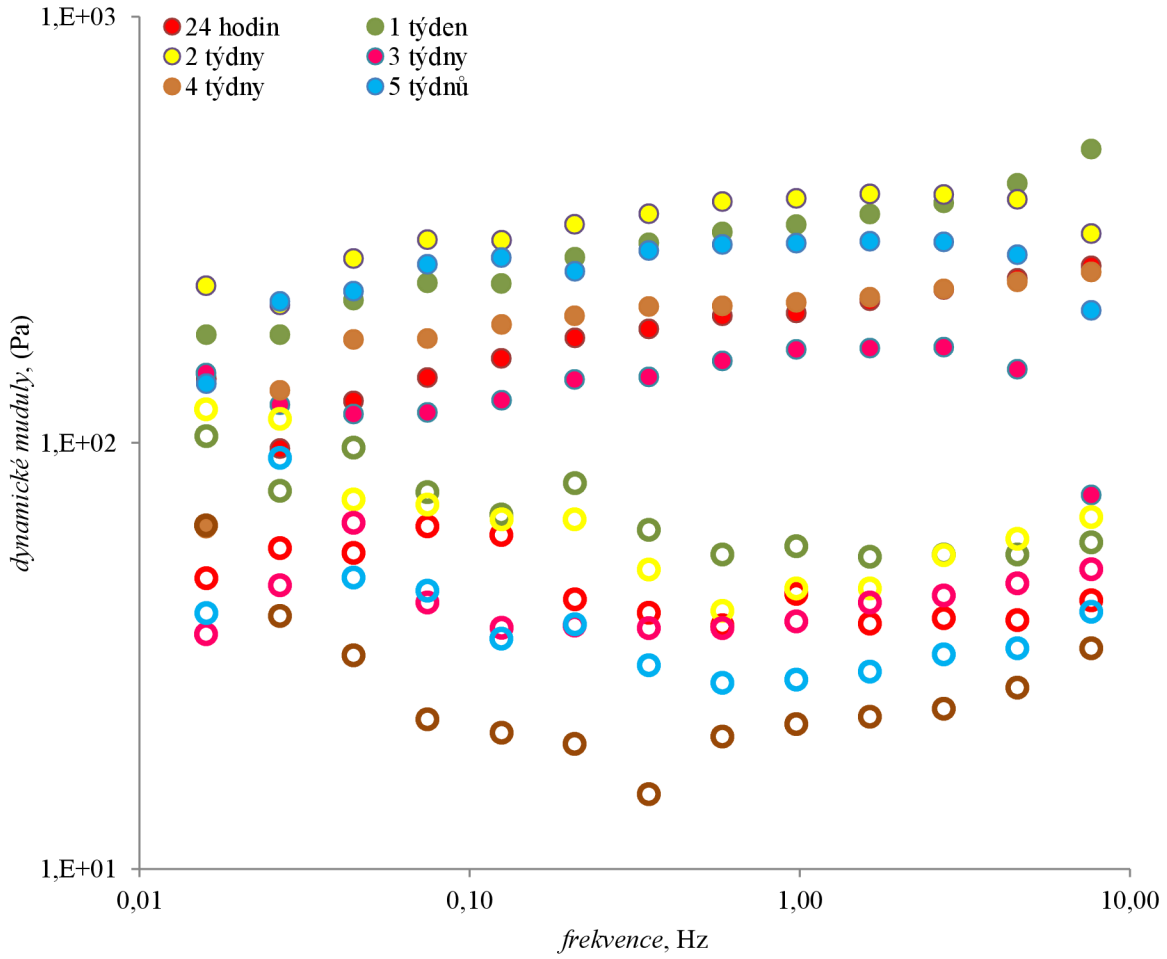
Příloha 10 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-LH-10NPK v prvních pěti týdnech



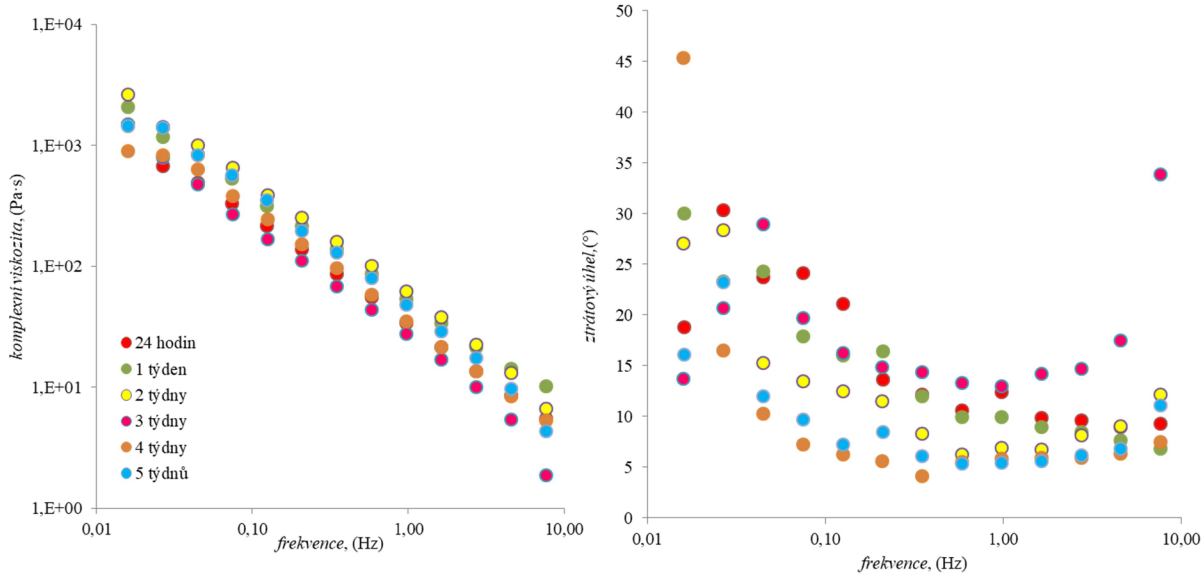
Příloha 11 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH-10NPK během jednoho roku



