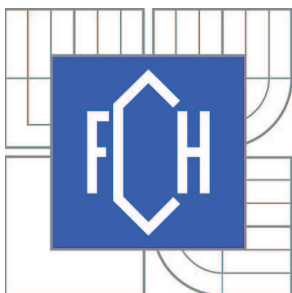


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH SUPERABSORBENTŮ VODY S OBSAHEM HUMINOVÝCH KYSELIN

PREPARATION OF HYDROSORBENTS FROM HUMIC ACIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. TÁŇA NOVÁČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR SEDLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0719/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Táňa Nováčková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Sedláček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Příprava syntetických superabsorbentů vody s obsahem huminových kyselin

Zadání diplomové práce:

1. Provést literární rešerši na zadané téma.
2. Navrhnout a optimalizovat postup přípravy supersorbentů vody s obsahem huminových kyselin.
3. Provést základní fyzikálně-chemickou charakterizaci vybraných připravených materiálů.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Táňa Nováčková
Student(ka)

Ing. Petr Sedláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na vývoj a následnou charakterizaci syntetického hydrogelového materiálu s obsahem huminových kyselin. Na základě literární rešerše byl v experimentální části navržen a optimalizován postup přípravy syntetického superabsorbentu s obsahem huminových kyselin, a to s ohledem na splnění požadované funkčnosti výsledných materiálů jako jsou botnací schopnosti a postupné uvolňování huminové složky. Nedílnou součástí předložené práce je také podrobná charakterizace zkoumaných superabsorbentů pomocí široké škály fyzikálně-chemických metod (reometrie, vlhkostní analyzátor, FT-IR). Příprava těchto materiálů je směřována k jejich využití v zemědělství a v ochraně životního prostředí.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on development and characterization of synthetic hydrogel materials containing humic acids. Based on the literature review, procedure for the preparation of synthetic superabsorbent containing humic acids was designed and optimized in order to maintain required functionality of the resulting materials, such as swelling abilities and to the controlled the release of humic substances. Very important part of this work was also characterization of superabsorbents by wide range of routine physico-chemical methods (rheometry, moisture analyzers, FT-IR). Preparation of these materials is aimed to their use in agriculture and in the environment.

KLÍČOVÁ SLOVA

hydrogely; superabsorbenty; huminové kyseliny; botnání

KEY WORDS

hydrogels; superabsorbents; humic acids; swelling

NOVÁČKOVÁ, T. *Příprava syntetických superabsorbentů vody s obsahem huminových kyselin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. (přílohy 18 s.)
Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Sedláček, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou 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.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Moje velké poděkování patří především vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za vynaložený čas, poskytnutí cenných zkušeností a rad potřebných pro tvorbu diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala všem, jenž mi v experimentální části výzkumu pomáhali a věnovali mi svůj čas. Zvláštní poděkování patří mé rodině za podporu během mého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍL PRÁCE	8
3	TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1	Hydrogely	9
3.1.1	Charakteristika gelových soustav	9
3.1.2	Botnání gelů	10
3.1.2.1	Botnání polyelektrolytových gelů	10
3.1.2.2	Kvantitativní charakteristiky botnání	12
3.1.2.3	Vliv podmínek na průběh botnání	12
3.1.3	Aplikace gelů	13
3.2	Huminové látky	14
3.2.1	Dělení huminových látek	14
3.2.2	Struktura huminových látek	15
3.2.3	Využití huminových látek	17
3.2.3.1	Zemědělství	17
3.2.3.2	Ochrana životního prostředí	18
3.2.3.3	Průmysl	19
3.2.3.4	Medicína	19
3.2.3.5	Kosmetika a farmacie	19
3.3	Použití syntetických superabsorbentů	19
3.4	Zemědělské důsledky špatného hospodaření s vodou v půdě	21
3.5	Superabsorbenty a jejich role při rekultivaci půdy	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1	Použité chemikálie	25
4.2	Použité přístroje	25
4.3	Příprava syntetického hnojiva	26
4.3.1	Příprava základního superabsorbentu	26
4.3.2	Optimalizace přípravy superabsorbentu	27
4.3.2.1	Vliv přídavku napěňovačů	27
4.3.2.2	Vliv typu použitého neutralizačního činidla a stupně neutralizace reakční směsi	28
4.3.2.3	Vliv počátečního poměru monomerů v reakční směsi	28
4.3.2.4	Vliv celkového obsahu huminové komponenty	28
4.3.3	Fyzikálně-chemická charakterizace vybraných finálních materiálů	29
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
5.1	Botnací charakteristiky	31
5.1.1	Vliv pH a iontové síly na botnání vzniklých superabsorbentů	31
5.1.2	Opakované botnání	35
5.2	Studium viskoelastických vlastností hydrogelů	37
5.3	Sušicí charakteristiky připravených hydrogelů	49
5.4	Analýza vibračních spekter vybraných vzorků	54
6	ZÁVĚR	58

7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	65
	8.1 Použité zkratky.....	65
	8.2 Použité symboly.....	65
9	SEZNAM PŘÍLOH	65

1 ÚVOD

Pokud je energie vydána, musí být zase přijata. To je základní předpoklad pro fungování každého jednotlivce i živý systém, aby nedocházelo k jejich strádání. Obzvláště v půdě je pro nás tento předpoklad rovnováhy velice důležitý. Zde více než kde jinde platí pořekadlo, že s čím kdo zachází, tím také schází. Pokud bude člověkem jenom bráno a nikoliv dodáváno, výsledkem bude ztráta živin, organických složek a v neposlední řadě i vody.

Je mnoho vlivů, které tuto přirozenou rovnováhu v půdě dlouhodobě narušují, ať už jsou to změny klimatu nebo člověk v rámci své intenzivní a mnohokrát i bezohledné zemědělské činnosti. Právě zde se velice brzy hospodářské a ekonomické priority začaly výrazně projevat jen těžko napravitelnými, často až nezvratnými krajinnými změnami, které jsou základem pro vznik nehostinných oblastí, které nemohou být již nadále zemědělsky využívány.

Je tedy více než kdy dříve nutné začít vracet do půdy všechny chybějící nezbytné složky. Žádný, nejen umělý, ale ani přírodní ekosystém nemůže existovat bez doplňkové energie, která je dodána člověkem v podobě práce, vody, hnojiv a substrátů. Bez těchto chybějících složek nemůže dosáhnout potřebného rovnovážného stavu.

Jednou z alternativ, jak dodat vše potřebné – živiny, organické látky i vodu – a tím i obnovit činnost půdy, je v současnosti zajímavé a perspektivní využití syntetických superabsorbentů obohacených o huminovou látku. Jejich opětovná aplikace je jednou z možností jak bojovat s vysokými nároky na výživu půdy.

Huminové látky jsou sami o sobě důležitou frakcí půdní organické hmoty, zlepšují strukturu půdy, vyživování rostlin, zadrž vody a detoxikaci půdy. Spojení huminové složky se zesíťovaným hydrogelem umožňuje větší vazebné možnosti jak pro vodu, tak i pro živiny a společně jsou schopni přispívat přímo k výživě rostlin. Huminová složka navíc dokáže významně ovlivnit fyzikální a chemické vlastnosti výsledného superabsorbentu a zlepšit celkovou účinnost hnojiv.

Zde předložená práce se zabývá přípravou a charakterizací syntetických superabsorbentů vody s obsahem huminových kyselin.

2 CÍL PRÁCE

Hlavní náplní práce byla syntéza syntetického superabsorbentu s obsahem huminových látek. Klíčovým požadavkem na výsledný materiál bylo při zachování pokud možno co nejvyšší botnavosti zajistit postupné uvolňování huminové složky do okolního prostředí roztoku. Konkrétním cílem této práce byla optimalizace přípravy tohoto syntetického superabsorbentu s obsahem huminových kyselin. Byl posuzován vliv jednotlivých komponent a zjišťovány optimální podmínky na jeho přípravu s cílem naleznout nejvhodnější postup přípravy superabsorbentu tak, aby byl vhodný pro další uplatnění v praxi. Dalším cílem je následná charakterizace připraveného hydrosorbentu dostupnými metodami fyzikálně-chemické a strukturní analýzy.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Hydrogely

Hydrogely jsou tvořeny polymery s hydrofilní strukturou, které sice nejsou ve vodě zcela rozpustné, ale mají schopnost botnat. Propustnost vody a botnací chování jsou silně závislé na chemickém složení polymeru, struktuře a morfologii sítě, ze kterého se gel skládá. Mají funkci jakési „nádrže“ a jsou schopny přijmout a zadržet určité množství vody nebo vodného roztoku v závislosti na okolním prostředí. Tato nádrž je schopna dát tomuto roztoku přesně definovaný tvar, není však indiferentní ani neměnná [1]. Se změnou vnějšího podnětu dokážou hydrogely dramaticky změnit své vlastnosti. Mohou vykazovat změny ve struktuře polymerní sítě, v botnání, permeabilitě nebo v mechanické pevnosti [2]. Patří mezi materiály se širokým uplatněním. Významně se uplatňují v hospodaření s vodou a rozpuštěnými látkami v přírodě. Hrají důležitou roli jak v živých organismech, tak i v neživé přírodě. Tato schopnost je především využívána v průmyslových aplikacích. Díky schopnosti zadržet vysoký obsah vody a rychlé mechanické odezvě nachází hydrogely uplatnění v široké škále biomedicínických a farmaceutických aplikacích. Právě díky výše zmiňovaným vlastnostem připomínají hydrogely přírodní živé tkáně více než kterékoliv jiné druhy syntetických biomateriálů. Mají také vynikající biokompatibilitu, jsou proto vhodnými materiály pro výrobu kontaktních čoček či biosenzorů [3]. V posledních letech je výzkum těchto materiálů zaměřen na využívání hydrogelů při přípravě systémů s řízeným uvolňováním látek. V zemědělství se používají jako materiály podporující zadržování vody a rozpuštěných živin v půdě [1].

3.1.1 Charakteristika gelových soustav

Pojem „gel“ se používá podle [4] v různých významech. Nejčastěji mluvíme o gelech jako o trojrozměrné síti, tvořené makromolekulami makroskopické velikosti a elastických vlastností. Gely jsou brány jako fyzikální objekty, které mají schopnost odolávat značně velkým vratným deformacím bez následků nebo destrukce. Morfologie gelu je řízena metodami jejich přípravy a síla vazeb je dána chemickou strukturou polymeru. Aby došlo ke vzniku polymerní sítě, je zapotřebí množství chemických reakcí. Vytvoří-li se mezi makromolekulami dostatečný počet uzlů, dojde ke vzniku sítě. Podle síly vytvořených intermolekulárních vazeb polymerní sítě, lze gely dělit na chemické gely a fyzikální gely.

Pokud tyto spoje vzniknou pomocí chemické reakce, pak hovoříme o chemických, resp. o *kovalentně sesíťovaných gelech*. Ve své podstatě představují tyto gely nekonečné trojrozměrné síťované molekuly, jejichž struktura je tvořena chemickými vazbami. Tato nekonečná makromolekula se vymyká svou velikostí z rozměrů běžných makromolekul a má rozměry stejné jako makroskopická gelová fáze. Struktura gelů s chemickými vazbami je velmi pevná a nemůže se rozpouštět. Kapalínu pouze pohlcuje, neboli botná [4], [5].

Fyzikálně síťované gely mají strukturu tvořenou útvary, které jsou složeny ze shluků agregovaných molekul. Tyto makromolekulární molekuly jsou pohromadě udržovány působením fyzikálních sil (van der Waalsových, vodíkových vazeb, bipolárních sil). Tyto fyzikální spoje zároveň plní funkci uzlů takto vzniklé sítě. Při porovnání s kovalentními uzly jsou tyto uzly podstatně větší, proto je přesnější je nazývat uzlovými či spojnými oblastmi. Na vznik spojných oblastí těchto gelů je možno nahlížet dvěma způsoby. Prvním způsobem je asociace makromolekulárních řetězců, při níž vzniká šroubovicová konformace. Ke zmíněné

asociaci dochází, snížíme-li afinitu některých skupin či sekvencí k rozpouštědлу, a to například snížením teploty, zvýšením koncentrace nebo změnou kvality rozpouštědla. Druhým způsobem je neúplná fázová separace, která je ovlivněna podmínkami v makromolekulární soustavě. Právě dle podmínek může být submikroskopická fáze buď krystalická, nebo amorfní. Pokud vznikají fyzikální gely, oba tyto mechanismy se vzájemně kombinují a vzniká tak celé spektrum typů spojných oblastí. Liší se historií vzniku, strukturou, velikostí, časem trvání a pevností, což významně ovlivňuje vlastnosti vzniklých gelů. Gely s pevnými spoji mají tendenci se chovat obdobně jako gely s kovalentními vazbami, pokud jsou vystaveny mechanickému napětí. Jestliže jsou sítě gelů tvořeny slabými uzly, začnou se rozpadat jak vlivem větších napětí, tak např. prostým zvýšením teploty [5].

Podle toho, zda gely obsahují disperzní prostředí, se dělí na *xerogely* a *lyogely*. Lyogely obsahují ve své struktuře rozpouštědlo, naopak xerogely vznikají odstraněním rozpouštědla, tzn. vysušením lyogelů. Lyogely se podle charakteru disperzního prostředí dělí na *hydrogely* s vodným disperzním prostředím a *organogely*, kdy disperzním prostředím je organická kapalina. Podle jejich schopnosti dosáhnout původní formy lyogelu se xerogely dělí na reverzibilní a ireverzibilní. Xerogel se stává vratným, pokud ho lze uvést zpět do původního stavu nabotnáním. Ireverzibilní gely jsou schopny při kontaktu s disperzním prostředím kapalnou fází sorbovat, ale původního stavu lyogelu nedosahují [5].

3.1.2 Botnání gelů

Stav, kdy xerogel pohlcuje nízkomolekulární rozpouštědlo, se nazývá *botnání*. Při botnání dochází ke zvyšování hmotnosti gelu a nabývání na jeho objemu. Fázové rozhraní mezi oběma fázemi zůstává po celou dobu ostré a nedochází k jeho rozplývání.

K botnání může docházet pouze u reverzibilních gelů a lze ho rozdělit na omezené a neomezené. O tom, zda půjde o botnání omezené či neomezené, rozhoduje mnoho faktorů. Mezi ně patří podle [5] pevnost uzlů, afinita polymeru k rozpouštědлу, struktura gelu, ale i fyzikální podmínky (teplota, tlak) a přítomnost jiných rozpouštěných látek.

Omezené botnání je charakterizováno pohlčováním kapaliny xerogelem, které se zastaví ve stádiu elastického lyogelu. I když je kapalina v přebytku, k dalšímu pohlcování kapaliny již nadále nedochází.

Při *neomezeném botnání* dochází opět k pohlcování kapaliny xerogelem, to se však nezastaví ve stádiu lyogelu jako v předchozím případě. Pokud je přítomné dostatečné množství rozpouštědla, dochází k pohlcování kapaliny až do doby, dokud není dosaženo určitého stupně nabotnání. Poté zaniknou styčné body a jednotlivé makromolekuly začnou přecházet do roztoku. Neomezeně botnají xerogely s fyzikálními spoji.

3.1.2.1 Botnání polyelektrolytových gelů

Polyelektrolytem nazýváme každou vysokomolekulární látku, která obsahuje ve struktuře postranních řetězců funkční skupiny schopné elektrolytické disociace (kyselé nebo zásadité). Disociací těchto skupin vzniká makromolekulární ion s velkým počtem elementárních nábojů a příslušný počet malých iontů opačného náboje (protiiontů). Pro gely vytvořené z polyelektrolytů je typická skoková změna fyzikálních vlastností se změnou vnějších parametrů. Síťová struktura polyelektrolytových gelů je podle [4] tvořena polyelektrolytem. Pokud se tyto řetězce polyelektrolytu dostanou do styku s vodou nebo vodným roztokem soli, dochází k botnání až do doby, dokud nedojde k ustálení *botnací rovnováhy*. Botnání je jev,

kterému lze v mnoha ohledech přičíst podobnost k osmóze. I zde předpokládáme pronikání rozpouštědla do gelové fáze a nikoliv pevného podílu do roztoku rozpouštědla. Teorie, které popisují botnací rovnováhu, vychází z klasického rovnovážného předpokladu podmíněného rovností chemických potenciálů v polymerní a rozpouštědlové fázi. Chemický potenciál rozpouštědla, který je obsažen v gelu, je tvořen dvěma příspěvky. Prvním příspěvkem je *elastická retrakční síla*, která vzniká jako důsledek deformace sítě při zvětšení objemu gelu. Druhý příspěvek vyjadřuje tendenci rozpouštědla mísit se s polymerem. Tyto dva efekty působí proti sobě. Tuto teorii lze matematicky vyjádřit pomocí tzv. *Floryho-Rehnerovy rovnice* [4]. Díky této rovnici můžeme numericky určit pro dané parametry (interakční parametr rozpouštědlo – polymer, koncentrace řetězců sítě, molární objem rozpouštědla) objemový zlomek polymeru v nabotnalém stavu. Z rovnice také plyne, že stupeň nabotnání je tím menší, čím větší je hustota síťování a molární objem rozpouštědla. Důvodem je, že hustěji zesíťovaný gel vyvíjí větší elastickou retrakční sílu působící proti deformaci. Naopak stupeň nabotnání roste s kvalitou rozpouštědla.

Jestliže je v disperzním podílu gelu přítomen elektrolyt, pak jsou v gelu nabotnalém čistou vodou podle [4] přítomny nejen molekuly vody, ale také protiionty uvolněné disociací gelu. Tyto uvolněné ionty jsou schopny samostatného tepelného pohybu a snižují chemický potenciál vody obsažené v gelu. Vzhledem k podmínce elektroneutality obou rovnovážných fází (stejně jako u Donnanových rovnováh [4]), je zde vyloučen přechod většího počtu iontů z gelu do čisté vodní fáze. Velký rozdíl koncentrací protiiontů v obou fázích výrazně zvyšuje tendence molekul vody pronikat do gelové struktury. Pokud je srovnáme s gely, které nemají elektrolytický charakter, je botnavost polyelektrolytových gelů výrazně větší. Přidáme-li do botnacího rozpouštědla elektrolyt, dosáhneme stejným mechanismem částečného odbotnání gelu. Opět se zde uplatňují membránové rovnováhy mezi gelem a roztokem (obdobu Donnanových rovnováh). Sníží se rozdíl mezi celkovou koncentrací pohyblivých iontů v gelu a jejich obsahem ve vnější části. Molekuly vody proudí z gelu do okolního prostředí. Koncentrace nízkomolekulárního elektrolytu v gelu je v rovnováze menší, než v jaké zůstává v okolním kapalném roztoku a celková hodnota botnacího tlaku (viz dále) se tedy zmenšuje. Při velké koncentraci nízkomolekulárního elektrolytu klesne botnací tlak až na hodnotu odpovídající nedisociovanému gelu. Stejně je ovlivněna i afinita k botnání a rovnovážný stupeň nabotnání. V případě amfolytických gelů je obsah pohyblivých iontů a stupeň nabotnání závislý na pH. V izoelektrickém bodě gelu je koncentrace pohyblivých iontů nejmenší a v tomto bodě je nejmenší také stupeň nabotnání.

Toto atypické botnání některých iontových gelů je velmi často využíváno v průmyslu. Některé gely vykazují i při malé změně fyzikálních podmínek (teplota, pH, přídavek dobrého či špatného rozpouštědla) náhlý vzrůst rovnovážného stupně nabotnání většinou na mnohonásobek původní hodnoty. Tento děj je vratný a reprodukovatelný a má charakter fázového přechodu prvního řádu. Toto chování lze využít např. v separační technice nebo při managementu vody v živých i neživých prostředích [1].

3.1.2.2 Kvantitativní charakteristiky botnání

Trojrozměrná struktura sítě nemůže volně přecházet do roztoku, ale má schopnost botnat. Botnání polymeru v kapalině můžeme kvantitativně popsat několika charakteristikami. Níže uvedené charakteristiky lze však jednoznačně použít pouze pro omezené botnání.

$$Q = \frac{(m_r - m_0)}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_0} \quad (1)$$

Stupeň nabotnání Q je definován jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu. Můžeme ho také stanovit jako relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnání vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV (ρ je hustota kapaliny). Ve vztahu (1) představuje m_r hmotnost botnajícího gelu v čase τ od počátku botnání, a m_0 počáteční hmotnost. Vážením gelu nebo měřením objemu v různých časech jsme schopni pozorovat i kinetiku botnání až do případného dosažení rovnovážného stavu.

Objemový koeficient botnání Φ udává poměr objemu nabotnalého gelu k objemu gelu v suchém stavu. Koeficient Φ nelze bezprostředně přepočítat na Q , pokud při botnání dochází k objemové kontrakci systému.

Botnací tlak je mírou afinity gelu k botnání v daném rozpouštědle. K botnání dochází pouze při nižším vnějším tlaku, než odpovídá tlaku botnacímu. Vystavíme-li gel vyšší hodnotě tlaku než je botnací, je pohlcená kapalina z gelu naopak vypuzena. Nejvyšší botnací tlak je u xerogelu. S rostoucím stupněm nabotnání klesá až na nulu při dosažení rovnovážného stupně nabotnání Q_{max} .

3.1.2.3 Vliv podmínek na průběh botnání

Velmi zajímavou skupinou hydrogelů jsou materiály citlivé na podněty zvenčí. Podle stimulu, který vede k této změně, rozlišujeme gely na termocitlivé, citlivé na rozpouštědlo, iontovou sílu, pH a elektrické pole, biochemicky citlivé gely a materiály citlivé na deformaci [1]. Tyto hydrogely reagují na změnu ve svém okolí, která překročí určitou hodnotu, velmi výrazným nabotnáním nebo odbotnáním. Obecným principem je, že polymerní sítě, které jsou jejich základem, se nacházejí na hranici mezi hydrofilními a hydrofobními materiály a ve své chemické stavbě obsahují skupiny citlivé na vybraný vnější podnět.

Vliv teploty: Se vzrůstající teplotou obecně rychlost botnání roste, protože molekuly kapaliny vykazují intenzivnější tepelný pohyb. Proces botnání může probíhat jak exotermně, tak také endotermně. Průběh závisí na polaritě rozpouštědla i botnajícího polymeru. Při exotermním botnání se rovnovážný stupeň nabotnání s rostoucí teplotou snižuje, naopak při endotermním botnání se zvyšuje.

Vliv elektrolytu: Botnání gelů, které vznikly z vysokomolekulárních elektrolytů, je do značné míry ovlivněno přítomností elektrolytů a hodnotou pH. Gely botnají jak ve vodě, tak i ve vodných roztocích elektrolytů, ve druhém případě se poté uplatňují membránové rovnováhy (viz výše). Nabotnalý gel je oddělen od vodné fáze polopropustnou membránou, která je představována síťovou strukturou polymeru.

Vliv koncentrace: Vzrůst koncentrace podporuje gelaci roztoků vysokomolekulárních látek. Roste četnost srážek makromolekul nebo jejich částí a zvětšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v jednotce objemu gelu.

Vliv pH: Výrazný vliv má pH roztoku na amfolytické gely. Jak již bylo zmíněno výše, nejhůře probíhá botnání při hodnotě pH odpovídající izoelektrickému bodu.

Během tvorby gelu se jeho objem zvětšuje, což je doprovázeno natahováním elasticky aktivních řetězců polymerní sítě. Aby došlo k samovolnému procesu nabotání, musí být energie vynaložena na deformaci řetězců polymerní sítě nějakým způsobem opět vykompenzována. Výsledkem pak je, že volná energie botnajícího systému klesá, až dosáhne svého minima, odpovídající rovnovážnému stupni nabotání. Pokud zavedeme do síťové struktury malý počet elektrických nábojů, dochází ke vzniku druhého minima, který odpovídá zase jinému stupni nabotání. Toto minimum je však velice citlivé na vnější stimuly (změnu teploty, tlaku, pH, složení rozpouštědla apod.) a za určitých podmínek se může stát globálním energetickým minimem. V tomto případě je pozorována skoková změna objemu gelu (kolaps gelu). Tento jev je velice přitažlivý pro moderní technologie i pro mnoho dalších zajímavých aplikací, jako např. mikroregulace toku kapalin, regulace optické mohutnosti mikročoček, senzory a další [7].

3.1.3 Aplikace gelů

Hydrogely nacházejí díky svým vlastnostem významné uplatnění v celé řadě jak zemědělských, tak i průmyslových oblastí. Z aplikačního hlediska patří mezi nejdůležitější vlastnosti hydrogelových materiálů kromě zachování požadované aktivity pevného podílu především jejich interakce s rozpouštědlem (vodou) a botnací charakteristiky [1]. Využití hydrogelů je všestranné. V minulosti nacházely uplatnění především v hygienických prostředcích (např. při výrobě plen nebo jiných hydrosorpčních materiálů), v posledních letech se začaly také významně uplatňovat v dalších průmyslových odvětvích (např. v kosmetice) a také v zemědělství, především v oblasti agrochemie a výživy půdy i rostlin [8].

V zemědělství se hydrogely používají především jako materiály podporující zádrž vody a rozpuštěných živin v půdě. V oblasti hospodaření s vodou jsou vlastnosti hydrogelu nejlépe uplatněny při výsadbě všech druhů rostlin, dřevin, hub a travnatých ploch. Vlastnosti hydrogelu zlepšují i jejich vzhled, kvalitu a usnadňují údržbu. Hydrogel v půdě či substrátech omezuje jejich zhutňování, provzdušňuje půdu, zvyšuje klíčivost, podporuje zdravý a intenzivní rozvoj kořenového systému. Snižuje procento úhynu rostlin při přesazování, rychleji obnovuje poškozenou půdu, snižuje stres za sucha a je výbornou a stálou zásobárnou vody. Takto vázanou vodu chrání před odpařováním a dovoluje kořenovému systému tuto vodu čerpat. Z pohledu ošetřování takto chráněných rostlin a dřevin dokáže hydrogel snížit výrazně náklady na závlahu až o 70 %, snižuje také náklady na hnojiva, která nejsou vyplavována a rovněž snižuje čas potřebný pro ošetřování a údržbu [9].

Dalšími oblastmi významného uplatnění hydrogelů je lékařství a farmacie. Pozornost farmaceutického průmyslu se zaměřuje především na hydrofilní gely, neboť tato nová léková forma se jeví jako perspektivní pro vývoj moderních léků, které jsou založeny na systémech s prodlouženým a řízeným uvolňováním léčivých látek [10]. Čím dál více nacházejí gely uplatnění v lékařství, protože dobře nabotávají fyziologickou kapalinou a jsou pak tělem dobře snášeny. Hodí se tedy pro výrobu měkkých implantátů, a také jako podpůrný materiál ve tkáňovém inženýrství. Hydrogely se používají také pro ošetření popálenin a velkoplošných povrchových ran.

V posledních desetiletích jsou hydrogely nedílnou součástí hygienických výrobků. Zde je využívána především schopnost materiálu rychle nabotávat a pojmout velké množství kapaliny. Důležitá je jejich odolnost proti uvolňování vody pod tlakem.

Jak už bylo několikrát zmíněno, velmi zajímavou skupinou hydrogelů pro rozličné moderní aplikace představují materiály schopné reagovat na vnější podněty, často označované jako

inteligentní gely. Na sebemenší změnu teploty, pH, přítomnosti chemických látek, iontové síly, tlaku či napětí reagují tyto materiály podle [11] relativně velkou, reverzibilní změnou objemu či svých fyzikálních vlastností (např. optických – změna průhlednosti apod.). Reference [12] dále uvádí, že např. při rozdílu teplot 0,1 °C popřípadě při změně pH o 0,1 dochází u některých z gelů k destrukci struktury a vyloučení až 90 % disperzního prostředí. Tyto inteligentní gely nabízejí řadu možných pokročilých aplikací a mohou být využity jako senzory, čidla, systémy cíleného uvolňování léčiv, umělé svaly nebo jako materiály, které mají funkci membrán. Mohou být využity i při čištění ropných skvrn. Budoucnost jejich využití spočívá v aplikaci těchto inteligentních gelů především v bioinženýrství.

Ovšem hydrogelová forma s sebou přináší i některé problémy a limitace. Jelikož je převážná většina hmotnosti tvořena z aplikačního hlediska bezcennou vodou, je jejich uskladnění, přeprava a přímá aplikace poměrně neefektivní. Dlouhodobé uskladnění hydrogelů je také limitováno jejich nízkou trvanlivostí a vysokou náchylností k chemické a mikrobiální degradaci. Vlastnosti připraveného materiálu může poměrně významně změnit vytékání kapaliny z gelu v důsledku fyzikálních změn v jeho struktuře – dochází k tzv. *synerezi*, kterou lze pozorovat zvláště u čerstvých gelů [5].

3.2 Huminové látky

Huminové látky jsou převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru [13]. Patří k nejrozšířenějším přírodním organickým látkám, tvoří více jak 80 % půdní organické hmoty. Vznikají kombinací chemického a biologického rozkladu organické hmoty a syntetické činnosti mikroorganismů. V přírodě se vyskytují převážně v sedimentech, rašelině, zeminách, hnědém uhlí, lignitu a některých dalších minerálech. Mají tmavohnědou barvu a jsou rozpustné v roztocích alkalicky reagujících látek, z nichž se částečně zpětně uvolňují působením kyselin. Obsah huminových látek v přírodních matricích je od stopového množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné huminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah – 80 % vykazuje například rašelina.

Obecně se půdní huminové látky vyznačují podobnými vlastnostmi v porovnání s huminovými látkami z jiných přírodních zdrojů. Z výsledků elementárních analýz byly zjištěny malé rozdíly ve struktuře a složení [14].

3.2.1 Dělení huminových látek

I přes široké uplatnění huminových látek v živé i neživé přírodě, stále existují nejasnosti v jejich syntéze, struktuře a reakcích. Struktura huminových látek je velmi složitá, avšak znalost strukturního složení je nezbytná pro pochopení jejich možných fyzikálněchemických interakcí s látkami přítomnými v životním prostředí. Za hlavní složky huminových látek jsou považovány *huminové kyseliny* (HK), *fulvokyseliny* (FK) a *huminy* (HU). Podle [15] se dělení huminových látek do těchto tří skupin řídí podle jejich odolnosti k mikrobiálnímu rozkladu a jejich rozpustností v kyselinách a zásadách.

Huminové kyseliny jsou rozpustné při vysokých hodnotách pH, špatně rozpustné v kyselé oblasti pH. Při $\text{pH} < 2$ jsou prakticky nerozpustné. Při nízkých hodnotách pH dochází k protonaci přítomných karboxylových skupin, což je příčinou jejich špatné rozpustnosti a vede až k jejich vysrážení. Molekulová hmotnost huminových kyselin se pohybuje v rozmezí od 2 000 do 200 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [16]. Ve svých roztocích se HK chovají jako micelární

koloidy, s vysokou sorpční schopností. Disperzní částice těchto koloidů mají záporný náboj a jejich izoelektrický bod je umístěn v kyselé oblasti. Zabarvení HK je hnědé až šedočerné.

Fulvinové kyseliny se dobře rozpouštějí při všech hodnotách pH. Důvodem této rozpustnosti je vyšší obsah karbonylových, karboxylových, fenolických skupin a menší obsah aromatických jader oproti huminovým kyselinám a huminům. Mají nejsvětější barvu (žlutou až žlutooranžovou) a nejnižší molekulovou hmotnost. Z důvodů rychlé mineralizace je obsah těchto kyselin nižší v půdách s vysokou biologickou aktivitou.

Huminy (HU) jsou nerozpustné v kyselých a zásaditých roztocích. Nerozpustnost je způsobena existencí pevných vazeb mezi huminy a anorganickou složkou půd. Mají nejvyšší molekulovou hmotnost a jejich zbarvení je černé.

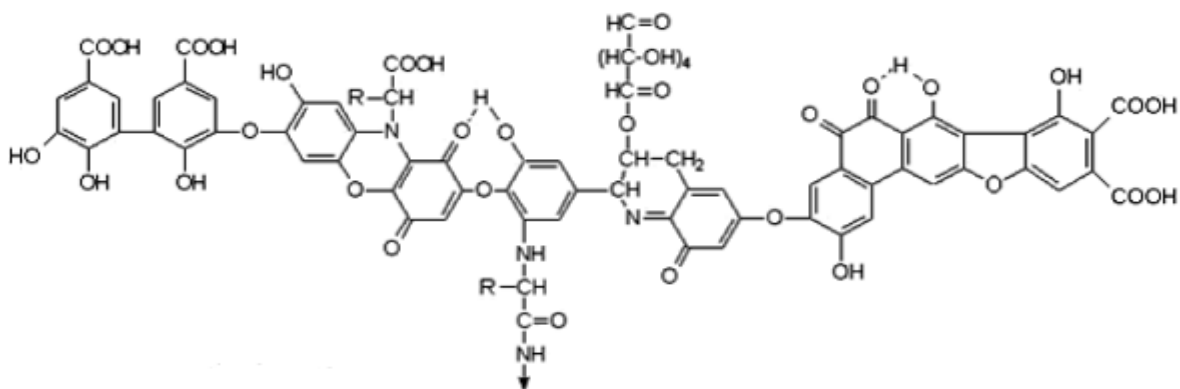
Důležitou vlastností, kterou mají všechny huminové látky je odpor k mikrobiální degradaci a schopnost tvorby stabilních, ve vodě rozpustných a nerozpustných solí a komplexů s kovovými ionty a hydroxidy.

3.2.2 Struktura huminových látek

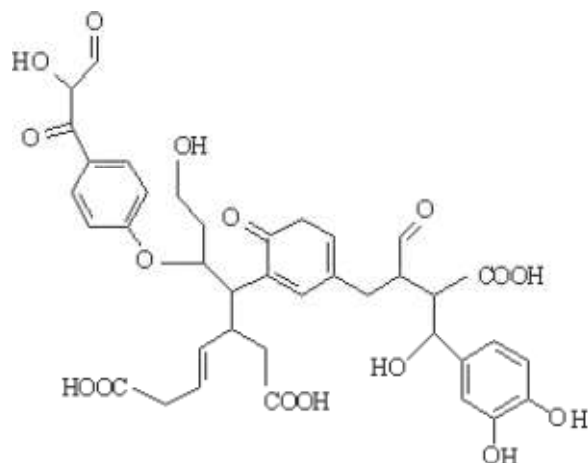
Chemické složení huminových látek závisí na zdroji degradovaného materiálu, z kterého pochází a na podmínkách jejich humifikace. Velice obtížné je proto určit jejich přesnou chemickou strukturu. Od jejich samotného objevu německým chemikem Achardem roku 1786 [17] je tedy jejich struktura předmětem intenzivního výzkumu.

Obecně je struktura huminových látek tvořena aromatickými cykly bi a trifenylových typů s obsahem nejrůznějších skupin, mezi které patří hydroxylové, karboxylové, karbonylové, methylové, metoxylové, aminové a sulfidové skupiny [18]. Velké množství funkčních skupin a hydrofobních struktur jsou zodpovědné za interakci huminových látek s anorganickými a organickými látkami.

