UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023 Bc. Vít Pulec

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Optimalizace přípravy hybridních hydrogelů s močovinou a jejich charakterizace

Diplomová práce

2023 Bc. Vít Pulec

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. Vít Pulec**
Osobní číslo:	**C21512**
Studijní program:	**N0711A130015 Anorganická technologie**
Téma práce:	**Optimalizace přípravy hybridních hydrogelů s močovinou a jejich charakterizace**
Zadávající katedra:	**Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

Hydrogely mohou hrát v budoucnu významnou roli v zemědělství. Mohou sloužit k regulaci množství vody v půdě a k zásobování rostlin potřebnými živinami. Ve své práci se zaměřte na syntézu vybraných hybridních hydrogelů pro agrochemické využití.

1. Proveďte literární rešerši zaměřenou na hydrogely zejména pro agrochemické využití. Shrňte dosavadní poznatky z hlediska jejich složení a vlastností.

2. Optimalizujte postup přípravy hydrogelu na bázi kyseliny akrylové, akrylamidu, škrobu a močoviny.

3. Charakterizujte připravené hydrogely z hlediska jejich materiálových vlastností i vlastností důležitých pro jejich využití v zemědělství.

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

Seznam doporučené literatury:

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

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

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že práci s názvem Optimalizace přípravy hybridních hydrogelů s močovinou a jejich charakterizace jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne Bc. Vít Pulec

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval svému vedoucímu práce panu Ing. Petru Bělinovi Ph. D., za jeho přístup a ochotné jednání a velmi příjemné a vstřícné chování při zpracování této práce. Dále bych rád poděkoval všem zaměstnancům Katedry anorganické technologie a jmenovitě pak paní doc. Ing. Pavle Honcové Ph. D., za pomoc při měření termické analýzy, Ing. Petře Kalendové Ph.D. za návrh a pomoc při zpracování nápadu mé práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Stanislavu Šlangovi Ph. D. za vytvoření snímků na elektronovém mikroskopu (CEMNAT, číslo projektu LM2023037), doc. Ing. Liborovi Červenkovi Ph. D, za vysušení vzorků na lyofilizátoru a Ing. Heleně Drobné Ph. D., za pomoc při měření infračervené spektroskopie.

Dále bych rád poděkoval své rodině, přítelkyni a nejbližšímu okolí za vstřícnost, pochopení a podporu při studiu, bez které by tato práce těžce vznikala.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.

EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Anotace

Diplomová práce byla zaměřena na optimalizaci přípravy hybridního hydrogelu s močovinou, připraveného ze škrobu z kukuřice voskové, kyseliny akrylové a akrylamidu, pro jeho využití jako agrochemikálie s postupným uvolňováním močoviny. Optimalizovaným postupem byly následně připraveny hybridní hydrogely s močovinou ze škrobů kukuřičného, bramborového, pšeničného a rýžového. Tyto hydrogely byly připraveny ve dvou provedeních, a to za použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu nebo bez použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu. U připravených hybridních hydrogelů byly zkoumány jejich vlastnosti jako bobtnací poměr, rozpustnost v destilované vodě, vysychání a uvolňování v čase. Dále u hybridních hydrogelů byla provedena diferenční skenovací kalorimetrie, termogravimetrická analýza, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a skenovací elektronová mikroskopie. Všechny tyto vlastnosti byly porovnány s vlastnostmi analogicky připravených hydrogelů bez močoviny.

Klíčová slova

hydrogely, močovina, škrob, kyselina akrylová, akrylamid, hnojiva, DSC–TG, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Annotation

The Diploma thesis was focused on the optimization of the preparation of a urea hybrid hydrogel prepared from waxy corn starch, acrylic acid and acrylamide for its use as a gradual release agrochemical. Subsequently, urea hybrid hydrogels were prepared from corn, potato, wheat and rice starches by an optimized procedure. These hydrogels were prepared in two embodiments, using the crosslinking agent N,N'-methylene-bis-acrylamide or without the crosslinking agent N,N'-methylene-bis-acrylamide. The prepared hybrid hydrogels were investigated for their properties such as swelling ratio, solubility in distilled water, drying and time release. Furthermore, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy were performed on the hybrid hydrogels. All these properties were compared with those of analogously prepared urea-free hydrogels.

Keyword

hydrogels, urea, starch, acrylic acid, acrylamide, fertilizers, DSC–TG, Fourier transform infrared spectroscopy

Obsah

Seznam obrázků a tabulek 9

Seznam zkratek a značek 12

Úvod 13

1 Teoretická část 14

1.1 Hydrogely 14

1.1.1 Rozdělení hydrogelů 15

1.1.2 Chemické vlastnosti hydrogelů 16

1.1.3 Využití hydrogelů 21

1.2 Škrob 28

1.2.1 Tvorba škrobu 28

1.2.2 Chemická struktura a vlastnosti škrobu 29

1.2.3 Průmyslové získávání škrobu 30

1.2.4 Fyzikální vlastnosti škrobu 31

1.2.5 Modifikované škroby 34

2 Experimentální část 38

2.1 Použité chemikálie 38

2.2 Použité přístroje 38

2.3 Pracovní postupy 39

2.3.1 Příprava hydrogelu 39

2.3.2 Metody charakterizace hydrogelů 42

3 Výsledky a diskuse 47

3.1 Příprava hybridních hydrogelů 47

3.1.1 Syntéza hydrogelu s močovinou 47

3.1.2 Optimalizace přípravy hybridních hydrogelů s močovinou 48

3.2 Stanovení vlastností hybridních hydrogelů s močovinou 50

3.2.1 Stanovení kinetiky bobtnání hybridních hydrogelů s močovinou 51

3.2.2 Stanovení a porovnání bobtnavosti hybridních hydrogelů a analogických hydrogelů bez močoviny po 24 hodinách 53
3.2.3 Stanovení rozpustnosti hydrogelů ve vodě..... 55
3.2.4 Stanovení vysychání hybridních hydrogelů s močovinou..... 57
3.2.5 Stanovení uvolněné močoviny z hybridních hydrogelů při kontinuálním promýváním vodou 59
3.2.6 Stanovení celkového uvolněného množství močoviny z hydrogelů 63
3.2.7 Termická analýza hydrogelu 63
3.2.8 Analýza hydrogelů pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací..... 70
3.2.9 Skenovací elektronová mikroskopie hydrogelů 73
4 Závěr..... 75
5 Bibliografie..... 79

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Reakce při tvorbě hydrogelu na bázi kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu [4] 14
Obrázek 2: Přehled základního dělení hydrogelů [1] 16
Obrázek 3: Příklad fungování hydrogelu citlivého na teplo 19
Obrázek 4: Přehled využití hydrogelů na bázi škrobu [3] 21
Obrázek 5: Nákres fungování hydrogelu v půdě před zalitím a po zalití [18] 23
Obrázek 6: Přehled výrob hydrogelů s hnojivem [10] 26
Obrázek 7: Rozdíl dvou rostlin pěstovaných za stejných podmínek ale (a) hnojených pomocí čisté močoviny (b) hnojených pomocí hydrogelu připraveného s močovinou [23] 26
Obrázek 8: Vnější A, a vnitřní B, endosperm čiroku. Uvnitř obrázku popisky (S) pro Škrob, (B) pro proteiny, a (M) pro matrix [29] 28
Obrázek 9: Nákres vzorce amylózy [32] 29
Obrázek 10: Nákres amylopektinu s typickým větvením α-D-1→6 a glykosidickou vazbou [32] 30
Obrázek 11: SEM obrázek škrobových zrn brambory [obrázek autora]. 32
Obrázek 12: Nákres tvaru granule pro škrobu typu A a B [37] 32
Obrázek 13: Ukázka organizace krystalické a amorfní fáze (A) a představa její umístění v ideální škrobové granuly [29] 33
Obrázek 14: DSC pík mazovatění škrobu [29] 33
Obrázek 15: Grafické znázornění retrogradace škrobu v průběhu ohřívání, chlazení a skladování [38] 34
Obrázek 16: Přehled druhů a typů dostupných modifikací škrobu [40] 35
Obrázek 17: Aparatura použitá pro syntézy hydrogelů 39
Obrázek 18: A) Hustě viskózní gel na dně trojhrdlé baňky před vložením do sušárny. B) vzniklý hydrogel po vytažení s trojhrdlé baňky 40
Obrázek 19: Hydrogel nastříhaný na kousky o přibližné velikosti 1×1 mm 40
Obrázek 20: A) Hydrogely nastříhané na zhruba 2mm plátky před sušením. B) Namletý hydrogel na jemný prášek 41
Obrázek 21: A) sítko z 3D tiskárny pro filtraci ponořené v kádince s bobtnajícím hydrogelem. B) odfiltrovaný hydrogel na sítku z 3D tiskárny 42
Obrázek 22: Aparatura pro dynamické testování hydrogelu 44
Obrázek 23: Chromatografy kalibračních roztoků močoviny 45

Obrázek 24: Fotka krystalické fáze uvnitř struktury hybridního hydrogelu ze škrobu kukuřice voskové bez síťovacího činidla pořízená na optickém mikroskopu..... 47
Obrázek 25: Vliv momentu přidání močoviny do syntézy hydrogelu na bobtnavost hydrogelu při navážce 2 g škrobu z kukuřice voskové a 3 g močoviny..... 49
Obrázek 26: Vliv parametru navážky močoviny do syntézy hybridního hydrogelu na bobtnacím poměru hybridního hydrogelu 49
Obrázek 27: Vliv parametru navážky škrobu z kukuřice voskové při syntéze hybridního hydrogelu na bobtnací poměr hybridního hydrogelu. 50
Obrázek 28: Graf závislosti bobtnacího poměru (BP) na čase pro hybridní hydrogely bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu..... 52
Obrázek 29: Graf závislosti bobtnacího poměru (BP) na čase pro hybridní hydrogely se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem..... 53
Obrázek 30: Graf rozpustnosti hydrogelů bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu..... 57
Obrázek 31: Graf rozpustnosti hydrogelů se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis- 57
Obrázek 32: Graf závislosti hmotnosti hydrogelu bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis--akrylamidu na čase při vysychání..... 58
Obrázek 33: Graf závislosti hmotnosti hydrogelu se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis--akrylamidem na čase při vysychání..... 59
Obrázek 34: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu kukuřice voskové..... 60
Obrázek 35: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu kukuřice 61
Obrázek 36: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu pšenice 61
Obrázek 37: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu brambory..... 62
Obrázek 38: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu rýže 62
Obrázek 39: Obrázek kelímků s hydrogely po testech. (A) Hydrogely neobsahující močoviny, (B) hydrogely s močovinou..... 63
Obrázek 40: DSC křivky hydrogelů připravených ze škrobu kukuřice voskové 66
Obrázek 41: DSC křivky hydrogelů připravených ze škrobu brambory 67

Obrázek 42: Infračervené spektrum močoviny použité při syntéze hybridních hydrogelů s vyznačenými absorpčními pásy 71
Obrázek 43: Infračervené spektrum vymytých hybridních hydrogelů ze škrobu z kukuřice voskové s vyznačenými absorpčními pásy 71
Obrázek 44: Infračervené spektrum hybridních hydrogelů ze škrobu kukuřice voskové s močovinou a analogických hydrogelů bez močoviny. 72
Obrázek 45: Snímky hydrogelů ze skenovacího elektronového mikroskopu (A) bez N,N‘-methylen-bis-akrylamidu (B) s N,N‘-methylen-bis-akrylamidem (C) bez N,N‘-methylen-bis-akrylamidu s močovinou (D) s N,N‘-methylen-bis-akrylamidem a močovinou 74
Obrázek 46: Snímky hydrogelů ze skenovacího elektronového mikroskopu (A) bez N,N’-methylen-bis-akrylamidu (B) s N,N’-methylen-bis-akrylamidem (C) bez N,N’-methylen-bis-akrylamidu s močovinou (D) s N,N’-methylen-bis-akrylamidem a močovinou 74