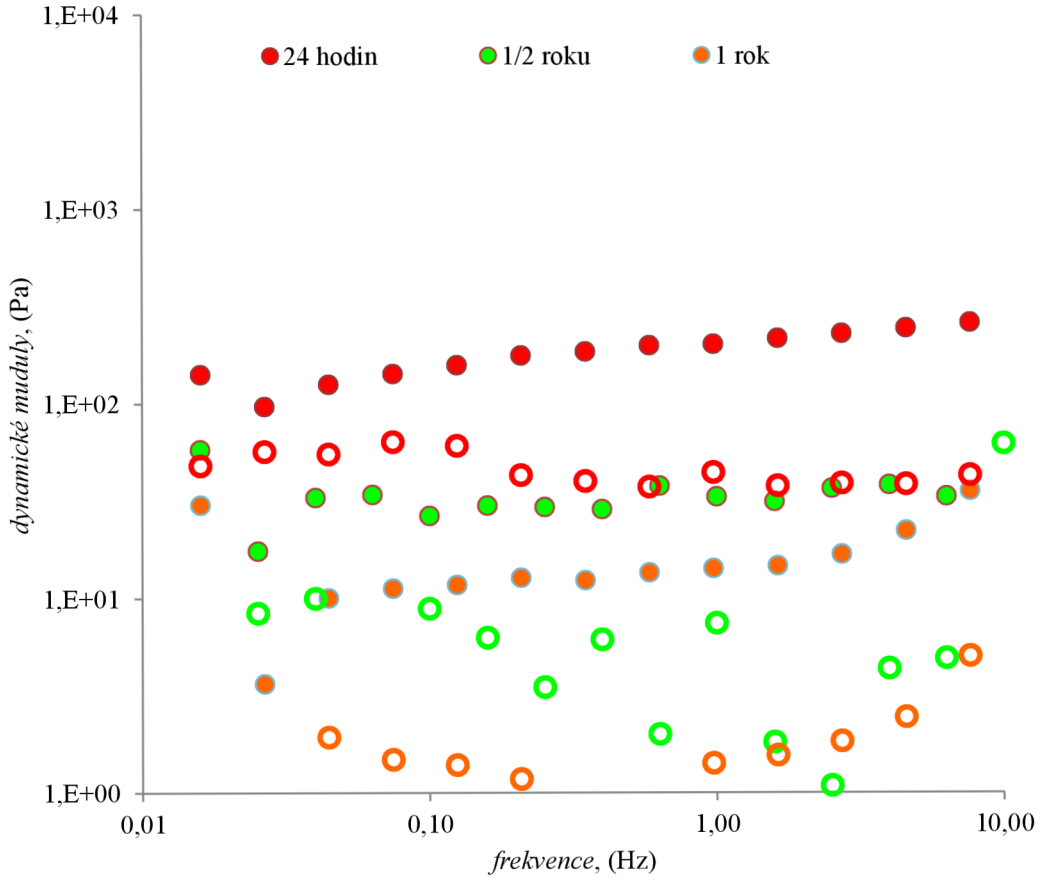
Příloha 12 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH-10NPK během jednoho roku



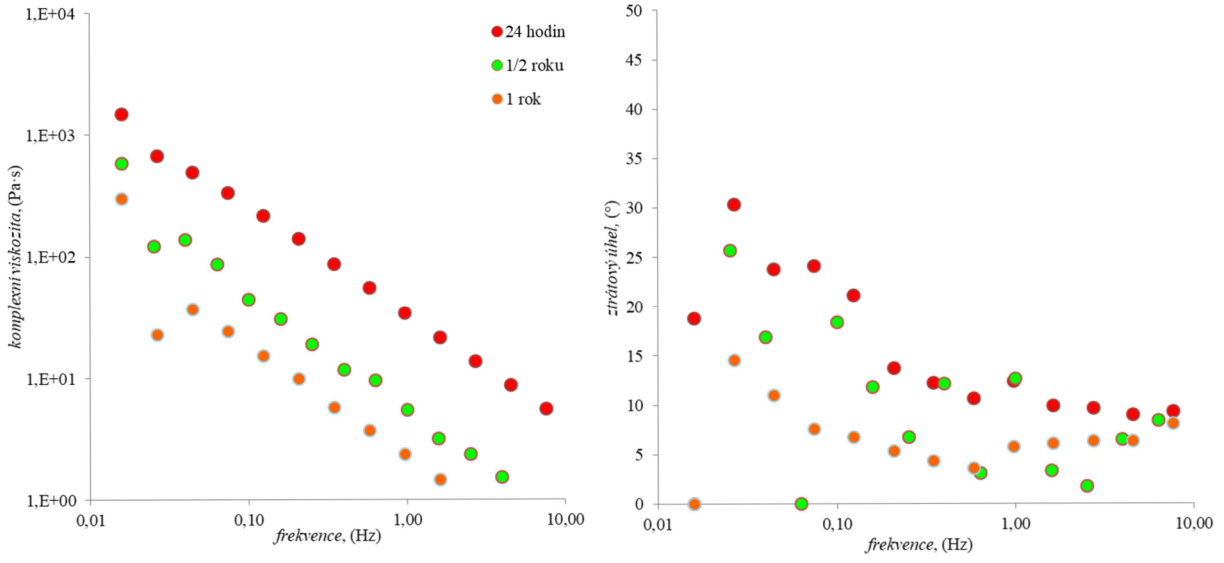
Příloha 13 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-AM-LH-NPK v prvních pěti týdnech