Za dobu existence strukturní chemie huminových látek prošly hypotetické návrhy struktury HL značným vývojem. Nejrozšířenější přijímanou teorií byl dříve takzvaný polymerní koncept, kdy byly HL chápány jako látky s makromolekulární strukturou. Z této teorie vychází model struktury např. Stevensona (viz Obr. 1). Zmíněný polymerní koncept předpokládal, že HL představují náhodně stočené makromolekulární řetězce, které mají protáhlý tvar v zásaditém prostředí nebo prostředí s nízkou iontovou silou. Naopak stočený klubkovitý tvar byl přisuzován kyselému prostředí a prostředí s vysokou iontovou silou [19], [20].



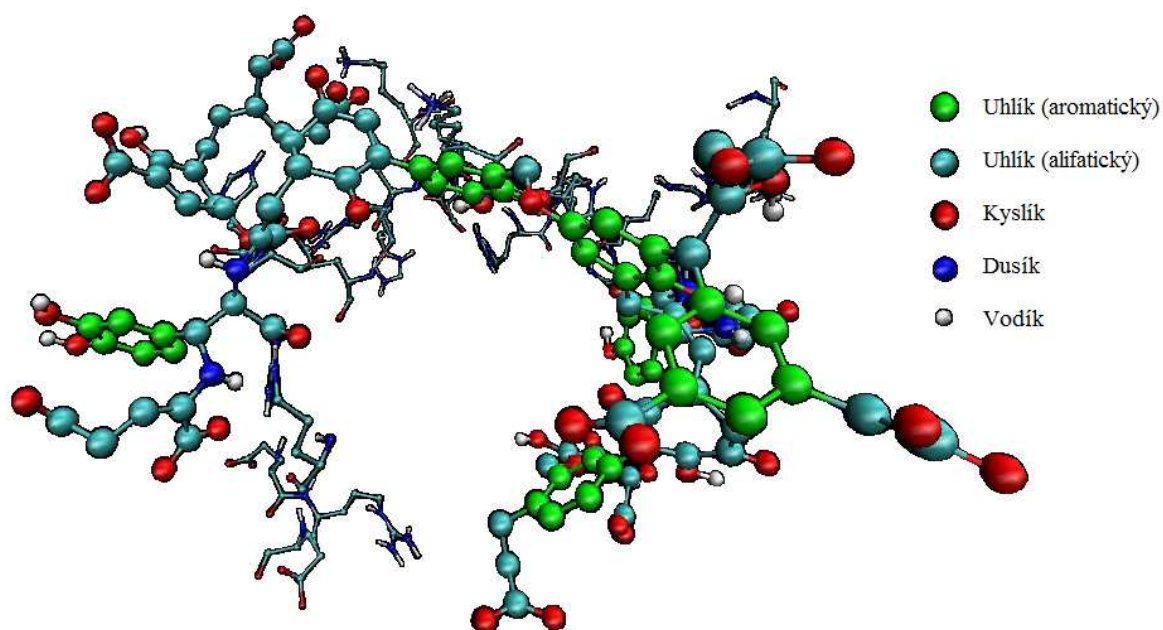
Obr. 1 Historický strukturní model HK podle Stevensona [20]



Obr. 2 Novější strukturní model HK podle Steelinka [14]

Pokrok v metodice a instrumentaci chemické strukturní analýzy však přinesl i změnu pohledu na strukturu HL. Využitím nových metod jako např. NMR, XANES a ESI-MS bylo možné nahlédnout na molekulární strukturu HL i jiným způsobem. Právě díky výše uvedeným technikám vyšla nová představa o HL jako o supramolekulární struktuře relativně nízkomolekulárních látek, které jsou stabilizované hydrofobními interakcemi a vodíkovými vazbami [19]. Tuto teorii představuje nízkomolekulární Steelinkův model (viz Obr. 2) Jejich konformace se zvětšují s přibýváním intermolekulárních vodíkových můstků díky nízkému pH v průběhu jejich vzniku. Příkladem experimentu používající jako strukturně analytickou metodu vysoce účinnou vylučovací chromatografii se přiklání k supramolekulární teorii o struktuře HL [21].

I když je dnes polymerní model HL čím dál více nahrazován představou těchto látek jako supramolekulárních asociátů nízkomolekulárních prekurzorů, i nadále poměrně spolehlivě vystihuje základní makroskopické charakteristiky HL. I přes veškeré vymoženosti současné techniky a pokrokům strukturně analytických metod jsou vytvářené struktury huminových látek pořád do jisté míry pouze ilustrativní. Nejvhodnějším způsobem, jak vyjádřit celkovou strukturu huminových látek zůstává i tak nadále vyjádření obsahu jednotlivých prvků a snadno stanovitelných funkčních skupin v hmotnostních procentech [6], [13]. Elementární analýza tak stále zůstává elegantním řešením jak popsat vysoce heterogenní materiál jako jsou právě huminové látky.



Obr. 3 Supramolekulární struktura HL podle [22]

3.2.3 Využití huminových látek

Vliv přirozeného obsahu humusu na úrodnost půd je znám již po mnoho staletí. Postupně však byly objevovány další cenné vlastnosti HL a přibývaly tak další oblasti jejich praktického využití. Nejdříve huminové látky nacházely největší uplatnění v energetice, protože tvoří hlavní složku mladších uhlí. Postupem času však byly fosilní paliva nahrazeny ekologičtějšími zdroji energie a spalování uhlí v tepelných elektrárnách bylo omezeno [23]. V současnosti je rozsáhlý výzkum huminových látek věnován dalším možnostem využití, které lze rozdělit na následující oblasti: aplikace v zemědělství, průmyslové využití, využití v oblasti ochrany životního prostředí, medicínské a farmakologické použití [13]. Jejich rozmanitá struktura a také různorodé zastoupení funkčních skupin řadí tyto sloučeniny k látkám s vysokým potenciálem využitelným v budoucnosti [23].

3.2.3.1 Zemědělství

Do tohoto odvětví huminové látky patří nejen kvůli tomu, že jsou přirozenou součástí půdy, ale především proto, že se používají díky svým vlastnostem jako aditiva do různých hnojiv. Význam huminových látek v půdě je již dlouhou dobu velmi dobře znám. Využívá se především jejich pozitivního vlivu na strukturu půdy, obsah živin a zadržování vody v půdách. V půdě napomáhají vzniku pórů, asistují při přenosu živin z půdy do rostlin a stimulují vývoj mikroflóry v půdě [24]. Huminové látky a jejich komplexy mají také velký vliv na úrodnost půdy. Především je to jejich účast na tvorbě strukturních agregátů. Huminové látky působí na fyzikální vlastnosti půdy, mají vliv na objemové změny půdy, na poutání, uvolňování a propouštění vody, na tepelný režim půdy a provzdušnění. Mají schopnost také formovat chemické vlastnosti půdy. Zvyšují sorpční vlastnosti půd a vytváří zásoby biogenních prvků [16].

Podle autora [25] huminové látky disponují funkcemi, z nichž nejdůležitější jsou následující: kumulativní, ochranná, regulační, dopravní a fyziologická. *Kumulativní funkce*

spočívá v hromadění chemických prvků a energie podstatné pro živé organismy. Mají schopnost pozvolna dodávat živým organismům základní živiny, které jsou postupně spotřebovávány a dodržují tak zásobu živin na dostatečné úrovni. *Ochranná funkce* představuje schopnost huminových látek vázat toxické a radioaktivní prvky nepříznivě působící na životní prostředí do usazených a těžko rozpustných komplexů. Tyto látky jsou schopny na sebe vázat pesticidy, polycyklické sloučeniny a kyanidy. *Regulační funkce* v sobě kombinuje celou řadu jevů a procesů týkajících se vody a dalších přírodních látek. Regulační funkci huminových látek na výměny iontů a vliv na oxidačně-redukční a acidobazické procesy. Z fyziologického hlediska je hlavní funkcí huminových látek, především kyselin a jejich solí, schopnost podporovat růst živočichů a zvyšovat tak produktivitu živočišné výroby.

Huminové látky nemají pouze jen mnohostranný vliv na úrodnost půdy, ale jsou i energetickým základem biologických procesů, které se dějí v půdách. Disponují vlastnostmi fyziologicky aktivních látek regulujících růst a vývoj rostlin. Podle [26] je zřejmé, že efektivní výživu rostlin v půdních podmínkách si nelze představit bez současného spolupůsobení humusových látek. Při studiu vlivu vlastností specifických huminových látek na rostliny je nutné rozlišovat dva směry vlivu, které spolu vždy neoddělitelně působí. Na jedné straně je to vliv huminových látek na půdu a na prostředí rostlin prostřednictvím půdy. Na druhé straně je to přímý vliv huminových látek na rostlinu, její buňku, protoplazmu a metabolismus, kdy podporují látkovou výměnu a procesy jejich obnovy. Bylo zjištěno, že huminové látky reagují na oxidačně-redukční podmínky prostředí, ve kterém se rostliny vyvíjejí. Pokud rostliny trpí nedostatkem kyslíku, ulehčují rostlinám dýchání. To je vysvětleno přítomností chinonů v huminových látkách, které při oxidaci látek v rostlinných vlákninách přijímají vodík. Uvedený mechanismus vede k vyššímu obsahu chlorofylu a vyšší produkci fotosyntézy, což je významný předpoklad zvyšování výnosu ekologicky čistých plodin. V rostlinné výrobě vede použití huminových látek nejen k navýšení výnosů, ale také k navýšení kvality plodin, zvýšení klíčivosti a schopnosti vzejít. Navíc má schopnost předcházet působení zátěžových faktorů na rostliny plynoucí z aplikace pesticidů, sucha nebo mrazu a zkracuje jejich vegetační období. Ve srovnání s minerálními hnojivy výrazně zlepšují funkční charakteristiky hnojiv (jako zdrsnění a zpevnění). To umožňuje snížení celkových nákladů na hnojiva a zajišťuje účinnější využití hlavních minerálních složek živin. Takového účinku je dosahováno díky intenzifikaci přírodních mechanismů přenosu živin v rostlinách, zvýšením mikrobiologické aktivity půdy a přeměnou těžko vstřebatelných forem fosforu a dusíku na snadno vstřebatelné [16].

3.2.3.2 Ochrana životního prostředí

Jednou z nejvýznamnějších vlastností huminových látek je schopnost vázat ionty těžkých kovů z půdy a vody, za vzniku poměrně stabilních komplexů, a tím snižovat jejich toxicitu. Díky zabudovávání těžkých kovů do své struktury jsou HL schopny přispívat k odstraňování těžkých kovů z ekosystému. Huminové látky jsou však schopny odstraňovat i jiné látky jako jsou kyanidy, pesticidy či polycyklické sloučeniny. Působí jako oxidační nebo redukční činidla v závislosti na přírodních podmínkách [20]. Chemická povaha biologicky aktivních látek humátů a chemických přeměn humátového komplexu je základem pro vznik účinného, ekologicky čistého regulátoru růstu, vyznačujícího se stimulačním působením na růst rostlin s možnou fungicidní funkcí. Huminové kyseliny váží metabolity aerobní biodegradace a tím

půdu bioimobilizují. V případě kovů se jedná o vznik nerozpustných anorganických sloučenin, čímž je dosaženo snížení nebo odstranění škodlivých účinků na životní prostředí [27].

3.2.3.3 Průmysl

Huminové látky nacházejí celou řadu uplatnění i v průmyslu. Příkladem průmyslového využití HK je aplikace ve stavebnictví. Zde je možné využít jejich vlastností při výrobě cementových aditiv, jež se uplatňují při regulaci tvrdnutí betonu. Jako aditiva se také přidávají do vrtných kapalin při těžbě ropy. HL pro svoji vysokou povrchovou aktivitu slouží jako koagulanty a dispergant. V keramickém a metalurgickém průmyslu nacházejí tyto látky uplatnění v podobě zvyšování mechanické pevnosti. V dřevařském odvětví se používají k povrchovým úpravám materiálů (konkrétně k moření) a ochraně nátěrů. Tmavé zbarvení se využívá při výrobě barviv pro kožedělný, textilní a papírenský průmysl. V papírenském průmyslu nacházejí speciální huminové látky při výrobě elektricky vodivých papírů. Vlastnosti huminových látek lze také využít při výrobě změkčovadel nebo pigmentů do inkoustů [16].

3.2.3.4 Medicína

Své uplatnění nacházejí huminové látky také v různých oblastech medicíny. Jsou prokázány jejich antivirové, antimikrobiální, antikarcinogenní a detoxikační účinky [28]. Mají schopnost katalyzovat některé enzymatické reakce a přispívají tak ke zlepšení metabolických dějů v organismu člověka. Jejich schopnost snižovat produkci stresových hormonů příznivě ovlivňuje srdeční činnost, krevní tlak a psychický stav jedince. Mají vliv na imunitní systém a slouží k regeneraci tkání. Přispívají tak k rychlejšímu hojení ran a popálenin. Jejich léčebný efekt je využíván především v dermatologii a lázeňských procedurách [28].

3.2.3.5 Kosmetika a farmacie

Dlouhodobě jsou již známy léčebné účinky huminových látek na lidský organizmus. Huminové látky sloužily už v historii k přípravě terapeutických lázní. V současnosti jsou hojně využívány v kosmetice a dermatologii. Jejich kosmetické a farmaceutické využití souvisí především s jejich antivirovým a protizánětlivým charakterem. Problémem HK v této oblasti je jejich tmavé zbarvení, které je obtížně odstranitelné klasickými bělicími postupy, aniž by nedošlo k narušení jejich požadované aktivity. Huminové látky mohou mít mutagenní účinky, což limituje jejich využití ve farmacii [29].

3.3 Použití syntetických superabsorbentů

Průmyslově vyráběné (syntetické) superabsorbenty, – především na bázi polyakrylamidů a polymetakrylátů, byly zpočátku vyvíjeny pro potřeby průmyslové či jako sanitární výrobky (např. jednorázové dětské pleny nebo hygienické ubrousky). V tomto odvětví našly své významné uplatnění a díky jejich unikátním vlastnostem začal vědecký svět hledat jejich další využití. Vzhledem k jejich schopnosti, absorbovat až několik set váhových procent vody, se počátkem šedesátých let začalo jejich schopností využívat i v oblasti zemědělství. Zájem však rychle ustal, když se prokázalo, že materiály na bázi polyakrylamidu jsou fyto toxické, a to

vzhledem k jejich vysokému obsahu zbytkového nezpolymerizovaného monomeru akrylamidu [30], který je neurotoxický a má kumulativní účinky, či dalších – pro rostliny toxických – látek. To se týká především sodíkových iontů, které se v průmyslu u superabsorbentů využívají pro výrobu dětských plen, u nichž je z hygienického hlediska požadována vysoká baktericidnost, která byla dosažena navázáním sodíkových iontů do polymerního řetězce. To však neplatí pro zemědělství, u kterého je naopak podstatné, aby superabsorbent obsahoval pokud možno co nejméně sodíkových iontů, protože mají negativní vliv na rostliny, což je nežádoucí [31]. Ačkoliv pokroky ve výrobě vedly později ke snížení koncentrací monomeru akrylamidu pod toxickou úroveň, odborná literatura dokumentuje pouze několik úspěchů při použití tohoto polymerů pro zvýšení kvality úrody nebo jejich výnosů [32].

Ačkoliv jsou vlastnosti a způsob přípravy akrylátových polymerů známy daleko déle, jejich komerční využití je poměrně nové. Teprve od 80. let došlo k vývoji nové generace superabsorbentních polymerů a kopolymerů na bázi akrylamidu a akrylamid-akrylátu, které našly v oblasti zemědělství jedno ze svých nejvýznamnějších uplatnění [33]. Jsou vyráběny a vybírány tak, že zůstatkového monomeru je zanedbatelné množství a je hluboko pod nebezpečnou hranicí 500 ppm, určenou orgány veřejné správy po celém světě [34]. Jsou významné svojí schopností absorbovat a zadržovat ve své struktuře vodu. Dále mají příznivý vliv na rozvoj půdní mikroflóry a zlepšování půdní struktury. Podmínkou pro jejich využití je jejich hygienická nezávadnost a inertnost pro rostliny. V suchém stavu jsou pevné a křehké, po nabití vodou se stanou měkkými a elastickými. Zesítené hydroabsorbenty z kopolymeru kyseliny akrylové a akrylamidu, částečně neutralizovány draslíkem, jsou schopny absorbovat a zadržovat vodu v kořenové zóně, která by se běžně odpařila nebo protekla. Zadržovaná voda je pak uchována pro potřeby rostlin po mnohem delší dobu.

Na schopnost hydrogelu vázat vodu má vliv obsah nečistot ve vodě nebo vyšší obsah minerálů. Čím je vyšší obsah minerálů nebo nečistot ve vodě, tím je nižší schopnost hydrogelu vázat vodu.

Hydroabsorpční polymery mají konečnou dobu životnosti, která se značně různí v závislosti na některých faktorech. První rozdíl je v jejich chemické struktuře. Polymery mají životnost 1 až 3 roky na rozdíl od jejich kopolymerů, jejichž životnost trvá 2 až 5 let. Životnost může být také ovlivněna síťováním. Čím je stupeň síťování vyšší, tím déle je voda dostupná a tím delší je životnost. A v neposlední řadě také kvalitou vody. Retenční a uvolňovací kapacita je ovlivněna přítomností vápníku. S větším obsahem vápníku v zálivkové vodě klesá jejich životnost [32].

Používání akrylátových polymerů však s sebou přináší i určité problémy. Jsou to prostředky na jedno použití a nejsou biodegradabilní [35]. Díky jejich vysoké molekulární hmotnosti jsou však ve vodě nerozpustné, takže nelze očekávat ekotoxicitu a bioakumulaci [36].

V posledních desetiletích byly nejvíce rozšířené hydrogely na bázi syntetických polymerů, zejména zmíněných akrylátů. V poslední době jsou však snahy o získání a využívání materiálů, které jsou více přátelské k životnímu prostředí a zároveň mají i nižší výrobní náklady.

3.4 Zemědělské důsledky špatného hospodaření s vodou v půdě

Voda je základem a nezbytným předpokladem života na Zemi. Půda zase omezeným a nenahraditelným zdrojem pro produkční proces v zemědělské výrobě. Voda i půda jsou extrémně důležité pro náš život, a proto je nutno v zájmu celé společnosti s nimi co nejpečlivěji hospodařit. Voda je nepostradatelnou složkou jak pro půdu, tak i pro pěstování plodin v půdě. Díky intenzivní zemědělské činnosti, intenzifikaci zemědělství a pěstováním vláhově náročných plodin však v posledních letech dochází k růstu půdní suchosti a vede k tomu, že dostupnost vody v půdě, se stává velkým celosvětovým problémem [37].

Dle [38] nešetrné zacházení s půdou a vodou vytváří na tyto zdroje takový tlak, který zásadně ohrožuje udržitelnost jejich využívání. Výsledkem nešetrného zacházení může být dnes již téměř globální problém tzv. *desertifikace*. Jedná se o to, že dochází k degradaci půdy v suchých a polosuchých oblastech, a úrodná půda se tak postupně přeměňuje v poušť v důsledku proměnlivosti klimatu a lidských činností [39]. Znemožňuje tak využití půdy k zemědělským účelům a v neposledním případě ohrožuje rovnováhu přírody.

Půda, vegetace, zásoby sladké vody jsou jednotlivé složky a zdroje přírody, které mají určitý sklon k odolnosti. Mohou se vzpamatovat jak z klimatických změn, jako je dlouhodobé sucho, tak i z lidmi vyvolaných havárií. Nicméně pokud jsou degradovány postupující desertifikací, jejich schopnost odolávat je často velmi zeslabena či úplně zničena. V současnosti je v důsledku desertifikace ohroženo živobytí až 1 miliardy lidí ve více než 100 zemích [40].

Hlavní klimatický faktor představuje právě voda, protože nešetrné zacházení s přírodními zdroji je většinou úzce spjato se špatným hospodařením právě se zdroji vodními. Existuje značná nerovnoměrnost v množství dopadajících srážek a zásob sladké vody a především suché pouště mají dostupnost vody velmi omezenou. Vegetace nemá dostatek vláhy, ztrácí živiny potřebné k růstu, usychá a hyne. Nedostatek vody tak často v oblasti zapříčiní odstartování procesu desertifikace [41].

Člověk je odpovědný za desertifikaci především svou ekonomickou a politickou činností, kdy jsou kladeny extrémní nároky na produkci zemědělských plodin bez ohledu na ekologické potřeby přírody.

Příčin je mnoho, může to být snaha o maximální využití veškeré úrodné půdy, nevhodné způsoby hospodaření, špatné obdělávání půdy, odlesňování či eroze. Jde však o to, abychom se snažili tyto problémy aktivně řešit a najít způsoby, jak co nejefektivněji hospodařit a využívat přírodní zdroje tak, abychom zabránili dalšímu rozšiřování pro život nehostinných oblastí [42].

Nové technologie hospodaření s půdou a vodou by měly být rozvíjeny a přemístěny do desertifikací postižených zemí, kde musí být přizpůsobeny na místní podmínky. Tyto nové technologie musí být environmentálně šetrné, hospodářsky životaschopné, sociálně přijatelné a musí přispívat k dosažení udržitelného rozvoje v postižených oblastech.

Substráty používané pro rekultivaci lze ve většině případů charakterizovat jako tzv. antropozemě (půda vytvářená či vytvořená z člověkem nakupených substrátů získaných při těžební a stavební činnosti) [43] se špatnými fyzikálně chemickými vlastnostmi. Jak už bylo zmíněno, takové substráty trpí nedostatkem vody, organickými látkami a živinami [44]. Jsou proto hledány nové způsoby, které by substrát o tyto chybějící složky obohatily.

Řešením, jak zajistit dostatečné zavlažování i v extrémním suchu a alespoň částečně snížit stále rostoucí spotřebu jedné z našich nejdražších přírodních zdrojů – vody – jsou hydroabsorpční látky na bázi hydrogelů. Jedná se o jednu z variant, které nám umožní

zachytit v půdě dostatek vody a vytvořit prostředí pro biologickou aktivitu půdy a růst rostlin. Pomáhá lépe využívat vodu a dosáhnout tak efektivnějšího hospodaření s vodou a vodními zdroji v oblastech trpících suchem, zároveň nezatěžují životní prostředí a zlepšují kvalitu a výnos rostlin. Hydroabsorbenty jsou směsí různých organických hydroabsorpčních polymerů jako komponentů absorbujících a uchovávajících dešťovou vodu nebo vodu získanou závlahou, která by byla za normálních okolností neefektivně ztracena. Jednotlivé parametry superabsorbentu tak mohou ovlivňovat absorpční vlastnosti. Hydroabsorbenty sice nejsou schopny zcela nahradit systém zavlažování [45], ale jsou bez sporu velkým přínosem pro kvalitu půdních podmínek.

Aby půda netrpěla nejen nedostatkem vody, ale také živin, je nutné se zaměřit i na další podstatnou složku půdy, a to na huminové látky. Využití hydroabsorbentů na sebe částečně bere také roli kompostu a jílu a zlepšilo půdní vlastnosti umožňující vznik vegetace v postižených oblastech [32]. Jak je známo, půda bez humusu špatně váže vodu a v důsledku toho jsou zemědělské plochy vystaveny silné vodní erozi. Zde se projevuje nutnost optimálního obsahu organické hmoty a humusu v půdě. Vzhledem k jejich vysoké poréznosti a velkému množství kapilár, ve kterých je vázaná voda, zůstává i při dlouhodobém oslunění půda vlhká. Při dešti se povrchové pnutí vody propojí s vlhkostí v půdě a voda je stále nasávaná do půdy [46]. Pokud je půda bez organické složky, je suchá, protože se voda nevsakuje a to vede ke zhoršení kvality půdy.

Syntetické superabsorpční polymery s obsahem huminových látek ve své struktuře splňují všechny výše uvedené požadavky. Dokáží absorbovat a udržovat až několiknásobné množství vody a jsou tak vhodné do extrémního sucha [47]. Huminové látky zároveň představují komponentu, která by mohla půdě i rostlinám poskytnout klíčovou organickou nutriční složku.

3.5 Superabsorbenty a jejich role při rekultivaci půdy

V současné době patří superabsorbenty mezi nejpokrokovější zemědělské technologie, které se těší obrovskému zájmu. Obzvláště absorbenty syntetizované s vinylovými monomery a přírodními organickými látkami vyvolávají velkou pozornost výzkumných pracovníků jak v oblasti základního výzkumu, tak i v aplikacích.

Díky svým unikátním vlastnostem jsou superabsorbenty široce využívány v oblastech spotřebního průmyslu a v zemědělství [48]. Mezi komerčně dostupné superabsorbenty, které splňují požadované nároky na strukturu a kvalitu půdy, zadržování vody a nutriční charakter půd patří například přípravek Stockosorb [49] nebo TerraCottem [34], které jsou zástupcem hydroabsorbentů. Agrosil LR [50], jenž je hlavním představitelem vlastních půdních kondicionérů na bázi silikátových koloidů. Půdní stabilizátory Terra-Control a Terravest [50] na bázi polyvinilacetátu nebo například přípravek Aqua-Cell nebo Aquanova [51] zajišťují rovnoměrné vsakování vody do půdy (substrátu).

Výzkum a provozní pokusy hydroabsorbentů začaly v polovině 80. let. Od devadesátých let se jejich použití rozšířilo k zakládání zeleně v neúrodných oblastech Afriky a Austrálie, byly zde viditelné první úspěchy těchto přípravků. Výrazně došlo ke snížení mortalitu stromů, byly schopny snížit ztráty živin a sedimentu v senzitivním okolním prostředí a absorbovat živiny pro pomalé uvolnění. Využití hydrogelů se tak časem stalo důležitým, a to zejména v místech se sníženou dodávkou vody [45].

V dalších experimentech bylo ověřeno, že hydroabsorbenty mohou hrát důležitou roli také v klíčivosti vzhledem k rostoucímu obsahu vody, a to zejména v suchých a polosuchých oblastech. Rovněž transpirace rostlin může být ovlivněna využitím hydrogelů, protože potenciálně zvyšují obsah vody v půdním substrátu [52]. Aplikací hydrogelů došlo také k vzrůstu somatické aktivity ve studovaných rostlinách a při půdních pokusech se zjistila velmi zajímavá vlastnost hydrogelů, a to že snižují negativní účinek solí v matečné půdě [45].

Následující prováděné výzkumy se zaměřily na produkci a přežití rostlin. Dle autora Callaghana po zasazení stromů, v tomto případě eukalyptů, do písčité půdy bez zavlažování se procento uchytitelných stromů zvýšilo na dvojnásobek oproti kontrole, tj. výsadbě bez hydrogelů [53]. Hydrogely jsou navíc schopny prodloužit dobu využití půdní vody rostlinami i tam, kde aplikovaná závlaha byla přerušena. Je zřejmé, že hydroabsorbenty zcela nemohou nahradit systém zavlažování, ale jsou velmi účinným nástrojem limitujícím stres rostlin, díky příznivější vyrovnané vodní bilanci.

Ve srovnání s údaji o účincích hydroabsorbentů na produkci rostlin je málo údajů o účincích aplikace hydroabsorbentů na biologické a biomechanické vlastnosti půdy [45]. Ve vědecké literatuře existují údaje týkající se účinku aplikace hydrogelu na objemovou vodní kapacitu půdy [54], perkolaci vody [55], pokles eroze půdy [56], snížení celkové hustoty půdy, ale i rozpínání půdy [57], snížení slanosti půdy [58] a tlumícího efektu pH.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou hydrogelových forem syntetických superabsorbentů obohacené ještě o jednu zajímavou složku, a to o huminové látky, které tak dodávají materiálu další výjimečné vlastnosti. Tato kombinace superabsorbentů vody s huminovým materiálem se jeví v současnosti jako velmi zajímavou alternativou v řešení problému, jak obohatit materiál o přídatnou nutriční složku a přitom zachovat požadovanou funkčnost výsledných materiálů. Inkorporace huminových látek do komerčních superabsorbentů zvyšuje potenciál těchto přípravků využitelný v zemědělství. Huminové látky, které se uvolňují do prostředí, působí jako organické nutrienty. Podílejí se na absorpci živin do rostlin, zvyšují klíčivost semen a stimulují rozvoj mikroflóry v půdě. Začlenění huminových látek do superabsorbentů snižuje také významně náklady na výrobu a celkově tak vykazují vhodnější výsledky pro zemědělské aplikace. Myšlenka hydrogelových struktur syntetických superabsorbentů s HL je poměrně nová a tato aplikace je zkoumána teprve několik let.

Níže je uvedeno několik článků, které se zabývaly přípravou syntetických superabsorbentů s huminovými látkami. Předem je však nutné zdůraznit, v čem se liší přístup této diplomové práce od autorů ve zmíněných člancích. Žádný z uvedených autorů nepočítal s humátem v superabsorbentu jako s aktivní složkou. Obohacení superabsorbentu o humát mělo za cíl spíše jen zlevnit materiál za zachování botnavosti. V této diplomové práci jsou ovšem huminové látky brány za aktivní a velice významnou komponentu, která výrazně ovlivňuje vlastnosti výsledného superabsorbentu.

V článku [59] se autoři zabývají přípravou superabsorbentu z kyseliny akrylové, akrylamidu a humátu sodného, který vznikl polymerací vodného roztoku. Humát sodný je složen z alifatických složek a obsahuje velké množství funkčních skupin. Zavedením huminového materiálu do superabsorbentu byl získán multifunkční, cenově poměrně výhodný superabsorbent s vysokou sorpční schopností, který má však díky huminové složce i schopnost zlepšit strukturu půdy, ovlivňovat růst rostlin a podpořit vstřebávání živin. Byl zde zkoumán vliv huminových látek na výsledné vlastnosti syntetického polymeru. Bylo zjištěno, že v průběhu polymerace reaguje huminová kyselina s polymerní sítí poly(akrylátu-

co-akrylamidu), což vede ke zvýšení absorpce vody a tepelné stability superabsorbentu. Byly zde určeny podmínky, za kterých se dosáhlo nejvyššího stupně absorpce.

Na další výzkum superabsorbentu tentokrát však s obsahem humátu draselného se zaměřil Chu a kolektiv [31]. Humát draselný obsahuje velké množství hydrofilních skupin a jeho výhodou je, že se jedná o levnou surovinu. Humát draselný navíc patří k účinnému druhu hnojiva, který je šetrný k životnímu prostředí.

Autoři v [48] se opět zabývají přípravou syntetických supersorbentů vody s obsahem huminových kyselin a vlivem přípravy na jejich výsledné vlastnosti. Konkrétně se práce zabývá superabsorbčním polymerem humátu draselného-kyseliny akrylové-akrylamidu, který byl připraven reakcí kyseliny akrylové, akrylamidu a humátu draselného. Jsou zde zkoumány optimální podmínky výroby syntetických superabsorbentů vody s obsahem huminových kyselin a cílem je nalezení nejvhodnějšího způsobu přípravy superabsorbčního polymeru a získat optimální reakční podmínky pro přípravu tohoto superabsorbentu tak, aby u superabsorbentu byly zachovány požadované funkčnosti výsledných materiálů.

V dalším článku se autoři [60] zabývali syntézou superabsorbentu kopolymerační reakcí škrobu, kyseliny akrylové a humátu sodného ve vodném roztoku. Podstatnou změnou je zde nahrazení škrobu za akrylamid. Škrob je polymerní sacharid, který má mnoho vynikajících vlastností, je biologicky odbouratelný a obnovitelný. Tento nový přístup poukázal na slibné využití přírodních zdrojů ve výrobě superabsorbentu. Jedná se o materiál, který by mohl výrazně snížit výrobní náklady a je šetrnější k životnímu prostředí. Superabsorbent měl opět vynikající absorpční schopnosti.

Z tohoto stručného přehledu je patrné, že superabsorbenty mají sami o sobě veliký význam využitelný ve výživě půdy i samotných rostlin a přísávek další složky do sorbentu v podobě huminových látek je dalším krokem ve vývoji těchto materiálů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Řešení této diplomové práce bylo součástí rozsáhlého zakázkového výzkumu, spolufinancovaného komerčním partnerem. Proto nebudou v experimentální části konkretizovány jednotlivé komponenty vyvíjeného hydrogelového materiálu.

Tabulka 1 Označení jednotlivých komponent

Označení	Popis komponenty
A	monomer 1
B	monomer 2
C	neutralizační činidlo 1
D	neutralizační činidlo 2
E	síťovací činidlo
F	iniciátor
G	napěňovadlo
HK	sůl huminových kyselin

Všechny použité chemikálie byly pořízeny od dodavatelů (Sigma-Aldrich, Lach Ner, Penta) v analytické čistotě a použity bez dalšího přečištění.

Prášková forma humátu draselného je prodávána pod názvem Lignohumát A. Primárně je určen pro výrobu hnojivových směsí. U dodaného humátu byla provedena elementární analýza, která byla měřena na ÚSMH AVČR Praha pomocí mikroanalyzátoru Flash 1112 od firmy Carlo Erba. Dle prvkové analýzy byly u Lignohumátu A zjištěny tyto parametry uvedené ve hmotnostních procentech (u prvkového obsahu se jedná o procenta suchého bezpopelového vzorku): vlhkost 9,09 %, popel 22,07 %, uhlík 38,02 %, vodík 3,22 %, dusík 0,57 %, síra 2,51 % a kyslík 33,71 %.

4.2 Použité přístroje

- FT-IR spektrometr Nicolet iS 50 (Thermo Scientific), hydraulický lis Trystom H62 na přípravu KBr tablet
- Reometr ARG2 Rheometer (TA Instruments)
- Analyzátor vlhkosti Denver IR35
- Magnetická míchačka s řízeným ohřevem
- Navážky SCALTEC SPB 42
- Sušárna Venticell
- pH metry WTW 330 a Mettler Toledo Seven Multi
- vpichová elektroda Metrohm

4.3 Příprava syntetického hnojiva

Jedním z dílčích cílů této diplomové práce byla optimalizace přípravy superabsorbčních polymerů ze základního superabsorbentu s vybranými komponenty tak, aby byly splněny požadavky zadavatelské firmy.

4.3.1 Příprava základního superabsorbentu

Účelem bylo najít co nejvhodnější postup přípravy syntetického superabsorbentu s obsahem co největšího množství huminových kyselin a odbourání jedné z komponent – B, pro jeho toxicitu v případě nedokonalé polymerační reakce. To vše s ohledem na zachování požadované funkčnosti výsledných materiálů a to především schopnosti absorbovat a udržet dostatečné množství vody.