Tabulka 1: příklady typů hydrogelů s hnojivy a způsobem jejich syntézy [10] 27
Tabulka 2: Obsahu amylopektinu a škrobu v různých druzích plodin [27] 29
Tabulka 3: Koncentrace kalibračních roztoků 45
Tabulka 4: Optimalizační data pro syntézu hydrogelu s močovinou 48
Tabulka 5: Barevné označení druhů škrobů v grafech a jejich obsah amylopektinu [27] 51
Tabulka 6: Bobtnací poměry hydrogelů z různých druhů škrobů, připravených s močovinou a bez močoviny a se síťovacím a bez síťovacího činidla 55
Tabulka 7: Tabulka počátečních teplot píků u hydrogelů 65
Tabulka 8: Popis vzorku a jejich číslování 68
Tabulka 9: Naměřená termogravimetrická data pro hydrogely z tabulky 8 69

Seznam zkratek a značek

IPN – integrovaná polymerní síť

3D – trojrozměrný

UV – ultrafialové záření

SP – stupeň polymerace

M – koncentrace v mol/l

MBA – N,N‘-methylen-bis-akrylamid

PSA – peroxodisíran amonný

AA – kyselina akrylová

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

TG – termogravimetrická analýza

FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

BP – bobtnací poměr

R – rozpustnost

C – koncentrace

Úvod

Hydrogely jsou superabsorbenty, které jsou schopné absorbovat velké množství vody a díky této vlastnosti mají široké možnosti využití v například v potravinářství, farmaceutickém a agrochemickém průmyslu. Nejčastěji vyráběnými hydrogely jsou hydrogely na bázi polymeru kyseliny akrylové, tyto hydrogely se ovšem v přírodě rozpadají na látky, které jsou nebezpečné pro životní prostředí. Je tedy snaha, aby byly nahrazeny hydrogely na bázi přírodního charakteru, které budou biodegradabilní a tím pádem příznivé pro okolního prostředí. [1; 2]

Hydrogely přírodního charakteru, jsou vyráběny pomocí škrobu z rostlin nebo pomocí jiných přírodních polymerů, například chitinu nebo celulózy. Škrob se nachází v hlízách brambor, v rýži či kukuřici. Dále pak v obilovinách jako je pšenice, obilí, žito nebo v žaludech a kaštanech. Jedná se tedy o dostupnou surovinu. Škrob je polysacharid glukózy a je tvořen pomocí dvou polysacharidů amylózy a amylopektinu [2; 3].

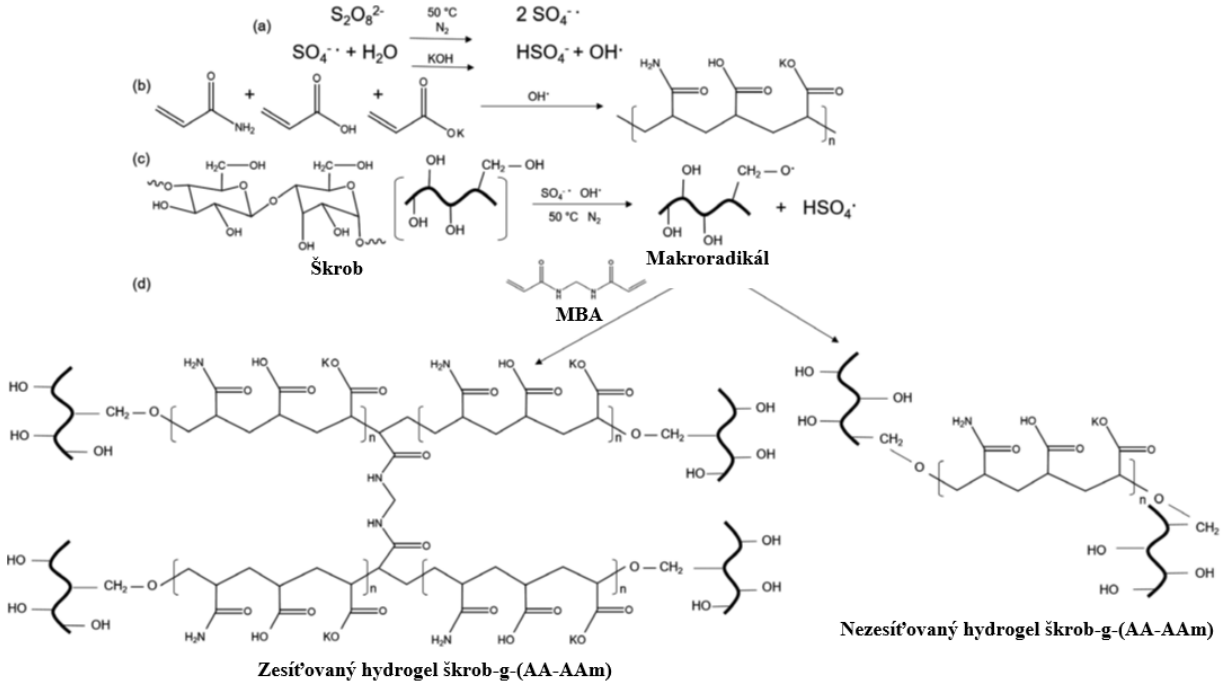
Hydrogely jako superabsorbenty jsou využívány v zemědělství pro jejich schopnost zadržet vodu v půdě. Zabraňují jejímu odtoku do spodních vod či případnému vypařování a tím snižují potřebu závlahy. Zároveň je lze využít pro postupné uvolňování agrochemikálií do půdy. Hydrogely také slouží k udržení, případně k řízené distribuci agrochemikálií. Snižuje se tak riziko rychlého uvolňování těchto látek do okolí a zlepšuje se kvalita půdy. Dochází ke zvýšení účinnosti agrochemikálií a současně se redukuje riziko případného znečištění životního prostředí. [3].

Cílem této práce bylo optimalizovat postup přípravy hydrogelu na bázi kopolymeru kyseliny akrylové, akrylamidu, škrobu a močoviny a následně připravit hybridní hydrogely optimalizovaným způsobem z různých druhů škrobu a stanovit jejich vybrané vlastnosti.

1 Teoretická část

1.1 Hydrogely

Hydrogely jsou trojrozměrné sítě hydrofilních polymerů, které mají schopnost absorbovat velké množství vody. Kromě schopnosti zadržovat vodu se zkoumají i jiné vlastnosti, jako například bobtnavost, rozpustnost, pórovitost, biodegradabilita apod. Tyto vlastnosti jsou ovlivněny zejména způsobem syntézy a typem použitých materiálů. Pomocí různých syntéz bylo dosaženo právě specifických parametrů jako je vyšší biodegradabilita nebo vyšší hydrofilita. Nejvýznamnější hydrogely jsou na bázi polyakrylamidu a různých polyakrylátů, vycházejících z kyseliny akrylové. Tento typ hydrogelů vykazuje velmi dobré vlastnosti – například vysokou absorpční schopnost. Moderní výroba hydrogelů je směřována do odvětví biopolymerů, zejména na bázi polysacharidů. Především z důvodu jejich snadné biologické rozložitelnosti bez vzniku většího množství nebezpečných látek v průběhu rozkladu a následné menší zátěže životního prostředí. Reakci při přípravě biopolymerního hydrogelu na bázi škrobu lze vidět na obrázku 1. Další možnosti jsou kromě využití škrobu další polysacharidy jako arabská guma, chitosan, chitin celulóza apod. [4].



Obrázek 1: Reakce při tvorbě hydrogelu na bázi kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu [4]

1.1.1 Rozdělení hydrogelů

Základní rozdělení hydrogelů je na hydrogely superabsorpční, které jsou schopny zvýšit svoji hmotnost o více než 95 % vlivem absorpce vody, a hydrogely absorpční, které svoji hmotnost zvyšují o více než 20 % [2].

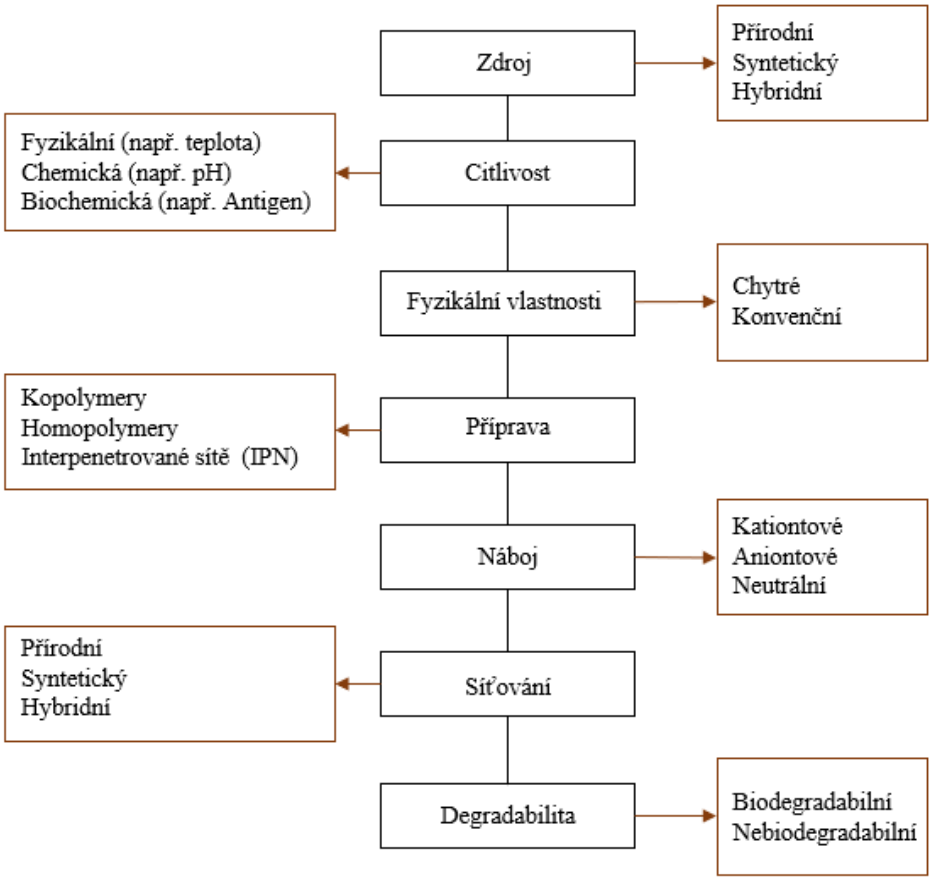
Další dělení hydrogelu je podle materiálů, ze kterých se vyrábí, a to na hydrogely syntetické, přírodní a hybridní. Pokud se jedná o hydrogely syntetické, jsou jako materiály pro výrobu použity syntetické chemikálie – například akrylamid, polyvinyl alkohol nebo polyethylen glykol atd. [5].

V současnosti jsou v zemědělství používány převážně hydrogely vyrobené z polyakrylátu a polyakrylamidu. Hlavním důvodem využití těchto látek je lehká dostupnost, levná výroba a vysoká bobtnavost. Naopak nevýhodou je jejich nízká biodegradabilita, při které dochází k rozpadu na monomery, jenž jsou považovány za potenciální karcinogeny. Další možností jsou přírodní hydrogely, které jsou na bázi přírodních materiálů, nejčastěji polysacharidů. Těmi mohou být škrob, chitin, celulóza atd. Výhodou přírodních hydrogelů je hlavně dobrá biodegradabilita a rozklad na bezpečné monomery. Mezi nevýhody patří krátké setrvání v půdě, a tedy nutnost častějšího použití. Poslední možností jsou hydrogely hybridní, které jsou vyráběny z přírodních a syntetických látek. Kombinují tak v různé míře výhody a nevýhody předchozích typů [1].

Podle způsobu výroby lze hydrogely dále dělit na homopolymerní, kopolymerní, multipolymerní a hydrogely interpenetrované (IPN). Homopolymerní hydrogely jsou 3D sítě tvořené pouze jedním druhem monomeru. Kopolymery jsou naopak sítě tvořeny dvěma typy monomeru, přičemž stačí, aby jeden z monomerů byl hydrofilní a vázal vodu. Druhý tak může paralelně zastávat funkci nosiče jiných látek. Multipolymerní hydrogely jsou tvořeny více druhy monomerů.

IPN hydrogely jsou složeny z různých druhů hydrogelů, které jsou zesítěné mezi sebou. Prvním možným způsobem je výroba hydrogelů v předem vytvořené síti. Druhým způsobem je polymerace monomeru v jiné hydrogelové polymerní síti, kde monomer reaguje s již existující polymerní sítí. Vytvoří se tak nová síť nebo se vytvoří zcela nová polymerní síť vmezeřená v původní polymerní síti [6].