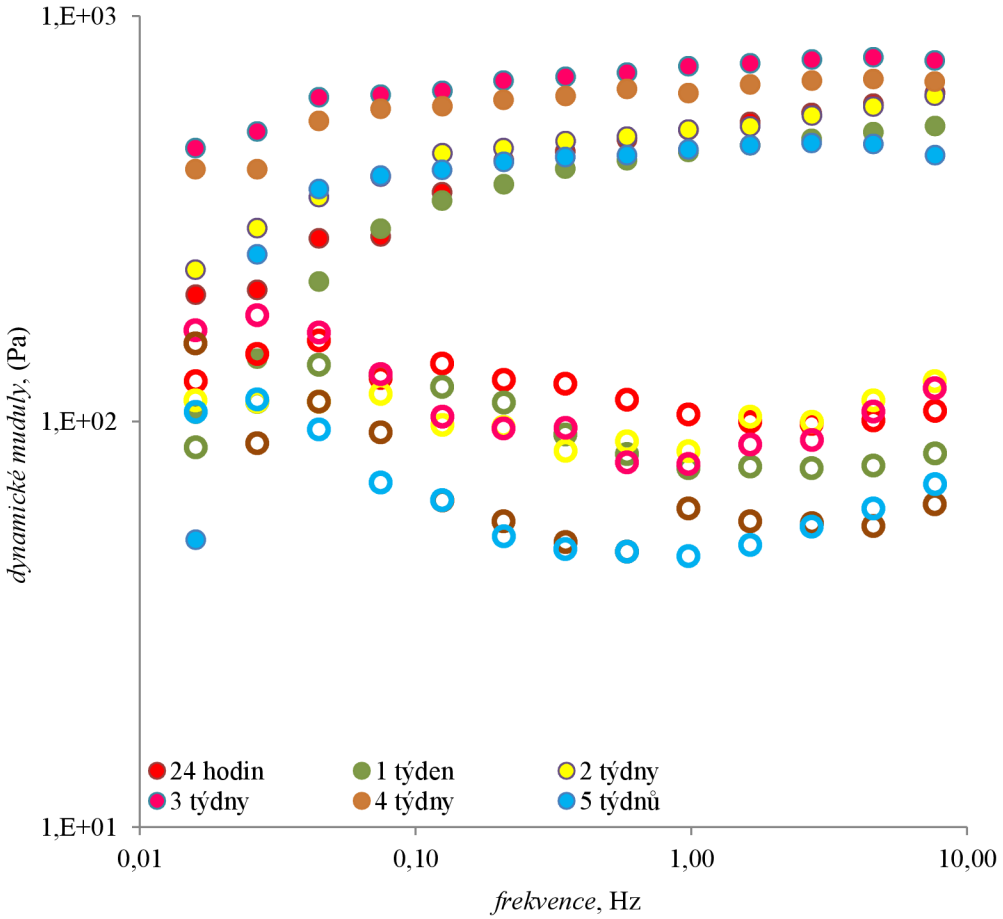
Příloha 14 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-LH-NPK v prvních pěti týdnech od počátku botnání



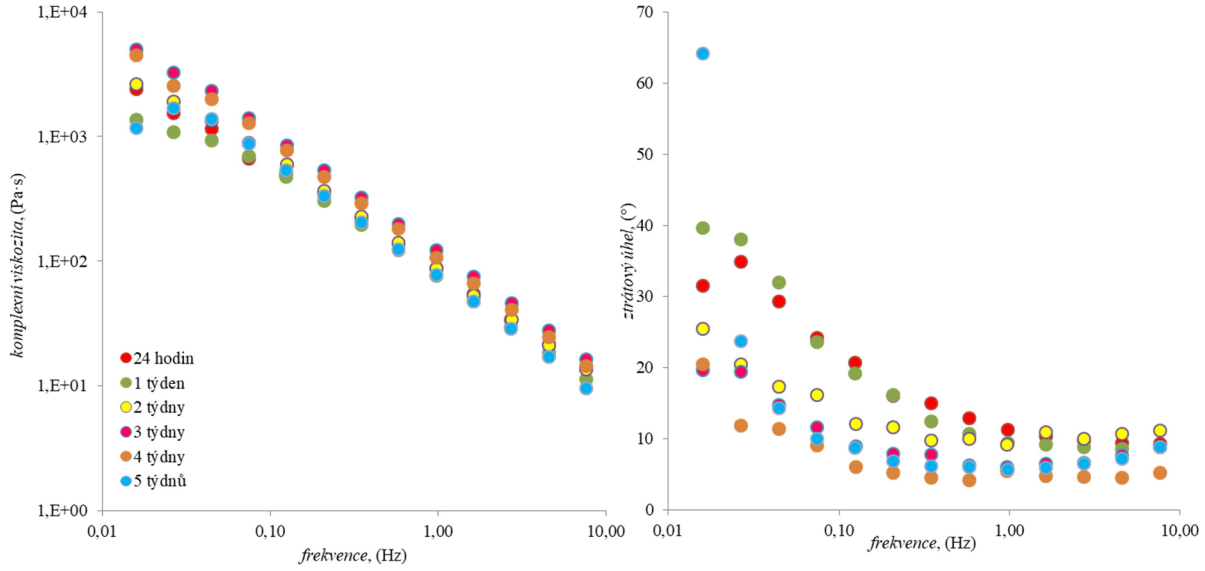
Příloha 15 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního (prázdný znak) modulu hydrogelu AA-AM-LH-NPK během jednoho roku