Samotná příprava základního superabsorbentu byla realizována dle následujícího postupu: Reakční směs (vodný roztok reakčních komponent) obsahovala 24,67 hm. % monomeru A, 1,3 hm. % monomeru B, 8,22 hm. % neutralizačního činidla C, 1,73 hm. % HK, 0,03 hm. % síťovacího činidla E a 0,87 hm. % iniciátoru F. Komponenty byly do reakční směsi přidávány za stálého míchání, a to v pořadí, v jakém jsou uvedeny koncentrace komponent v reakční směsi. Kompletní reakční směs byla následně zahřívána a za stálého míchání na magnetické míchačce s ohřevem na teplotu 84 ± 1 °C, dokud neproběhla polymerizace reakční směsi. Vzniklý produkt byl následně umístěn do sušárny a sušen po dobu dvou dní při 85 °C (teplota byla zvolena tak, aby polymerace proběhla v co nejvyšším dosažitelném rozsahu). Po dokonalém vysušení byl vzorek rozdrcen.



Obr. 4 *Polymerační reakce superabsorbentu bez obsahu huminové složky (vlevo) a s obsahem huminové složky (vpravo)*

4.3.2 Optimalizace přípravy superabsorbentu

V rámci optimalizace procedury byl uvedený postup přípravy opakován pro různé koncentrace jednotlivých komponent v reakční směsi, případně byla některá komponenta přidána (napěňovalo G), vynechána nebo nahrazena komponentou jinou (neutralizační činidlo C nahrazeno činidlem D).

U připravených superabsorbentů byla vždy vizuálně hodnocena křehkost výsledného materiálu a jeho základní botnací charakteristiky. Detailní fyzikálně-chemické charakterizaci byly následně podrobeny pouze vybrané materiály.

4.3.2.1 Vliv přídavku napěňovadla

První optimalizovanou komponentou u základního superabsorbentu bylo napěňovadlo G. Důvodem byla velice tvrdá konzistence vzorku po vysušení, kterou nebylo možno rozbít a předpoklad, že by mohlo dojít i ke zvýšení stupně nabotnění. Cílem tedy bylo dosáhnout křehké konzistence vzorku po vysušení a zvýšit jeho absorpci vody. Různá množství napěňovadla byla přidána do reakční směsi těsně před začátkem polymerace. Výsledkem byl vznik pěny – plynných rozkladných produktů dispergovaných v tuhnoucí kapalině. Tuhnutí ovšem neproběhlo zcela. Díky obsahu plynné složky se celý roztok nedostatečně prohřál. Potvrdilo se, že vzrůstající koncentrací napěňovadla ve vzorku rostl i jeho stupeň nabotnění. Pokud však obsah napěňovadla překročil 10 hm. %, nabotnalý vzorek měl zhoršenou konzistenci. Pěnidlo snížilo i tvrdost vysušeného vzorku.

S postupným zvyšováním obsahu humátu ve vzorku a dalšími úpravami koncentrací ostatních komponent však bylo ovšem pozorováno, že pěnidlo při polymerační reakci často spíše utlumuje průběh polymerace. Reakční směs s pěnidlem byla také po proběhnutí reakci lepivá a byla s ní tak horší manipulace než se směsí bez pěnidla. Ve většině případů v sušárně nedošlo nikdy k úplnému vysušení hmoty, která měla gumový charakter a šla proto i špatně rozbíjet. Mimo to docházelo k napěnění reakční směsi samovolně i bez přídavku napěňovadla. Co se týče vlivu napěňovadla na absorpci vody, nebyl zde prokázán žádný výraznější vliv na zvýšení stupně nabotnění než v případě stejných vzorků bez přídavku pěnidla. Proto bylo při dalších experimentech pěnidlo vynecháváno.



Obr. 5 Připravený superabsorbent bez pěnidla (vlevo) a s obsahem pěnidla (vpravo)

4.3.2.2 Vliv typu použitého neutralizačního činidla a stupně neutralizace reakční směsi

Další změnou provedenou při přípravě syntetického hnojiva byla záměna neutralizační látky C za D. Důvodem byl požadavek, aby připravené hnojivo obsahovalo co nejvyšší podíl minerálních prvků N, P a K, které příznivěji působí na výživu rostlin. Bylo testováno, zda se změnou C na D, dojde ke změně průběhu polymerace. Nejdříve byly vzorky s C a D připraveny bez napěňovačů, pak byl pokus zopakován i s přidavkem napěňovačů G. Z výsledků plyne, že vzorky s D mají téměř 1,5krát nižší stupeň nabotnění, než když se do směsi přidával C. Následně byly vyzkoušeny tři hmotnostní poměry D: 5,91 hm. %, 10,66 hm. %; 12,78 hm. %. U všech tří poměrů došlo k podobnému nabotnění. Ani u jednoho z vybraných poměrů nedošlo k výraznější absorpci vody. Nejmenší stupeň nabotnění u všech tří vzorků byl naměřen v kyselém prostředí. Z výsledků plyne, že množství přidaného D nemá výrazný vliv na absorpci vody.

4.3.2.3 Vliv počátečního poměru monomerů v reakční směsi

Další zkoumanou komponentou byl poměr výchozích monomerů A a B. Byly vybrány tři hmotnostní poměry A k B 3 : 1, 10 : 1 a 29 : 1, a to vždy s několika různými hmotnostními obsahy HK v reakční směsi. Bylo testováno botnění takto připravených vzorků ve vodě a v kyselém resp. zásaditém prostředí. Bylo předpokládáno, že obsah monomeru B ovlivní botnací schopnosti výsledného materiálu především v kyselém prostředí. Bylo ovšem zjištěno, že rozdílné poměry monomerů A a B nezpůsobovaly žádné výraznější rozdíly v botnacích schopnostech ani při vlastním průběhu polymerace. Proto byla testována také příprava vzorku bez přítomnosti monomeru B. Na přípravu ani na absorpci vody nemělo vynechání B výraznější vliv. Další příprava superabsorbentu tak probíhala bez přítomnosti B.

4.3.2.4 Vliv celkového obsahu huminové komponenty

Velmi důležitým požadavkem bylo navýšit o co nejvíce množství humátu, aniž by se neúměrně snížily botnací schopnosti superabsorbentu. Byly testovány různé přísady humátu o rozsahu 1,73 hm. % až 14,5 hm. %. Při navýšení humátu na 3,4 hm. % k základním navázkám ostatních komponent, došlo k výraznému utlumení polymerační reakce a výsledný materiál nebyl dostatečně tuhý. Proto bylo nutné upravit k požadovanému množství humátu i množství iniciátoru F, aby byl zachován vždy hmotnostní poměr humátu k iniciátoru 2 : 1. Pokud se řídíme tímto poměrem, dochází k žádanému tuhnutí reakční směsi – zreagovaná směs není tekutá a vznikají materiály pevné konzistence, které se nerozpouští ve vodě. Při větším množství iniciátoru roste hustota síťování a je snížena botnací schopnosti výsledného materiálu. Bylo také zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím humátu ve vzorku při zachování tohoto poměru – klesá rovnovážný stupeň nabotnění. Výsledky této části optimalizace postupu prokázaly, že jsme schopni v materiálu navýšit přísadek humátu až téměř osminásobně, aniž by byla snížena jeho botnavost pod kritickou hranici (jako kritérium kvality byl požadován stupeň nabotnění nad 100 g/g).

Při zvýšení obsahu humátu a iniciátoru je nutné přizpůsobit i množství přidaného síťovacího činidla, bez něhož i po úpravě humátu a iniciátoru nedochází k dostatečnému ztuhnutí směsi. Je nutné ho také navýšit. Pokud byly však porovnány různé navázky E (množství bylo od základní navázky zvýšeno 2,5×, 5×, 7,5× a 10×) se zachováním konstantní humátu a iniciátoru, lze sledovat pokles absorpce vody s růstem přísady síťovacího činidla E. Desetinásobná navážka má už negativní efekt na botnění, při tak velkém

množství síťovacího činidla už docházelo k velice nízké absorpci vody. S navýšením jednotlivých komponent došlo i ke zvýšení reakční teploty, kdy k tunutí reakční směsi probíhalo až při teplotě kolem 93 ± 1 °C.



Obr. 6 Reakční směs (s 1,73 hm. % humátu) po polymerační reakci

4.3.3 Fyzikálně-chemická charakterizace vybraných finálních materiálů

Na další charakterizaci základními i pokročilými metodami materiálové analýzy bylo vybráno 11 superabsorbentů s různými parametry přípravy.

Tabulka 2 Vyjádření jednotlivých komponent ve vzorcích v hm. %

Popis vzorku	Jednotlivé komponenty [hm. %]						
	A	B	D	HK	E	F	G
Vzorek 1	21,58	-	7,19	12,11	0,06	6,06	-
Vzorek 2	21,56	-	7,19	12,11	0,12	6,06	-
Vzorek 3	24,34	-	8,11	5,12	0,07	2,56	-
Vzorek 4	20,62	-	6,87	14,47	0,17	7,23	-
Vzorek 5	19,90	-	6,63	13,96	0,17	10,47	-
Vzorek 6	21,39	-	7,13	15,01	0,18	3,75	-
Vzorek 7	20,63	-	6,88	14,48	0,12	7,24	-
Vzorek 8	19,98	1,05	6,66	14,02	0,11	7,01	-
Vzorek 9	23,16	-	7,72	8,12	0,06	4,06	-
Vzorek 10	18,43	-	6,14	12,93	0,10	6,47	4,20
Vzorek 11	24,67	1,3	8,24	1,73	0,03	0,87	-

Pro srovnání byl charakterizován základní superabsorbent (vzorek 11). Dále byly vybrány vzorky charakterizující hraniční obsahy humátu ve vzorku (vzorky 3 a 4). První vzorek charakterizuje velký přídavek humátu, kdy vzorek s tímto množstvím humátu má stupeň nabotnění pod 100 g/g a druhý vzorek s malým množstvím humátu, kdy jeho stupeň nabotnění byl nad 300 g/g.

Další vzorky (vzorky 5 a 6) byly vybrány z hlediska množství iniciátoru ve vzorku. Záměrně zde nebyl dodržen doporučený poměr humátu k iniciátoru 2 : 1, aby byly ilustrovány odlišnosti takto připravených materiálů. První vzorek charakterizuje velký přídavek F. Poměr humátu k iniciátoru je 1,3 : 1, a vzorek při tomto množství už téměř nebotnal a druhý vzorek, který měl malý přídavek iniciátoru. Poměr humátu k iniciátoru je 4 : 1.

Vzorky 1 a 2 byly vybrány z důvodu zhodnocení vlivu množství síťovacího činidla ve vzorku. Ze všech připravených řad vzorků s různými navážkami humátu, měly vzorky právě s 12,11 hm. % humátu zřejmý rozdíl ve stupni nabotnění. Vzorek s obsahem síťovadla 0,06 hm. % E (vzorek 1) měl stupeň nabotnění nad 100 g/g a splňoval kritéria botnavosti. Vzorek s 0,12 hm. % E (vzorek 2) už byl pod 100 g/g a tento parametr již nesplňoval. Zatím co vzorky s 14,5 hm. % humátu měly u obou množství stupeň nabotnění pod 100 g/g a naopak vzorky s 8,1 hm. % humátu měly stupeň nabotnění nad 100 g/g, proto se jevílo zajímavější porovnat množství síťovadla u vzorků s tímto množstvím humátu.

Vzorky 7 a 8 byly vybrány z hlediska přítomnosti monomeru B v reakční směsi. Prvotním požadavkem na vyvíjený materiál bylo inkorporovat do vzorků co největší množství humátu, a to bez přítomnosti ekologicky zatěžujícího monomeru B. Zajímavé proto bylo porovnat fyzikálně-chemické charakteristiky vzorků připravených bez resp. s monomerem B.

Vzorek 9 byl vybrán z řady vzorků s 8,12 hm. % humátu jako nejlépe botnající. Byl také nejlépe botnající ze vzorků s větším přídávkem humátu.

Poslední vzorek (vzorek 10) byl vybrán pro posouzení vlivu přídávku napěňovačů k reakční směsi.



Obr. 7 Superabsorbent po vysušení v sušárně (vlevo) a následně rozbitý superabsorbent (vpravo)

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Botnací charakteristiky

5.1.1 Vliv pH a iontové síly na botnání vzniklých superabsorbentů

V této části práce byl zkoumán vliv různých prostředí na absorpci vody vybraných superabsorbentních polymerů a stanovení optimálních podmínek jejich botnání. Cílem bylo zjistit, jak jednotlivé komponenty a jejich množství u vybraných superabsorbentů ovlivňují stupeň nabotnání, rychlost dosaženého rovnovážného stupně nabotnání a dále sledovat, zda nedochází u nějakého superabsorbentu k nežádoucím jevům, jako je jejich rozpouštění. Dále bylo měřeno vnitřní pH nabotnalého hydrogelu v průběhu botnání. Sledováno bylo i pH roztoku v němž botnání probíhalo. Tyto botnací charakteristiky byly zkoumány v prostředích o různých hodnotách pH a ve vodných roztocích o různé koncentraci NaCl. Pro porovnání botnací schopností byly u vybraných superabsorbentů prostudovány také kinetiky botnání.

Byly připraveny roztoky o hodnotách pH 2, 4, 7, 9 a 11. V těchto pěti různých hodnotách pH bylo provedeno botnání vybraných 11 vzorků s rozdílnými charakteristikami v časových intervalech 1 hod., 3 hod., 5 hod. a 24 hod. V těchto časových intervalech byla sledována hmotnost nabotnalého hydrogelu, jejich vnitřní pH a změna pH jednotlivých roztoků, ve kterých botnání vzorků probíhalo.

Samotný experiment probíhal následovně.: Bylo připraveno 5 roztoků o výše uvedených hodnotách pH přikapáváním buď 1 M roztoku NaOH, nebo 1 M roztoku HCl do destilované vody. Ze silonového textilu byla připravena sítko, která byla připevněna do lahvíček. Odměrným válcem bylo do připravených lahvíček se sítky odměřeno a přelito 80 ml připravených roztoků. Přibližně po 15 min. bylo každé sítko vyjmuto, osušeno na povrchu buničinou a zváženo. Odvážené množství ($0,05 \pm 0,001$ g) superabsorbentů ve formě co nejvíce rozmělněných kousků bylo ponořeno do připravených vodných roztoků o různých hodnotách pH. Silonová sítko s nabotnalými vzorky pak byla v časových intervalech 1 hod., 3 hod., 5 hod. a 24 hod. vždy vyjmuta, osušena na povrchu buničinou, zvážena a vyfocena.

Absorpce vody superabsorbentem byla charakterizována stupněm nabotnání Q_{H_2O} vypočítaným podle rovnice (1).

Během botnání bylo porovnáno ovlivnění hodnot pH připravených roztoků uvolňováním huminových kyselin z botnajících hydrogelů. Projevily se zde pufrací schopnosti huminových látek, tj. schopnost udržovat hodnotu pH okolního roztoku na konstantní hodnotě.

Změřením pH roztoků, ve kterých botnání probíhalo, byl pozorován u pH 4, 7, 9 a 11 posun od jejich původních hodnot. U původních roztoků o pH 4, 7 a 9 byly hodnoty v průběhu botnání udržovány po celou dobu měření na konstantní hodnotě v rozmezí pH 5 až 6. U roztoku o pH 11 klesala hodnota dle množství humátu ve vzorku. S vyšším obsahem humátu měl roztok hodnotu pH mezi 6 až 7. U nižších hodnot humátu byly hodnoty pH o něco vyšší, ale s časem také postupně klesaly. Pouze nejvíce kyselý roztok udržoval své pH i v průběhu botnání na počáteční hodnotě 2.

Změnou pH roztoku bylo ovlivněno i vnitřní pH nabotnalých hydrogelů, které bylo měřeno pomocí vpichové elektrody. U hydrogelů, které botnaly v roztocích o hodnotách pH 2, nebylo možné přesně změřit hodnoty vnitřních pH vzhledem k nízkému stupni nabotnání. V roztocích o vyšších hodnotách pH byly u všech hydrogelů změřeny hodnoty pH

mezi 5 až 6. Ani v krajních oblastech nedocházelo k nežádoucím jevům jako rozpouštění hydrogelu. Výsledky měření pH jak v botnacím prostředí, tak také v botnajícímu gelu, ilustrují zajímavý pufrací potenciál vyvíjených materiálů při zemědělských aplikacích. Je patrné, že odchylky pH prostředí od neutrálních hodnot, způsobené kontaminací půdy kyselými či zásaditými zplodinami, mohou být aplikací těchto materiálů dobře kompenzovány v poměrně širokém rozsahu pH, což by mělo mít pozitivní efekt na úrodnost půdy.

Vzhledem ke sníženým hodnotám pH nelze na základě popsání experimentů hodnotit vliv konkrétní hodnoty pH na botnání superabsorbentu. U stanovených kinetik (grafy viz příloha č. 1) je však zachována předpokládaná botnavost, kde u vzorku s nejmenším obsahem humátu je pozorována nejvyšší botnavost, která s rostoucím obsahem humátu ve vzorku klesala.



Obr. 8 Nabotnalý superabsorbent

Přestože předchozí experiment, zaměřený na botnání superabsorbentů v kyselých a zásaditých prostředích, poměrně dobře simuloval přirozené podmínky (kontaminované kyselé a zásadité půdní roztoky), pro podrobnější posouzení vlivu pH na botnavost materiálu byl experiment zopakován v roztocích citrátového (pro kyselé hodnoty pH) a fosfátového (pro zásadité roztoky) pufru. Pufry mají lepší schopnost udržet v jistém rozmezí stabilní pH i po přidání silné kyseliny nebo zásady, dle předpokladů by tedy přídavek superabsorbentu neměl výrazně ovlivňovat pH namíchaných roztoků. Byly připraveny pufry o hodnotě pH 4, 7 a 9. Všechny připravené pufry měly hodnotu iontové síly 10 mM. Nízká hodnota iontové síly byla zvolena proto, aby nebylo botnání superabsorbentu potlačeno vysokým obsahem soli v roztoku (viz dále komentované experimenty).

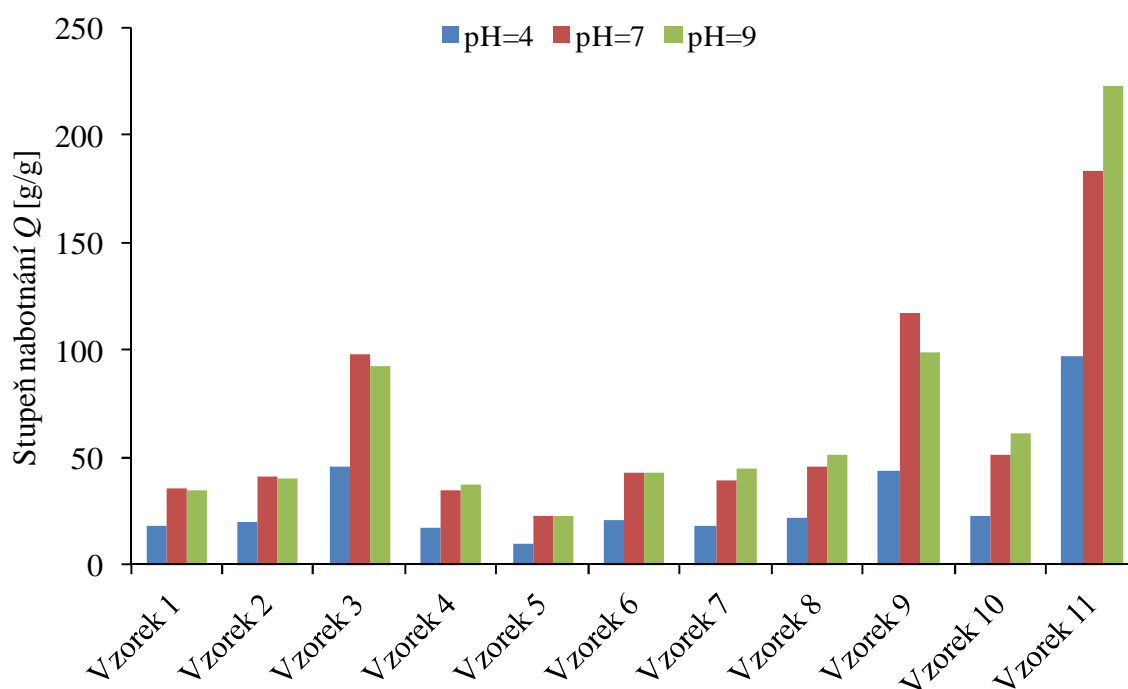
V těchto pufrech bylo provedeno botnání všech zkoumaných superabsorbentů dle postupu uvedeného výše. Nebyla zde však zkoumána kinetika botnání, ale pouze vliv konkrétní hodnoty pH o malé iontové síle na botnací schopnosti jednotlivých superabsorbentů. Proto byly hodnoty pH roztoku, vnitřního pH a hmotnosti nabotnalého vzorku změřeny za 24 hod. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (viz příloha č. 2).

Během botnání se původní pH kyselého a neutrálního pufru téměř nezměnila od původních hodnot 4 resp. 7. U zásaditého pufru kleslo pH z původní hodnoty 9 kleslo na hodnotu 7,4.

Vnitřní pH hydrogelů mělo podobnou hodnotu jako pH roztoků, ve kterých hydrogely botnaly.

Stupeň nabotnění u většiny hydrogelů klesal od nejvíce zásaditého po kyselé pH, popřípadě byly rozdíly ve stupni nabotnění mezi hydrogely, které botnaly v roztocích o původním pH 7 a 9, jen velice nepatrné. Výraznější rozdíl byl pozorován u hydrogelů s 5,12 hm. % a 8,12 hm. % humátu. To, že hydrogely výrazněji botnaly v roztoku o pH 7, může být způsobeno rozpouštěním těchto vzorků ve zmíněném pH, platí to především pro vzorek s 5,12 hm. % humátu, což mohlo také ovlivnit jeho stupeň nabotnění. Všechny vzorky botnaly nejméně v pufru o hodnotě pH 4.

Dle předpokladu byl největší stupeň nabotnění zjištěn u základního vzorku s 1,73 hm. % humátu. Množství přidaného humátu ovlivňovalo stupeň nabotnění, s jeho rostoucím obsahem stupeň nabotnění u vzorků klesal. Ostatní přidané komponenty a jejich různá množství v hydrogelech již neovlivňovaly stupeň nabotnění nějak výrazněji.



Obr. 9 Srovnání stupně nabotnění vybraných superabsorbentů v pufrách o různých hodnotách pH. (popis vzorků viz tabulka 2)

Studium vlivu iontové síly bylo realizováno různým přidavkem nízkomolekulárního elektrolytu NaCl do botnacího roztoku. Přidávky byly voleny tak, aby byl otestován vliv koncentrace soli v roztoku v rozsahu 0,1–5 hm. %.

Vlastní experiment probíhal tak, že byly nejprve připraveny čtyři vodné roztoky o různých koncentracích NaCl (0 až 5 hm. %). Odvážené množství ($0,05 \pm 0,001$ g) superabsorbentu ve formě co nejvíce rozmělněných kousků bylo ponořeno do 80 ml připravených roztoků. Poté byl opět proveden botnací experiment podle uvedeného postupu (viz výše). Měření probíhalo v intervalech 1 hod., 3 hod., 5 hod. a 24 hod. V těchto časových intervalech byla sledována hmotnost nabotnalých hydrogelů, jejich vnitřní pH a změna pH jednotlivých roztoků, ve

kterých botnání vzorků probíhalo. V roztocích bylo změřeno 11 vzorků s rozdílnými charakteristikami.

Iontová síla dle předpokladu ovlivnila absorpci vody. Výsledky botnání poukazují na pokles stupně nabotnění s rostoucí koncentrací NaCl. I přes provedené experimenty však nebyla pozorována žádná charakteristická kinetická závislost stupně nabotnění u vzorků botnajících v NaCl (grafy uvedeny v příloze č. 3). Přidané komponenty, ani jejich různá množství ve vzorcích neměla ve větších koncentracích NaCl už žádný vliv na stupeň nabotnění nebo byly jejich rozdíly zcela zanedbatelné. Největší rozdíly ve stupni nabotnění mezi různými navážkami komponent byly pozorovány dle předpokladu v čisté vodě, bez přídavku NaCl. Nejzajímavější rozdíly byly sledovány právě u vzorků, které botnaly v 0,1% NaCl, kdy už botnání ovlivňoval jistý přídavek nízkomolekulárního elektrolytu, ale botnací schopnost byla ještě u všech zkoumaných vzorků z části zachována. I zde byly pozorovány rozdíly ve stupni nabotnění mezi různými navážkami komponent.

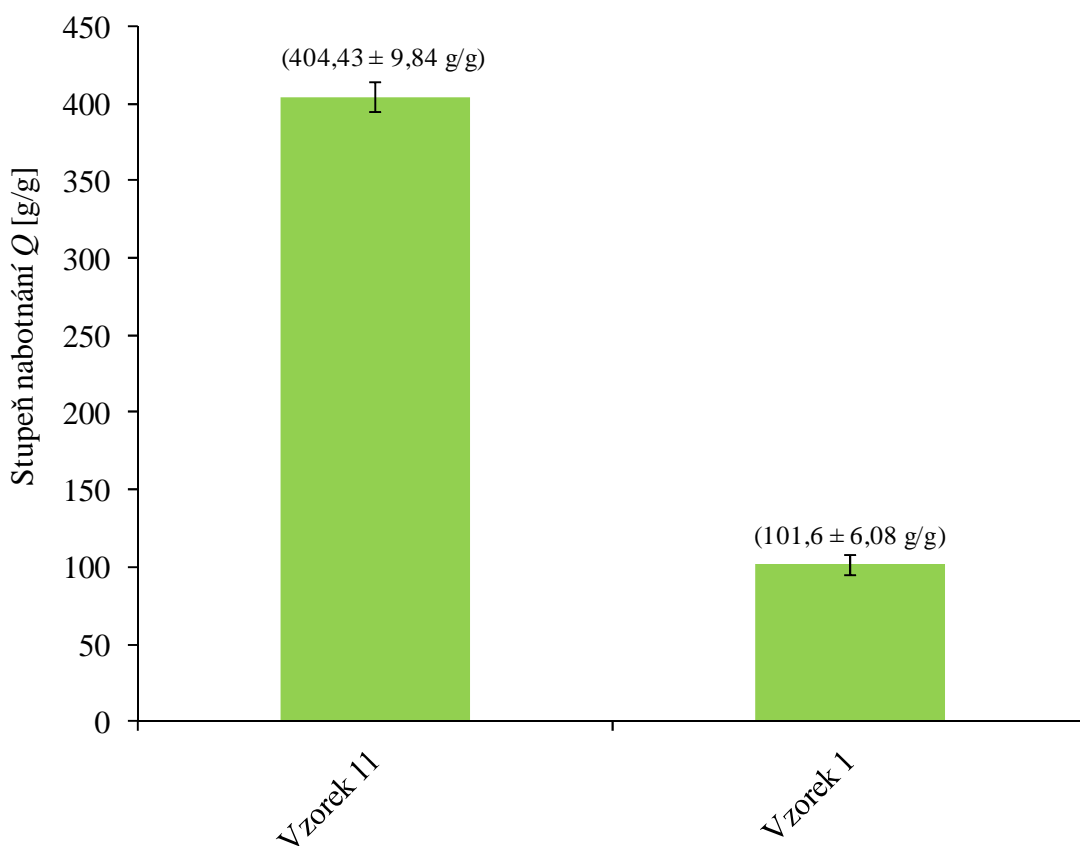
Změřené pH roztoků, ve kterých botnání vzorků probíhalo, klesalo s rostoucí koncentrací NaCl. Velice podobné bylo u 0% NaCl a 0,1% NaCl. V 0% NaCl mělo nejvyšší hodnotu pH, která činila průměrně kolem 5,6. V 0,1% NaCl byla hodnota pH průměrně 5,3. U 1% NaCl byla hodnota pH 4,8, u 5% NaCl 4,45. Tyto hodnoty jednotlivých roztoků zůstaly ve všech případech, kdy bylo provedeno botnání jednotlivých vzorků, velice podobné (skoro se neměnily). Vnitřní pH u hydrogelů, které botnaly v čisté vodě a v 0,1% NaCl, činilo přes 5. Hodnoty vnitřního pH odpovídaly pH jejich roztoků. Vnitřní pH hydrogelů, které botnaly v 1% a 5% NaCl nebylo změřeno, protože vzorky téměř nenabotnaly.

V následující tabulce byly porovnány stupně nabotnění hydrogelů, které botnaly v roztoku o pH 7 připravených z fosfátového pufru o iontové síle 10 mM a stupně nabotnění hydrogelů botnajících v roztoku s iontovou silou 0,1 % NaCl po dobu 24 hod (viz příloha 5). Oba roztoky, ve kterých botnání hydrogelů probíhalo, měly velice nízké hodnoty iontové síly. Srovnání je provedeno v tabulce 3, kde jsou hodnoty uvedeny. Naměřené hodnoty z obou botnání jsou velice podobné a nijak výrazněji se mezi sebou neliší, což naznačuje dobrou reprodukovatelnost botnacího experimentu.

Tabulka 3 Srovnání hodnot stupně nabotnění v 0,1% roztoku NaCl a v pufru o pH 7 (popis vzorků viz tabulka 2).

Vzorek	Stupeň nabotnění v 0,1% roztoku NaCl [g/g]	Stupeň nabotnění v pufru o pH=7 [g/g]
Vzorek 1	36,62	35,41
Vzorek 2	69,78	41,46
Vzorek 3	119,92	97,68
Vzorek 4	63,10	34,80
Vzorek 5	27,04	22,75
Vzorek 6	59,32	42,88
Vzorek 7	23,20	39,21
Vzorek 8	42,90	46,00
Vzorek 9	89,14	117,00
Vzorek 10	45,96	51,55
Vzorek 11	183,76	188,08

U provedených měření bylo nutné odhadnout přesnost botnacích experimentů. Z časových a kapacitních důvodů nebylo možné každý botnací experiment provádět ve více opakováních. Proto byla statisticky určena reprezentativní směrodatná odchylka stupně nabotnění. Aby byl pokryt rozsah zkoumaných vzorků, byly vybrány 2 vzorky o velkém a malém množství humátu (stupeň nabotnění těchto vzorků vykazoval při dosud provedených experimentech výrazné odlišnosti) – v tomto případě byl vybrán vzorek vzorek 11 a vzorek 1 (dle tabulky 2). Botnání probíhalo v čisté vodě 24 hodin. U obou typů superabsorbentů bylo provedeno stanovení rovnovážného stupně nabotnění pro pět různých vzorků jednoho resp. druhého typu. Z těchto pěti naměřených hodnot byla vypočítána výběrová směrodatná odchylka. U vysoké i nízké hodnoty stupně nabotnění byla zjištěna odchylka pod 10 %.



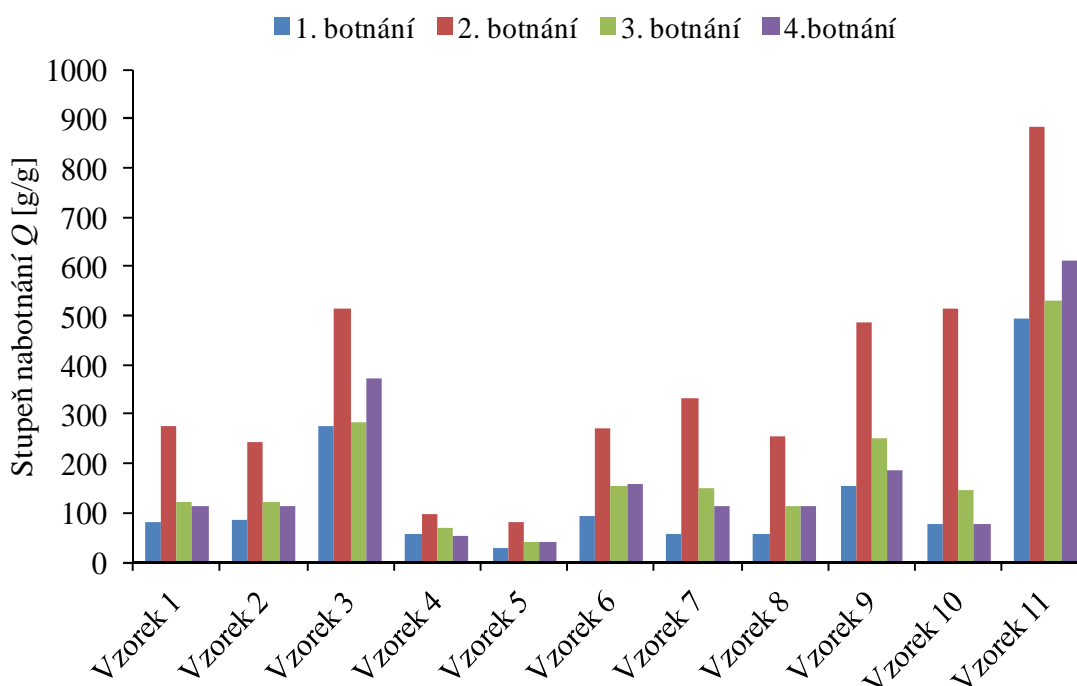
Obr. 10 Vypočtené hodnoty výběrové směrodatné odchylky pro vybrané hydrogely (popis vzorků viz tabulka 2)

5.1.2 Opakované botnění

V další části byla testována schopnost superabsorbentů botnat reverzibilně. Kapacita superabsorbentů, nebo-li jeho schopnost opakovaně přijmout velké množství vody, patří stejně jako absorpční schopnost a stupeň nabotnění mezi jejich důležité aplikační vlastnosti.

V experimentu byly sledovány schopnosti stejných 11 vybraných vzorků (viz tabulka 2) absorbovat vodu a opakovaně botnat v čisté vodě po dobu 24 hod. Zbytky sorbentů byly vždy po ukončení botnání sušeny po dobu 24 hod. při 55 °C v sušárně. Botnání bylo zopakováno

celkem čtyřikrát u každého vzorku. Stanovené stupně nabotnutí pro jednotlivá opakování experimentu jsou uvedeny na obr. 11.



Obr. 11 Porovnání opakovaného botnání vybraných superabsorbentů (popis vzorků viz tabulka 2)

U všech vzorků byl nejnižší stupeň nabotnutí při prvním botnání, naopak při druhém botnání, kdy byly nabotnalé vzorky vysušeny a dále použity na opakované botnání, dosáhly všechny vzorky výrazně vyššího stupně nabotnutí. Po druhém opakovaném botnání už se stupeň nabotnutí s každým opakovaným botnáním zmenšoval. Výjimku tvořily vzorky s nejnižším obsahem humátu (1,73 hm. % a 5,12 hm. %), u nichž bylo čtvrté botnání ještě vyšší než třetí opakované botnání. To bylo vizuálně i dobře pozorovatelné z pořízených fotografií. Vysvětlením může být malé množství humátu ve vzorcích, takže oba zkoumané hydrogely neztrácely svoje vysoké botnací schopnosti. Po čtvrtém botnání již nebylo vhodné použít hydrogely na další botnání, vzorky s větším množstvím humátu než 5,12 hm. % již měly špatné mechanické vlastnosti.