Kromě toho mohou mít hydrogely na svých páteřních řetězcích náboj. Tyto hydrogely lze dále rozdělit na neutrální hydrogely, které bobtnají pouze v prostředí obsahujícím vodu. Dále na kationtové hydrogely, které mají vyšší tendenci bobtnat hlavně v prostředí s nižším pH. Pak aniontové hydrogely, které naopak bobtnají v prostředí s vyšším pH, a nakonec amfoterní hydrogely, které bobtnají nejlépe v prostředí s pH blízkým jejich izoelektrickému bodu [6]. Další možnosti dělení jsou zobrazeny v přehledu na obrázku 2.



Obrázek 2: Přehled základního dělení hydrogelů [1]

1.1.2 Chemické vlastnosti hydrogelů

Hygroskopické materiály jsou klasifikovány do dvou hlavních skupin – na chemické absorbenty nebo fyzikální absorbenty. Chemické absorbenty, jako například hydridy kovů, vážou vodu chemickou reakcí a tím mění celou svoji strukturu společně s vlastnostmi. Fyzikální absorbenty zachycují vodu pomocí fyzikálních interakcí, a to hlavně čtyřmi mechanismy.

Prvním mechanismem je změna jejich krystalové struktury, jako jsou bezvodé anorganické soli a silikagel. Při druhém mechanismu dochází k zachycení vody pomocí kapilárních sil v makroporézní struktuře absorbentů, například v polyuretanové houbě. Třetí mechanismus je kombinací mezi druhým mechanismem a hydratací funkčních skupin absorbentů, příkladem tohoto mechanismu může být hedvábný papír. Poslední mechanismus je kombinací třetího mechanismu. Jedná se současně o rozpouštění a termodynamickou expanzi makromolekulárních řetězců omezených příčnými vazbami, příkladem tohoto mechanismu jsou právě hydrogely [3].

Vodu v hydrogelech lze poté rozdělit na vodu primárně nebo sekundárně vázanou a vodu volnou. Pokud suchý bezvodý hydrogel vložíme do prostředí obsahující vodu, dojde nejdříve k difuzi molekuly vody do matrice hydrogelu a prvotní interakci s hydrofilními skupinami polymerů v hydrogelu. Takto navázaná voda je označena jako primárně vázaná. Voda navázaná na hydrofilní skupiny postupně roztahuje polymerní síť a tím odhaluje hydrofobní skupiny, které tvoří pevnou vazbou s molekulami vody. Voda pak zůstává uvnitř sítě hydrogelu a je označována jako sekundárně vázaná. Souhrnným názvem pro sekundárně a primárně vázanou vodu je celkově vázaná voda. Poté, co jsou obsazeny jak hydrofilní, tak hydrofobní skupiny, dochází k dalšímu vtahování molekul vody vlivem osmotických sil. Tyto molekuly zaujímají volný prostor mezi řetězci polymerní sítě, centrem volných pórů a dutin. Následovně jsou označovány za vodu volnou. Za normálních podmínek by vlivem osmotických sil došlo k nekonečnému ředění. Tomuto ale brání kovalentní vazby sítě polymeru, tzn. že schopnost hydrogelu zadržovat vodu přímo ovlivňuje hustota sítě [7]. Každý hydrogel tedy dosahuje rovnovážné bobtnací kapacity v závislosti na hustotě jeho sítě. Jelikož volná voda v hydrogelu není poutána vodíkovými můstky ke struktuře hydrogelu, má podobné vlastnosti jako čistá voda. Celkové množství, které je hydrogel schopen pojmout, závisí na faktorech jako je teplota, povaha polymeru (texturní a povrchové vlastnosti) a na povaze interakcí mezi vodou a polymerními řetězci v hydrogelu. Například u hydrogelů z chitosanu, celulózy nebo škrobu je rozdíl v zadržování vody kvůli rozdílnému strukturnímu uspořádání glukózy [2].

1.1.2.1 Role vody v hydrogelech a vodní kinetika

Různé typy vod poutaných v hydrogelech, jak bylo popsáno v předchozím odstavci, mají velké důsledky na vlastnosti hydrogelů a jejich následné využití v průmyslu. Mezi tyto vlastnosti například patří ovlivnění 3D struktury hydrogelu, stabilita, reologie či rychlost sorpce a desorpce vody. Kinetiku vody v hydrogelech lze nejlépe popsat rychlostí sorpce a desorpce vody. Zejména je zkoumán mechanismus bobtnání hydrogelu, který poskytuje užitečné strukturní informace týkající se dynamiky absorpce vody v nabobtnalých polymerech. Další podmínky ovlivňující kinetiku sorpce/desorpce při bobtnání hydrogelu představuje například přítomnost rozpuštěné soli, přítomnost aniont/kationt aktivních látek nebo také stupeň zesítění hydrogelu [2].

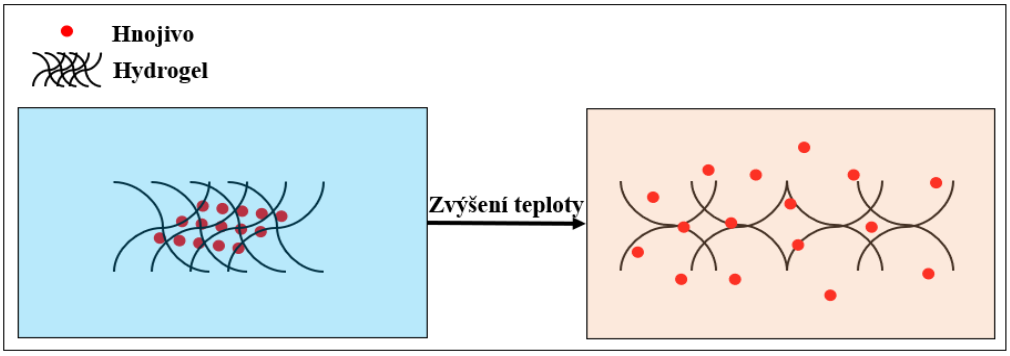
Široké použití hydrogelů v biotechnologických aplikacích (např. systémy dodávání léků, tkáňové inženýrství, potravinářské technologie, kosmetika a sanace životního prostředí) vyžaduje, aby výrobní proces poskytoval materiály s požadovanými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi [2].

1.1.2.2 Vliv výrobního procesu na vlastnosti hydrogelu

Požadované vlastnosti připravených polymerních hydrogelů se tedy týkají různých faktorů: druhu použité látky pro jejich syntézu, koncentrace vstupních látek a výrobního procesu, kterým je hydrogelový materiál vyráběn. Příprava hydrogelů může být prováděna rozpuštěním jednosložkového biopolymeru v rozpouštědle za vzniku 3D hydrogelové struktury. Podobné kompozitní systémy složené ze dvou nebo více polymerních jednotek, které jsou zesíťovány v jedno nebo vícestupňové syntéze za vzniku hydrogelů, představují běžný přístup. 3D příčné vazby v hydrogelových materiálech slouží k udržení celkové integrity hydrogelové struktury a její schopnosti bobtnat ve vodě. Absorpci vody v hydrogelu způsobují kapilární, osmotické a hydratační síly, které jsou vyváženy různými intermolekulárními silami (např. interakce polymer-polymer, rozpouštědlo-polymer a rozpouštědlo-rozpouštědlo). Tyto intermolekulární síly jsou vyvíjené zesíťovanými polymerními řetězci a při rovnováze těchto sil dochází k mezní expanzi a hydrogel již dále neabsorbuje vodu [2]. Přítomnost polárních skupin v polymerních jednotkách (např. $–NH_2$, –COOH, –OH, $–CONH_2$, –CONH a $–SO_3H$) tedy dodává hydrofilní charakter do polymerní sítě, která podporuje hydrataci. Na druhé straně chemická a fyzikální síťovaná spojení udržují 3D strukturu hydrogelu v nabobtnalém stavu. Zatímco nepřítomnost takových bodů zesítění vede k rozpuštění hydrofilních lineárních polymerních řetězců a rozpadu hydrogelové struktury [1]. Jak bylo uvedeno v tomto odstavci, složení hydrogelu má významný vliv na jeho vlastnosti. Méně často se využívají hydrogely na bázi jednoho polymeru, jako například hydrogel na bázi polyakrylamidu. Naopak častěji jsou využívány hydrogely multipolymerní a zesíťované pomocí síťovacího činidla. Další možností je využití plniv, jako například nízkomolekulárních bifunkčních polymerů, bionanomateriálů nebo anorganických částic, kdy tyto hydrogely následně mají jedinečné vlastnosti. [2].

Hydrogely citlivé na okolní prostředí

Hydrogely podle druhu použitých látek při výrobě mohou mít vlastnost reagovat na okolní prostředí, v němž se nachází. V zásadě se rozlišují hydrogely reagující na teplotu, pH, světlo a hydrogely kombinující víc reakcí [8]. Příklad fungování hydrogelu citlivého na teplotu je znázorněn na obrázku 3.



Obrázek 3: Příklad fungování hydrogelu citlivého na teplo

Hydrogely citlivé na teplotu

Hydrogely reagující na teplotu mají schopnost proměnit se z roztoku na gel, když dojde ke zvýšení nebo snížení teploty. Teplota pak určuje jejich chování, a to bez jakéhokoliv jiného vnějšího faktoru, jako je například pH nebo koncentrace v roztoku. Tyto hydrogely představují potenciál, jak při biomedicínském uplatnění, tak pro postupné uvolňování pesticidů atd. Například se jedná o hydrogely N-isopropylakrylamidové nebo poly(etylenglykol)-biodegradovatelné polyesterové komplexy [8].

Hydrogely citlivé na pH

Hydrogely reagující na pH byly původně využívány především ve farmacii, zejména kvůli nákladům na výrobu. V poslední době ale nachází uplatnění i v agrochemii díky rozvoji v oblasti ochrany přírody. U těchto hydrogelů dochází při určitém pH k jejich rozpouštění a následnému uvolňování látek, přičemž jsou schopné zadržovat těžké kovy v půdě. Takový hydrogel poté zvyšuje výnosy a zároveň zlepšuje kvalitu půdy a rostlin. Příprava hydrogelu je nicméně velmi složitá. Vzorem může posloužit studování hydrogelu na bázi celulózy. Na tento hydrogel byl naroubován hydrofobní chlorid kyseliny palmitové kvůli agrochemikáliím rozpustných v tucích. Následně bylo testováno postupné uvolňování kyseliny salicylové, která ovlivňuje fotosyntézu, transpiraci či příjem iontů rostlinami a zároveň zvyšuje odolnost rostlin vůči chorobám [9].

Hydrogely citlivé na světlo

Hydrogely reagující na světlo fungují na principu fyzikální nebo chemické změny v molekulách nebo mezi nimi. Tyto změny může představovat fotolýza, změna barvy, polymerace nebo izomerizace. Světelná citlivost nosičů je realizována především zavedením fotoizomerizačních skupin, jako například azobenzenu nebo spiropyranu. Nosič v podobě hydrogelu má poté určitou propustnost záření, které umožňuje řízené uvolňování látek. V agrochemickém použití lze například využít uvolňování zpomalovačů růstu, když svítí slunce, nebo uvolňování herbicidů pomocí hydrogelů obsahujících karbid titanu modifikovaný polydopaminem [10].

Hydrogely citlivé na enzymy

Při interakci mezi rostlinou a škůdcem dochází k řadě fyziologických změn, včetně změn enzymatických. Nosiče uvnitř hydrogelu dokážou reagovat na specifický enzym pomocí fyzikální nebo chemické reakce. V zásadě při reakci s enzymem nastávají dvě možnosti: destrukce nebo tvorba hydrogelu, a tedy následné zablokování nebo uvolnění látek v něm. Výhodou těchto hydrogelů je, že enzymaticky katalyzované reakce jsou velmi selektivní a reakční podmínky jsou velmi mírné. Díky tomu je zaručena vysoká selektivita. Tyto hydrogely mají tak široké využití v katalýze, enviromentálním inženýrství, biomedicíně nebo zemědělství. Právě v zemědělství jsou využívány pro řízené uvolňování pesticidů. V tomto případě lze uvolňování rozdělit na transformaci pesticidů nebo degradaci hydrogelu za vzniku aktivních volných molekul pesticidu. Například když motýli poškodí plodiny, tak se štěpící a degradační enzymy z šťáv dostanou k hydrogelu, který se od jejich působením rozpadne a uvolní pesticid [10].