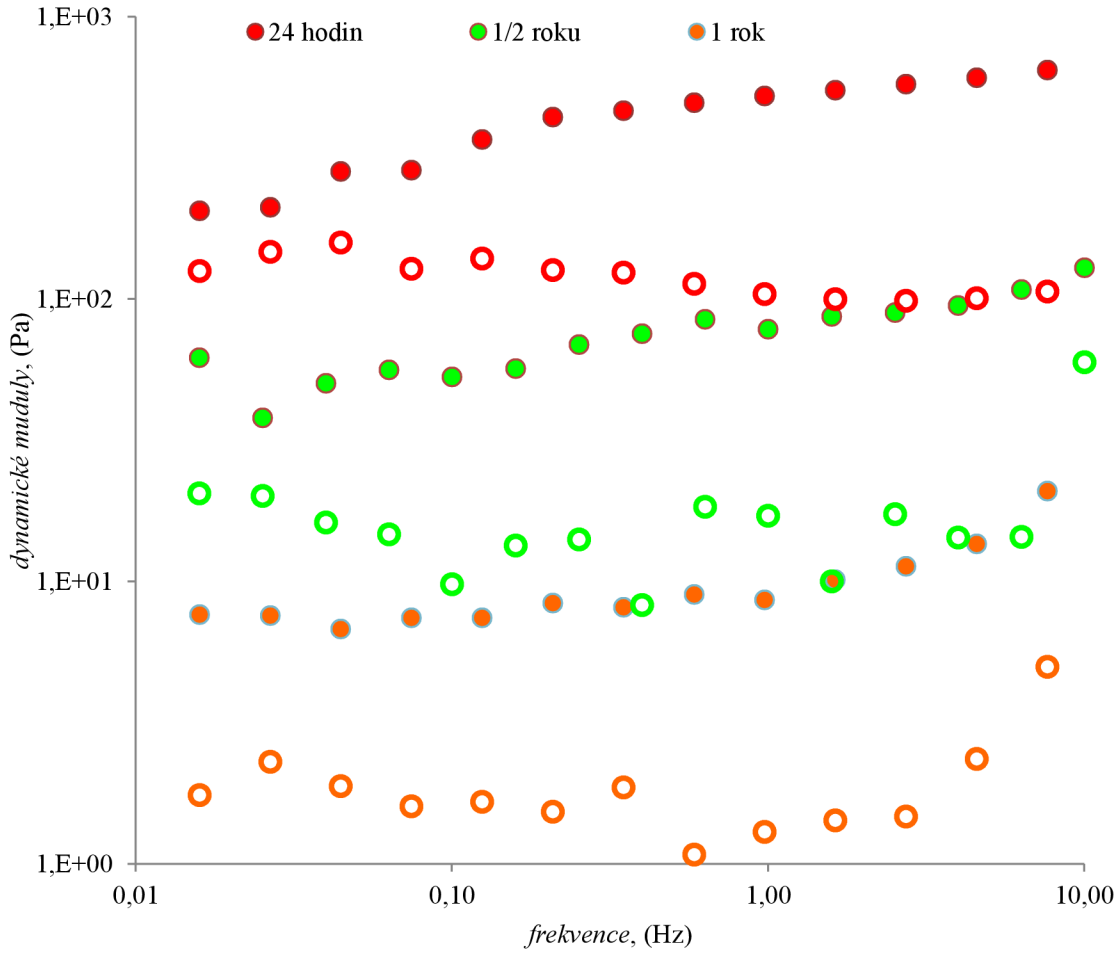
Příloha 16 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-LH-NPK během jednoho roku



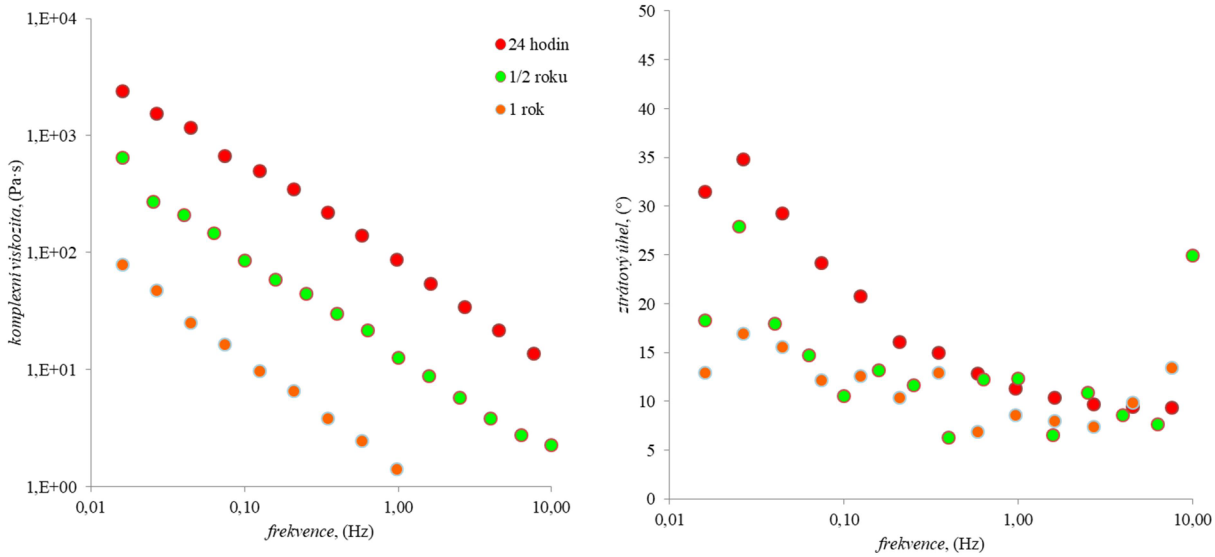
Příloha 17 Frekvenční závislost elastické (plný znak) a viskózního modulů vzorku AA-AM-LH-10NPK během prvních pěti týdnů