Experiment zaměřený na reverzibilní botnání byl zopakován také pro vzorky s různými navážkami humátu (1,73 hm. %, 5,12 hm. %, 8,12 hm. %, 12,11 hm. % a 14,47 hm. %) – viz příloha 4, jejichž schopnost opakovaného botnání byla ovšem hodnocena pouze vizuálně (bez vážení nabotnalých gelů). Co se týče konzistence a mechanických vlastností zkoumaných hydrogelů, jejich vizuálně hodnocené vlastnosti byly následující. U základního hydrogelu s 1,73 hm. % humátu se konzistence vzorků při opakovaném botnání téměř nezměnila, hydrogel byl pořád nabotnalý, vizuálně se nezměnily jeho mechanické vlastnosti. U vzorků s nižším obsahem humátu tzn. 5,12 hm. % a 8,12 hm. % byla po vysušení hydrogelu a opakovaném nabotnutí pozorována vodovější struktura, vzorek obsahoval na první pohled více vody a téměř se rozpouštěl. Po třetím a čtvrtém botnání se struktura hydrogelu nečekaně

zpevnila. U vzorků s 12,11 hm. % a 14,47 hm. % humátu se po druhém botnání začala zhoršovat konzistence a mechanické vlastnosti hydrogelů. Při třetím a čtvrtém nabotnání již vzorky neměly takovou nabotnalou strukturu, takže došlo k postupnému snižování stupně nabotnání.

Obecně byly potvrzeny botnací charakteristiky vzorků, kdy vzorky s nejnižším obsahem humátu dosáhly nejvyššího stupně nabotnání a se zvyšujícím se množstvím humátu ve vzorku se stupeň nabotnání zmenšoval. Můžeme říct, že všechny zkoumané vzorky byly schopné botnat opakovaně. Zhoršování konzistence a postupný rozpad hydrogelů při opakovaném botnání je důsledkem postupného uvolňování huminové složky. Lze však předpokládat, že v přírodě nebude průběh tak drastický, protože sušení hydrogelů neprobíhalo volně na vzduchu, ale bylo simulováno v „urychlených“ podmínkách (při 55 °C).



Obr. 12 Vysušený superabsorbent

5.2 Studium viskoelastických vlastností hydrogelů

Významnou objektivní charakterizací mechanických vlastností hydrogelových forem jsou reometrická měření. Studium viskoelastických vlastností síťovaných hydrogelů bylo prováděno měřeními na přístroji ARG2 Rheometer (TA Instruments) pomocí jednoduchých oscilačních testů za použití senzoru deska-deska o průměru 40 mm při teplotě 25 °C. Pro studium mechanických vlastností hydrogelů byly použity dva typy oscilačních testů. Nejdříve byla stanovena oblast lineární viskoelastické deformace testem, kdy byl vzorek oscilačně namáhán s konstantní frekvencí a měnil se amplitudou deformace. Druhým testem byl test s konstantní amplitudou napětí a měnil se frekvencí oscilací. Amplitudu napětí bylo nutné zvolit v oblasti lineární viskoelastické, aby při frekvenčních testech nedošlo k nevratné deformaci vzorku.

Všechny zkoumané vzorky hydrogelů byly charakterizovány elastickým modulem, viskozním modulem, komplexní viskozitou a v neposlední řadě také ztrátovým úhlem.

Elastický modul charakterizuje elastickou složku mechanických vlastností materiálu, viskózní modul charakterizuje jeho viskózní vlastnosti. Jestliže elastický i viskózní modul

mají konstantní frekvenční závislost a hodnota elastického modulu je řádově vyšší ve srovnání s modulem viskózním (tyto charakteristiky jsou typické pro pevně síťované lyogely), tak lze říct, že hydrogely vykazují typické chování pro viskoelastická tělesa spíše elastického charakteru. Čím jsou vyšší hodnoty modulů, tím lze hydrogely považovat za rigidnější, naopak hydrogely s nejnižšími hodnotami modulů nejméně odolávají deformaci.

Odlišnosti mechanických vlastností hydrogelů lze pozorovat i při vynesení frekvenční závislosti komplexní viskozity. Komplexní viskozita zahrnuje elastickou i viskózní složku do jednoho parametru, její absolutní hodnota opět vyjadřuje rigiditu studovaného materiálu. Extrémně vysoká komplexní viskozita je typická pro plně síťované hydrogely.

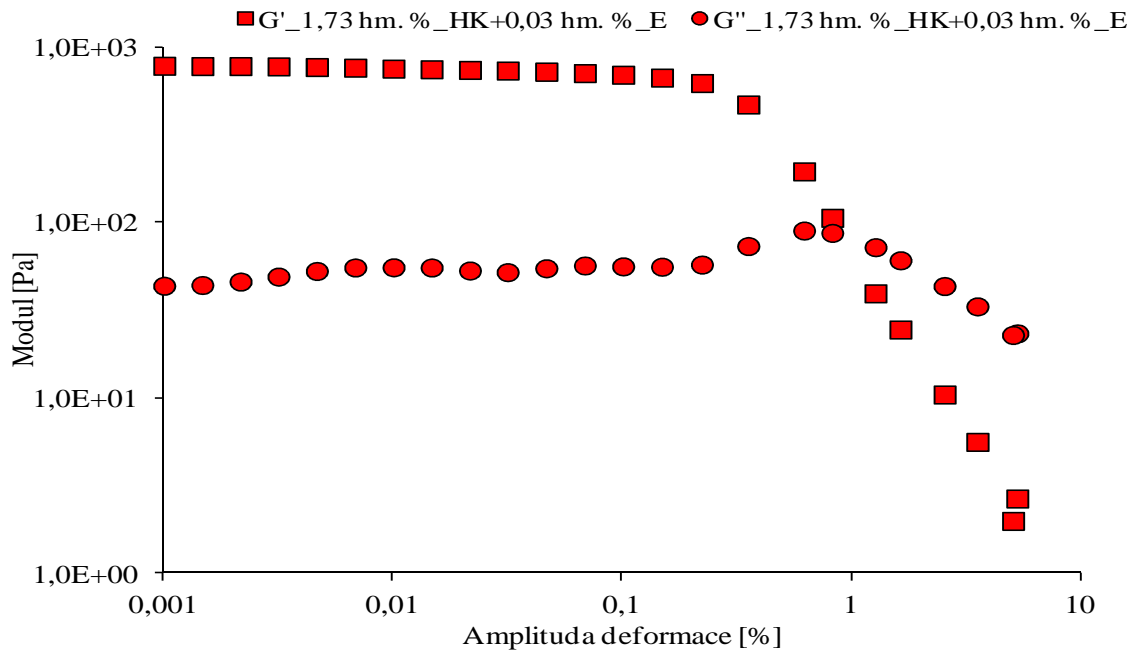
Ztrátový úhel reprezentuje poměr mezi elastickou a viskózní složkou. Podle velikosti ztrátového úhlu lze zjistit, zda převládá v materiálu viskózní nebo elastická složka. Jestliže je ztrátový úhel vyšší než 45° , materiál spíše vykazuje mechanické vlastnosti kapaliny, naopak čím je úhel menší, tím více se materiál svým chováním blíží modelu ideálního elastického tělesa. Pokud jsou závislosti této veličiny na frekvenci pro různé hydrogely totožné, indikuje to obdobný mechanismus síťování v těchto hydrogelech. Jestliže má závislost ztrátového úhlu odlišnou tendenci, vyjadřuje to odlišnosti ve způsobu síťování.

Nejdříve byla stanovena oblast lineární viskoelastivity (LVO), kterou je nezbytné znát pro další oscilační testy s konstantní amplitudou napětí a proměnnou frekvencí oscilací. Pro porovnání byl jednoduchý oscilační test s konstantní frekvencí a měnící se amplitudou deformace proveden pro hydrogely s 1,73 hm. % humátu (vzorek 11) a pro vzorky s 5,12 hm. % (vzorek 3) a s 12,11 hm. % humátu (vzorek 1). Vzhledem k širokému rozsahu návržek u zkoumaných hydrogelů byl deformační test proveden pro nalezení vhodné amplitudy u vybraných vzorků s nízkým a s vysokým obsahem humátu, aby bylo zjištěno, zda mají všechny hydrogely stejnou oblast lineární viskoelastivity a neliší se jejich amplituda deformace. Ve všech případech byla jako vhodná amplituda napětí zvolena hodnota 0,01 %, protože při vyšších amplitudách napětí již docházelo k nevratné deformaci zkoumaného vzorku (nevratně se porušují nejslabší vazby podílející se na tvorbě hydrogelové sítě), což je potvrzeno rapidním poklesem obou viskoelastických modulů.

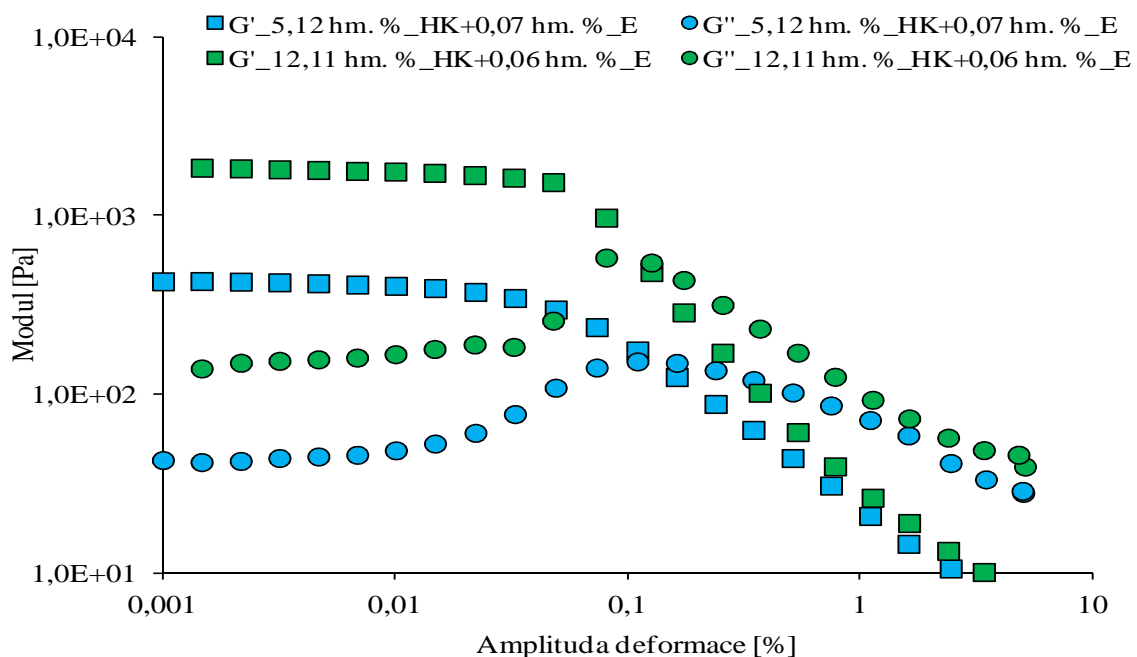
Z grafu (viz Obr. 13) lze pozorovat, že u základního vzorku docházelo k deformaci hydrogelu až při vyšší amplitudě napětí než u hydrogelů s vyššími návržkami humátu, vzorek je proto odolnější proti deformaci. Pro větší přehlednost jsou hydrogely s větší návržkou humátu zobrazeny v samostatném grafu (viz Obr. 14). Je patrné, že u hydrogelu jak s návržkou 5,12 hm. %, tak i 12,11 hm. % humátu, docházelo k nevratnému porušení struktury prakticky při stejné amplitudě napětí. Obdobná hodnota amplitudy napětí pro deformaci vzorku svědčí o stejném mechanismu vzniku hydrogelu.

Následně byly hydrogely podrobeny dalšímu oscilačnímu testu s různou frekvencí oscilací a zvolenou konstantní amplitudou napětí. Z grafických závislostí (viz Obr. 15) je patrné, že elastický modul převyšuje výrazně modul viskózní. Z toho lze usuzovat, že všechny zkoumané materiály disponují vysoce elastickou strukturou, typickou pro plně sesíťované hydrogely. Odlišnosti ve struktuře hydrogelu lze popsat závislostí komplexního modulu na frekvenci oscilací. Z frekvenční závislosti je patrné, že přidavek humátu ovlivňuje poměrně výrazně finální mechanické vlastnosti připravených hydrogelů. Z grafu lze usuzovat, že přidavek humátu zvyšuje viskoelastické vlastnosti hydrogelu. S postupně se zvyšujícím obsahem humátu v hydrogelech roste přímo úměrně hodnota komplexního modulu. Lze tedy tvrdit, že se stoupajícím množstvím humátu dochází ke vzniku pevnějších vzorků s rigidnější

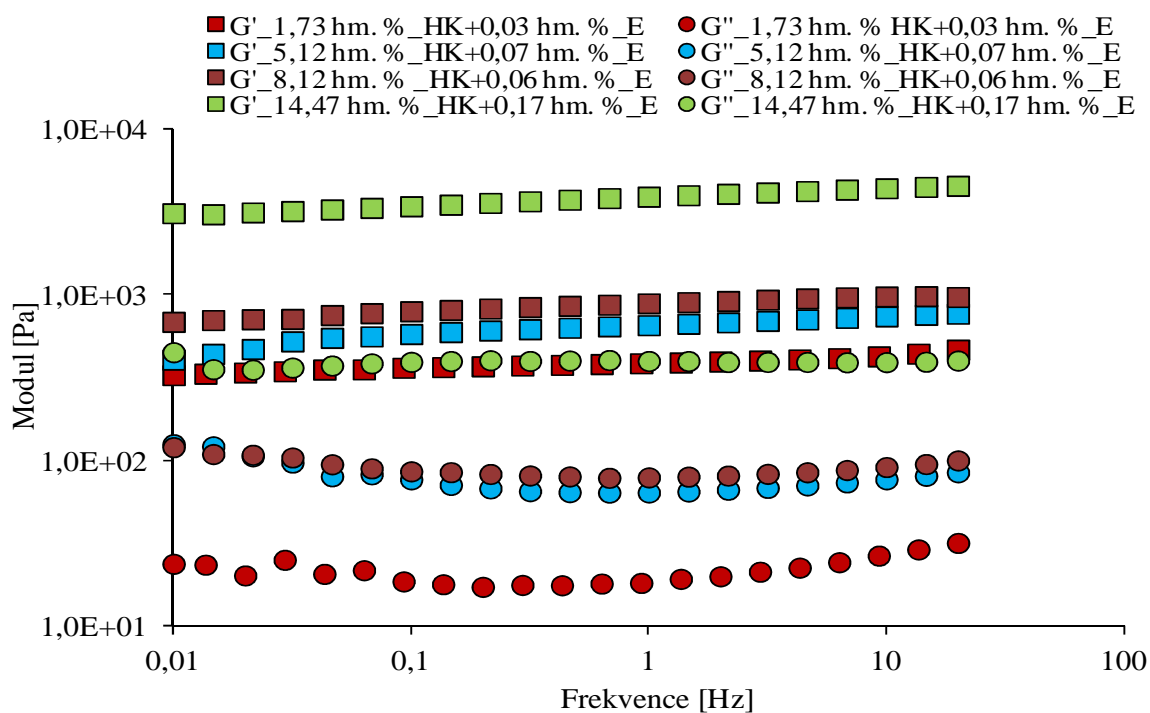
strukturou, což bylo patrné již při samotné manipulaci se vzorkem. Nejsou však pozorovány markantnější rozdíly mezi elastickým a viskózním modulem, protože ani v jednom případě nedosahoval rozdíl mezi oběma moduly větší než dva řády. Experimentálně bylo tedy ověřeno, že humát v hydrogelu má výrazný vliv na finální mechanické vlastnosti připravených hydrogelů.



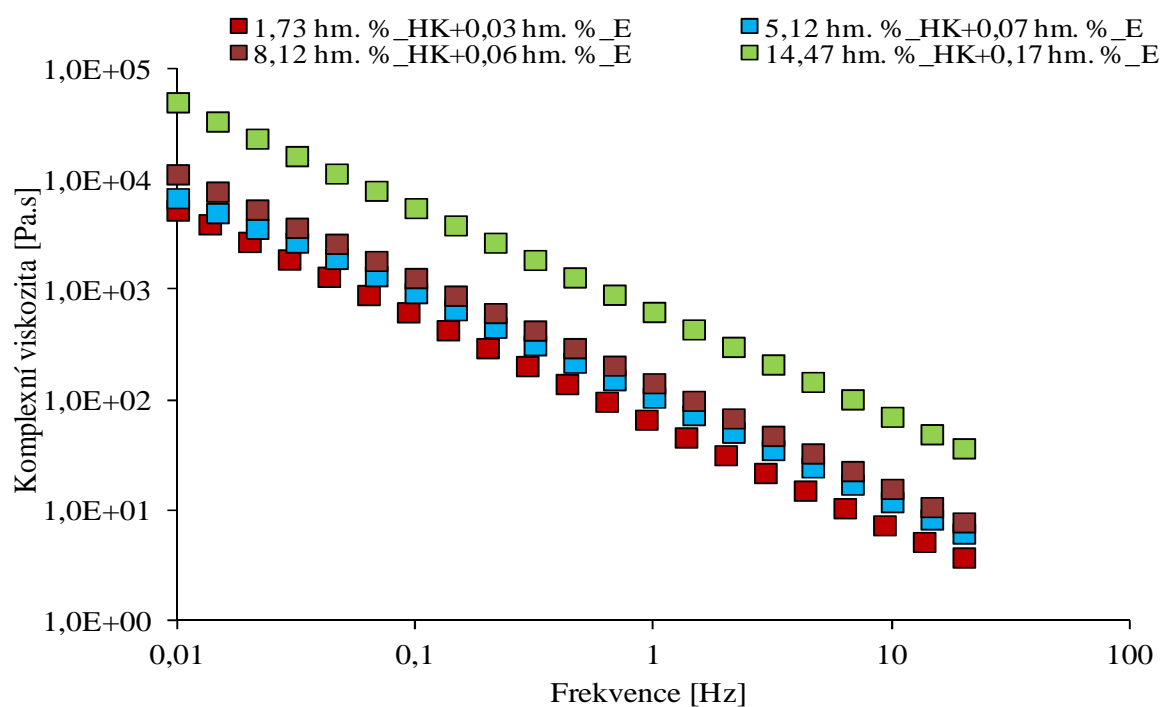
Obr. 13 Jednoduchý oscilační test s konstantní frekvencí a měnící se amplitudou deformace pro hydrogel s 1,73 hm. % humátu (Vzorek 11)



Obr. 14 Jednoduchý oscilační test s konstantní frekvencí a měnící se amplitudou deformace pro hydrogely s 5,12 hm. % a 12,11 hm. % humátu (Vzorky 3 a 8)

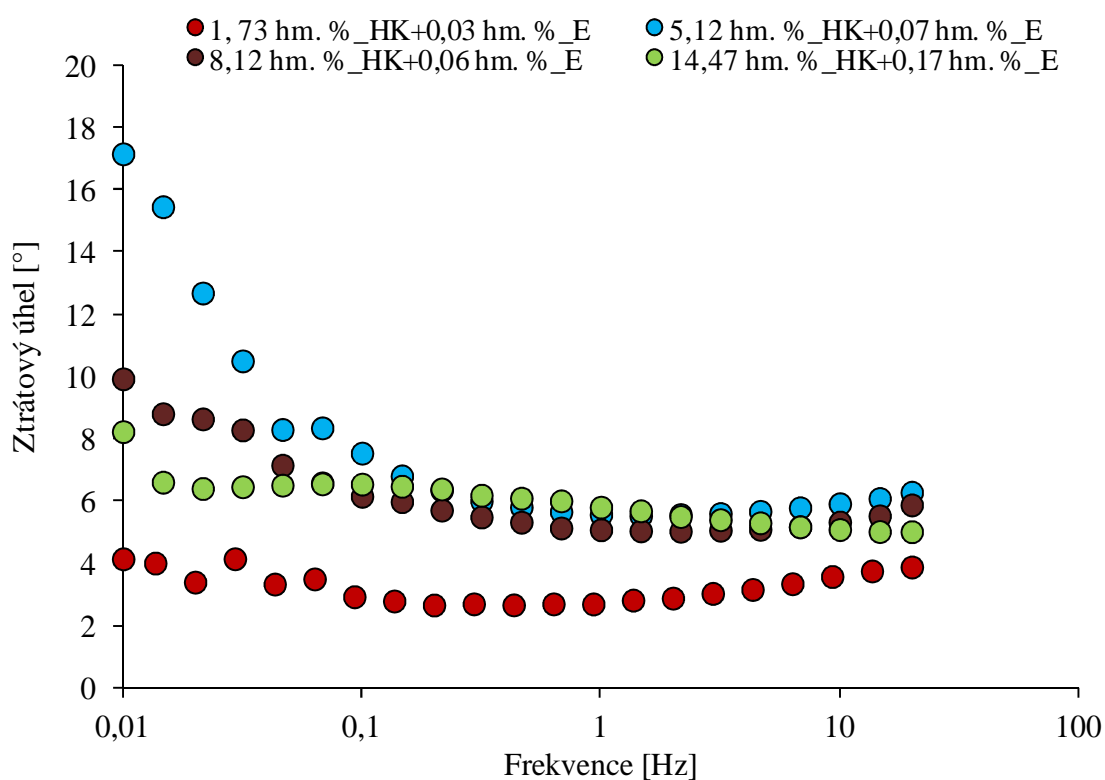


Obr. 15 Oscilační test s proměnou frekvencí oscilací a konstantní amplitudou napětí pro hydrogely s různými navážkami humátu (Vzorky 3, 4, 9 a 11)



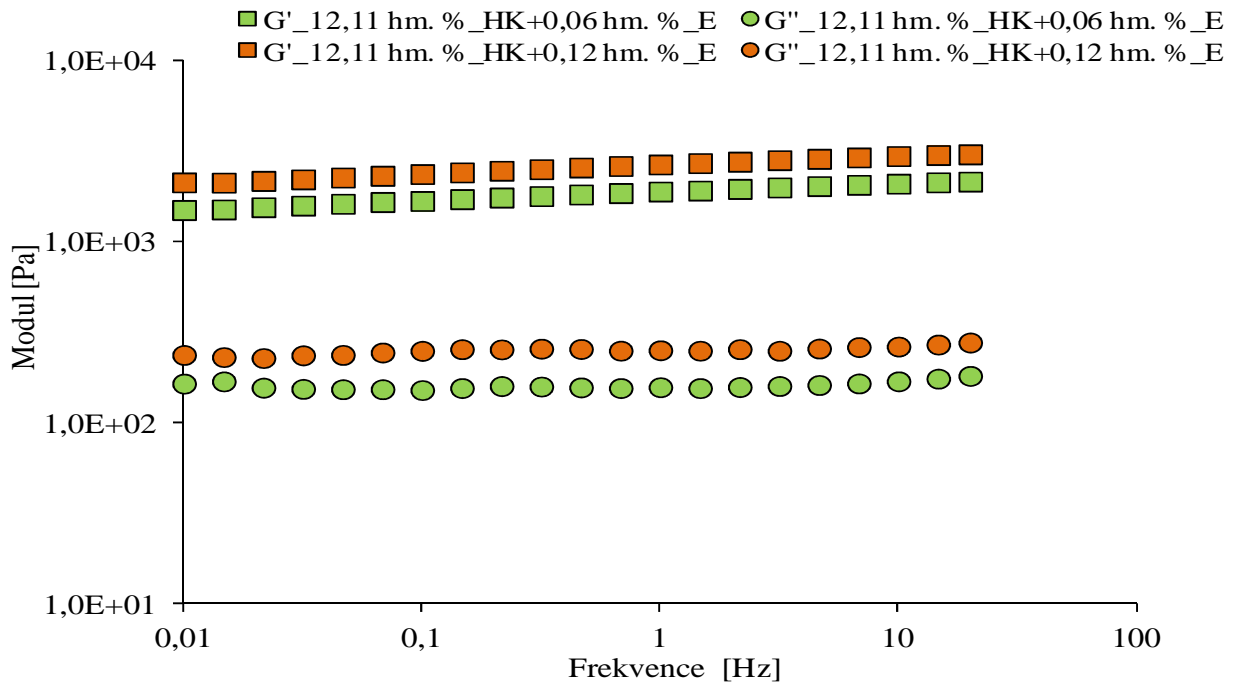
Obr. 16 Oscilační test závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami humátu (Vzorky 3, 4, 9 a 11)

Z grafu (viz Obr. 16) je patrné, že hydrogely s 1,73 hm. %, 5,12 hm. % a 8,12 hm. % humátu mají velmi podobné hodnoty komplexní viskozity, výjimku tvoří hydrogel s největším obsahem humátu, kdy se jeho hodnota komplexní viskozity zvyšuje. Lze tedy tvrdit, že s rostoucím obsahem humátu roste i hodnota komplexní viskozity. Ze závislosti ztrátového úhlu na frekvenci (viz Obr. 17) lze odečíst, že mají tendenci chovat se spíše elasticky než viskózně. Z grafu je patrné, že hodnoty ztrátových úhlů jsou u hydrogelů s vyšším obsahem humátu podobné, to svědčí o obsahu stejných typů vnitřních vazeb a síťujících vazeb. Referenční hydrogel o obsahu 1,73 hm. % humátu má však nižší hodnotu ztrátového úhlu a lze tedy usuzovat, že tento hydrogel je tvořen odlišným typem síťujících vazeb. Zajímavou odlišnost lze pozorovat u hydrogelu s 5,12 hm. % humátu, při nižší frekvenci namáhání se vzorek chová viskózněji – ztrátový úhel až 18°, zatímco u ostatních hydrogelů nemá frekvence deformace vliv – úhel je téměř konstantní.

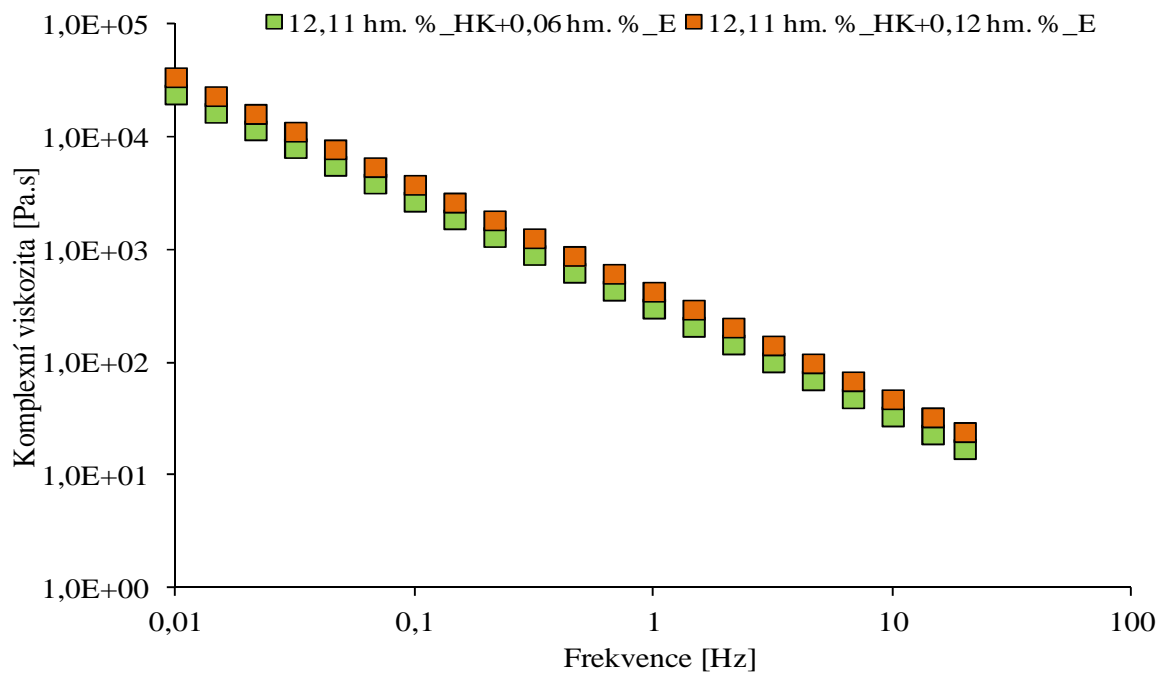


Obr. 17 Oscilační test závislosti ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami humátu (Vzorky 3, 4, 9 a 11)

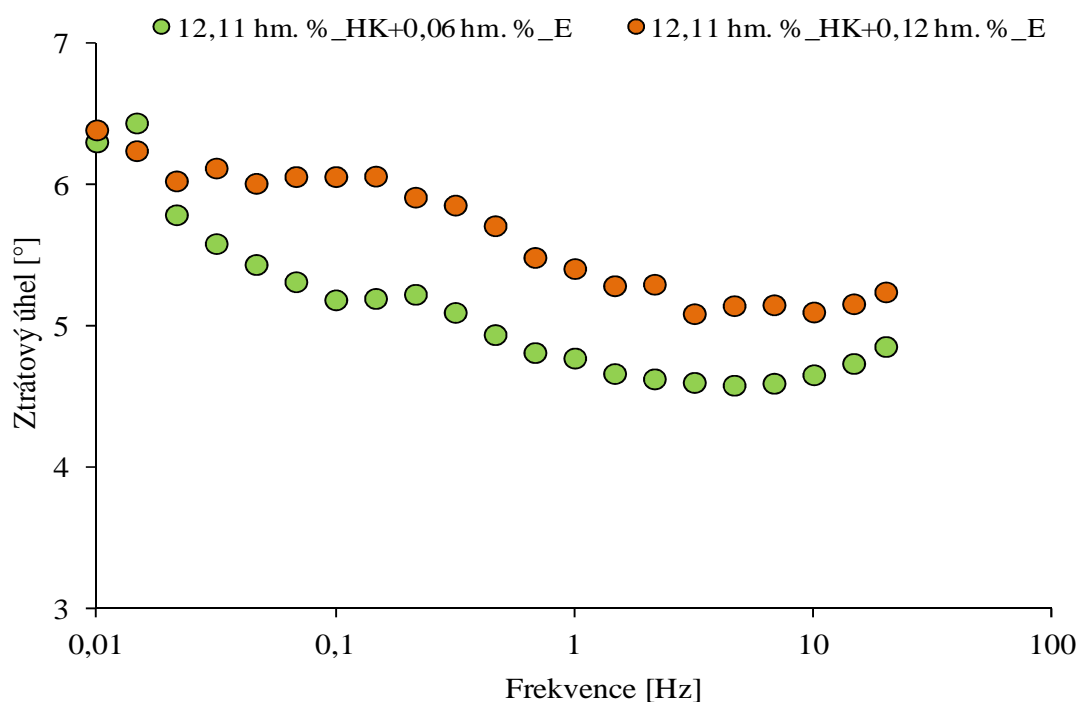
Vliv síťovacího činidla E na mechanické vlastnosti zkoumaných hydrogelů byl porovnáván v následujících grafických závislostech (viz Obr. 18–20). Se zvyšujícím obsahem síťovadla se zvyšovaly jednotlivé hodnoty komplexních modulů. Více sesíťovanou strukturu lze tedy považovat za rigidnější než v případě vzorku, s nižším obsahem síťovadla. Z výsledků (viz Obr. 19) lze pozorovat téměř totožné hodnoty komplexních viskozit. Hodnoty ztrátových úhlů (viz Obr. 20) jsou odlišné, což indikuje odlišný způsob síťování v těchto hydrogelech..