Hydrogely citlivé na redukčně-oxidační (redox) prostředí

Tyto hydrogely mohou reagovat na vnější redoxní reakci nebo na stimulaci elektrického pole, a to změnou stavu samosestavení gelu, která je doprovázena změnami barvy, fluorescencí nebo změnou chirální struktury. Hydrogel citlivý na redoxní prostředí vzniká pomocí zavedení kovového iontu, který má více mocností (např. Fe, Se atd.) nebo chemické vazby, které reagují na redox prostředí (např. disulfidová vazba). Ačkoliv tyto typy hydrogelů dosáhly vysokého uplatnění v medicíně, díky své vysoké účinnosti a selektivitě např. při léčbě rakoviny, tak v zemědělství k výzkumu teprve dochází. V zemědělství je největší výhodou jejich vyšší selektivita než u pH citlivých hydrogelů. Hydrogely citlivé na redox prostředí, na rozdíl od hydrogelů citlivých na pH, reagují pouze v prostředí, kde se vyskytují oxidační a redukční činidla a nejsou rušeny žádnými jinými látkami v prostředí půdy. Například hydrogel na bázi zesítěné karboxymethylcelulózy zesítěné pomocí cystaminu. Redukční činidla, jako například dithiotreitol, způsobují disulfidické štěpení a rozpad hydrogelu, a naopak oxidační činidla, jako například peroxid vodíku, způsobují opětovný vznik disulfidické vazby a rekonstrukci hydrogelu. Takto vzniklý hydrogel navíc pomocí thiolové skupiny, která vzniká při jeho tvorbě, je schopen tvořit komplexy s těžkými kovy a tím pádem kromě řízeného uvolňování má i funkci sanace půdy [9; 10].

1.1.3 Využití hydrogelů

Hydrogely díky svým vlastnostem nacházejí využití ve spoustě odvětví. Nejčastěji se využívají ve zdravotnictví, zemědělství a potravinářství [3]. Příklady dalšího využití jsou zobrazeny na obrázku 4.

Obrázek 4: Přehled využití hydrogelů na bázi škrobu [3]

1.1.3.1 Zdravotnictví

Jednomu z prvních využití ve zdravotnictví se věnoval český vědec Otto Wichterle. Jednalo se o výrobu kontaktních čoček, které se využívají dodnes. V dnešní době, jsou ale hydrogely ve zdravotnictví používány spíše jako nosiče léčiv, z nichž se následně uvolňují [11].

Jedním z využívaných typů hydrogelů ve zdravotnictví jsou hydrogely citlivé na teplo. Hydrogely jsou schopny reagovat na změnu teploty, a tak uvolňovat léčiva nebo jiné pomocné látky. Tyto hydrogely se používají hlavně při léčení popálenin, kdy hydratují a zklidňují zasažené místo. Jedná se například o hydrogely na bázi poly-(N-isopropylakrylamidu) [12].

Další možností jsou pH citlivé hydrogely. Které jsou nejčastěji používány jako přenašeče účinných látek. Tento hydrogel má schopnost uvolňovat léčiva při změně pH například při kontaktu s krví. Vlastnost reaktivity v různém pH je způsobena přítomností donor-akceptorových iontů např. NH^- nebo COO^- [13].

Další možností jsou hydrogely citlivé na UV záření. Takový hydrogel uvolňuje léčiva nebo látky při ozáření UV světlem. Tento jev je hlavně způsoben přítomností organických skupin schopných měnit např. svoji konformaci z cis na trans nebo fotodegradovat apod. Tento proces mění následně hustotu zasíťování nebo polaritu skupin a dochází k uvolnění látek. Jako příklad lze uvést hydrogel obsahující trans azobenzen jako fotocitlivé síťovadlo [14].

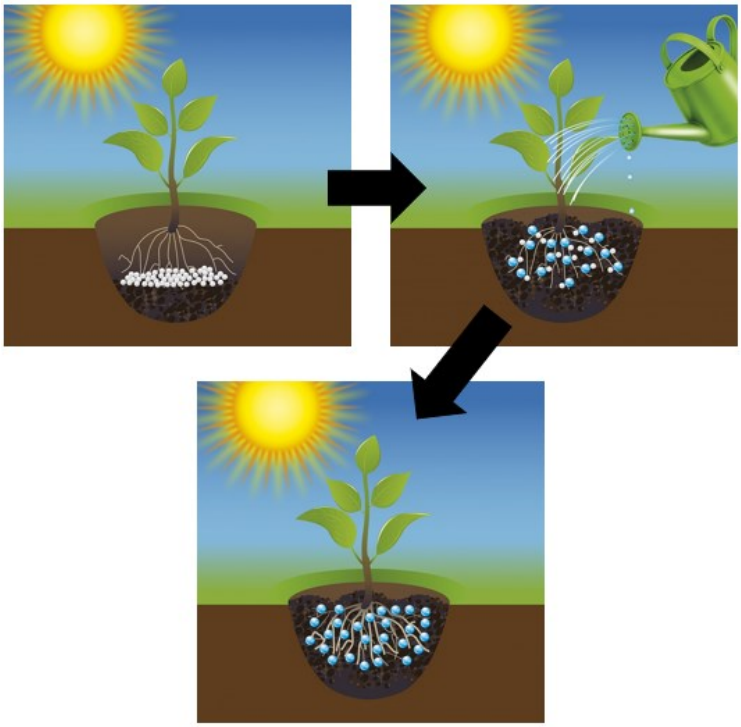
Je třeba zmínit i hydrogely s reakcí na více podnětů. Tento druh je schopen uvolňovat léčiva na základě toho, zda jsou například přítomny nějaké specifické enzymy pomocí základního logického principu. Základní logický princip jsou tzv. logické brány „A“, „NEBO“, „ANO“, kdy je nutno dodržet například dva podměty, aby hydrogel reagoval. Například se může jednat o hydrogel, který uvolní léčivo pouze pokud je přítomno světlo a specifický enzym [15].

1.1.3.2 Potravinářství

V potravinářství jsou nejčastěji využívány hlavně hydrogely z přírodních materiálů např. hydrogely na bázi agaru, alginátu, pektinu nebo celulózy [16], které jsou zdravotně nezávadné. Mezi hlavní suroviny pro výrobu těchto hydrogelů patří škroby, arabské gumy, deriváty chitinu nebo také deriváty celulózy. Hydrogely se v potravinářství používají jako gelotvorné látky a zahušťovadla [17]. Dála lze hydrogely využít například pro skladování potravin, kde hydrogely mají schopnost utvořit obal okolo plodů po sklizni, který prodlužuje jejich trvanlivost [3].

1.1.3.3 Zemědělství

Voda, hnojiva a pesticidy jsou důležitými faktory ovlivňující zemědělskou produkci, proto jsou dlouhodobě hledány způsoby zvýšení efektivity v těchto oblastech. Například až 40 % dusíku v půdě aplikovaného v hnojivech se může v půdě chemicky nebo biochemicky přeměnit a rostliny jej nemohou zpracovat, což kromě ekonomických ztrát může přinášet i znečištění životního prostředí. Částečné řešení se tedy naskýtá v technologii řízeného uvolňování hnojiv. Hydrogely mohou řešit také problém s nadbytečným užíváním pesticidů. Hydrogely totiž dokážou pesticidy uvolňovat jen při specifických podmínkách. Zabraňují tak jejich rychlé degradaci a zvyšují tím jejich účinnost. Další problém nastává v suchých oblastech s omezeným množstvím a nepravidelností srážek. V posledních letech se tento problém objevuje i v oblastech, ve kterých byly v minulém století srážky dostatečné. Právě zde by mohly být použity superabsorpční polymery. Studie dlouhodobě ukazují, že hydrogely mají schopnost zadržovat vodu v půdě, snížit rychlost uvolňování hnojiv a omezit jejich vymývání do spodních vod. Tím lze dosáhnout zvýšení rychlosti růstu plodin a také zvýšení úrodnosti půdy. Princip fungování je patrný z obrázku 5. [3].



Obrázek 5: Nákres fungování hydrogelu v půdě před zalitím a po zalití [18]

Hydrogely zadržující vodu

Vodní stres, což je poměr mezi spotřebou vody na zemi a dostupnými zdroji, jak je uvedeno ve zprávě World Resources Institute, Washington USA, je předpokládán jako jeden z hlavních důvodů k obavám v budoucnosti. Z tohoto důvodu je snaha vyvinout materiály schopny zadržovat vodu a zlepšit vodohospodářství. Nejdůležitější je hospodaření s vodou v zemědělství, jelikož tento průmysl spotřebovává až 70 % dostupné sladké vody. Probíhá tedy rozsáhlý výzkum biodegradabilních nezávadných superabsorpčních materiálů, které by byly schopny zadržet vodu v půdě a snížit její odpařování a odtékání. Jedna z možností je právě použití hydrogelů na bázi přírodních polysacharidů. Jako nejlepší polymer pro výrobu hydrogelu k zadržování vody se jeví chitosan, který je odvozen od chitinu, což je druhý nejrozšířenější biopolymer na světě [19].

Superabsorpční polymery mají velkou kapacitu na to absorbovat a tím pádem i zadržovat vodu v řádu několika stovek až tisíců gramů vody na jediný gram jejich hmotnosti nehledě na působení vnějších nepříznivých vlivů [19].

Hydrogely pro postupné uvolňování pesticidů

Pesticidy jsou hlavně v rozvojových zemích široce používány z důvodu zvýšení produkce potravin. Představují ale významné riziko pro znečištění životního prostředí. Právě superabsorpční polymery mohou kontrolovaně uvolňovat pesticidy. Tímto dochází k zamezení jejich úniku do prostředí a současně zadržením snižují jejich degradační procesy.

Například studie Singh a kol. [20] popsali přípravu hydrogelu na bázi roubovaného kopolymeru škrobu kyseliny akrylové a akrylamidu, zesíťovaného pomocí N,N-methylenbisakrylamidu pro řízené uvolňování thiramového fungicidu. Tento fungicid je ve vyšší míře používán pro ošetření půd z důvodu zabránění hniloby kořenových systémů rostlin a následně pro ochranu plodin při skladování a přepravě. Výsledky dokazují, že se uvolňování thiramu s časem zvyšovalo a po určité době docházelo ke konstantnímu uvolňování. Výsledky také ukázaly, že při použití vyšší koncentrace síťovacího činidla docházelo ke snížení uvolňování fungicidu. Další studie od Abd El-Mohdy a kol. [21] pro změnu popisovala výrobu hydrogelu na bázi škrob ethylenglykol-ko-methakrylové kyseliny, pro řízené uvolňování pesticidů v závislosti na pH, teplotě a ozáření. Výsledky studie ukazovaly, že rychlost uvolňování pesticidu klesala se zvyšujícím se pH a dávkou ozáření. Zároveň stoupala s obsahem metakrylové kyseliny, rostoucí teplotou a koncentrací pesticidu [21].

Hydrogely s herbicidy

Herbicidy jsou v zemědělství hojně používány z důvodu snížení zaplevelení půdy, které vede ke snížení pracnosti a ulehčení mechanizovaných operací. Herbicidy také snižují velké škody a přinášejí výhody v produkci. Nevýhodou nicméně je, že vysoká stabilita herbicidů poškozuje půdu a tím pádem neovlivňuje pouze plodiny v aktuální sezóně, ale i plodiny v sezóně následující. Navíc při používání stejných herbicidů dochází ke vzniku rezistence plevelů. Postupné uvolňování herbicidů je proto jedna z možností, jak tyto negativní účinky zredukovat. Například herbicid trifluralin, který je nestabilní při slunečním záření, může být stabilizován po zapouzdření do biologicky odbouratelného poly-(3-hydroxybutyrát-co-4-hydroxybutyrátu). Takto zapouzdřený herbicid vykazoval mnohem lepší účinek než herbicid nezapouzdřený [22].

Hydrogely s regulátory růstu

Regulátory růstu rostlin jsou třídou agrochemikálií s velmi důležitou rolí. Jedná se o rostlinné hormony nebo chemické sloučeniny, které mají schopnost měnit hormonální homeostázi rostlin. V zemědělství jsou využívány hlavně pro podporu růstu rostlin, zvýšení produkce, zlepšení vizuálních a nutričních parametrů plodin a prodloužení jejich doby skladování a trvanlivosti. Bohužel tyto regulátory mají nízkou odolnost vůči okolním vlivům a setrvávají v půdě pouze po krátkou dobu. Jednou z možností je tedy tyto regulátory zapouzdřit do hydrogelu, tím je ochránit a prodloužit jejich setrvání v půdě. Například zapouzdření kuliček polykaprolaktonu s paclobutrazolem do alginátového hydrogelu. U těchto kuliček je následně důležitá velikost, která přímo ovlivňuje jejich rychlost uvolňování. [22].