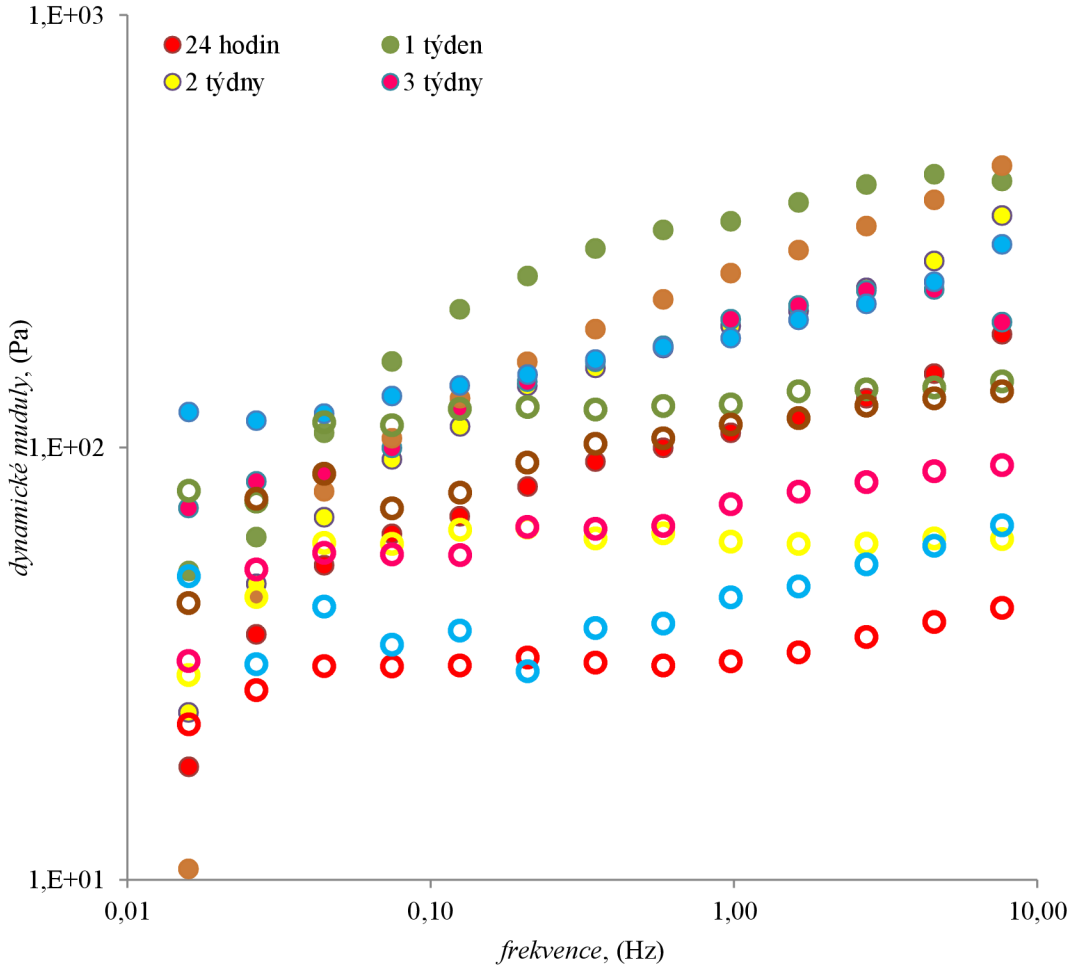
Příloha 18 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu vzorku AA-AM-LH-10NPK během prvních pěti týdnů



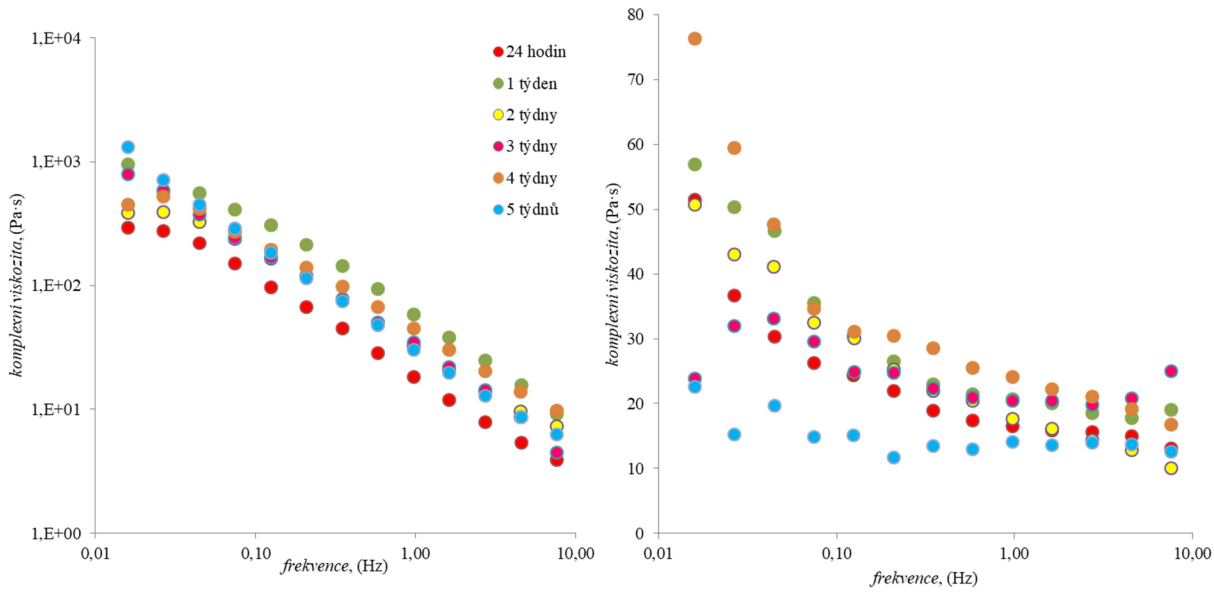
Příloha 19 Frekvenční závislost dynamických modulu hydrogelu vzorku AA-AM-LH-10NPK během jednoho roku