Obr. 18 Oscilační test s proměnou frekvencí oscilací a konstantní amplitudou napětí pro hydrogely s různými navážkami síťovacího činidla E (Vzorky 1 a 2)

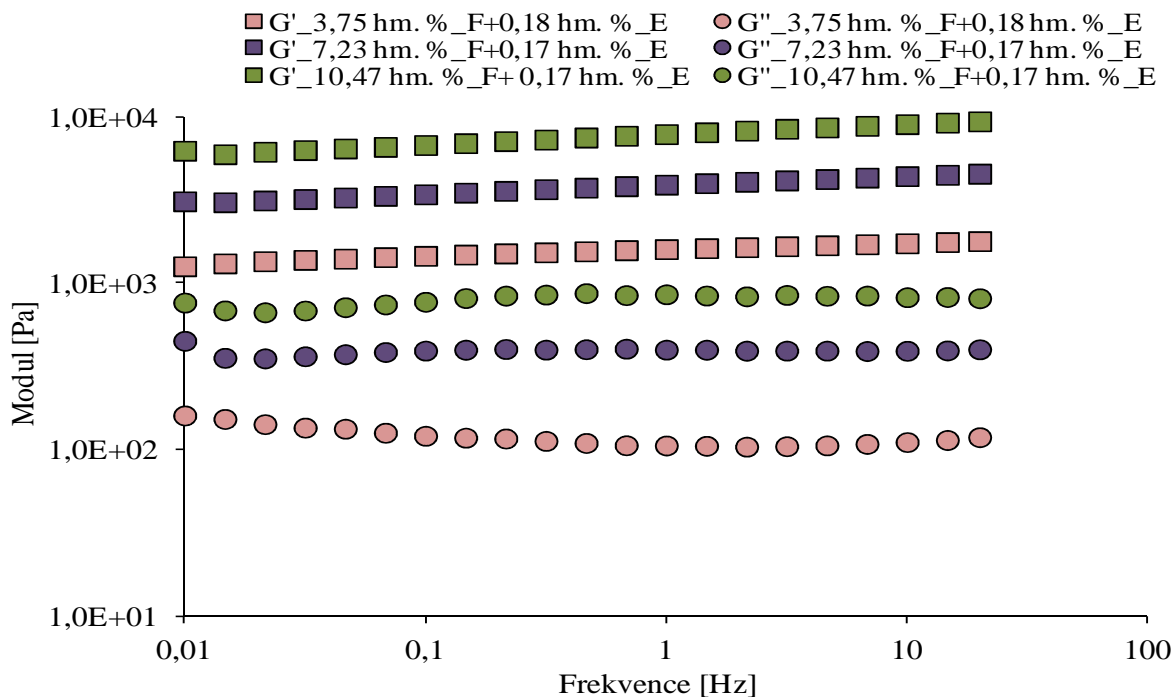


Obr. 19 Oscilační test závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami síťovacího činidla E (Vzorky 1 a 2)

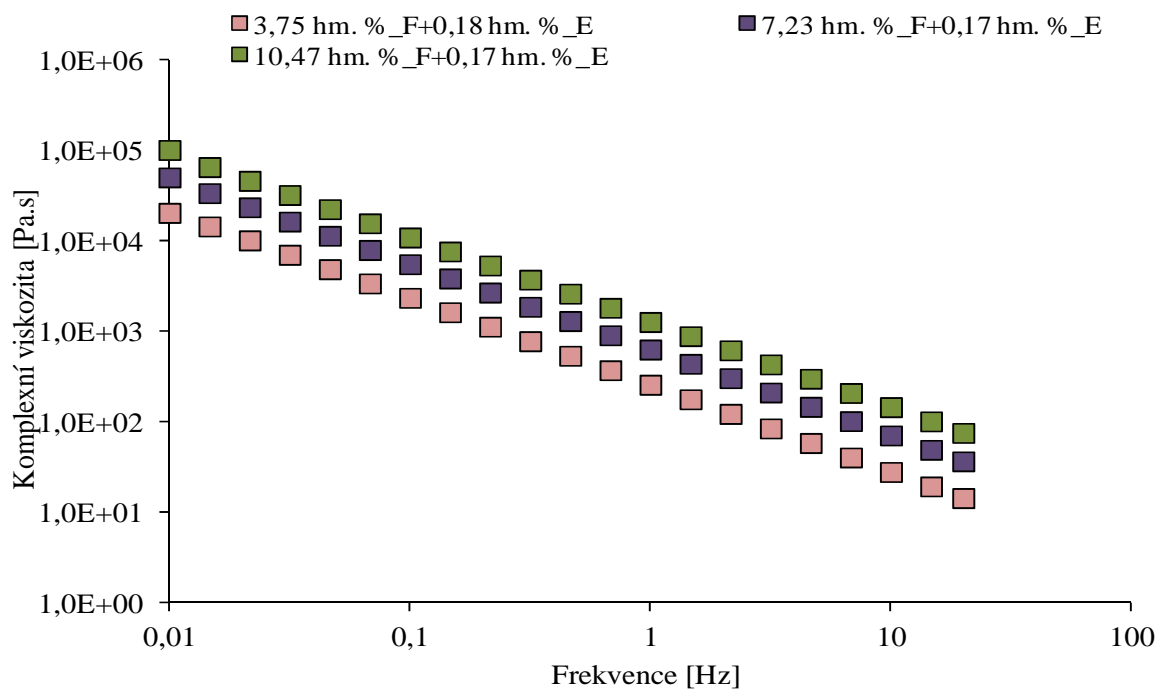


Obr. 20 Oscilační test závislosti ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami síťovacího činidla E (Vzorky 1 a 2)

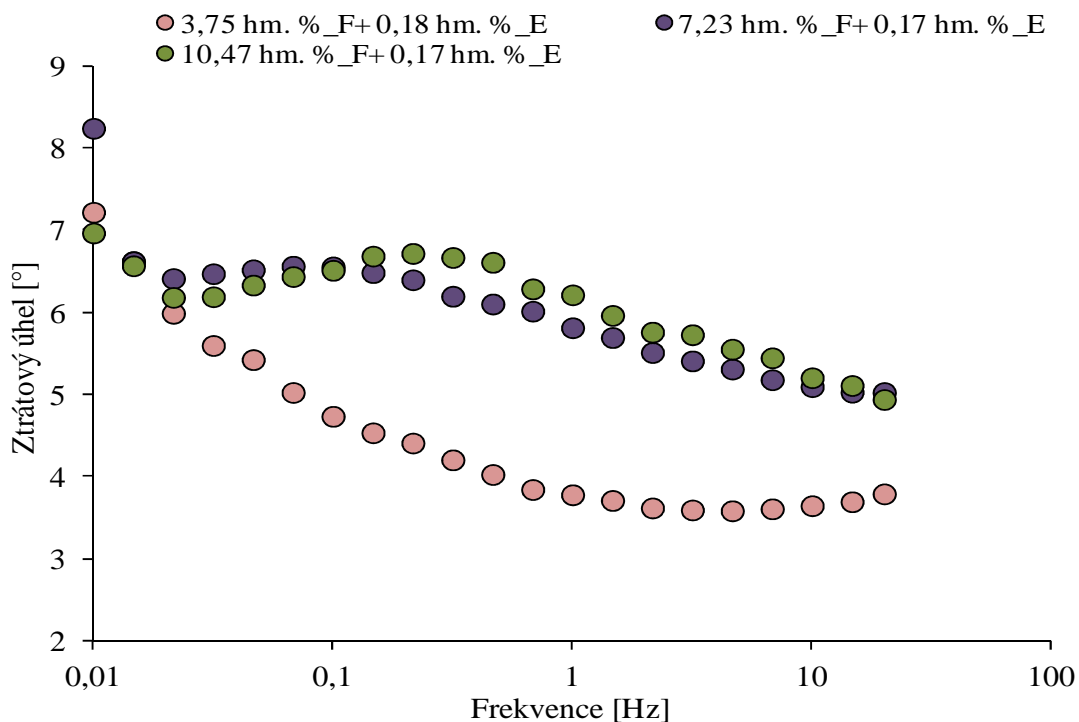
V dalším experimentu je porovnáván vliv iniciátoru F na mechanické vlastnosti hydrogelu. Přídavek iniciátoru opět prokazatelně zvyšuje viskoelastické vlastnosti hydrogelu. Se zvyšujícím obsahem iniciátoru se zvyšovaly jednotlivé hodnoty komplexních modulů. Můžeme tedy říct, že se stoupajícím množstvím iniciátoru F dochází ke vzniku pevnějších vzorků s rigidnější strukturou. Strukturu s největším množstvím iniciátoru lze tedy považovat za rigidnější než v případě vzorku, s menším obsahem iniciátoru. To může být vysvětleno tím, že s větším množstvím iniciátoru ve vzorku dochází ke vzniku většího množství volných radikálů, které vedou k rozsáhlejšímu větvení řetězce. Nejsou však pozorovány zřetelnější rozdíly mezi elastickým a viskózním modulem, protože ani v jednom případě nedosahoval rozdíl mezi oběma moduly více než dva řády. Opět bylo experimentálně ověřeno, že iniciátor v hydrogelu má výrazný vliv na finální mechanické vlastnosti připravených hydrogelů. Hydrogely mají rozdílné hodnoty komplexní viskozity (viz Obr. 22). S rostoucím množstvím iniciátoru v hydrogelu roste i hodnota komplexní viskozity. Ze závislostí je patrné, že vzorky s obsahem iniciátoru 7,23 hm. % a 10,47 hm. % mají velice podobné hodnoty ztrátového úhlu (viz Obr. 23). To však neplatí u hydrogelu s nejmenším množstvím iniciátoru, který má hodnotu ztrátového úhlu odlišnou, což naznačuje jiný mechanismus síťování. Opět to může souviset s rostoucím počtem volných radikálů se zvyšujícím se množstvím iniciátoru ve vzorku.



Obr. 21 Oscilační test s proměnou frekvencí oscilací a konstantní amplitudou napětí pro hydrogely s různými navážkami iniciátoru F (Vzorky 4, 5 a 6)



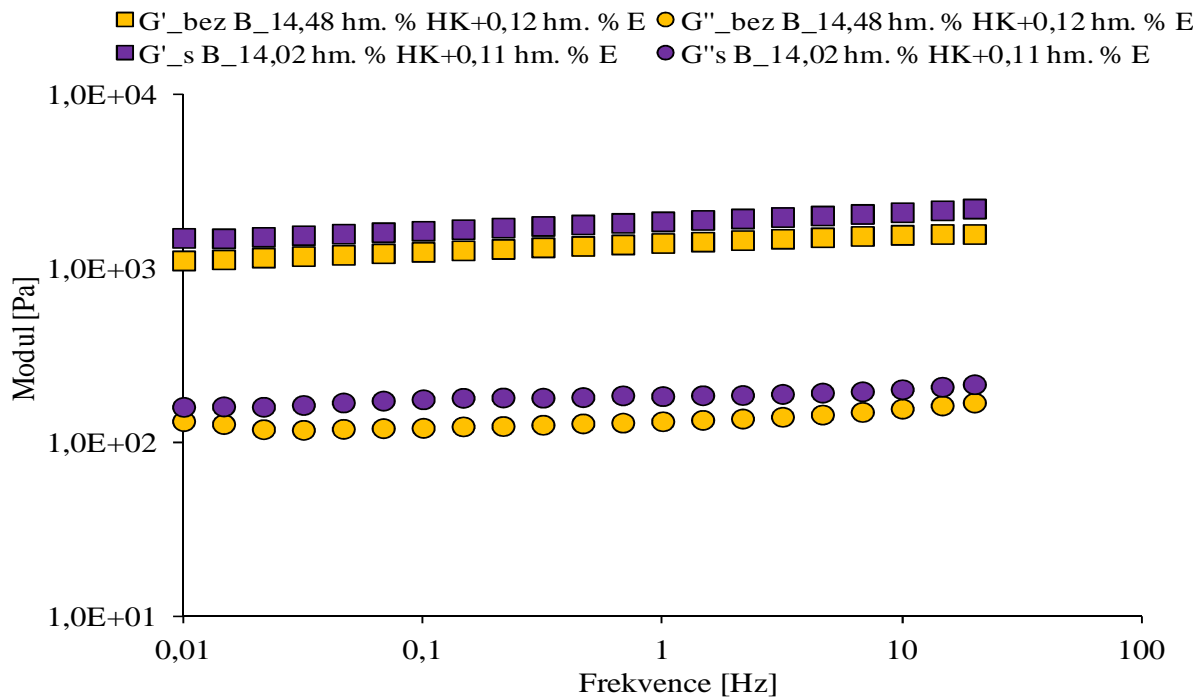
Obr. 22 Oscilační test závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami iniciátoru F (Vzorky 4, 5 a 6)



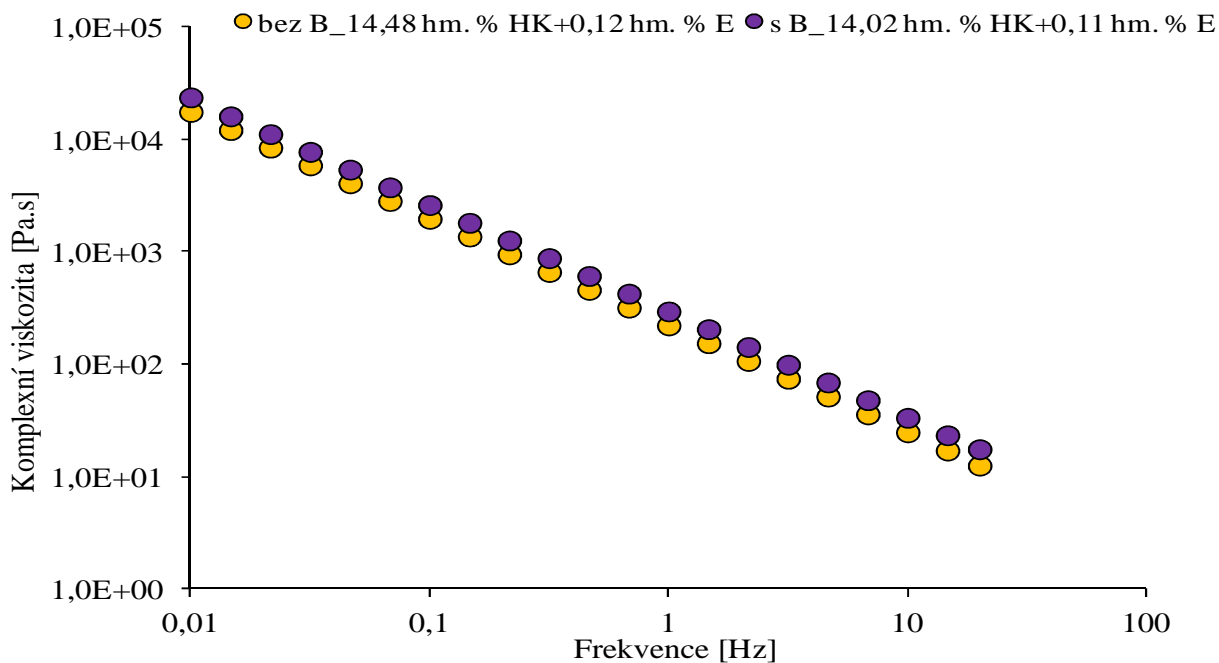
Obr. 23 Oscilační test závislosti ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely s různými navážkami iniciátoru *F* (Vzorky 4, 5 a 6)

Další zkoumanou komponentou byl monomer B. Z výsledků (viz Obr. 24) plyne, že B zvyšuje rigiditu hydrogelu. Hydrogel, který obsahuje B má rigidnější strukturu než hydrogel bez monomeru B. Z obrázku 25 lze pozorovat téměř totožné hodnoty komplexních viskozit. Hodnoty ztrátových úhlů obou hydrogelů jsou rozdílné (viz Obr. 26). To svědčí o obsahu rozdílných typů vnitřních vazeb a síťujících vazeb.

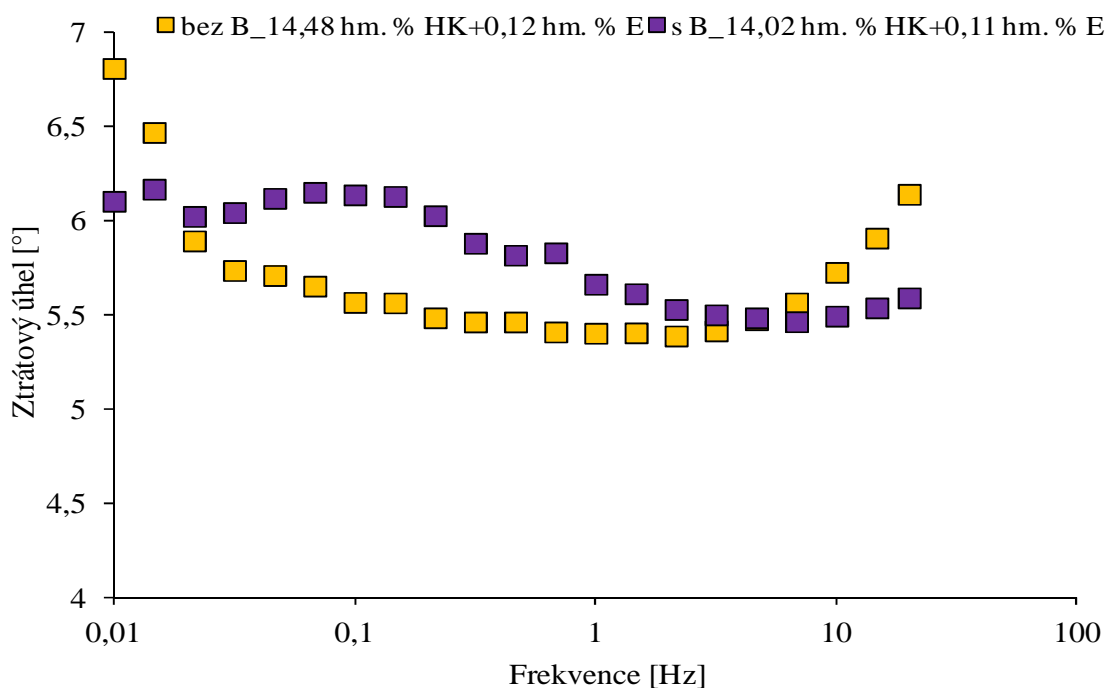
Poslední zkoumanou komponentou, která by mohla mít vliv na mechanické vlastnosti hydrogelu, je pěnidlo. Vliv pěnidla je ilustrován na Obr. 27–29. Z výsledků plyne, že pěnidlo snižuje rigiditu hydrogelu. Hodnota komplexní viskozity je vyšší u hydrogelu bez pěnidla (viz Obr. 28). V obrázku 29 pěnidlo způsobilo, že při nízkých frekvencích se gel chová více viskózně, zatímco bez pěnidla je elastický/viskózní charakter chování prakticky nezávislý na frekvenci. S rostoucí frekvencí jsou hodnoty ztrátových úhlů podobné. Testovaný hydrogel s obsahem pěnidla má při vyšší frekvenci nižší hodnotu ztrátového úhlu.



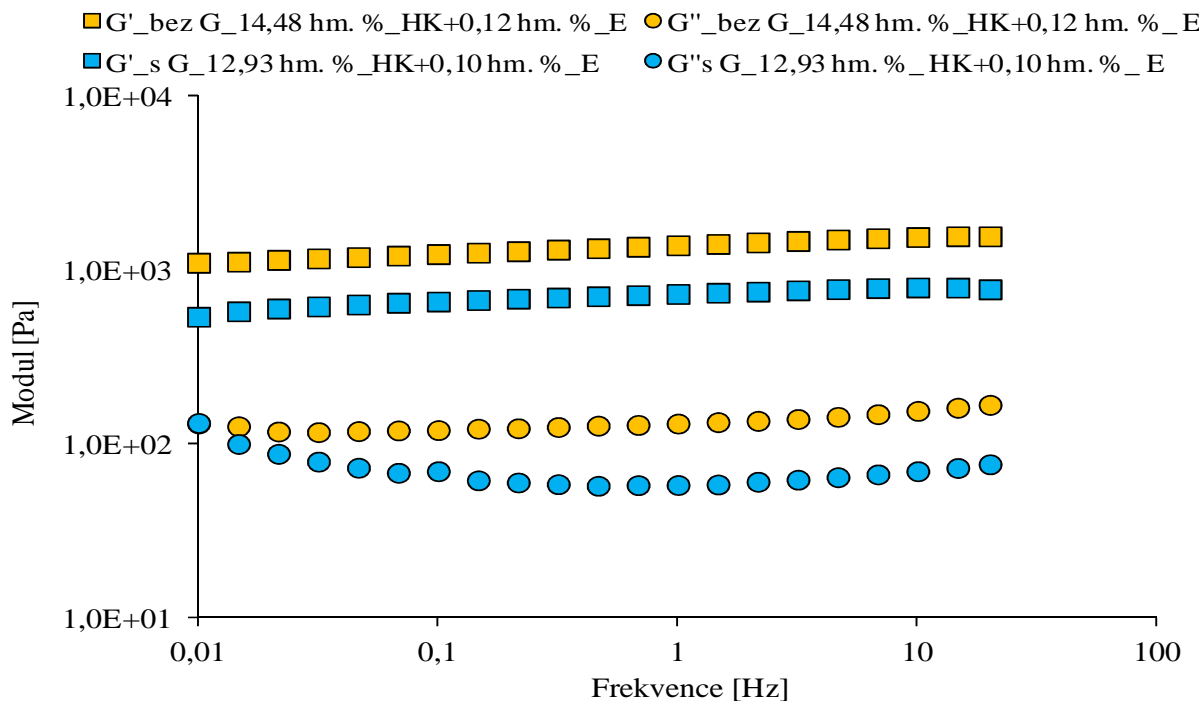
Obr. 24 Oscilační test s proměnou frekvencí oscilací a konstantní amplitudou napětí pro hydrogely s obsahem a bez obsahu B (Vzorky 7 a 8)



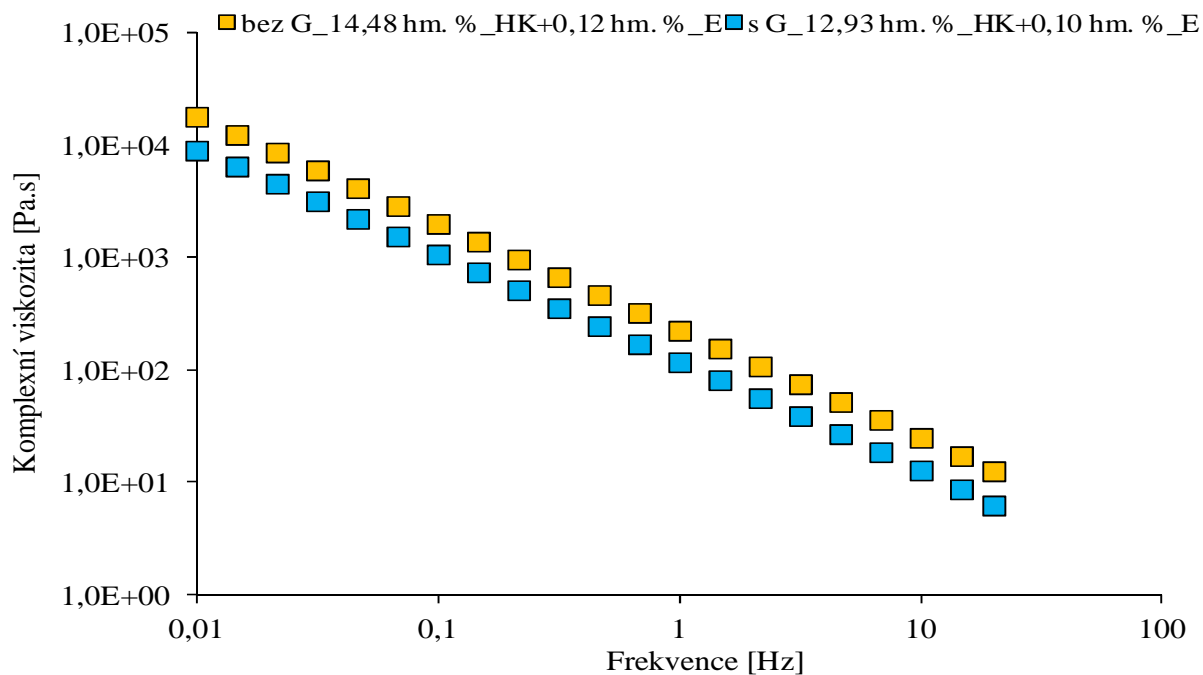
Obr. 25 Oscilační test závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely s obsahem a bez obsahu B (Vzorky 7 a 8)



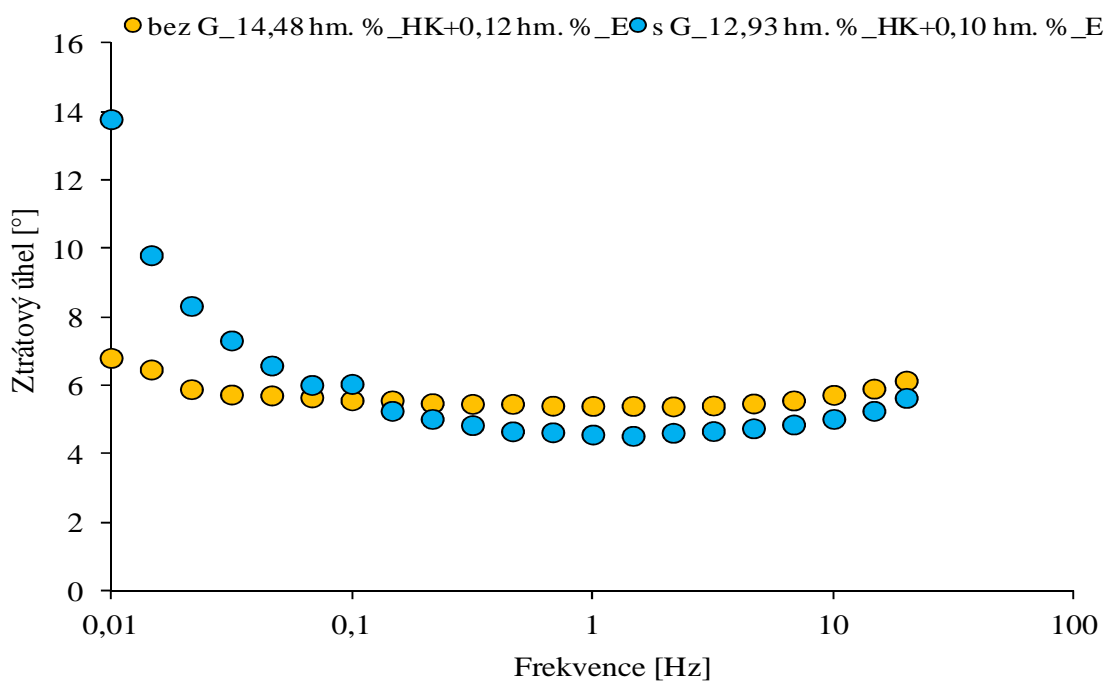
Obr. 26 Oscilační test závislosti ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely s obsahem a bez obsahu B (Vzorky 7 a 8)



Obr. 27 Oscilační test s proměnou frekvencí oscilací a konstantní amplitudou napětí pro hydrogely s obsahem a bez obsahu napěňovačla G (Vzorky 7 a 10)



Obr. 28 Oscilační test závislosti komplexní viskozity na frekvenci pro hydrogely s obsahem a bez obsahu napěňovačů G (Vzorky 7 a 10)

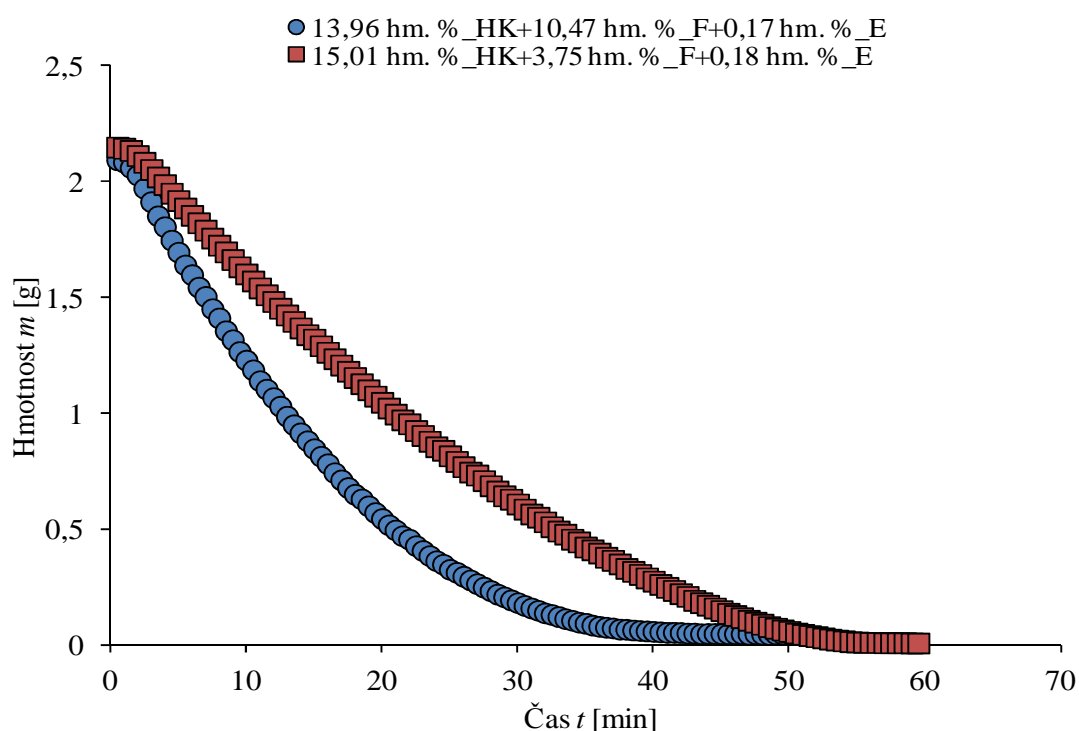


Obr. 29 Oscilační test závislosti ztrátového úhlu na frekvenci pro hydrogely s obsahem a bez obsahu napěňovačů G (Vzorky 7 a 10)

5.3 Sušící charakteristiky připravených hydrogelů

Jednou z dalších důležitých charakterizací vyvíjených hydrogelů, která ilustruje mechanismus poutání vody v gelu, představují sušící charakteristiky a stanovené měřením úbytku hmotnosti nabotnalých superabsorbentů v průběhu jejich řízeného sušení za standardních podmínek. Díky různým přísadkám jednotlivých komponent docházelo k rozdílné absorpci vody u vybraných hydrogelů. Motivací k realizaci tohoto experimentu byl proto předpoklad, že by jednotlivé komponenty a jejich přidané množství mohly vyvolávat markantní změny v sušících charakteristikách a ovlivňovat způsob vazby vody v hydrogelech.

Z připravených hydrogelů, které botnaly po dobu 24 hod. v destilované vodě, byly odebrány pokaždé přibližně 2 g na hliníkovou formu do analyzátoru vlhkosti Denver IR 35. Aktuální úbytek hmotnosti vzorku byl automaticky ukládán ve vhodně zvolených časových intervalech prostřednictvím obslužného PC. Sušící parametry byly zvoleny následovně: teplota sušení 110 °C, automatický konec sušení při dosažení konstantní hmotnosti po dobu 2 minut, interval ukládání: 30 vteřin. Získaná data byla poté následně vyhodnocována pomocí MS Excel a sumarizované výsledky z měření jsou uvedeny níže. V grafu (na Obr. 30) je zobrazen celý průběh úbytku hmotnosti v závislosti na čase během sušení. V následujících grafech byla pro větší přehlednost vynesena již pouze lineární část úbytku relativní hmotnosti v časovém intervalu 9 až 19 minut. V grafu můžeme pozorovat, že křivka vychází vždy ze 100 %, pak následuje přibližně lineární pokles, jehož směrnice (charakterizující rychlost sušení, která je v tomto časovém intervalu konstantní) se pro jednotlivé vzorky liší. Křivka sušení se nakonec ustálí na hodnotě odpovídající sušině vzorku.



Obr. 30 Celý průběh sušící křivky hydrogelů s různými navážkami iniciátoru F (Vzorky 5 a 6)

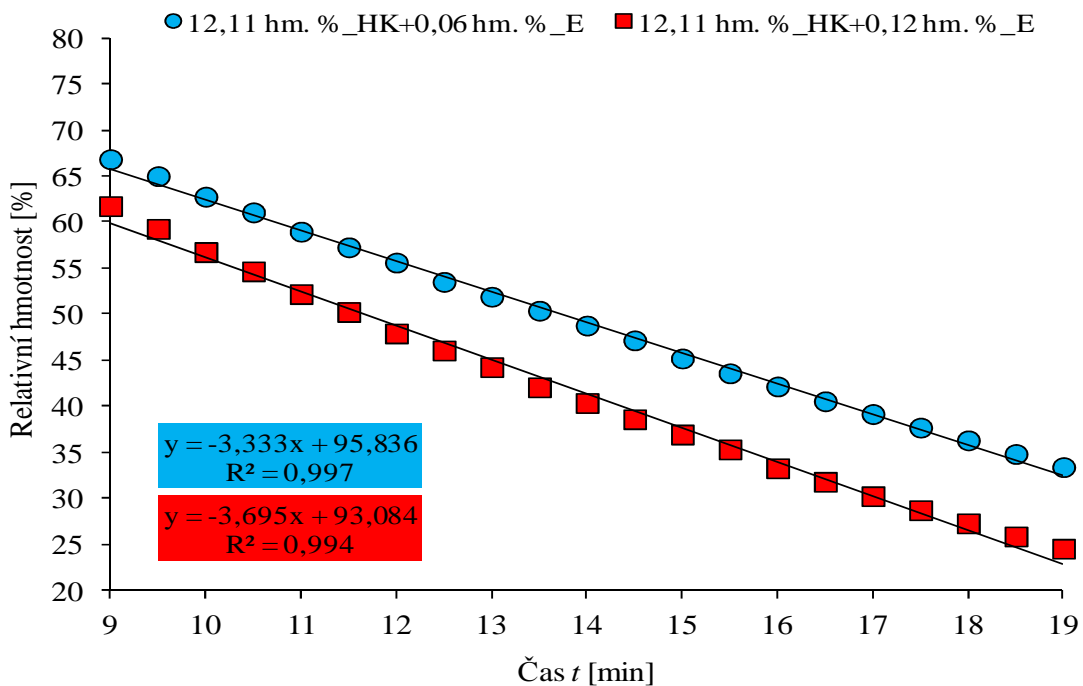
V tabulce 4 jsou uvedeny stupně nabotnění hydrogelů po botnění v čisté vodě po 24 hod., směrnice přímky, charakterizující rychlost jejich sušení (rychlost úbytku relativní hmotnosti

vzorku) a obsah sušiny. Z uvedených dat je patrné, že jednotlivé komponenty a jejich přidané množství ovlivňují nejen stupeň nabotnění, ale i rychlost sušení a mechanismus poutání vody v hydrogelu. U hydrogelů s rozdílnými navážkami humátu a iniciátoru F je patrná závislost mezi stupněm nabotnění a rychlostí sušení hydrogelu. S rostoucími navážkami, ať už humátu nebo iniciátoru, se snižuje stupeň nabotnění a dochází k rychlejšímu sušení. Dle vypočítaných směrnic je nejpevněji vázaná voda (nejnižší rychlost sušení) v hydrogelu s nejmenším obsahem humátu a v hydrogelu s nejmenším přídatkem iniciátoru. Také hydrogel s nižším obsahem síťovacího činidla E v porovnávaných vzorcích vodu váže pevněji. U jednotlivých vzorků nebyl pozorován žádný markantní rozdíl v hmotnostech sušin.

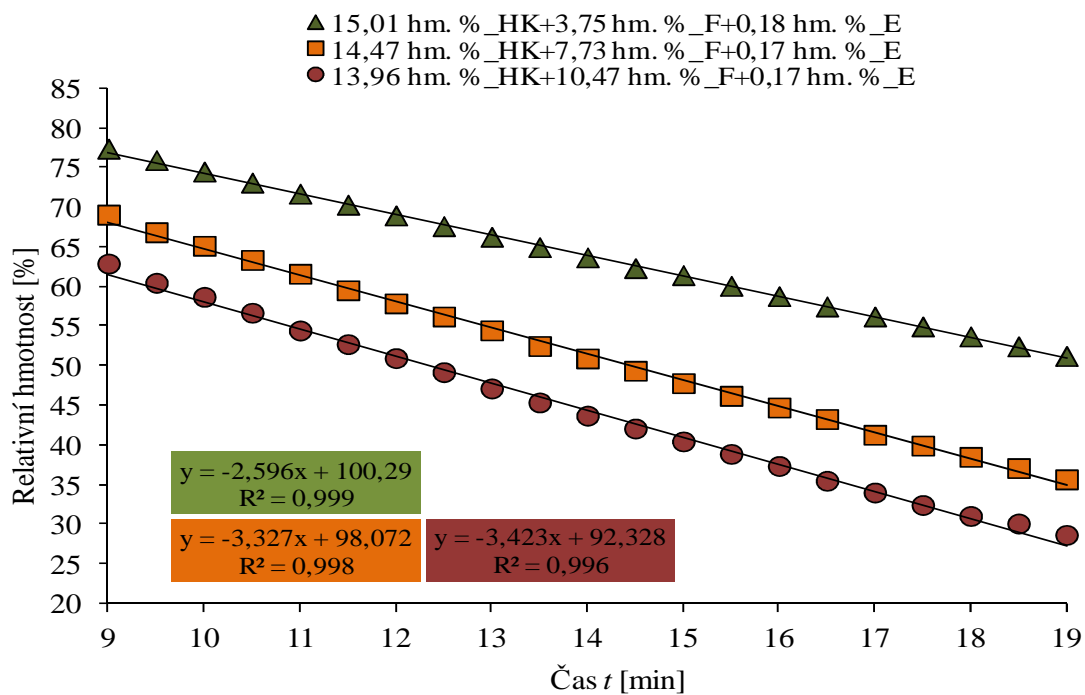
Tabulka 4 Přehled experimentálně získaných parametrů pro zkoumané hydrogely. (popis vzorků viz tabulka 2)

Popis vzorků	Směrnice přímký (hm. %/min)	Stupeň nabotnění (g/g)	Sušina (hm. %)
Vzorek 1	-3,333	73,63	0,67
Vzorek 2	-3,695	71,41	1,28
Vzorek 3	-2,843	285,29	0,15
Vzorek 4	-3,327	75,16	0,99
Vzorek 5	-3,423	44,89	2,24
Vzorek 6	-2,596	85,88	0,37
Vzorek 7	-3,092	67,3	0,48
Vzorek 8	-3,342	76,08	0,89
Vzorek 9	-2,916	157,98	0,39
Vzorek 10	-3,121	70,56	0,79
Vzorek 11	-2,079	432,27	0,22

V grafu (na Obr. 31) jsou porovnávány sušící křivky hydrogelů s různými navážkami síťovacího činidla E. Ze směrnic uvedených lineárních závislostí lze usuzovat, že u hydrogelu s větším obsahem síťovadla dochází k rychlejšímu sušení. Rozdíl ve směrnici pro tyto dva vzorky představuje hodnota 0,362, lze tedy tvrdit, že sušení hydrogelu s větším obsahem síťovadla probíhá přibližně o 10 % rychleji. V grafu (na Obr. 32) je porovnáváno množství iniciátoru F v hydrogelu, ze směrnic plyne, že s rostoucím množstvím iniciátoru v hydrogelech docházelo k rychlejšímu sušení. Rozdíl ve směrnících mezi první a druhou přímkou představuje hodnota 0,731 a rozdíl mezi první a třetí přímkou hodnota 0,827, lze tedy tvrdit, že sušení hydrogelu s dvojnásobkem iniciátoru probíhá o 22 % rychleji a trojnásobkem iniciátoru až 24 % rychleji.