Hydrogely s insekticidy

Předchozí uvedené agrochemikálie mají velké dopady na životní prostředí, ale insekticidy patří mezi nejvíce spojované s poškozováním zdraví a ovlivňováním biodiverzity. Jejich používání je tak diskutabilní. Insekticidy mají za úkol zabíjet škůdce. Mohou však mít letální nebo subletální dopad i na necílové organismy, jako například včely nebo ptáky. Dále mohou prostupovat v potravním řetězci k dalším živočichům. Velkým problémem je jejich nadměrné používání, které vede k vážným ekologickým problémům a vyvolává resistenci škůdců. Proto je trvalá přítomnost insekticidů v prostředí velmi nežádoucí. Hydrogely v tomto případě mohou poskytnout ochranu vůči zamořování a zároveň možnost regulovat uvolňování. Například kombinace hydrogelu s velmi důležitou kategorií tzv. zelených insekticidů, což jsou silice těkavé povahy s určitou aktivitou vůči specifickým druhům hmyzu. Uvedená kombinace má vysokou rychlost pronikání, neovlivňuje nepříznivě ekosystém a lidské zdraví. Mezi běžně používané agrochemikálie zelených insekticidů patří například linalol, tymol, mentol, eugenol nebo karvakrol. Tyto insekticidy jsou zapouzdřeny do jakéhokoliv typu hydrogelu, čímž se zpomaluje jejich rychlé uvolnění a stabilizuje se jejich forma [22].

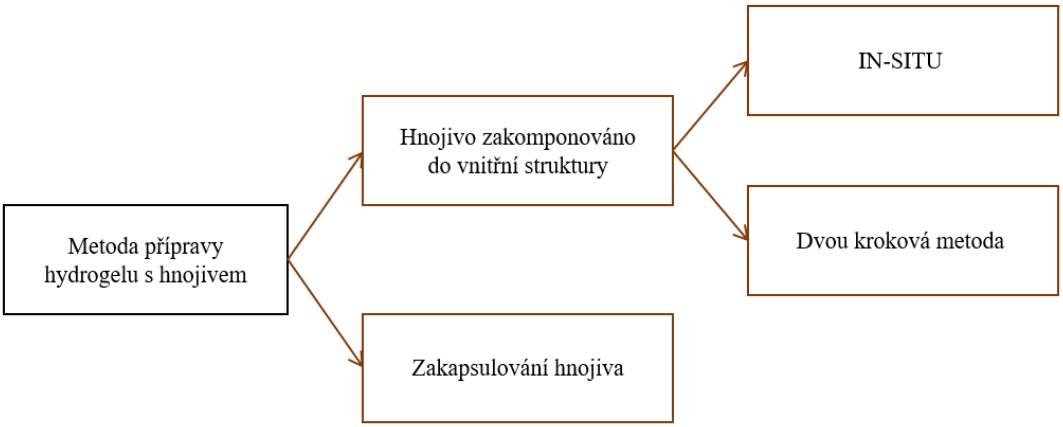
Hydrogely s fungicidy

Choroby plodin jsou důležitým oborem v zemědělské produkci. Aplikace fungicidů je nedílnou součástí prevence a kontroly chorob napadajících rostlinu nebo plod. V posledním desetiletí dochází ke zvyšování používání fungicidů s přibývajícími typy chorob. Vícenásobné a časté používání má ale za následek, že dochází k mutaci bakterií a ke vzniku rezistence. Základní strategií pro prevenci nebo oddálení vzniku rezistence je kontrola uvolňování a změna typů používaných fungicidů. V tomto případě by opět mohly pomoci hydrogely s kontrolovaným uvolňováním. Například výroba hydrogelu ze škrobu z kukuřice voskové s přidáním rozmarýnového oleje jako fungicidu [22].

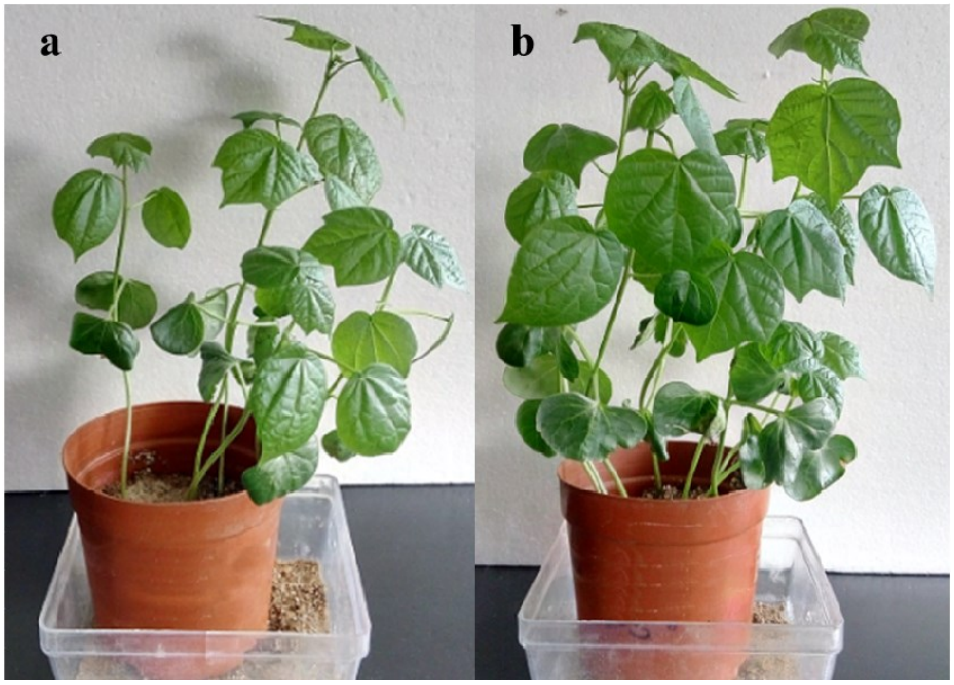
Hydrogely s hnojivy

V zemědělských oblastech hraje vhodná distribuce hnojiv důležitou roli pro zachování úrodnosti, kvality půdy, zlepšení výnosů a zlepšení kvality plodin. Značná část hnojiv se ztrácí například biologickými procesy nebo vymýváním do spodních či povrchových vod. Proto se hledají metody jak zpomalit uvolňování hnojiv v půdě a ochránit je před degradačními procesy. Tím se zvýší jejich účinnost, sníží se náklady na hnojení a zlepší se kvalita životního prostředí. Hydrogely v tomto ohledu poskytují ideální matrici, ve které je hnojivo zadrženo a tím je regulováno jeho uvolňování do půdy. Hydrogely s hnojivy v půdě absorbují vodu

a zároveň vlivem osmotického tlaku uvolňují živiny. Výrobu těchto hydrogelů lze rozdělit do několika skupin, které se liší svými vlastnostmi. Přehled těchto druhů výrob je zobrazen na obrázku 6. Výroba in-situ znamená, že je hnojivo přidáno hned při syntéze hydrogelu. Dvoukroková metoda spočívá v nabobtnání hydrogelu v roztoku hnojiva a jeho následném vysušení. Enkapsulace hnojiva hydrogelem spočívá v obalení pevné částice hnojiva pomocí hydrogelu. Příklady používaných hnojiv, způsobu syntézy a látek, které tvoří základ hydrogelu, jsou zobrazeny v tabulce 1. Hydrogely obsahující hnojiva vykazují mnohem lepší vlastnosti, než když jsou do půdy vložena pouze hnojiva. Na obrázku 7 lze vidět rozdíl na rostlinách při použitím čisté močoviny a hydrogelu připraveného s močovinou jako hnojiva [10].



Obrázek 6: Přehled výrob hydrogelů s hnojivem [10]



Obrázek 7: Rozdíl dvou rostlin pěstovaných za stejných podmínek ale (a) hnojených pomocí čisté močoviny (b) hnojených pomocí hydrogelu připraveného s močovinou [23]

Tabulka 1: Příklady typů hydrogelů s hnojivy a způsobem jejich syntézy [10]

Hydrogel	Použité hnojivo	Typ hydrogelu
Poly-(AAc)-g-bavlna	Močovina	Přírodní
Škrob-g-poly-(AAc-co-akrylamid)	Dusík-Fosfor	Přírodní
Stéblo pšenice-g-poly-(AAc)	Močovina	Přírodní
Celulóza-g-poly-(AAc)/PVA	Dusík-Fosfor	Přírodní
Poly-(AAc-ko-kys. 2-akryloylamino-2-methyl-1--propansulfonová)	Amonný kation	Přírodní
Poly-(AAc)	Močovina	Syntetické
Poly-(AAc)	Dusík-Fosfor-Draslík	Syntetické
Poly-(AAc)	Fosfor	Syntetické
Poly-akrylamid kys. Maleinová	Močovina	Syntetické
Poly-(AAc-ko-akrylamid)	Močovina	Hybridní
Poly-akrylamid/methylcelulóza	Močovina	Hybridní
Poly-(CMC-g-poly-akrylamid)	Zinek	Hybridní
Alginát sodný-g-poly-(AAc-ko-akrylamid)	Dusík-Fosfor-Draslík	Hybridní
Alginát sodný-g-poly-(AAc-ko-akrylamid)	Dusík-Fosfor-Draslík	Hybridní
Chitosan-celulóza-g-poly-(AAc)	Dusík-Fosfor-Draslík	Přírodní
Poly-vinylalkohol/chitosan	Draslík	Přírodní
Salep-g-poly-(AAc)	Dusičnan draselný	Přírodní
Guma/P(AAc)	Močovina	Přírodní
Škrob-g-poly-akrylamid	Močovina	Přírodní
Rýže-g-poly-(AAc)	Močovina	Hybridní

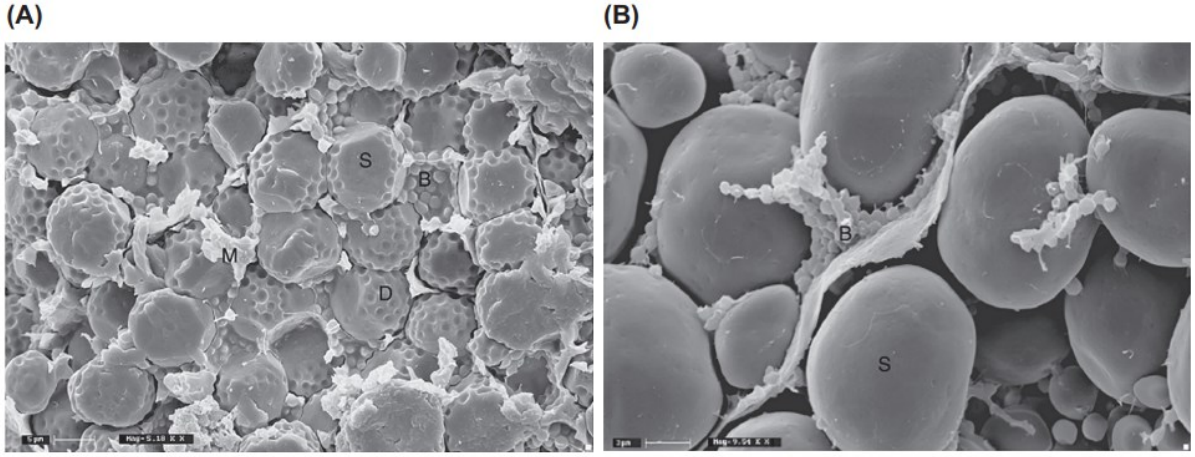
1.2 Škrob

Škrob je tvořen dvěma základními polysacharidy glukózy, a to amylózy a amylopektinu. Škrob je zásobní cukr rostlin a rostliny ho vyrábí právě z glukózy získané při fotosyntéze [24]. Jedná se tedy o zásobu energie pro rostlinu. Vzhledem k jeho přírodnímu charakteru není toxickou látkou a v přírodě je dobře odbouratelný pomocí mikroorganismů. Nejvíce škrobu je obsaženo v semenech, hlízách nebo kořenech rostlin. Škrob se tedy výhradně získává právě z těchto částí, kde je jeho obsah nejvyšší [25].