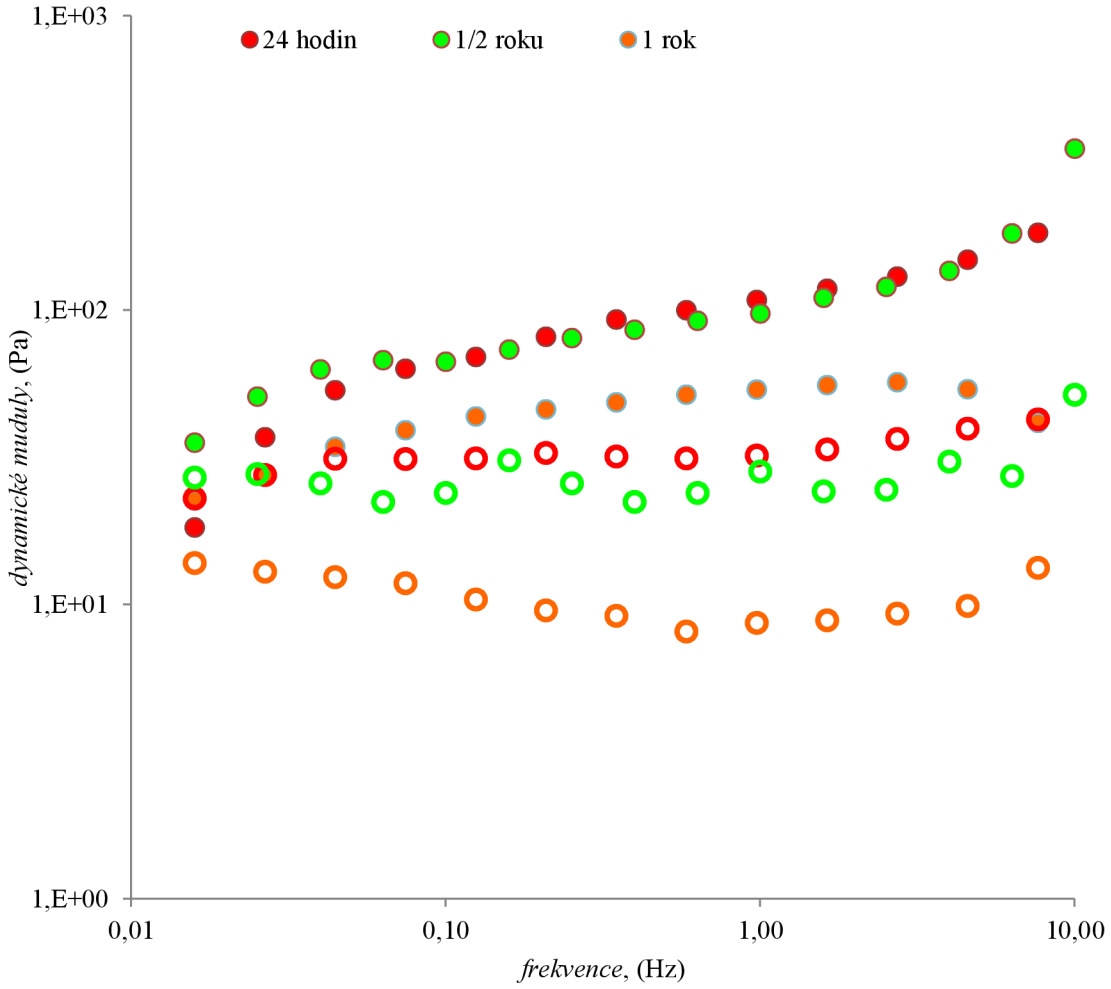
Příloha 20 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu vzorku AA-AM-LH-10NPK během jednoho roku



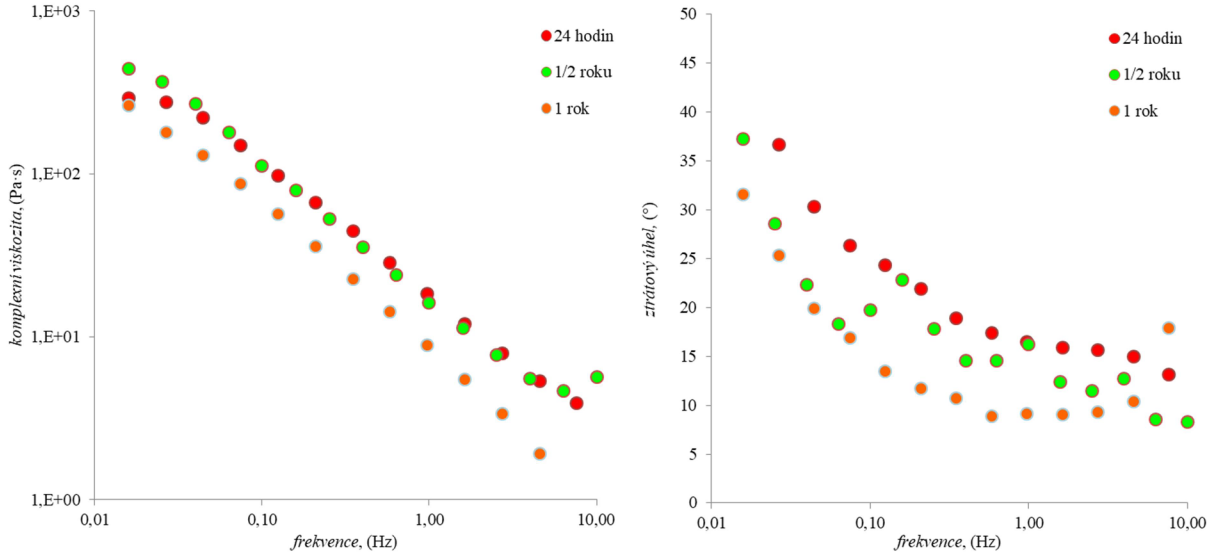
Příloha 21 Frekvenční závislost elastického (plný znak) a viskózního modulu hydrogelu AA-AM-LH