Obr. 31 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s různými přídávky síťovacího činidla E (Vzorky 1 a 2)



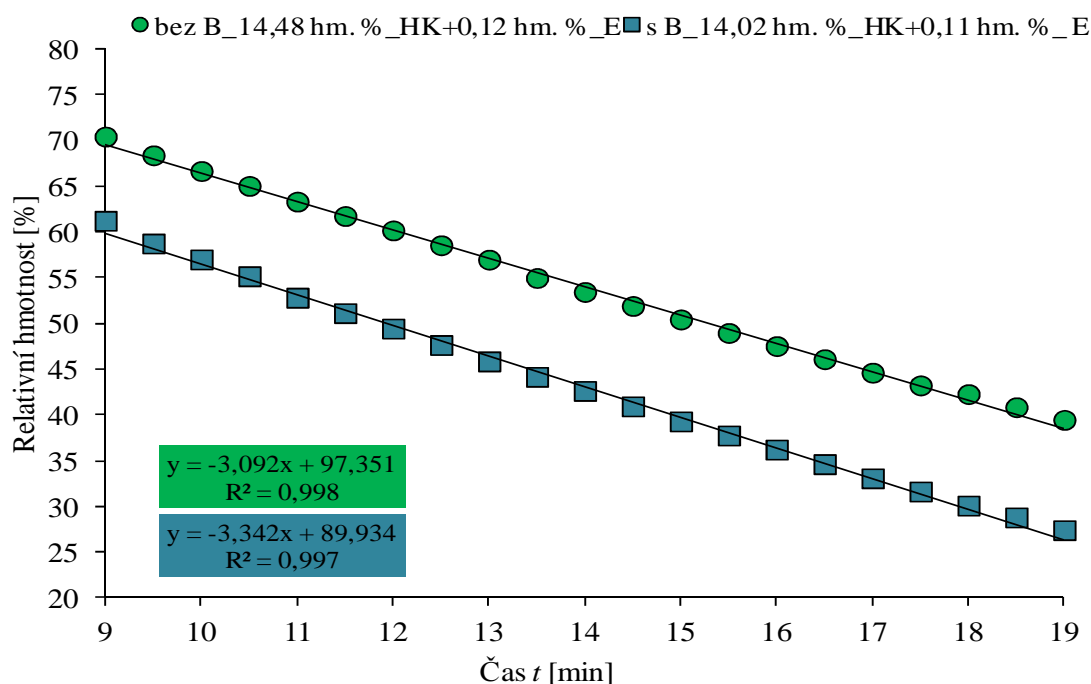
Obr. 32 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s různými přídávky iniciátoru F (Vzorky 4, 5 a 6)

Na obrázku 33 jsou porovnávány vzorky z hlediska přítomnosti monomeru B. Přítomnost B má vliv na sušící charakteristiky zkoumaných vzorků. Vzorek bez obsahu B vykazuje pomalejší sušení oproti hydrogelu s obsahem B. Rozdíl ve směrnici pro tyto dva vzorky představuje hodnota 0,25, lze tedy tvrdit, že sušení hydrogelu s monomerem B probíhá přibližně o 7,5 % rychleji.

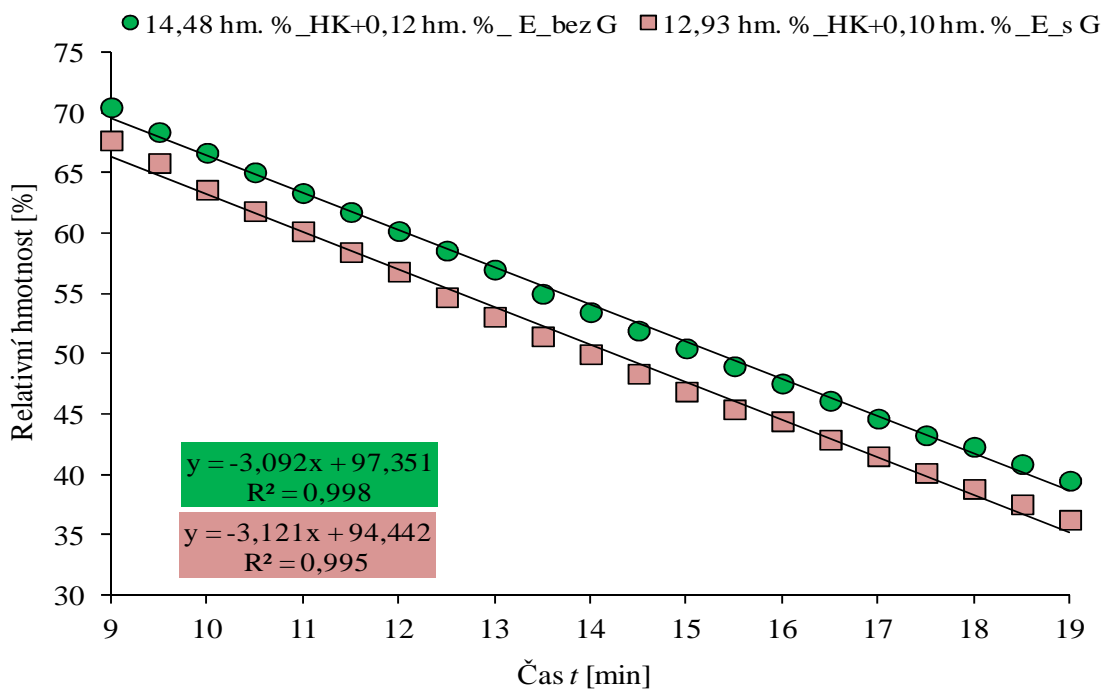
Vzorky z hlediska přítomnosti pěnídla jsou srovnány v obrázku 34. Přítomnost pěnídla má jen velice nepatrný vliv na sušící charakteristiky zkoumaných vzorků. U hydrogelu s obsahem pěnídla dochází k nepatrně rychlejšímu sušení. Rozdíl ve směrnici pro tyto dva vzorky představuje hodnota 0,029, tedy přibližně 1 %.

Vliv humátu na sušící charakteristiky je zobrazen v grafech (viz Obr. 35–36). V grafu (viz Obr. 35) je porovnáván základní vzorek s hydrogelem, který obsahuje pětinašobek humátu. S větším obsahem humátu dochází k rychlejšímu vysušení vzorku. Rozdíl ve směrnici pro tyto dva vzorky představuje hodnota 0,837, lze tedy tvrdit, že sušení hydrogelu s větším obsahem humátu probíhá až o 29 % rychleji.

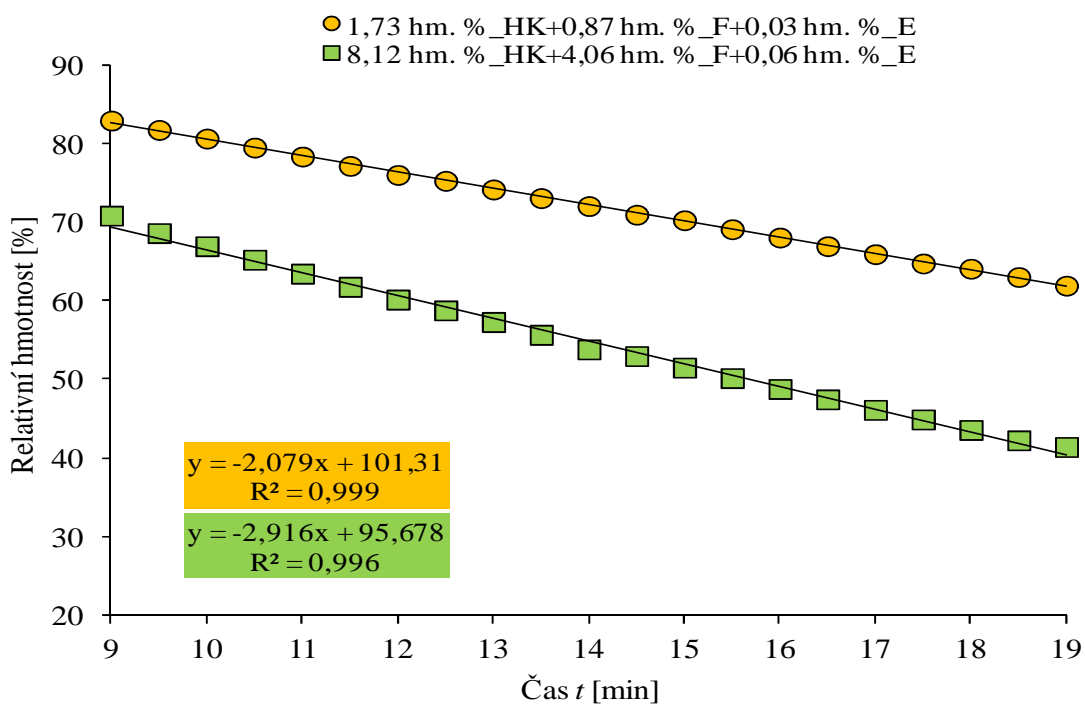
V obrázku 36 jsou sušící křivky v širokém rozsahu navážek humátu. Z výsledků lze tvrdit, že každé zvýšení přídatku humátu ovlivňuje sušící charakteristiky připravených vzorků. Dle směrnic lineárních závislostí lze usuzovat, že s vyšším přídatkem humátu do struktury hydrogelu dochází k postupnému rychlejšímu sušení. Toto je splněno prakticky pro každé zvýšení humátu v hydrogelu, s výjimkou nejvyššího obsahu humátu 14,47 hm. %. Vysvětlením může být, že se jedná o chybu měření nebo je možné, že po překročení určitého množství humátu v hydrogelu už nedochází při dalším navýšení k ovlivnění rychlosti sušení a množství humátu už nemá prakticky žádný vliv na sušící charakteristiky hydrogelů. Rozdíl mezi nejmenší a největší hodnotou směrnice činil 1,254, lze tedy tvrdit, že sušení hydrogelu s větším obsahem humátu probíhá až o 38 % rychleji.



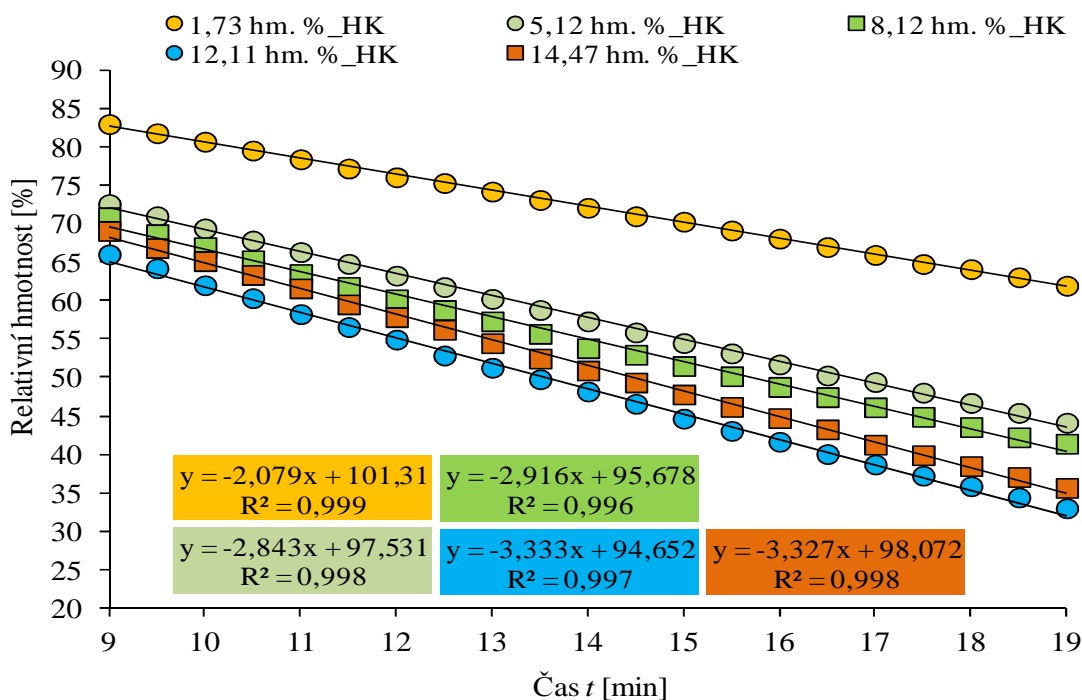
Obr. 33 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s obsahem a bez obsahu monomeru B (Vzorky 7 a 8)



Obr. 34 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s obsahem a bez obsahu napěňovačla G (Vzorky 7 a 10)



Obr. 35 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s různými navážkami humátu (Vzorky 9 a 11)



Obr. 36 Sušící křivky pro vybrané hydrogely s různými navážkami humátu (Vzorky 1, 3, 4, 9 a 11)

5.4 Analýza vibračních spekter vybraných vzorků

Infračervená spektroskopie byla využita pro ověření vlivu přídavku monomeru B a množství přidaného humátu na chemickou strukturu výsledného hydrogelového materiálu. Pro přehlednost byly vybrány vzorky s největší a nejmenší navázkou humátu a to 1,73 hm. % a 14,47 hm. %, vždy jak s přídavkem B, tak také bez přídavku monomeru B k reakční směsi. Změřeno bylo i spektrum používaného humátu a připraveného superabsorbentu bez přítomnosti humátu a monomeru B. Měření probíhalo na FT-IR spektrometru Nicolet iS 50. Analýzou spektra vybraných materiálů a spekter čistých složek byly určovány druhy vazeb a interakce jednotlivých funkčních skupin. Vzájemným porovnáním vybraných materiálů byl pozorován vliv jednotlivých komponent na strukturu vzorků.

Vlastní měření vibračních spekter, připravených a důkladně vysušených vzorků bylo provedeno dvěma metodami – pomocí KBr tablet (měření v procházejícím záření) a ATR technikou. Experiment pomocí tablet byl proveden následovně: analyzovaná látka byla rozetřena v třecí misce, smíchána s přebytkem vyžíhaného bromidu draselného v poměru 3 : 1 a slisována pomocí hydraulického lisu Trystom H62 do kompaktní tablety vhodné pro transmisní měření. Na FT-IR spektrometru byla změřena jejich transmitance v závislosti na zvoleném rozsahu vlnočtu v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1} . Jako pozadí byl změřen vzduch. Obdobně byly připraveny i tablety pro ostatní vzorky. Získaná spektra byla vyhodnocována pomocí dostupných IČ tabulek [61] a literárních zdrojů [48].

Druhou metodou, na proměření vibračních spekter zkoumaných vzorků, byla ATR technika, využívající zeslabeného úplného odrazu, která je založena na principu jednoduchého či vícenásobného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Na jednodrazový diamantový ATR krystal byl

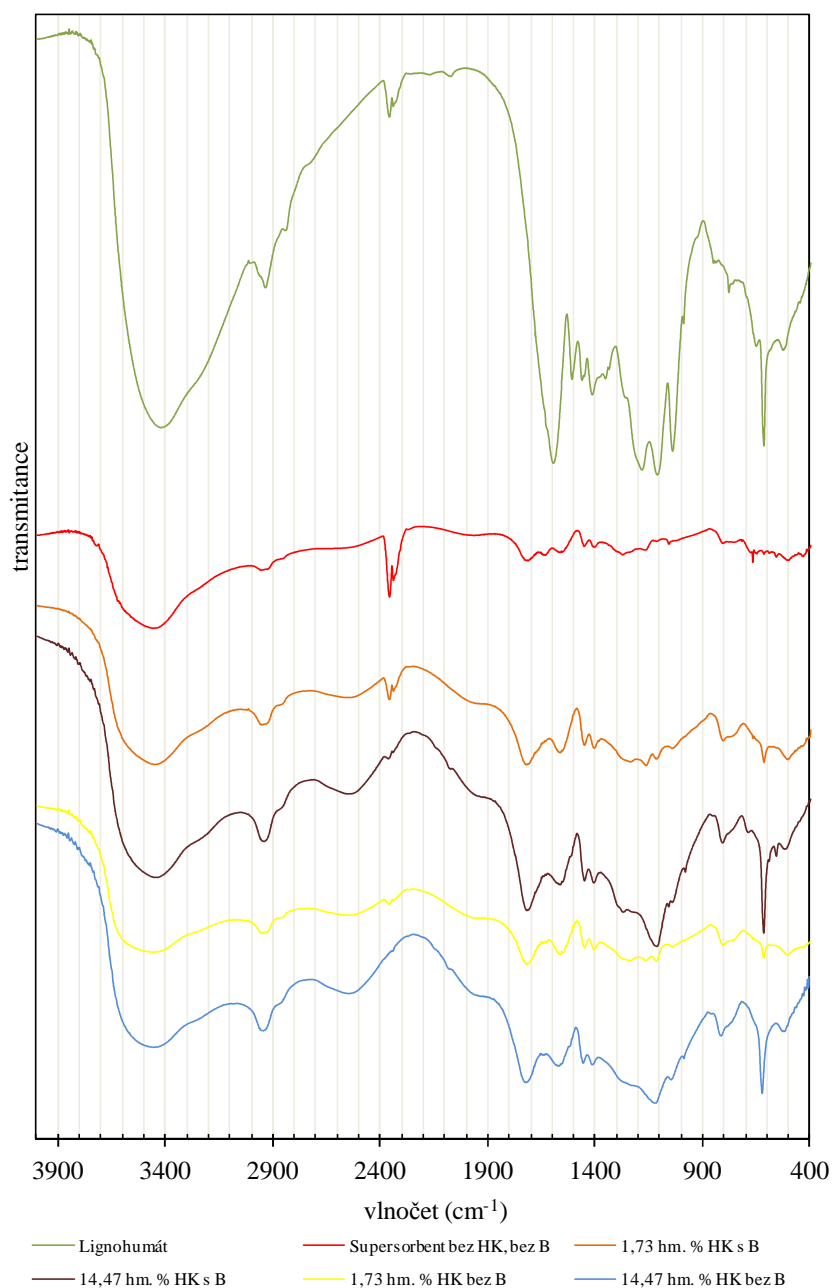
nanesen důkladně rozdrčený prášek vzorku, který byl v těsném kontaktu s ATR krystalem kvůli dostatečnému průniku záření [62]. Na FT-IR spektrometru byla opět změřena jejich transmittance v závislosti na zvoleném rozsahu vlnočtu v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1} . Jako pozadí byl zvolen vzduch. Bylo nutné provést korekci získaných spekter (advanced ATR korekce v softwaru Omnic 9.0).

V diplomové práci jsou uvedena pouze spektra změřená pomocí tablet, spektra stanovená ATR metodou nevykazovala výrazné odlišnosti v poloze ani intenzitě jednotlivých vibračních pásů. Graf zobrazuje infračervená spektra pro vybrané materiály.

Infračervené spektrum humátu vykazuje typický průběh pro disociované HK. Protáhlý pás v oblasti 3600 cm^{-1} až 3100 cm^{-1} indikuje přítomnost $-\text{OH}$ skupin. V oblasti 2900 cm^{-1} se nachází výrazný pík. Odpovídá antisymetrickým a symetrickým vibracím $\text{C}-\text{H}$ v alifatických $-\text{CH}_2-$ skupinách. Méně výrazný pík v oblasti 2800 cm^{-1} představuje vibrace alifatických skupin $\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$. Ostrý pík kolem 1600 cm^{-1} náleží antisymetrickým vibracím karboxylátového aniontu COO^- . Pík v oblasti 1510 cm^{-1} odpovídá vibracím aromatických skupin $\text{C}=\text{C}$. V oblasti 1460 cm^{-1} pík popisuje vibrace alifatických skupin. Pík v oblasti okolo 1400 cm^{-1} náleží symetrickým vibracím karboxylátového aniontu COO^- . Dalším reprodukovatelným píkem je spektrální oblast při vlnočtu 1350 cm^{-1} , která představuje vibrace antisymetrických a symetrických alifatických skupin. Ostrý pík okolo 1180 cm^{-1} náleží vibracím $\text{C}-\text{O}$ případně $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ v alifatických alkoholech případně fenolech. Píky kolem 1100 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} představují $\text{C}-\text{O}$ vibrace v polysacharidech – (jedná se o rezidua ligninu) respektive vibrace $\text{Si}-\text{O}$ v silikátech.

Zobrazená infračervená spektra pro superabsorpční polymery lze popsat následovně. Pás v oblasti 3700 cm^{-1} až 3300 cm^{-1} indikuje přítomnost $-\text{OH}$ skupin. V oblasti kolem 2900 cm^{-1} se nachází pík, který odpovídá antisymetrickým a symetrickým vibracím $\text{C}-\text{H}$ v alifatických $-\text{CH}_2-$ skupinách. Pík v oblasti 1720 cm^{-1} popisuje vibrace karbonylu v karboxylech. Pás v oblasti 1640 cm^{-1} reprezentuje $-\text{C}=\text{O}$ vibrace v amidové skupině nebo $-\text{C}=\text{C}-$ vibrace alifatických uhlovodíků. Pík v oblasti 1570 cm^{-1} popisuje antisymetrické vibrace karboxylátového aniontu COO^- . Pás v oblasti 1452 cm^{-1} popisuje vibrace alifatických skupin. Pík v oblasti okolo 1400 cm^{-1} náleží symetrické vibraci karboxylátového aniontu COO^- . V oblasti 1270 cm^{-1} představuje tento pík pouze nevýrazné ramínko, chybí zde absorpční pás. Píky kolem 1100 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} představují $\text{C}-\text{O}$ vibrace v polysacharidech – (jedná se o rezidua ligninu) vibrace esterových vazeb.

Posledním zobrazeným spektrem je infračervené spektrum superabsorbentu připraveného polymerací monomeru A bez přídavku humátu a monomeru B. Široký pás v oblasti 3600 cm^{-1} až 3200 cm^{-1} odpovídá vibraci $-\text{OH}$ skupin. Je charakteristický pro materiály s obsahem $-\text{OH}$ skupin. V oblasti 2900 cm^{-1} se nachází výrazný pík, který odpovídá antisymetrickým a symetrickým vibracím $\text{C}-\text{H}$ v alifatických $-\text{CH}_2-$ skupinách. Rozštěpený pík v oblasti 1700 cm^{-1} popisuje vibrace $\text{C}=\text{O}$ skupin v karboxylech. Pík v oblasti 1650 cm^{-1} odpovídají vibracím $\text{C}=\text{C}$ skupin. Pík v oblasti 1562 cm^{-1} představuje pík antisymetrické vibrace karboxylátového aniontu COO^- . V oblasti 1450 cm^{-1} popisují vibrace alifatických skupin $-\text{CH}_2-$, popřípadě antisymetrické vibrace CH_3 . Pík v oblasti okolo 1400 cm^{-1} náleží symetrické vibrace karboxylátového aniontu COO^- . Pík v oblasti 1230 cm^{-1} popisuje vibrace $\text{C}-\text{O}$ a $-\text{OH}$ deformace v karboxylech. V oblasti 806 cm^{-1} se nachází mimo rovinné vibrace $-\text{OH}$ skupiny v karboxylech.



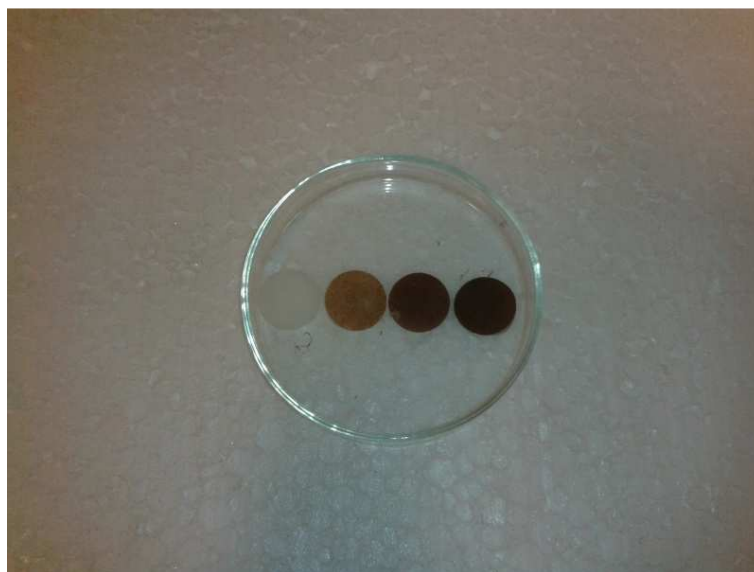
Obr. 37 FT-IR spektra vybraných superabsorbantů, huminové složky a supersorbentu bez huminové složky a bez monomeru B

Nejprve bylo sledováno, čím se liší spektra vzorků s vyšší navázkou humátů s přítomností monomeru B a bez monomeru B. Spektra jednotlivých směsných hydrogelů se mezi sebou liší jen nepatrně, což naznačuje zachování stejného mechanismu síťování při přípravě hydrogelu. Vzorek bez monomeru B v oblasti kolem 1640 cm⁻¹ navíc obsahoval pík, který charakterizuje dvojnou vazbu (nejspíše ze zbytkových monomerů). U vzorku, který obsahoval monomer B, byly pozorovány v oblasti okolo 1270 cm⁻¹ vibrace C–O a –OH deformace v karboxylech. U téhož vzorku bez monomeru B absorpční pás chybí, v této oblasti se nachází pouze nevýrazné ramínko.

Ze srovnání spekter vzorků s menší navázkou humátu s přítomností monomeru B a bez monomeru B je patrné, že se mezi sebou liší opět jen velice nepatrně. U vzorku s B došlo k zúžení absorpčního pásu v oblasti $-OH$ skupin. U vzorku bez B jsou opět zřetelné v oblasti 1640 cm^{-1} vibrace charakterizující dvojnou vazbu (nejspíše ze zbytkových monomerů).

Pokud bychom porovnali vzorky s různými navázkami humátu, ať už s monomerem B nebo bez monomeru B, objevíme několik výrazných změn ve spektrech těchto vzorků. V prvním případě jsou porovnávány vzorky s B. U vzorku s obsahem vyššího množství humátu došlo k rozšíření absorpčního pásu v oblasti $-OH$ skupin. Vzorek s menším obsahem humátu obsahuje v oblasti okolo 1165 cm^{-1} navíc pík, který popisuje vibrace $C-O$ případně $-C-O-C-$ vibrace v alifatických alkoholech či fenolech. U vzorku s větším obsahem humátu se v oblasti 1117 cm^{-1} vyskytuje velice výrazný pík, který charakterizuje vibrace $C-O$ v polysacharidech případně vibrace v polyesterech. Tento pík je o dost výraznější než u vzorku s malým množstvím humátu.

U vzorků bez monomeru B, jenž měl menší obsah humátu, byly navíc viditelné píky v oblasti 1230 cm^{-1} a 1165 cm^{-1} . První pík popisuje vibrace $C-O$ a $-OH$ deformace v karboxylech. U vzorku s větším obsahem humátu je pozorovatelné pouze nevýrazné ramínko. Absorpční pás chybí. Druhý pík popisuje vibrace $C-O$ případně $-C-O-C-$ vibrace v alifatických alkoholech či fenolech. U vzorku s větším obsahem humátu se v oblasti 1117 cm^{-1} vyskytuje velice výrazný pík, který charakterizuje vibrace $C-O$ v polysacharidech případně vibrace polyesterové skupiny. Tento pík je o dost výraznější než u vzorku s malým množstvím humátu.



Obr. 38 Připravené tablety superabsorbentů pro FT-IR spektroskopii

6 ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo otestovat a optimalizovat postup přípravy superabsorbentů na bázi huminových kyselin pro aplikace v zemědělství se zaměřením na dosažení co nejlepších botnací charakteristik, optimálních mechanických vlastností a zároveň co nejvyššího obsahu huminové komponenty. U vybraných syntetizovaných materiálů byla provedena základní fyzikálně-chemická charakterizace (reologie, FT-IR atd.). Výsledkem této práce je tak soubor dat, objasňující vztah mezi různými parametry přípravy a výslednými vlastnostmi superabsorbentu.

V experimentální části byla věnována pozornost optimalizaci postupu přípravy a jejich testování z hlediska botnavosti. Postupně byly otestovány jednotlivé komponenty a jejich různá množství na polymerační reakci, jeho křehkost po vysušení a především botnací schopnosti materiálu.

Hlavním požadavkem bylo navýšit huminovou komponentu a nepřipravit přitom superabsorbent o jeho schopnost botnat. Z experimentů, diskutovaných v této práci plyne, že huminová komponenta tuto schopnost výrazně ovlivňuje. Se zvyšujícím se množstvím huminové složky v superabsorbentu klesá jeho schopnost absorbovat vodu. Množství huminové komponenty ovlivňovalo i samotnou polymerační reakci, kdy pravděpodobně docházelo k „zhášení“ radikálů iniciátoru a nedošlo proto ani k samotné polymerační reakci v dostatečném rozsahu. Bylo tedy nutné přizpůsobit k množství humátu i množství iniciátoru a síťovacího činidla. Můžeme však říct, že lze v materiálu navýšit přídavek humátu až téměř osminásobně, aniž by bylo narušeno jeho kritérium kvality (stupeň nabotnění nad 100 g/g). Rozdíly v absorpci vody, však byly pozorovány i u přídavku ostatních komponent (pěnídlo, monomer B), kdy jejich množství ať už více či méně také ovlivňovalo stupeň nabotnění i konzistenci superabsorbentu.

Na základě otestování všech připravených vzorků z hlediska botnavosti v pouze v čisté vodě, bylo vybráno k základnímu vzorku s 1,73 hm. % humátu dalších 10 vzorků s různými parametry přípravy. Vybrané vzorky byly následně podrobněji charakterizovány dalšími fyzikálně-chemickými metodami.

Materiály s různým poměrem jednotlivých komponent disponovaly širokým spektrem vlastností. Především schopností botnat, jak již bylo několikrát zmíněno. U superabsorbentů byla tedy otestována schopnost botnat v různých prostředích – v roztocích o různém rozsahu pH a různé velikosti iontové síly. U experimentu s vlivem pH na botnací charakteristiky byla zjištěna podstatná věc a to, že huminové látky obsažené ve vzorcích již velice brzy výrazně ovlivňují díky svým pufracním schopnostem pH roztoků, ve kterých botnání probíhá. Nebylo tedy sice možné zjistit vliv konkrétní hodnoty pH na stupeň nabotnění, na druhou stranu byla prokázána z aplikačního hlediska velmi zajímavá schopnost superabsorbentů stabilizovat hodnotu pH okolního roztoku a vnitřního roztoku nabotněného gelu na hodnotě neutrální resp. slabě kyselá (což může mít pozitivní vliv např. na úrodnost půdy). Konkrétní vliv hodnoty pH na botnání byl ověřen pomocí botnání vzorků v pufrech. Studium vlivu iontové síly bylo realizováno pomocí nízkomolekulárního elektrolytu NaCl. Dle předpokladu tu byl pozorován výrazný efekt iontové síly na absorpci vody u všech zkoumaných vzorků, stupeň nabotnění gelů se výrazně snižoval s rostoucí iontovou silou solných roztoků. Zajímavé výsledky byly pozorovány u vzorků, které botnaly v 0,1% roztocích NaCl. Botnání bylo již ovlivněno zvýšenou iontovou silou, ale i přesto si hydrogely zachovávaly své botnací schopnosti

podobné jako ve vodě. Byly zde pozorovány rozdíly ve stupni nabotnění mezi různými obsahy jednotlivých komponent.

V poslední části botnacích experimentů byla zkoumána schopnost vzorků opakovaně botnat. Bylo zjištěno, že hydrogely s větším obsahem humátu jsou při opakovaném botnání náchylnější k rychlejšímu zhoršení jejich mechanických vlastností, což je potvrzeno i snižujícím se stupněm nabotnění u těchto hydrogelů.

Pomocí reologických testů bylo experimentálně ověřeno, že přírůstek humátu ovlivňuje poměrně výrazně finální mechanické vlastnosti připravených hydrogelů. Lze tedy tvrdit, že se stoupajícím množstvím humátu dochází ke vzniku pevnějších vzorků s rigidnější strukturou, což bylo patrné již při samotné manipulaci se vzorkem. To stejné platí se stoupajícím množstvím iniciátoru a síťovacího činidla. Naopak přírůstek pěnidla rigiditu hydrogelu snižuje.

Aby bylo možné porovnat sílu poutání vázané vody v hydrogelech, byly stanoveny jejich sušící charakteristiky. Ze získaných dat je patrné, že jednotlivé komponenty a jejich přidané množství ovlivňují nejen stupeň nabotnění, ale i rychlost sušení a pevnost vázané vody v hydrogelu. U hydrogelů s rozdílnými navážkami humátu a iniciátoru F je patrná závislost mezi stupněm nabotnění a rychlostí sušení hydrogelu. S rostoucími navážkami, ať už humátu nebo iniciátoru, se snižuje stupeň nabotnění a dochází k rychlejšímu sušení. Nejpevněji vázaná voda je v hydrogelu s nejmenším obsahem humátu a v hydrogelu s nejmenším přírůstkem iniciátoru. Také hydrogel s nižším obsahem síťovacího činidla E v porovnávaných vzorcích vodu váže pevněji.