Komerční škrob je nejčastěji získáván ze zemědělsky rozšířených rostlin jako jsou obiloviny, kukuřice, rýže nebo brambory. Nicméně jej lze získat například i z žaludů nebo kaštanů. Každá rostlina má svoji specifickou strukturu škrobových zrn a vlastní škrob má také specifický poměr amylózy a amylopektinu [26]. Rostliny potom mají ve svých semenech různý obsah škrobu. Například u kukuřice, žita nebo pšenice je to 70–80 % hmotnosti sušiny, u brambor 80 % a u rýže až 95 % hmotnosti sušiny. Obsah škrobu záleží také na podmínkách v místě pěstování [27].

1.2.1 Tvorba škrobu

Rostliny vyrábí škrob hlavně během vývoje a dozrávání hlíz, semen a plodů, kde je ukládán v endospermu rostlin. Škrob, v semenech a plodech je během jejich klíčení následně degradován na potřebné cukry [28]. Například na obrázku 8 lze vidět uložení škrobu uvnitř endospermu čiroku.



Obrázek 8: Vnější A, a vnitřní B, endosperm čiroku. Uvnitř obrázku popisky (S) pro Škrob, (B) pro proteiny, a (M) pro matrix [29]

1.2.2 Chemická struktura a vlastnosti škrobu

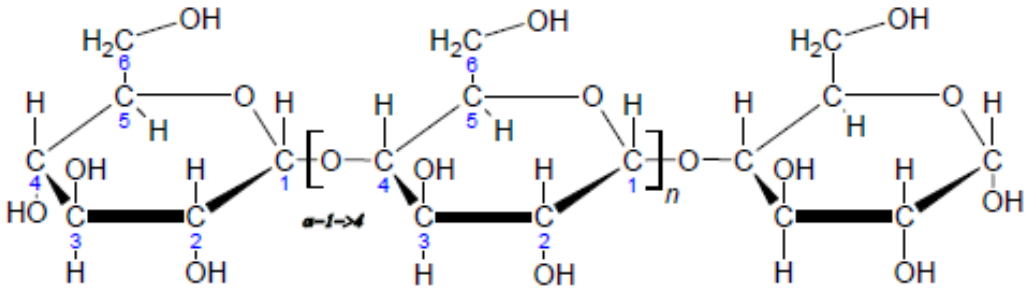
Škrob je polysacharid obecně popsaný vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Škrob je tvořen dvěma podjednotkami – amylózou a amylopektinem. Obsah amylózy a amylopektinu závisí na druhu rostliny a na podmínkách, ve kterých je rostlina pěstována. Příklady obsahů amylózy a amylopektinu jsou uvedeny v tabulce 2. Kombinací různých odrůd a genovou modifikací lze změnit poměr těchto dvou polysacharidů v semenech. Například speciální odrůda kukuřice a rýže obsahuje pouze 0–1 % amylózy a 99–100 % amylopektinu. Tato odrůda je hlavně využívána pro textilní, potravinářství a papírenském průmyslu, nicméně také je pěstována jako krmivo [30].

Tabulka 2: Obsahu amylopektinu a škrobu v různých druzích plodin [27]

Druh plodiny	**Obsah amylopektinu [% z hmotnosti škrobu]**
Brambora	72,3
Kukuřice	80,1
Kukuřice vosková	Až 100,0
Pšenice	71,5
Rýže	90,3

1.2.2.1 Amylóza

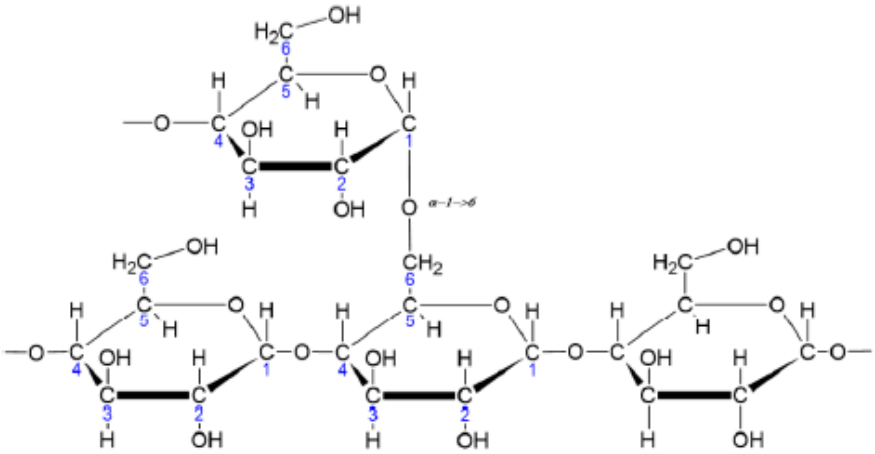
Amylóza je polysacharid složený z glukózy, která je vázána specifickou vazbou α-(1→4), jak je znázorněno na obrázku 9. Tento polysacharid se vyznačuje téměř lineárním řetězcem, který obsahuje přibližně 840 až 22 000 glukózových jednotek, podle stádia vývoje rostliny a druhu [31].



Obrázek 9: Nákres vzorce amylózy [32]

1.2.2.2 Amylopektin

Amylopektin je polysacharidem glukózy stejně jako amylóza, avšak kromě vazby α-(1→4) obsahuje další specifickou vazbu α-(1→6), jak lze vidět na obrázku 10. Amylopektin má tedy oproti amylóze rozvětvený řetězec a díky tomu může mít molekulovou hmotnost až $500 \cdot 10^6$ g/mol. Při enzymatické analýze bylo zjištěno, že amylopektin obsahuje dlouhé řetězce s SP okolo 60, pak středně dlouhé řetězce s SP mezi 30 a 45 a v poslední řadě krátké řetězce s SP mezi 12 až 20 [31].



Obrázek 10: Nákres amylopektinu s typickým větvením α-D-1→6 a glykosidickou vazbou [32]

1.2.3 Průmyslové získávání škrobu

Škrob se nejčastěji získáván z brambor. Zdravé brambory bez mechanického nebo biologického poškození jsou očištěny a nastrouhány až na jemnou frakci. Aby se zabránilo ztmavnutí brambor, jsou smíchány s vodou a probublávány oxidem siřičitým. Připravená suspenze je následně rozdělena odstředěním na hrubé nečistoty a škrob. Hrubé nečistoty mají využití jako krmivo pro hospodářská zvířata. Škrob je dále promýván na odstředivkách do konečné čistoty. V poslední řadě je škrob vysušen v pneumatických sušárnách při teplotě mezi 140 a 160 °C [33].

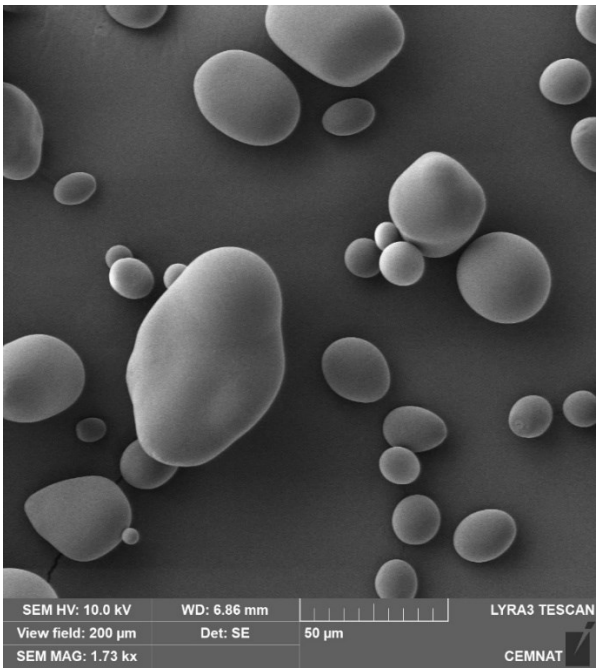
Škrob lze také získat z pšenice. V ČR je nejčastěji pšeničná mouka přiváděna do hnětačů, kde dochází k mísení s vodou v poměru zhruba 1:1. Tato směs se nechá zhruba 10 minut odležet, což způsobuje bobtnání lepku. Následně se propírá vodou, čímž se lepek odstraní. S lepkem se dále pracuje a využívá se v potravinářství. Škrobové mléko se poté přivádí na odstředivku, kde se oddělí vláknina a škrob. Vláknina se následně zpracovává na krmivo a škrob se buď rafinuje, nebo suší [33].

Kukuřičný škrob je izolován pomocí takzvaného kyselého, teplého a uzavřeného technologického postupu. Kukuřice je odzrněna. Zrna se vyčistí a následně jsou dány do 0,15 až 0,20% roztoku kyseliny siřičité, kde jsou ponechány po dobu dvou dnů při teplotě 50 °C. Dochází k uvolňování látek obsažených v zrnu do vody. Vzniklý výluh je pomalu zahuštěn na odparkách a vzniká hustá suspenze tzv. „cornsteep“. Zrno je odděleno od suspenze a následně zbaveno klíčků. Klíčky jsou zpracovány na olej a pokrutiny. Zrno bez klíčků je nadrceno a vypíráním je z drtě získáván škrob. Takto vzniklý škrob obsahuje gluten, který je oddělen pomocí rafinace. Gluten je významný vedlejší produkt pro potravinářský průmysl [34].

Škrob z rýže je izolován pomocí alkalického máčení. Rýže je smíchána s 0,1M roztokem hydroxidu sodného a ponechána v nádržích po dobu 18 hodin při teplotě 5 °C. Změklé zrno je namleto na koloidním mlýnu, kde je postupně ředěno vodou. Suspenze je následně oddělena na odstředivce. Hustý roztok se nazývá „ricesteep“ a má další využití v potravinářském průmyslu. Koláč z odstředivky je smíchán s 0,4% roztokem hydroxidu sodného a přivedena do šnekového reaktoru, kde dochází k dalšímu rozdělování. Poté je suspenze přefiltrována přes dvě síta, kde škrob přechází do filtrátu a nečistoty tvoří filtrační koláč. Filtrační koláč je následně zneutralizován, promyt a používá se dále jako krmivo pro hospodářská zvířata. Filtrát obsahující škrob je oddělen na odstředivce a zneutralizován v reaktoru. Zneutralizovaná suspenze z reaktoru je odstředěna a zbavena zbývajících nečistot. Škrob je vysušen v pneumatické sušárně [35].

1.2.4 Fyzikální vlastnosti škrobu

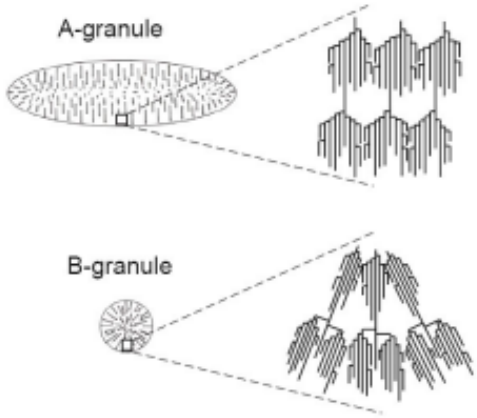
Škrob je prášek s bílou až nažloutlou barvou, který má schopnost vázat vzdušnou vlhkost. Například bramborový škrob je schopný pohltit až 10 % své hmotnosti při 20 °C. Škrob má v plodinách tvar zrna, jak lze vidět na obrázku 11. Jedná se o škrobová zrna brambory, jež jsou tvořena z amylózy a amylopektinu. Pro škrob jsou typické fyzikální vlastnosti jako mazovatění a retrogradace [29].