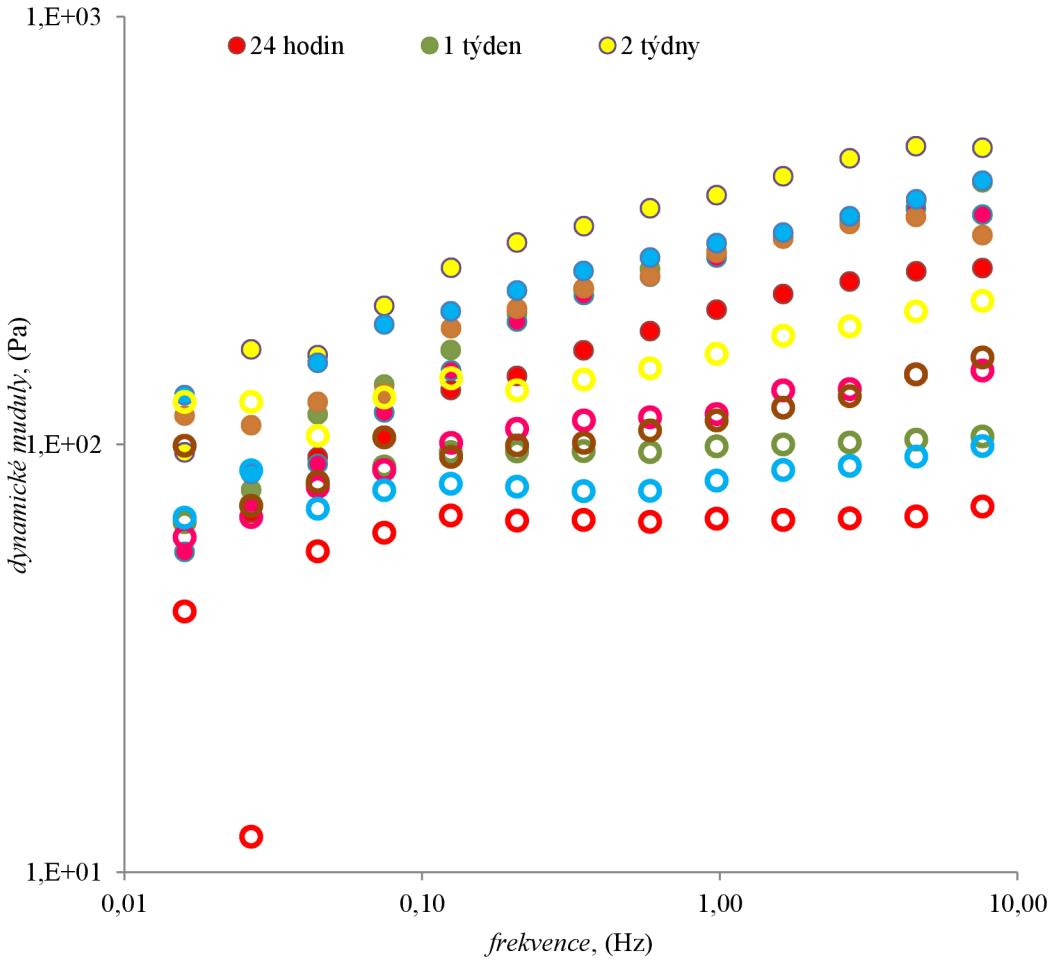
Příloha 22 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-LH během pěti týdnů



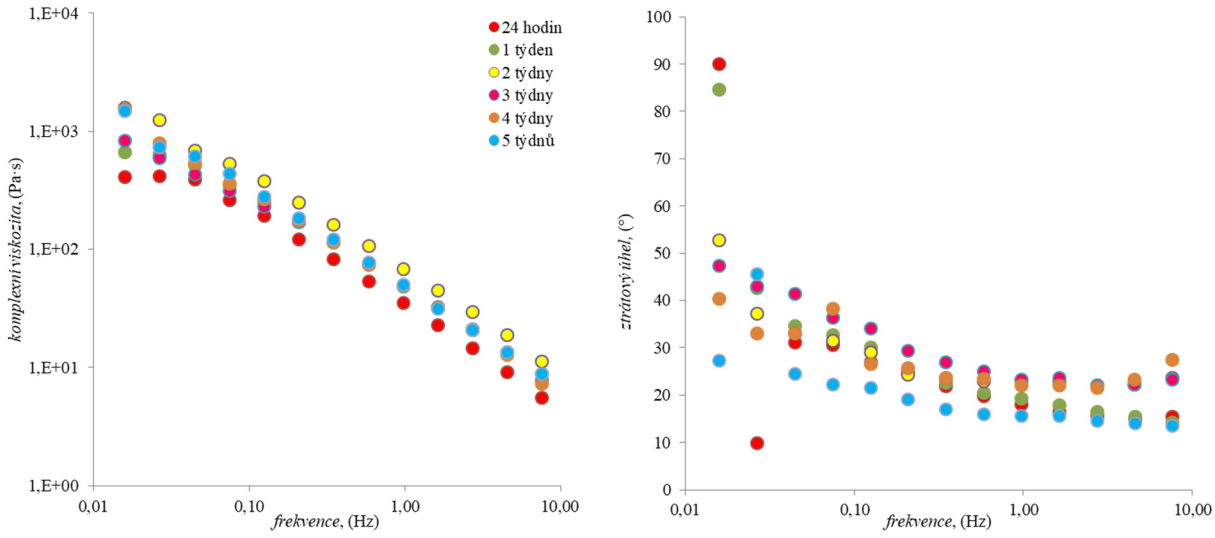
Příloha 23 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-AM-LH během jednoho roku