U vybraných vzorků s vysokým a nízkým obsahem humátu s monomerním B a bez monomeru B byla provedena analýza vibračních spekter. Sledovaná spektra jednotlivých směsných hydrogelů se mezi sebou liší jen nepatrně, což naznačuje zachování stejného mechanismu síťování při přípravě hydrogelu. Zřetelnější rozdíly dobře korespondují s rozdílným obsahem humátu v superabsorbentu.

Cílem bylo připravit a charakterizovat materiál, který svými vlastnostmi bude užitečný a použitelný v praxi, zvyšující zemědělské výnosy, zádrž vody a obohacující půdu o cenné organické složky formou huminových látek. Jelikož byla pečlivě prozkoumána receptura přípravy, byl ověřen vliv jednotlivých komponent jak na botnací schopnost, tak také na výsledné mechanické vlastnosti, proto můžeme ve výsledku díky takto komplexnímu souboru charakteristik jednotlivých připravených materiálů připravit výsledný gel „na míru“ podle konkrétních požadavků.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SEDLÁČEK, P. *Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplikační forma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 139 s. (přílohy 51 s.). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [2] MRAVCOVÁ, L. *Využití separačních technik na bázi plynové a kapalinové chromatografie s různým typem detektorů pro stanovení biologicky aktivních látek a vybraných xenobiotik*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 150 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
- [3] MATHIOWITZ, Edith. *Encyclopedia of Controlled Drug Delivery, Volumes 1-2* [online]. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1999 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z WWW: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1054&VerticalID=0>. ISBN 978-1-59124-744-9.
- [4] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav* [online]. 3. vydání. Praha : VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2013-02-09]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/150.html>. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [5] BARTOVSKÁ, Ludmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Praha : VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2013-02-09]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-pdf/199.html>. ISBN 80-7080-579-X.
- [6] ONDRUCH, P. *Příprava směsných koloidů huminových kyselin s biopolymery*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [7] *Katedra makromolekulární fyziky* [online]. 21. 6. 2010 [cit. 2013-02-13]. Dostupné z WWW: <<http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=hydrogels>>.
- [8] ŠUSTEK, Stanislav; SVOBODA, Ladislav; MATOUŠKOVÁ, Miroslava. Studium vlastností biodegradabilního hydrogelu. *Chemické listy* [online]. 2010, 104, 7, [cit. 2013-02-13]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_566-569.pdf>.
- [9] SYNEK, Pavel. SYNSY: Zahradnictví. [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.synsy.cz/zahradnictvi/hydrogel>
- [10] CHALUPOVÁ, Z., et al. Farmaceutické hydrofilní gely. *Česká a slovenská farmacie* [online]. 2005, 54, [cit. 2013-02-13]. Dostupný z WWW: <http://www.prolekare.cz/ceska-slovenska-farmacie-clanek?id=3283&confirm_rules=1>
- [11] TANAKA, Toyochi. Phase transitions of Gels. In ACS Symposium Series (1991), 480 (Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications), 1–23.
- [12] HARVEY, J. *Smart materials* [online]. Novel, [cit. 2013-02-14]

- [13] VESELÁ, Lenka, et al. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* [online]. 2005, roč. 99 [cit. 2013-02-21], s. 711-717. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf>. ISSN 1213-7103.
- [14] SKOKANOVÁ, Marianna, DERCOVÁ, Katarína. Humínové kyseliny : Pôvod a štruktúra. In *Chemické listy*. 1. vyd. [s.l.]: [s.n.], 2008. 102. s. 262-268. ISSN 1213-7103.
- [15] WEBER, J. *Humintech®/ Definition Of Soil Organic Matter & Humic Acids Based Products* [online]. 2008, 16.1.2008 [cit. 2013-02-25]. Dostupný z WWW: <http://www.humintech.com/001/articles/article_definition_of_soil_organic_matter4>
- [16] *SD - Humatex : Informace o huminových látkách* [online]. 2005, 22.1.2006 [cit. 2013-02-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=244>>.
- [17] ABBT-BRAUN, Gudrun. *NEWSLETTER 47* [online]. INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. 2011/2012 [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: http://www.humicsubstances.org/documents/Old%20IHSS%20Newsletters/NL_47_2012.
- [18] VOKURKOVÁ, Petra. *Vliv stanovištních faktorů na vlastnosti organické hmoty lesních půd* [online]. Praha, 2010 [cit. 2013-02-25]. Disertační práce. ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE. Vedoucí práce Prof. Dr. Ing. Luboš Borůvka.
- [19] SUTTON, Rebecca a Garrison SPOSITO. Molecular structure in soil substances: The new view. *Environmental science Technology* [online]. 2005, roč. 39, č. 23 [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16382919>
- [20] STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions* [online]. 2. New York : Wiley Interscience Publ., 1982 [cit. 2013-02-28]. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=7kCQch_YKoMC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>.
- [21] PICCOLO. *The supramolecular structure of humic substances : A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science* [online]. Academic Press: Advances in Agronomy, 2002, s. 57-134 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.suprahumic.unina.it/home/images/pdf/Advances%20in%20Agronomy%202002.pdf>
- [22] LEITA, Liviana et al. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. [online]. Environmental Pollution, June 2009, Volume 157, Issue 6 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: http://photon-science.desy.de/news__events/research_highlights/archive/the_fate_of_ecotoxic_hexavalent_chromium_in_the_environment/index_eng.html
- [23] SEDLÁČEK, Petr. *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Brno, 2006. 70 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

- [24] KUČERÍK, Jiří. *Humic substances - still a "terra incognita"?*. Brno : VUTIUM, 2009. 25 s. ISBN 978-80-214-3880-4.
- [25] TUGARINOV, L.V. *Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití*. Moskva, 2008. 6 s. Referát. Státní zemědělská univerzita Moskva. Dostupné z WWW: <http://www.amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf>.
- [26] VRBA, V, HULEŠ, L. *Humusové preparáty*. *Biom.cz* [online]. 2006 [cit. 2013-03-07]. Dostupný z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-4-humusa-rostlina-humusove-preparaty>>. ISSN 1801-2655.
- [27] *Biostabilizace a bioimobilizace* [online]. Is.Mendelu.cz : 2002 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z WWW: <http://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=6434>.
- [28] ENEV, V. *Studium huminových a fulvinových kyselin excitačně emisní metodou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Naděžda Fasurová, Ph.D.
- [29] PICCOLO, Alessandro. Humus and Soil Conservation. *In Humic substances in terrestrial ecosystems*. [online]. Ed. A. Piccolo. Elsevier, Amsterdam, 1996 pp. 225-264 [cit. 2013-04-24]. ISBN 0-444-81516-3.
- [30] PAPOUŠEK, Roman. *Analýza akrylamidu metodou GC/MS* [online]. Olomouc, 2012 [cit. 2013-03-07]. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce doc. RNDr. Petr Barták Ph.D.
- [31] CHU, Mo, et al. Influence of Potassium Humate on the Swelling Properties of a Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ Potassium Humate Superabsorbent Composite. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008, 107, [cit. 2013-03-07]. Dostupný z WWW: <<http://onlinelibrary.wiley.com>>.
- [32] Zahrada web. SALAŠ, Petr. *Využití odpadní kůry ve školkařství* [online]. 2003 [cit. 2013-03-07].
- [33] SALAŠ, Petr. *Praktické využití hydroabsorbentů v městské zeleni* [online]. Zahradnická fakulta MZLU Brno, 2006 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.cbks.cz/VerejnaZelen06/prispevky/Salas.pdf>
- [34] Terracottem [online]. 2005 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z WWW: <<http://www.terracottem.cz/>>.
- [35] MACHÁČKOVÁ, Kateřina. Biodegradabilní výplňové materiály a jejich využití v estetické dermatologii. *Sestra* [online]. 2010 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://zdravi.e15.cz/clanek/sestra/biodegradabilni-vyplnove-materialy-a-jejich-vyuziti-v-esteticke-dermatologii-451726>
- [36] Bezpečnostní list. ZEBa. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2010.
- [37] AUTORSKÝ KOLEKTIV CENIA. *Hospodářství a životní prostředí v České republice po roce 1989* [online]. Praha, 2008 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.cenia.cz/>
- [38] DOYLE, Alister. Desertification and Dust are Global Threats. *PlanetArk* [online]. 2005 [cit. 2013-03-08].

- [39] RITTER, Michael E. *The Physical Environment: an Introduction to Physical Geography* [online]. 2006 [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: http://www.uwsp.edu/geo/faculty/ritter/geog101/textbook/title_page.html
- [40] HLAVÁČEK, Jiří. Problematika desertifikace v České republice: *Poslání Úmluvy OSN o boji proti desertifikaci v zemích postižených velkým suchem a/nebo desertifikací, zejména v Africe* [online]. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2006 [cit. 2013-04-24].
- [41] ŠÍMA, Jiří. Průzkum zdrojů vod v Etiopii se zaměřením na oblasti postižené suchem. In: *PLANETA: odborný časopis pro životní prostředí*. Vydává Ministerstvo životního prostředí, 2006.
- [42] *Desertifikace - globální problém lidstva* [online]. Olomouc, 2006 [cit. 2013-03-10]. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Doc. RNDr. Pavel Nováček, CSc.
- [43] Taxonomický klasifikační systém půd v ČR. *Antrozem* [online]. 2004 [cit. 2013-04-24].
- [44] HLÁSKOVÁ, Petra. *DEZERTIFIKACE – DESKRIKCE, SOUVISLOST S KLIMATICKOU ZMĚNOU, MOŽNOSTI SNIŽOVÁNÍ DOPADU (ČÍNA, SAHEL...)*. Univerzita Hradec Králové, 2011.
- [45] RAK, Libor. *VLIV HYDROABSORBENTŮ NA VYBRANÉ BIOLOGICKÉ A BIOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY PŮD A JEJICH PRAKTICKÉ VYUŽITÍ PŘI REKULTIVACI ANTROPOGENNÍCH RECENTNÍCH SUBSTRÁTŮ* [online]. 2011, s. 281-289 [cit. 2013-03-11].
- [46] *KOMPOSTUJ.CZ: Půda bez humusu nezadržuje vodu* [online]. 2010 [cit. 2013-03-11].
- [47] SMÝKAL, František. Zabezpečení příznivých stanovištních podmínek pro dřeviny: Hydroabsorbenty a fyzikální půdní kondicionéry. In: [online]. 2003 [cit. 2013-03-11].
- [48] LI, Wei; ZOU, Lizhuang; ZHU, Shuquan. Synthesis and characterization of potassium humate–acrylic acid–acrylamide hydrogel. *Journal of Polymer Research* [online]. 2008, 15, [cit. 2013-03-11]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [49] *Stockosorb* [online]. 2011 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.stockosorb.net/>>.
- [50] *Agrostis Trávníky* [online]. 2002 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.agrostis.cz/>>.
- [51] *Aquacell – water recycling solutions* [online]. 2011 [cit. 2013-03-13]. Dostupné z WWW: <<http://www.aquacell.com.au/>>.
- [52] ŠARAPATKA, Bořivoj, Libor RAK a Ivana BUBENÍKOVÁ. Effects of hydroabsorbent used on extremely sandy soils on soil biological and biochemical characteristics [online]. 2004 [cit. 2013-03-13].

- [53] CALLAGHAN, T.V. et al The effects of water-absorbing synthetic polymers on the stomatal conductance, growth and survival of transplanted Eucalyptus microtheca seedlings in the Sudan. *Journal of Applied Ecology* [online]. 1989, Volume 26, s. 663-672 [cit. 2013-04-08].
- [54] HÜTTERMANN, Aloys et al. Addition of hydrogels to soil for prolonging the survival of Pinus halepensis seedlings subjected to drought. *Soil and Tillage Research* [online]. 1999, Volume 50, Issues 3-4, s. 295-304 [cit. 2013-04-08].
- [55] RUBIO, H.O. et al Effect of Polyacrylamide on Seedling Emergence of Three Grass Species. *Soil Science* [online]. 1989, Volume 148, Issue 5 [cit. 2013-04-08].
- [56] ZHANG, X. C. a W. P. MILLER. Polyacrylamide Effect on Infiltration and Erosion in Furrows. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 1996, Volume 60, Issue 3 [cit. 2013-04-08].
- [57] AL-HARBI, A.R. et al Efficacy of a Hydrophilic Polymer Declines with Time in Greenhouse Experiments. *HortScience* [online]. 1999, Volume 34 (2) [cit. 2013-04-08].
- [58] MALIK, M. a J. LETEY. Adsorption of Polyacrylamide and Polysaccharide Polymers on Soil Materials. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 1991, Volume 55, Issue 2, s. 380-383 [cit. 2013-04-08].
- [59] ZHANG, Junping; LI, An; WANG, Aiqin. Synthesis and characterization of multifunctional poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite. *Reactive & Functional Polymers* [online]. 2006, 66, [cit. 2013-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [60] HUA, Shuibo a Aiqin WANG. Preparation and properties of superabsorbent containing starch and sodium humate. *POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES* [online]. 2008, Volume 19, s. 1009-1014 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: www.interscience.wiley.com
- [61] KANIA, Patrik. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. Praha: VSCHT, 2007 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [62] KŘIVÁNKOVÁ, Dana. *Využití plazmatu pro barvení textilních materiálů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2013-04-10]. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce RNDr. Milan Alberti, CSc.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité zkratky

<i>Zkratka</i>	<i>Význam zkratky</i>
HK	Huminové kyseliny
FK	Fulvinové kyseliny
HU	Huminy
HL	Huminové látky
NMR	Nukleární magnetická rezonance
ESI-MS	Hmotnostní spektroskopie za použití elektrospreje (Electrospray Ionization-Mass Spektrometry)
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure (metoda elektronové spektroskopie)
ÚSMH	Ústav struktury a mechaniky hornin
ppm	parts per million (relativní množství, odpovídá gramům v tuně)
AVČR	Akademie věd České republiky
FT-IR	Fourierova transformace infračervené spektroskopie
LVO	Oblast lineární viskoelastivity
ATR	Zeslabená úplná reflektance (Attenuated Total Reflectance)

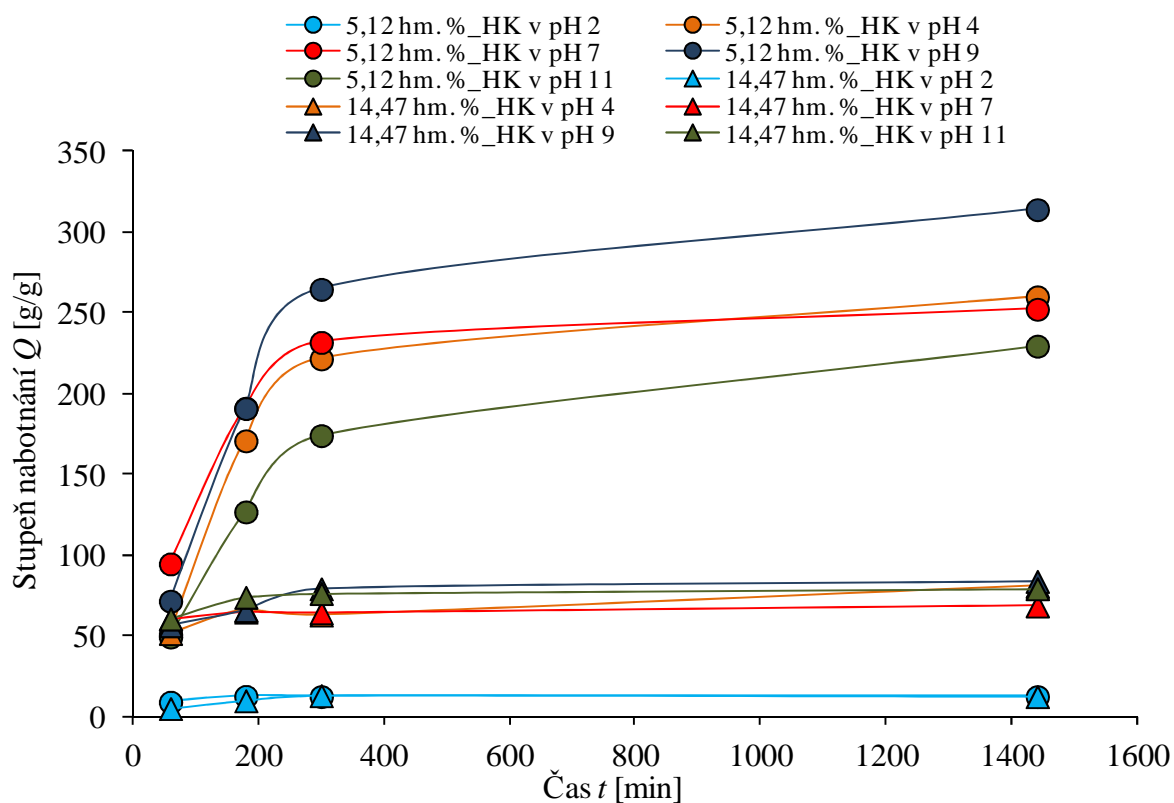
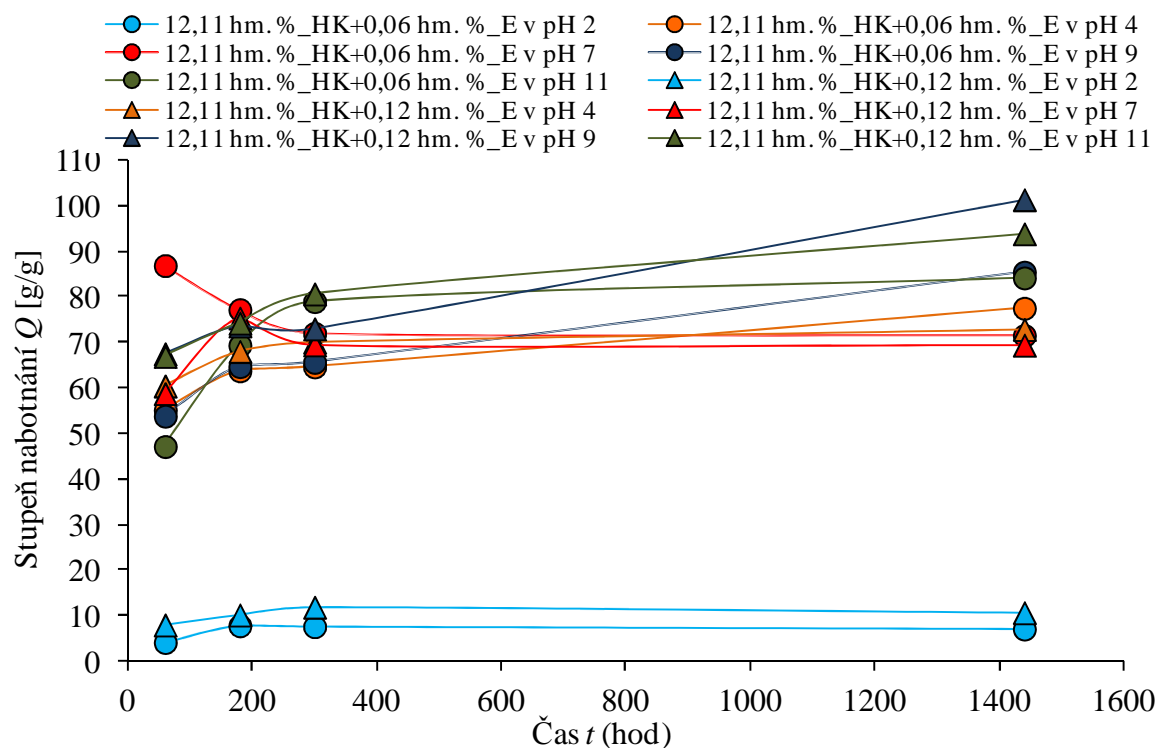
8.2 Použité symboly

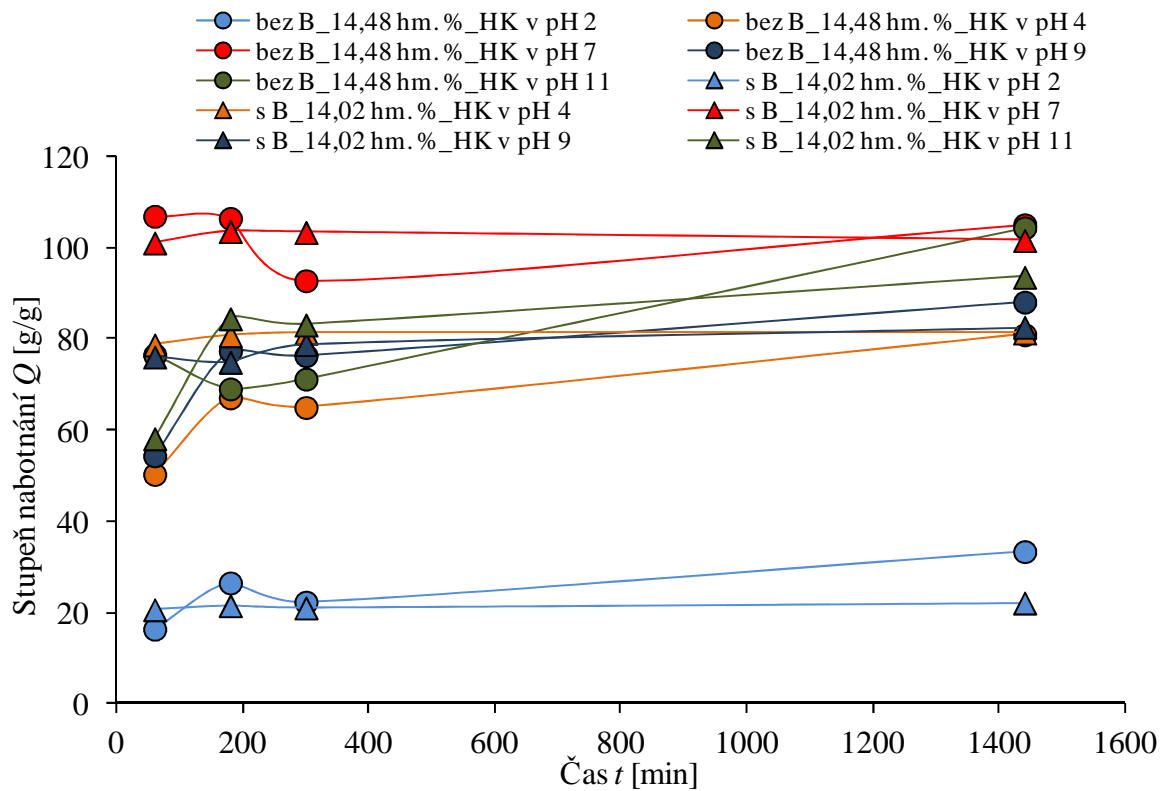
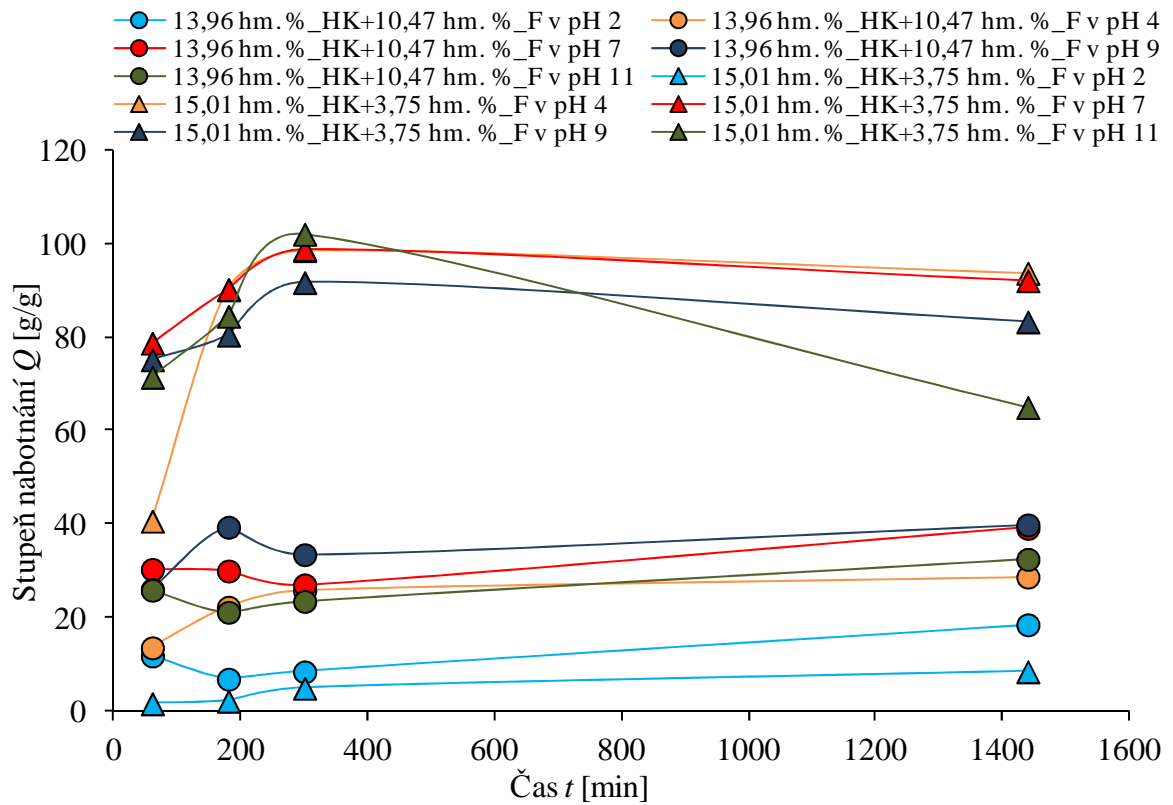
<i>Symbol</i>	<i>Význam symbolu</i>	<i>Jednotka</i>
$G'(\omega)$	elastický modul	[Pa]
$G''(\omega)$	viskózní modul	[Pa]
Q	stupeň nabotnění	[g/g]
m	hmotnost	[g]
t	čas	[min]

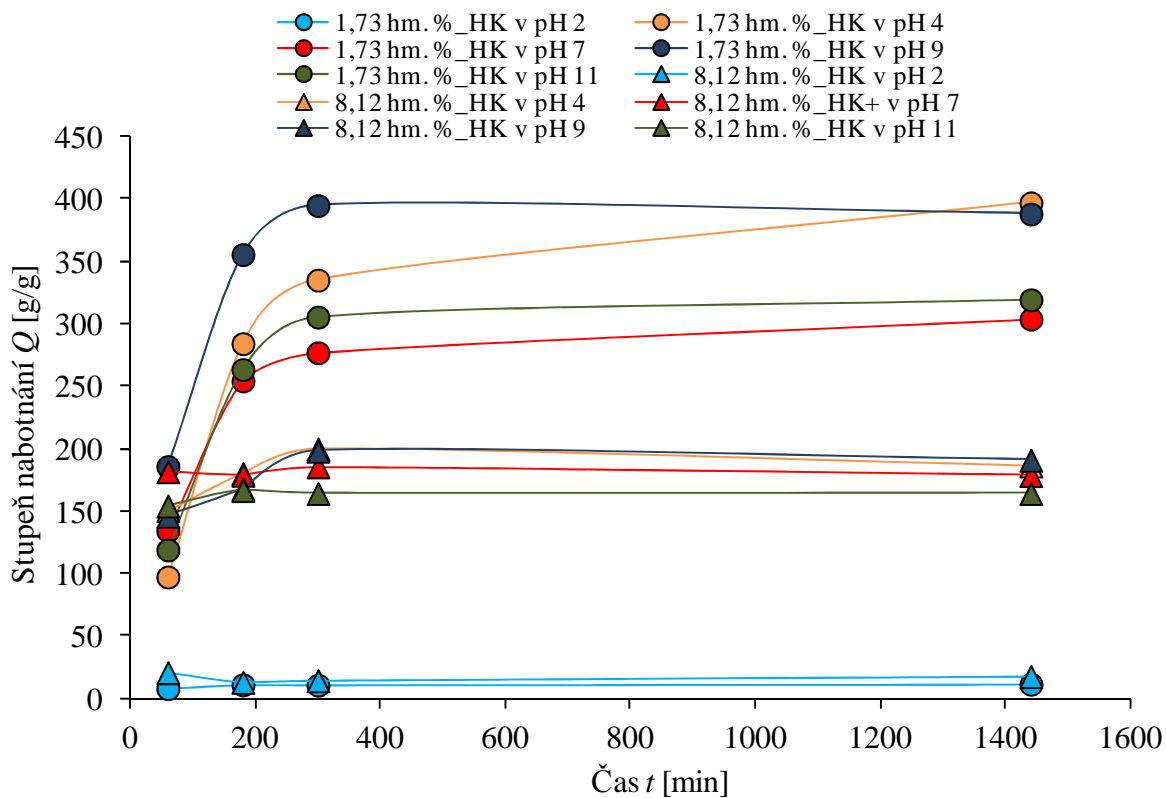
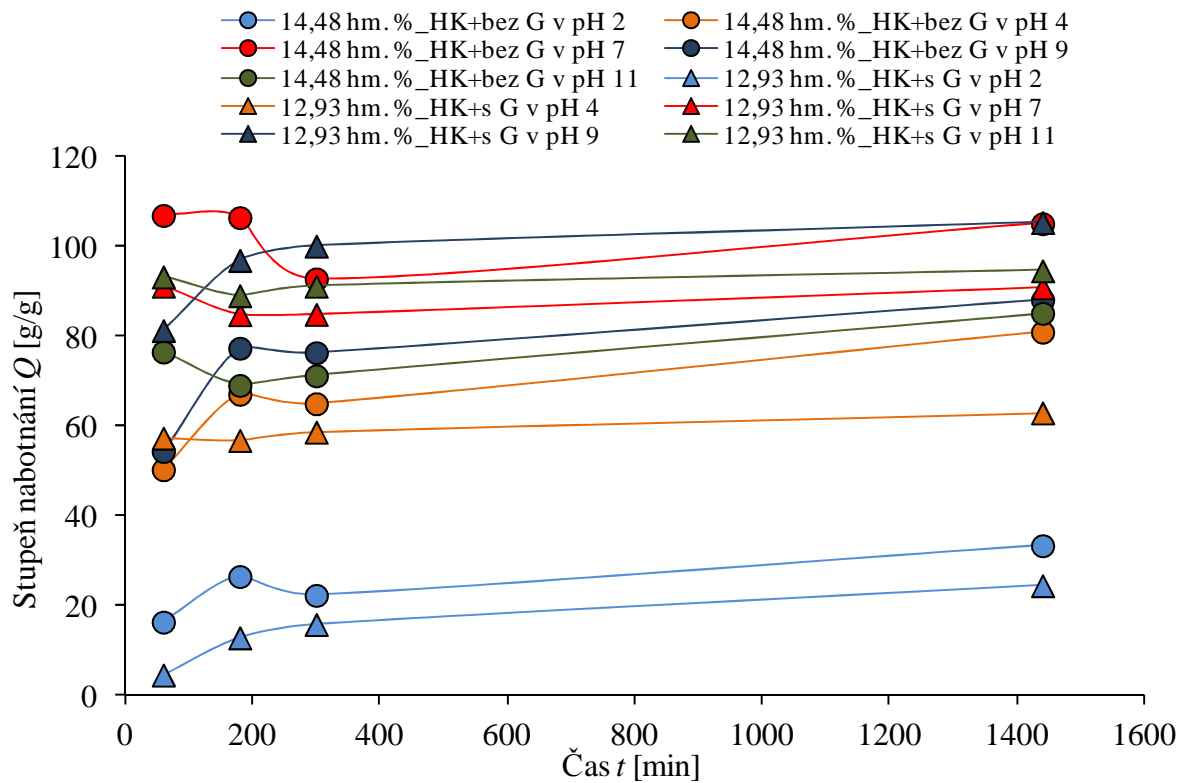
9 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1	Vliv pH na stupeň nabotnění superabsorbentů s různými parametry přípravy
Příloha č. 2	Naměřené parametry superabsorbentů botnajících v pufrch o různých pH
Příloha č. 3	Vliv iontové síly na stupeň nabotnění superabsorbentů s různými parametry přípravy
Příloha č. 4	Nabotnalé hydrogely při opakovaném botnění v čisté vodě
Příloha č. 5	Srovnání nabotnalých hydrogelů nabotnalých v roztoku o pH 7, pufru o hodnotě 7 a roztoku o iontové síle 0,1 % NaCl