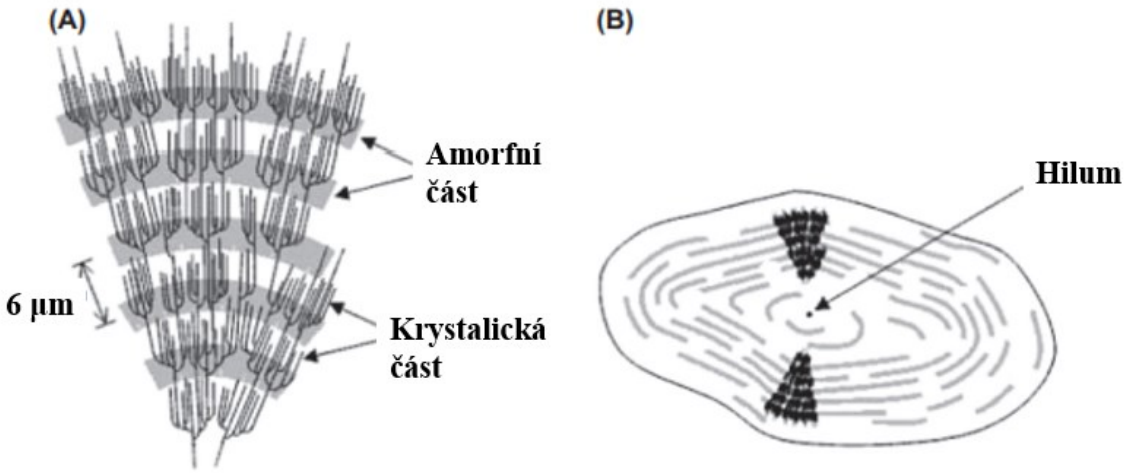
Obrázek 11: SEM obrázek škrobových zrn brambory [obrázek autora].

1.2.4.1 Fyzikální struktura škrobu

Škrob je složen ze škrobových zrn, která jsou v závislosti na druhu, odrůdě, místě pěstování a umístění v rostlině jinak tvarovaná a mají jiné složení. Tvar škrobového zrna nejčastěji ovlivňuje typ škrobu. Podle Hizukuriho, 1986 [36] jsou rozlišeny dva typy, a to A-škrob, který má delší a rozvětvenější řetězce, a B-škrob s krátkými řetězci. Díky rozdílům v rozvětvení a velikosti řetězců má následně škrobová granule různý tvar, jako lze vidět na obrázku 12. Škrobová zrna jsou tedy tvořena dvoušroubovicí amylózy a rozvětveným amylopektinem uspořádaným dokola středu nazývaného Hilum. Kde vnitřní struktura škrobového zrna vykazuje krystalickou fázi a vnější struktura následně fázi amorfní [29], jak lze vidět na obrázku 13.



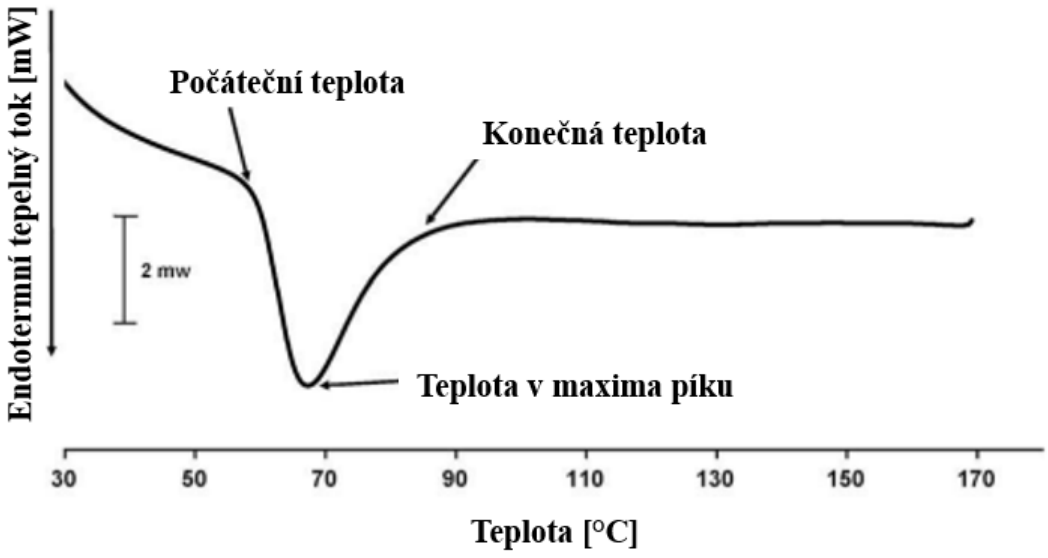
Obrázek 12: Nákres tvaru granule pro škrobu typu A a B [37]



Obrázek 13: Ukázka organizace krystalické a amorfní fáze (A) a představa její umístění v ideální škrobové granuly [29]

1.2.4.2 Mazovatění

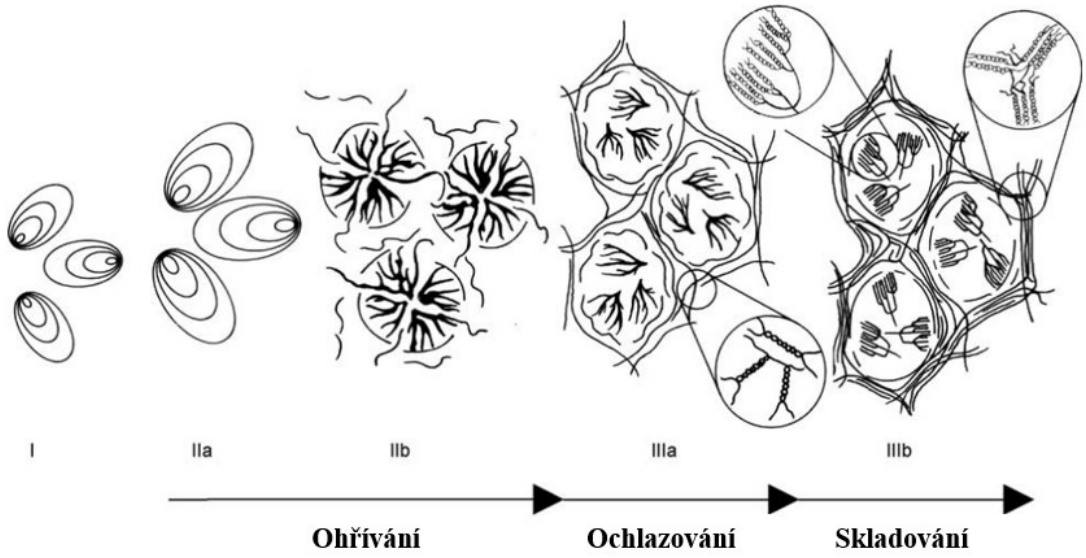
Mazovatění znamená rozrušení vnitřního uspořádání škrobových zrn vlivem teploty a vody. To má za následek bobtnání zrn, rozpad krystalické fáze a zvýšení rozpustnosti škrobu. Každý škrob má jinou teplotu mazovatění, a to v závislosti na obsahu amylózy, amylopektinu, tvaru škrobových granulí a obsahu ostatních látek v granulích – například lipidů a esterů kyseliny fosforečné. K zjištění teploty mazovatění škrobu se nejčastěji používá diferenční skenovací kalorimetrie, neboť má velký teplotní rozsah a vysokou citlivost. Vyhodnocuje se interval teplot mezi počátkem (T_0) a koncem mazovatění (T_c) [29]. Příklad vyhodnoceného grafu lze vidět na obrázku 14.



Obrázek 14: DSC pík mazovatění škrobu [29]

1.2.4.3 Retrogradace

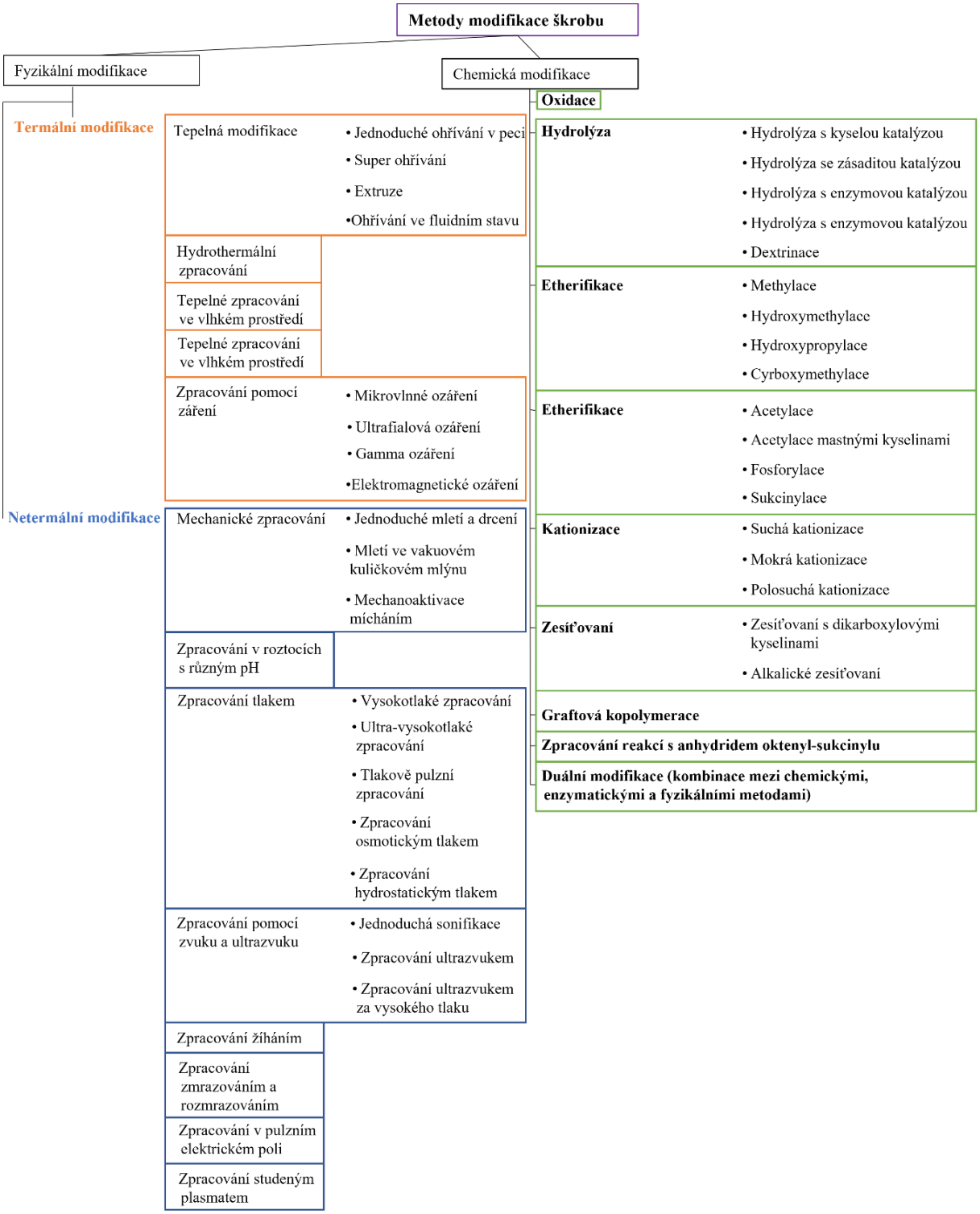
Při ochlazování zmazovatělého škrobu může docházet k zpětné asociaci narušených řetězců amylózy a amylopektinu do jiné struktury, než byla původní. Tuto zpětnou asociaci nazýváme retrogradací škrobu a je schematicky znázorněna na obrázku 15. Retrogradace je doprovázená řadou fyzikálních změn jako například zákalem past, tvorbou gelu a uvolněním vody. Může také dojít k přeskupení a asociací větví amylopektinu či změně stupně polymerizace. U amylózy dochází k asociaci molekul za vzniku dvoušroubovic pomocí vodíkových vazeb. U nevoskovitých škrobů dochází k retrogradaci za vzniku pevného gelu z trojrozměrné sítě. U voskovitých naopak měkkého gelu s agregáty bez sítě. Obecně platí, že škroby s vyšším obsahem amylózy tvoří gely s vyšší pružností a pevností. Škroby s nižším obsahem amylózy naopak vykazují vyšší prostupnost, lepivost a adhezivnost. Retrogradace je dlouhotrvající proces. Nejdříve dochází k rychlé asociaci molekul amylózy a následná pomalá asociace molekul amylopektinu, kde rychlost těchto procesů určuje následnou tvrdost a lepivost vznikajícího gelu. Tento proces je důležitý například při tvrdnutí pečiva nebo výroby gelů ze škrobu [38].