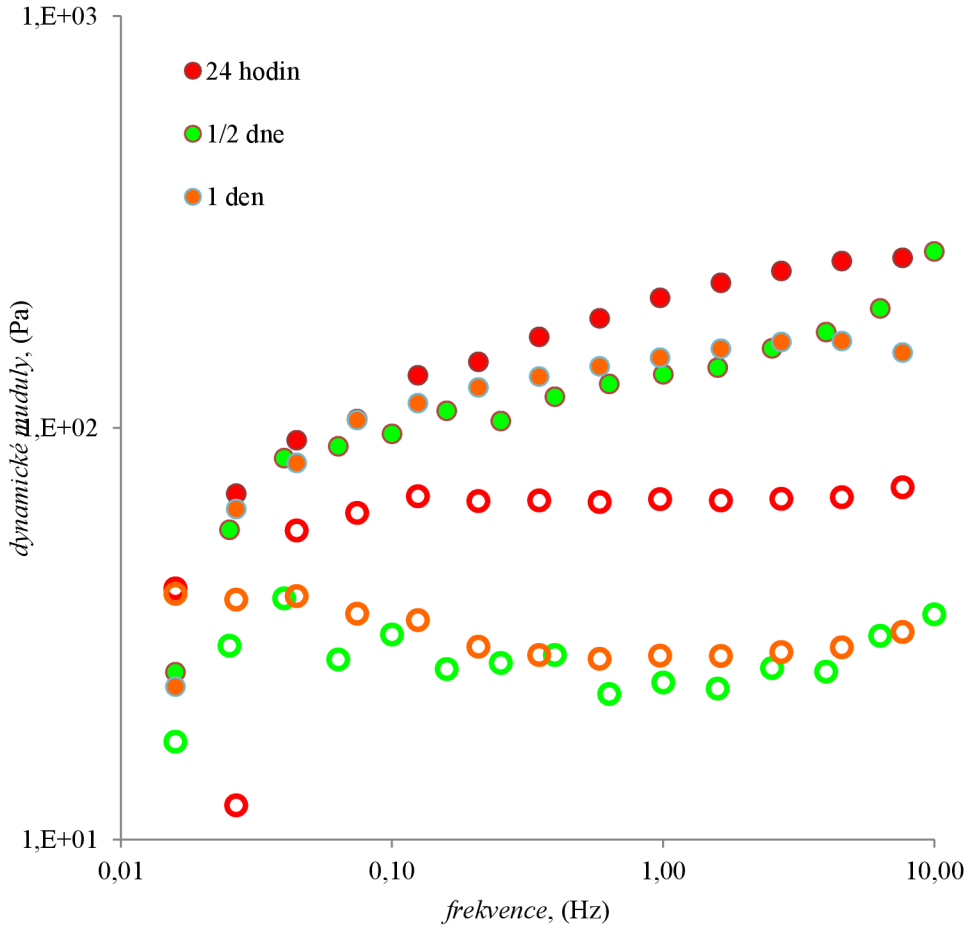
Příloha 24 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-AM-LH



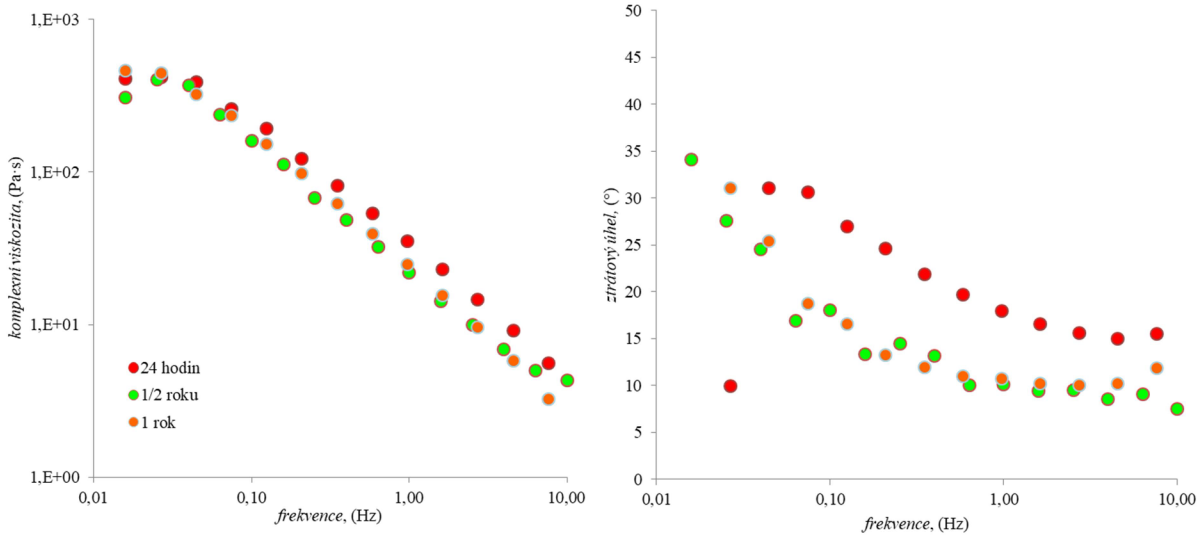
Příloha 25 Frekvenční závislost dynamických modulů vzorku AA-LH během prvních pěti týdnů od nabotnání



Příloha 26 Frekvenční závislost komplexní viskozity a ztrátového úhlu hydrogelu AA-LH během prvních pěti týdnů



Příloha 27 Frekvenční závislost dynamických modulů hydrogelu AA-LH během prvního roku, plný znak – elastický modul, prázdní znak – viskózní modul



Příloha 28 Frekvenční závislosti ztrátového úhlu a komplexní viskozity vzorku AA-LH během jednoho roku