Příloha č. 1



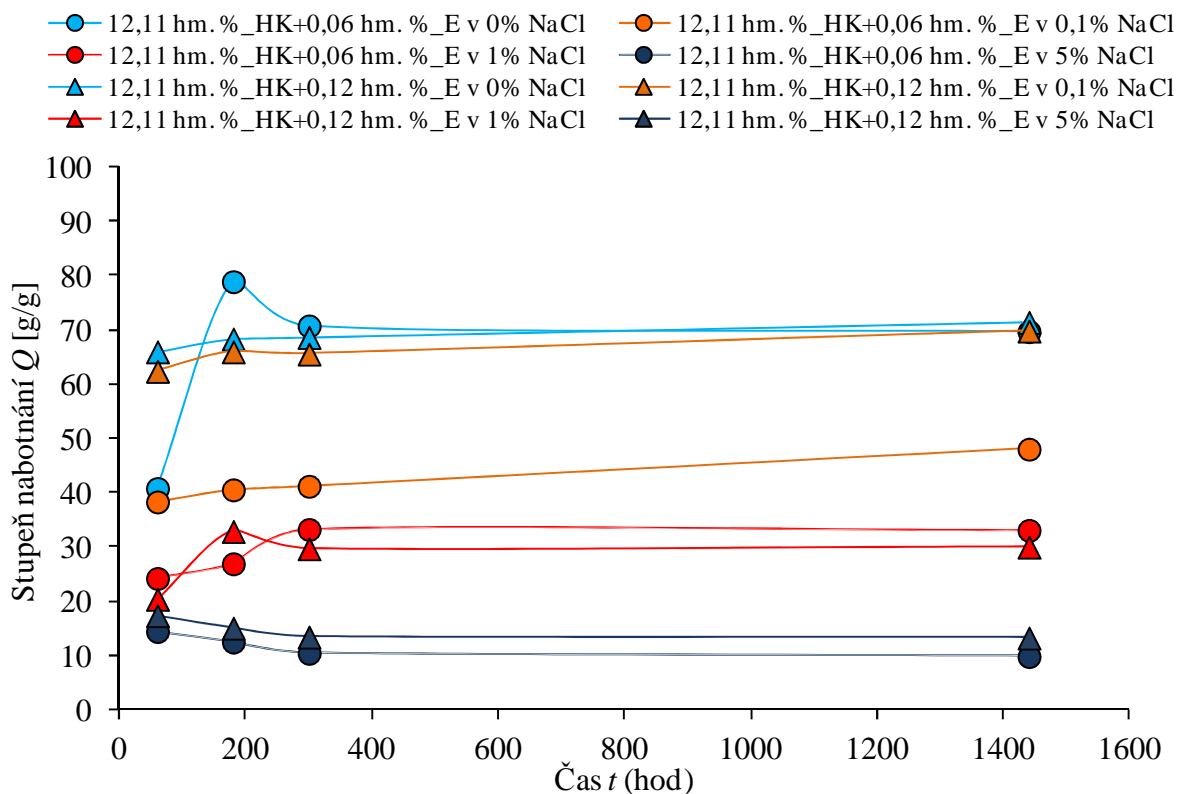


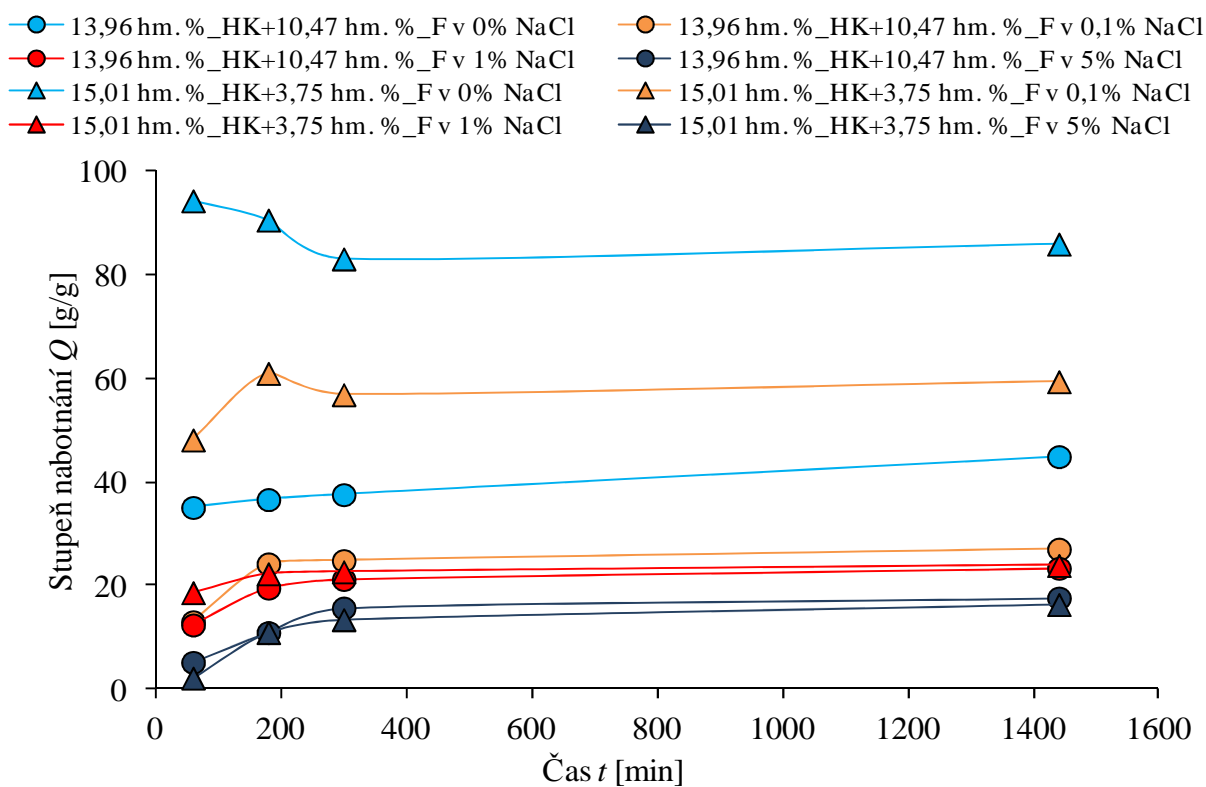
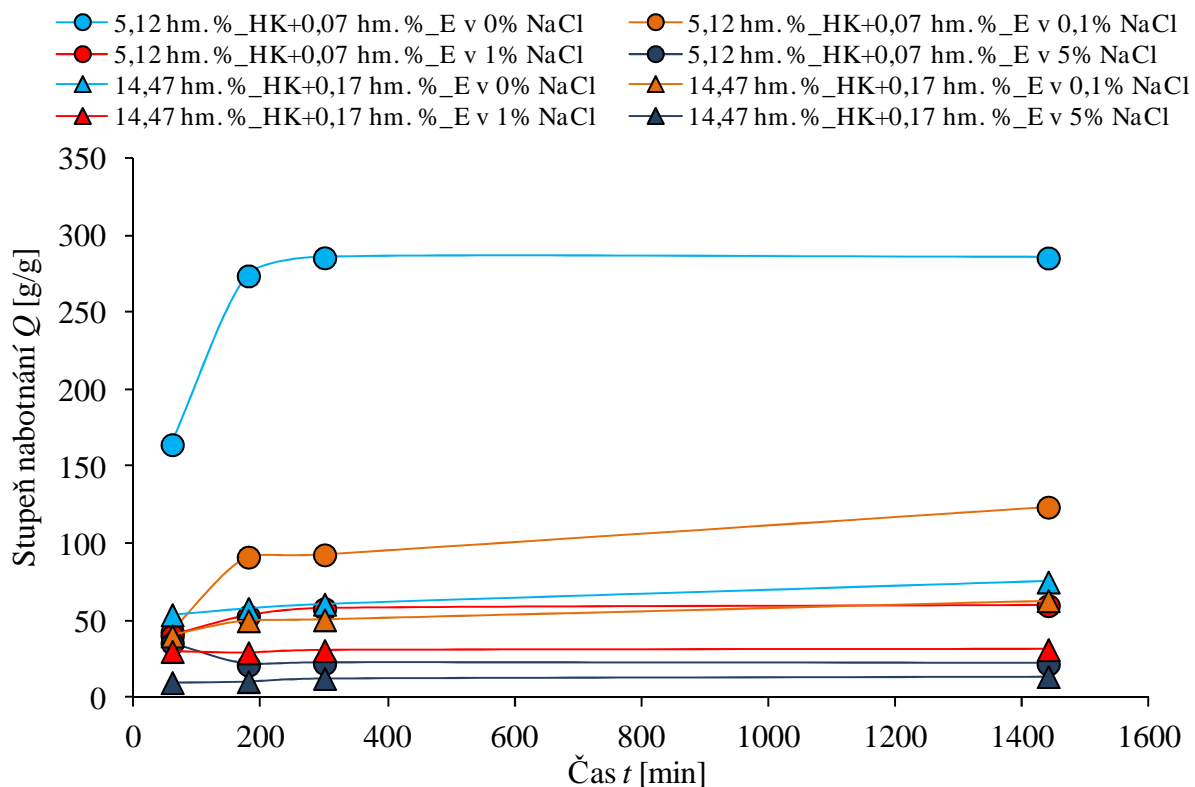


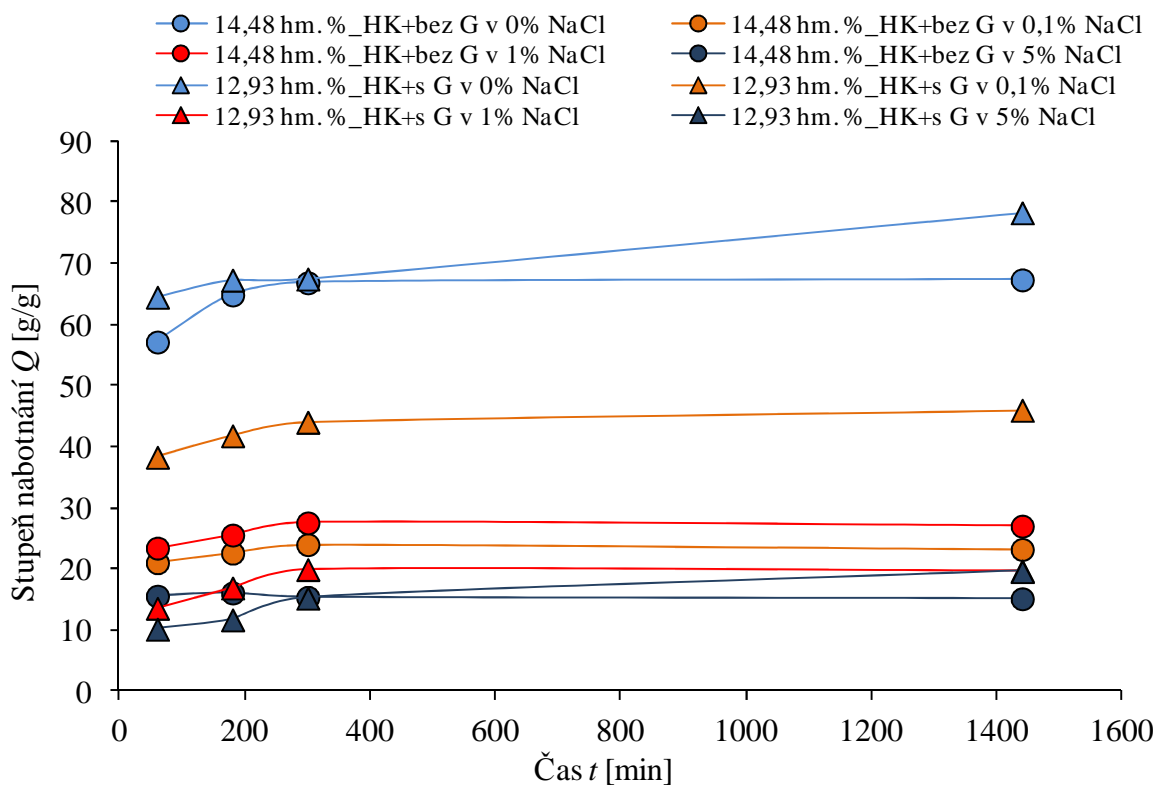
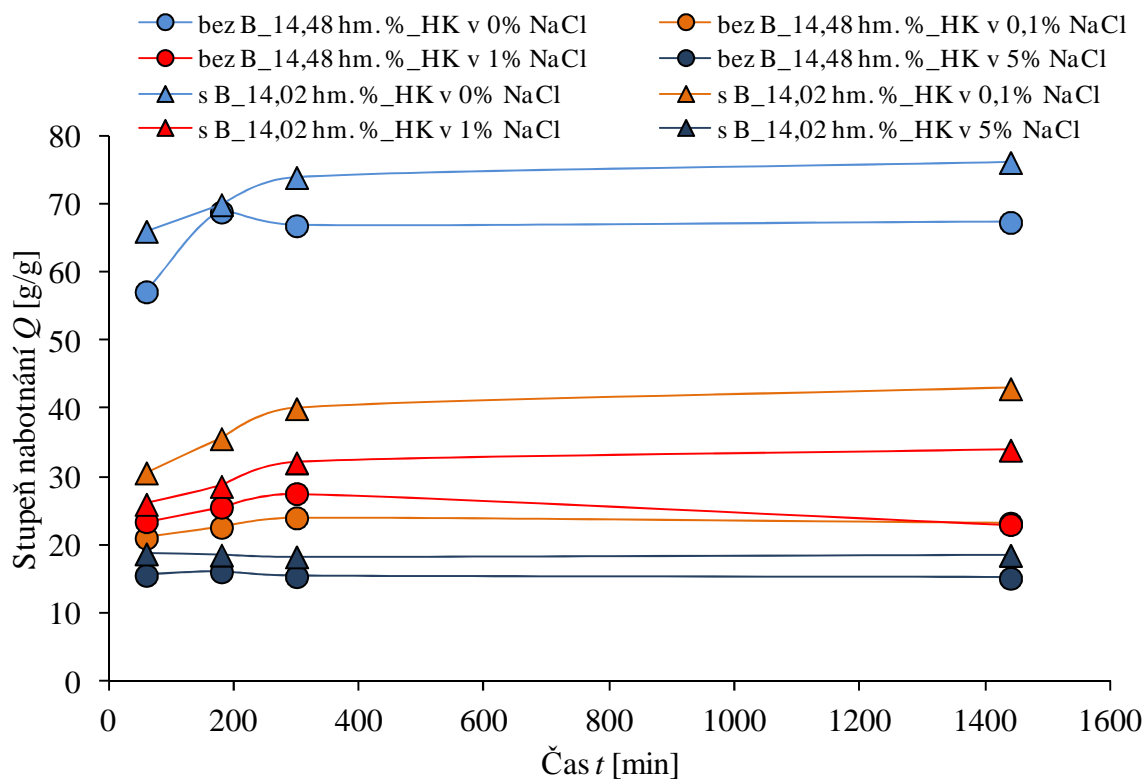
pH připraveného roztoku	Stupeň nabotnění Q [g/g]	Vnitřní pH	pH roztoku během botnění
Vzorek 1: bez B, 12,11 hm. % HK, 6,06 hm. % F, 0,06 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	17,95	-	4,25
pH=7	35,41	6,49	6,83
pH=9	34,98	7,02	7,36
Vzorek 2: bez B, 12,11 hm. % HK, 6,06 hm. % F, 0,12 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	19,54	-	4,28
pH=7	41,46	6,6	6,91
pH=9	39,87	7,13	7,36
Vzorek 3: bez B, 5,12 hm. % HK, 2,56 hm. % F, 0,07 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	45,81	4,5	4,32
pH=7	97,68	6,67	6,85
pH=9	92,28	7,01	7,35
Vzorek 4: bez B, 14,47 hm. % HK, 7,23 hm. % F, 0,17 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	16,88	-	4,24
pH=7	34,80	6,66	6,85
pH=9	37,41	6,67	7,46
Vzorek 5: bez B, 13,96 hm. % HK, 10,47 hm. % F, 0,17 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	9,87	-	4,18
pH=7	22,75	6	6,93
pH=9	22,42	7	7,44
Vzorek 6: bez B, 15,01 hm. % HK, 3,75 hm. % F, 0,18 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	21,14	-	4,23
pH=7	42,88	6,4	6,88
pH=9	42,91	7,08	7,42
Vzorek 7: bez B, 14,48 hm. % HK, 7,24 hm. % F, 0,12 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	18,36	-	4,19
pH=7	39,21	6,24	6,88
pH=9	45,17	6,96	7,48
Vzorek 8: s B, 14,02 hm. % HK, 7,01 hm. % F, 0,11 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	21,57	-	4,15
pH=7	46,00	6,24	6,87
pH=9	51,29	7,09	7,43
Vzorek 9: bez B, s 8,12 hm. % HK, 4,06 hm. % F, 0,06 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	44,14	4,24	4,26
pH=7	117,00	6,3	6,86
pH=9	99,02	7,02	7,4
Vzorek 10: bez B, 12,93 hm. % HK, 6,47 hm. % F, 0,10 hm. % E, s pěnidlem			
pH=4	22,89	-	4,24
pH=7	51,55	6,1	6,87
pH=9	60,80	7,3	7,46

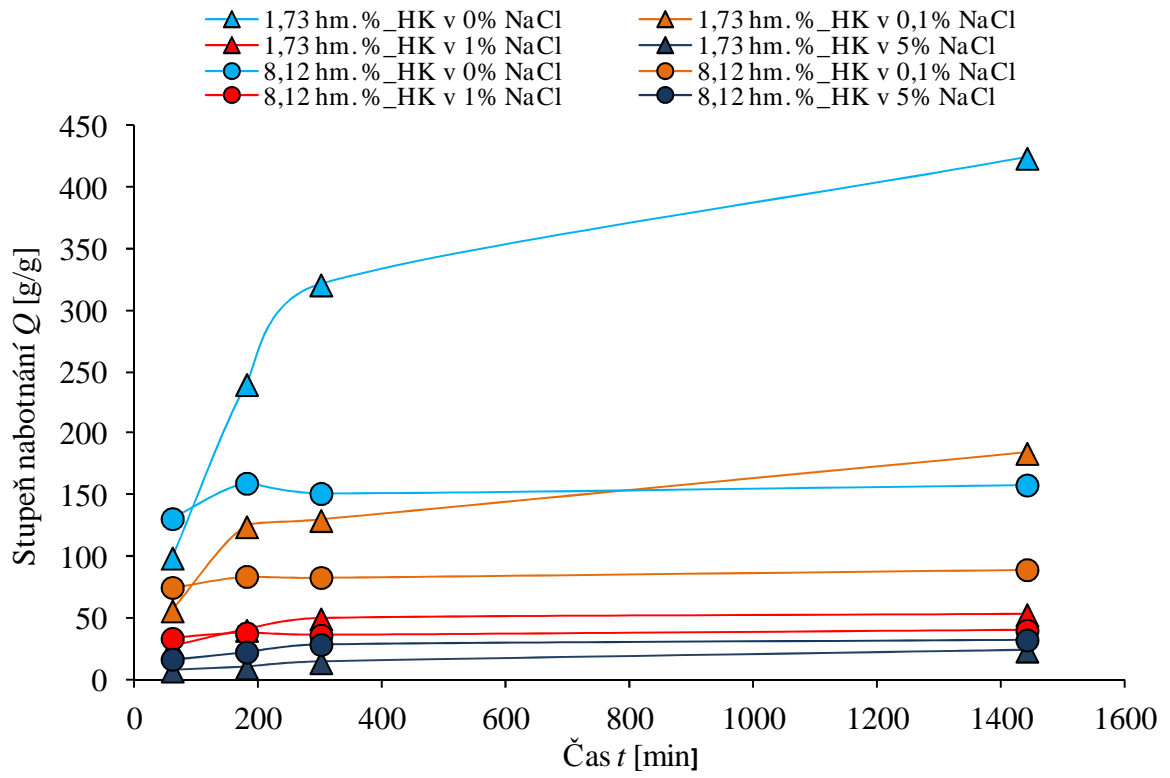
pH připraveného roztoku	Stupeň nabotnění Q [g/g]	Vnitřní pH	pH roztoku během botnění
Vzorek 11: s B, 1,73 hm. % HK, 0,87 hm. % F, 0,03 hm. % E, bez pěnidla			
pH=4	97,45	4,52	4,32
pH=7	188,08	6,19	6,9
pH=9	222,44	6,67	7,41

Příloha č. 3



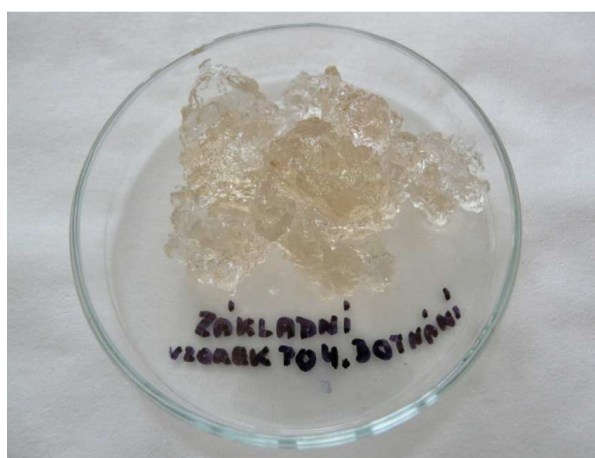
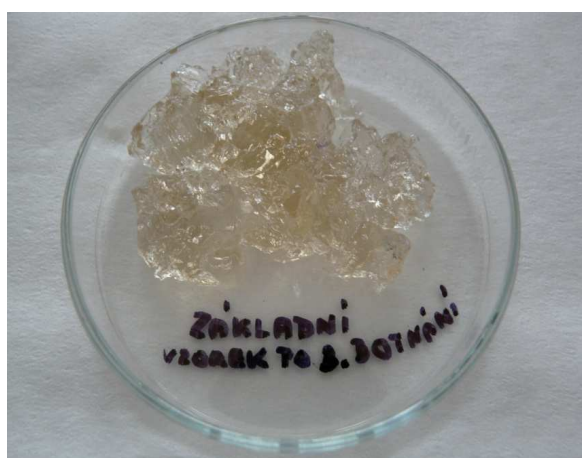
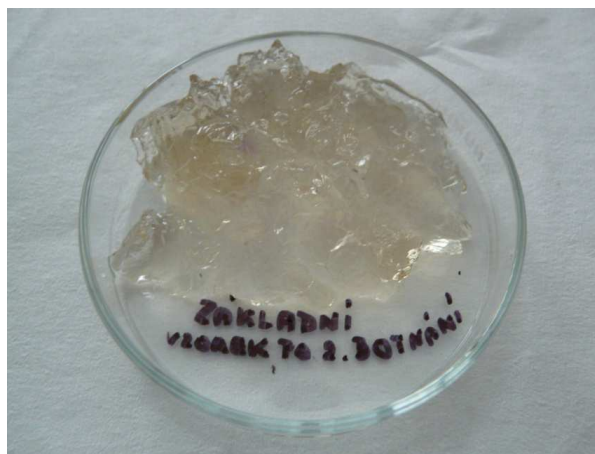
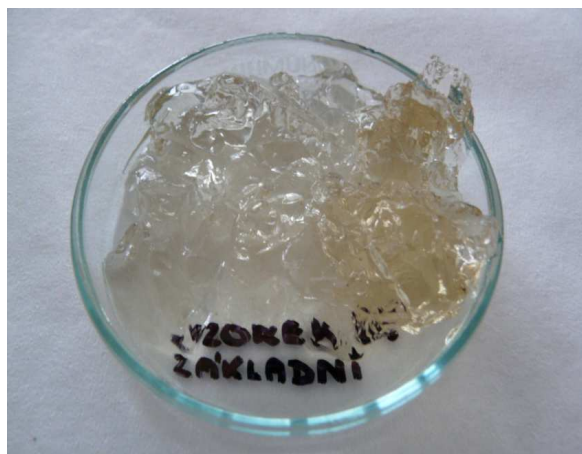




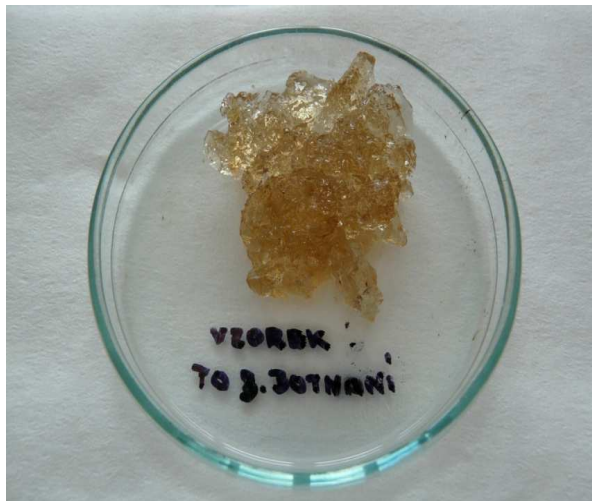
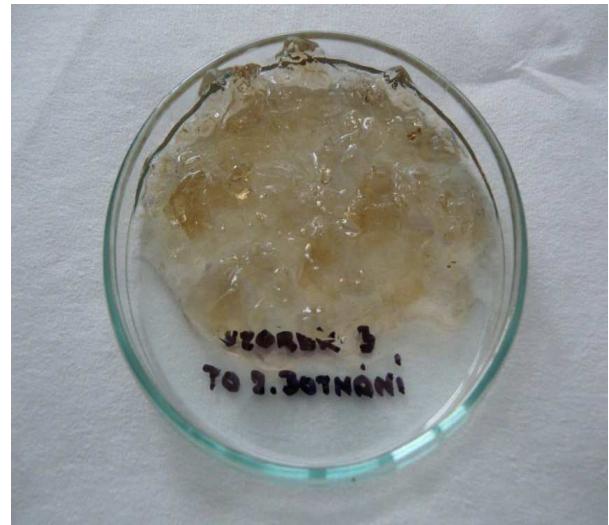


Příloha č. 4

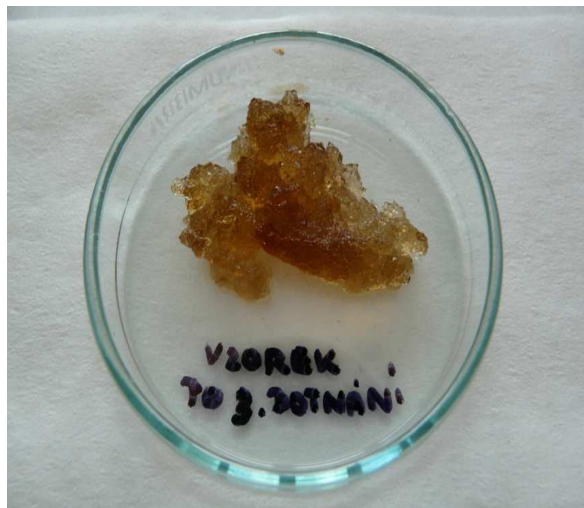
Hydrogel s B, 1,73 hm. % HK, 0,87 hm. % F, 0,03 hm. % E, bez pěnidla



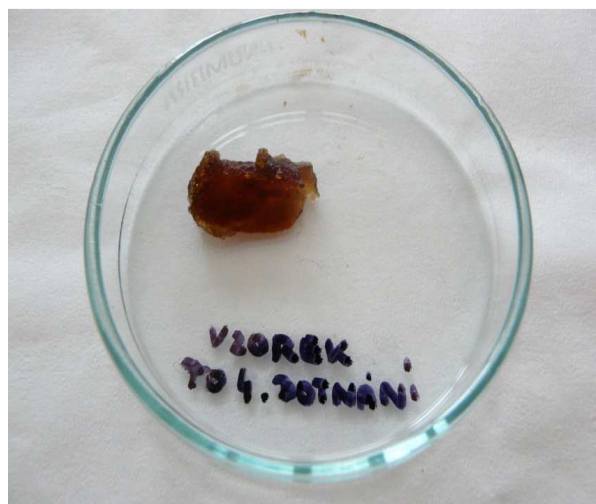
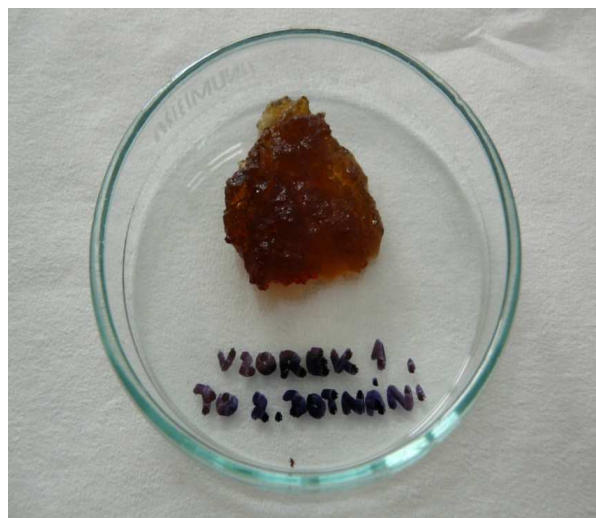
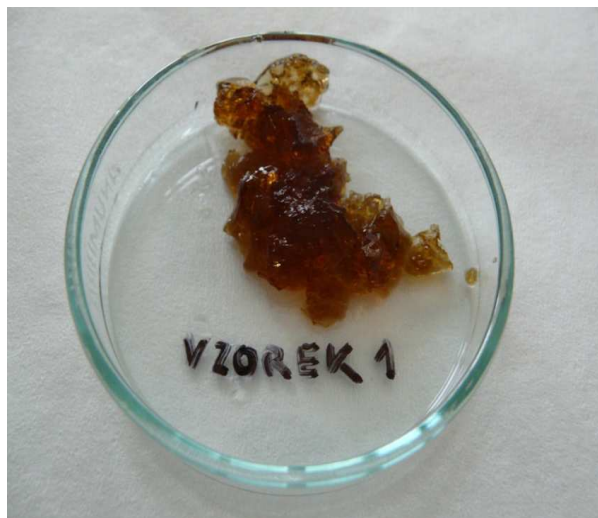
Hydrogel bez B, 5,12 hm. % HK, 2,56 hm. % F, 0,07 hm. % E, bez pěnidla



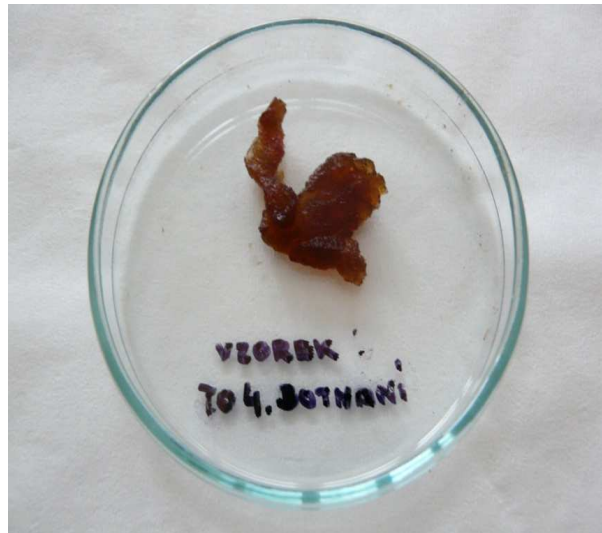
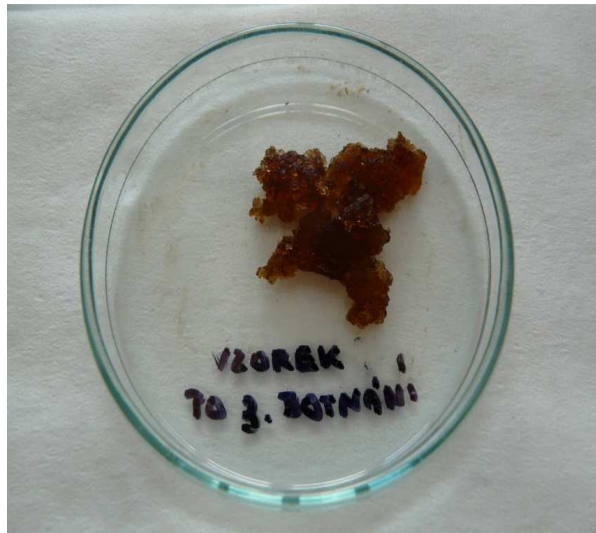
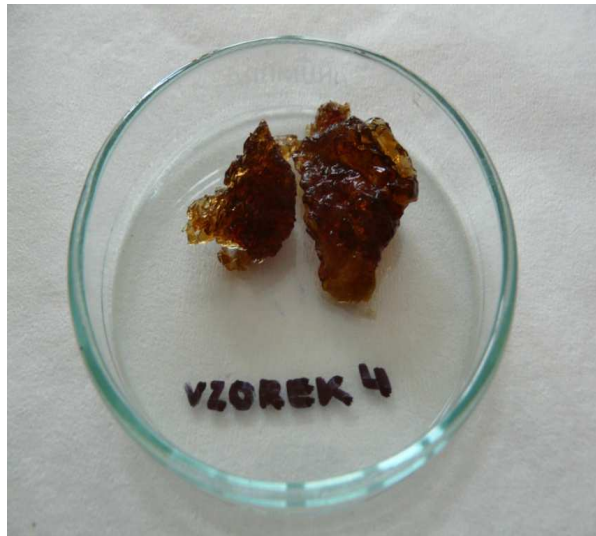
Hydrogel bez B, 8,12 hm. % HK, 4,06 hm. % F, 0,06 hm. % E, bez pěnídla



Hydrogel bez B, 12,11 hm. % HK, 6,06 hm. % F, 0,06 hm. % E, bez pěnídla



Hydrogel bez B, 14,47 hm. % HK, 7,23 hm. % F, 0,17 hm. % E, bez pěnídla



Příloha č. 5



Hydrogel s 1,73 hm. % HK nabotnalý v pufru o pH 7



Hydrogel s 1,73 hm. % HK nabotnalý v roztoku o původním pH 7



Hydrogel s 1,73 hm. % HK nabotnalý v 0,1% roztoku NaCl



Hydrogel s 5,12 hm. % HK nabotnalý v pufru o pH 7



Hydrogel s 5,12 hm. % HK nabotnalý v roztoku o původním pH 7



Hydrogel s 5,12 hm. % HK nabotnalý v 0,1% roztoku NaCl



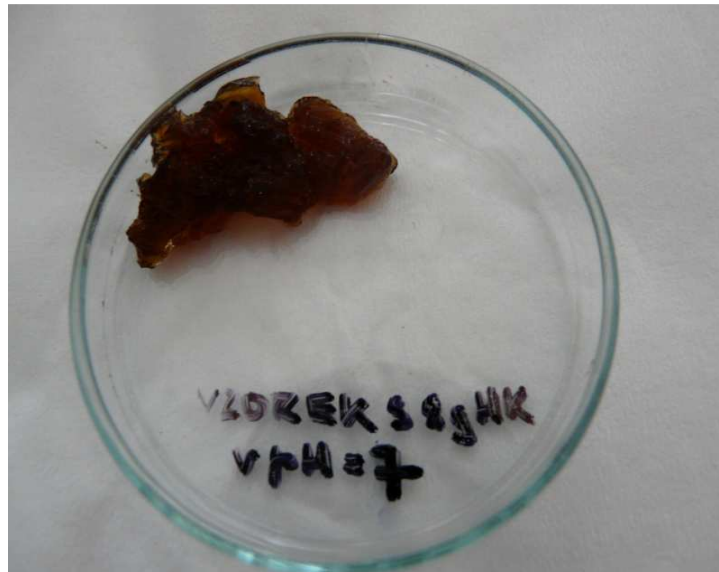
Hydrogel s 8,12 hm. % HK nabotnalý v pufru o pH 7



Hydrogel s 8,12 hm. % HK nabotnalý v roztoku o původním pH 7



Hydrogel s 8,12 hm. % HK nabotnalý v 0,1% roztoku NaCl



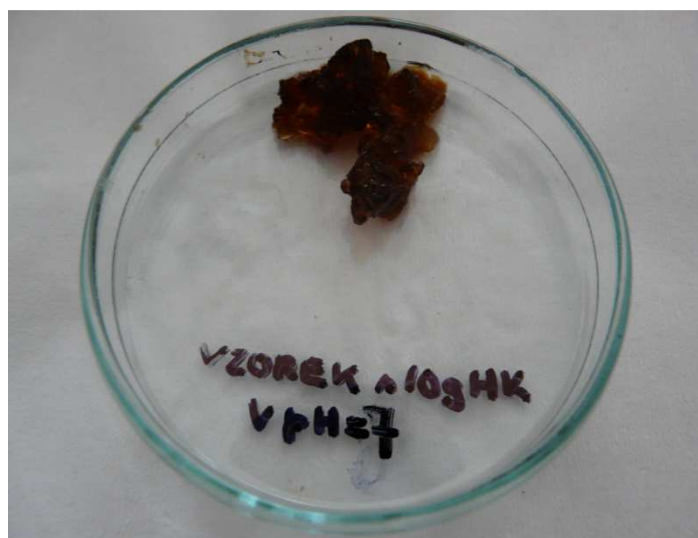
Hydrogel s 12,11 hm. % HK nabotnalý v pufru o pH 7



Hydrogel s 12,11 hm. % HK nabotnalý v roztoku o původním pH 7



Hydrogel s 12,11 hm. % HK nabotnalý v 0,1% roztoku NaCl



Hydrogel s 14,47 hm. % HK nabotnalý v pufru o pH 7



Hydrogel s 14,47 hm. % HK nabotnalý v roztoku o původním pH 7



Hydrogel s 14,47 hm. % HK nabotnalý v 0,1% roztoku NaCl