Obrázek 15: Grafické znázornění retrogradace škrobu v průběhu ohřívání, chlazení a skladování [38]

1.2.5 Modifikované škroby

Pro lepší vlastnosti a možnosti aplikací škrobu je řadu z nich nutno modifikovat. Modifikace může probíhat různými způsoby – třeba chemicky, enzymaticky nebo fyzikálně. Takto připravené škroby mají jinou strukturu než škrob původní [39]. Rozdělení chemické a fyzikální modifikace je uvedeno ve schématu na obrázku 16.



Obrázek 16: Přehled druhů a typů dostupných modifikací škrobu [40]

1.2.5.1 Chemicky modifikované škroby

Jedná se o fyzikálně-chemickou změnu vlastností škrobu zavedením nových funkčních skupin do škrobu bez jakékoli změny tvaru nebo velikosti molekuly. Každá z jednotek glukózy v amylóze a amylopektinu má tři reaktivní hydroxylové skupiny, které jsou hlavní pro chemickou

modifikaci škrobu. Chemická modifikace mění vlastnosti, jako například mazovatění a retrogradaci, tím, že stabilizuje mezimolekulární a intramolekulární vazby. Mezi běžné modifikace patří například oxidace, esterifikace, kationizace nebo zasíťování a roubování škrobu pomocí síťovacího činidla například N,N‘-methylen-bis-akrylamidu [40; 41].

Oxidace

Zavedení karboxylové a karbonylové skupiny do škrobu pomocí oxidačního činidla. Dochází k depolymerizaci škrobu a při retrogradaci nedochází k obnovení krystalické struktury škrobu. U škrobu dochází k zvednutí jeho stability a posílení vazeb, ale k poklesu viskozity suspenze vody a škrobu [40; 41].

Stabilizace přidáním polymeru

Škrob kopolymeruje se syntetickým polymerem za vzniku rozšířené sítě polymerů, která snižuje retrogradaci a má za následek vyšší stabilitu při opětovném zmrazování a rozmrazování škrobu například při použití ve zmražených potravinách [40; 41].

Kationizace škrobu

Reakce mezi škrobem a různými kation aktivními látkami dochází k zavedení amino, amono, imino, fosfátových nebo sulfátových skupin do struktury škrobu a vzniku kladného náboje. Dochází ke zvýšení rozpustnosti škrobu, disperzity a stability v roztoku [40; 41].

Zesíťování škrobu

K zesítění dochází vlivem etherifikace a esterifikace mezi škrobovými zrny a například trimetafosfátem sodným, tripolyfosfátem sodným v alkalickém prostředí obsahující sulfát sodný. Dochází ke vzniku inter a intramolekulárních vazeb pomocí multifunkčních malých molekul s hydroxylovými skupinami škrobu a zvýšení řádu ve vnitřních strukturách ve škrobovém zrnu. To zapříčiňuje snížení rozpustnosti ve vodě a snížení reaktivity s lipidy a proteiny. Dále také snížení viskozity, bobtnavosti, stravitelnosti a retrogradace. Dochází k zvýšení teploty mazovatění, entalpie tání a také zvýšení stability při vysokých teplotách [40; 41].

Roubovaná-kopolymerace škrobu

Kopolymerace mezi škrobem a syntetickým polymerem, jako například poly-akrylátem. Dochází ke změně škrobu z homopolymeru na heteropolymer za vzniku provázaných 3D sítí. Dochází k celkové změně fyzikálních vlastností a reaktivity [40; 41].

1.2.5.2 Fyzikální modifikace škrobu

Fyzikální modifikace zahrnují změnu morfologie v trojrozměrné struktuře škrobu. Fyzikální modifikace se dají provést pomocí mletí, vlhkosti, teploty, tlaku, pH, záření, pulzního elektrického pole atd. Modifikace mají za následek změnu velikosti částic, povrchu, rozpustnosti a funkčních vlastností jako například absorpce vody, bobtnavosti a mazovatění

škrobu. Tyto modifikace ovlivňují funkční kvalitu škrobu a toho se hlavně využívá ve farmacii a potravinářském průmyslu. Nejčastěji se používá tepelná úprava, UV a gama záření, mikrovlnná úprava, úprava tlakem, mechanoaktivace v kulovém mlýnu nebo zmrazování. Metody různých typů a jejich vlivů na morfologii jsou uvedeny na obrázku 16 [40; 42].

Superzahřívání

Při zahřívání škrobu na teplotu mezi 180 a 220 °C a následném ochlazení, dochází k rozpadu škrobových zrn za vzniku gelu s krémovou strukturou. Škrob má poté zvýšenou teplotu mazovatění [40; 42].

Extruze škrobu

K extruzi dochází vlivem aplikace mechanické síly při teplotě do 65 °C. Nejdříve dochází ke štěpení molekul amylózy a amylopektinu až po kompletní rozpad škrobového zrna a ztráty krystalinity. Touto modifikací je snižována bobtnavost a viskozita škrobu, naopak se zvyšuje jeho rozpustnost ve vodě a stravitelnost [40; 42].

Modifikace pomocí pH

Modifikace pomocí přidání bazického nebo kyselého roztoku. Při vysokém pH dochází k parciální degradaci škrobových zrn a snižování stupně polymerace. Naopak při nízkém pH dochází k hydrolýze škrobu v amorfní struktuře a snížení molární hmotnosti škrobu. Škrob modifikovaný roztokem s vysokým pH, je lépe rozpustný, má lepší bobtnavost a menší objem. Škrob modifikovaný roztokem s nízkým pH má lepší vlastnosti při mazovatění [40; 42].

1.2.5.3 Enzymaticky modifikované škroby

Během enzymatické modifikace, dochází ke štěpení polysacharidů. V závislosti enzymu dochází ke štěpení na oligo až mono sacharidy jako maltóza a glukóza. Enzymy schopné štěpit škrob se obecně nazývají amylázy [43; 44].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Hydroxid draselný p.a. (Lach – Ner s.r.o., Neratovice ČR)

N,N‘-methylen-bis-akrylamid 99% (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA)

Peroxodisíran amonný p.a. (Lachema N.P., Brno ČR)

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

Akrylamid 98% (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA)

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

Škrob z kukuřice (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA)

Škrob z brambor (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, Německo)

Škrob z pšenice (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, USA)

Škrob z rýže (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, Belgie)

Močovina p.a. (Lachema N.P., Brno ČR)

Dusík 99,99% (Linde Gas, a.s. ČR)

Bromid draselný p.a. (Sigma – Aldrich Chemie GmbH, Německo)

Dusík kapalný (Linde Gas, a.s. ČR)

2.2 Použité přístroje

Sušárna UNB 400 (Memmert GmbH + Co, KG, Německo)

Horkovzdušná sušárna Binder FD 53 (Binder GmbH, Německo)

Vibrační mlýn BVM – 2P (Brio s.r.o., Hranice)

Analytické váhy Adventurer Pro AV264C (OHAUS Europe GmbH, Švýcarsko)

Simultánní diferenční skenovací kalorimetr s termogravimetrií (Labsys, Setaram, Francie)

Laboratorní pec (CLASIC, Řevnice ČR)

Kapalinový chromatograf sestavený z čerpadla LC-40B XR (Shimadzu), UV-VIS detektoru SPD-20A (Shimadzu), kolony Separon SGX C18, 150x3 mm, 7 µm (Tessek) a smyčkou o objemu 20 µl (ECOM)

Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Nicolet iS20 s difuzně reflexní celou Praying Mantis (Nicolet CZ s.r.o., ČR)

Skenovací elektronový mikroskop LYRA3 (Tescan, ČR)

Vakuová naprašovačka Leica EM ACE200 (Leica Microsystems GmbH, Německo)

Magnetická míchačka s ohřevem Mr Hei Standart (Heidolph Instruments, Německo)

Lyofilizátor L4-110 PRO (Gregor Instruments s. r. o., Říčany ČR)

Peristaltické čerpadlo PCD 1083 (Kouřil, Kyjov ČR)

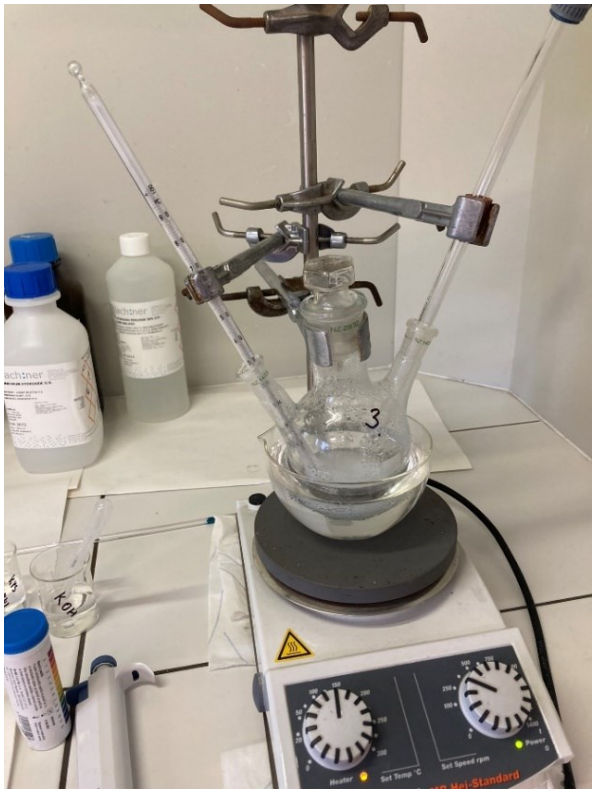
Aparatura pro výrobu hydrogelu

Běžné laboratorní vybavení

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Příprava hydrogelu

Všechny hydrogely byly připravovány pod inertní atmosférou dusíku v aparatuře, která se skládala z trojhrdlé baňky, vodní lázně, elektrické míchačky, teploměru a je zobrazena na obrázku 17.

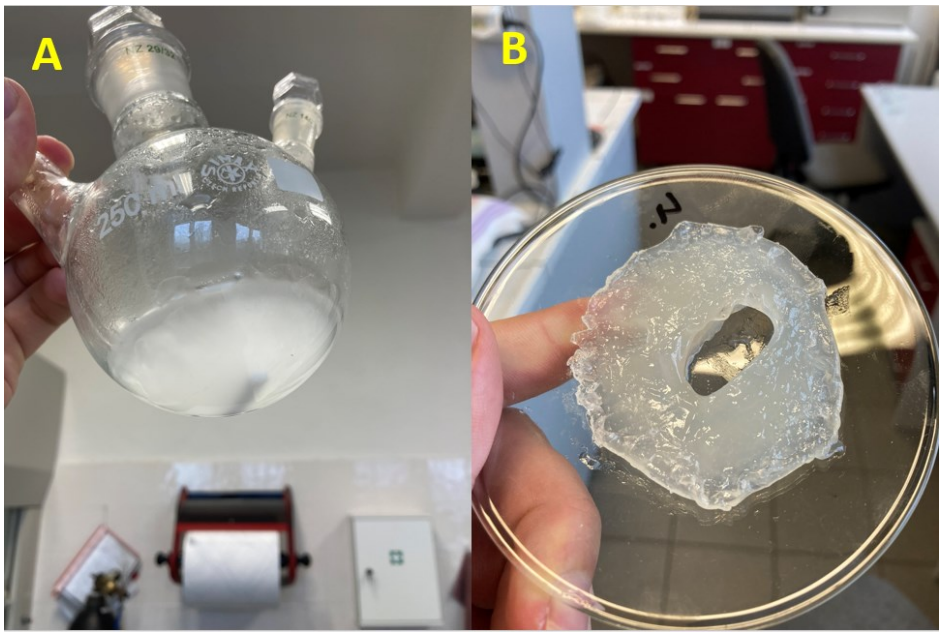


Obrázek 17: Aparatura použitá pro syntézy hydrogelů

2.3.1.1 Příprava hydrogelu bez síťovacího činidla

Hydrogel byl připraven podle upraveného postupu uvedeného v literatuře [45]. Do trojhrdlé baňky o objemu 100 nebo 250 ml bylo předloženo 10 ml demineralizované vody. Pak bylo následně přidáno 1,0 g akrylamidu. Akrylamid byl rozpuštěn v předložené destilované vodě a poté bylo přidáno 1,9 ml kyseliny akrylové. Roztok byl následně neutralizován na pH 6 až 7 pomocí 40% roztoku hydroxidu draselného, přičemž výsledné pH roztoku bylo ověřeno pomocí pH papírků. Baňka s roztokem byla vložena do vodní lázně a byl do ní zaveden přívod plynného dusíku z tlakové lahve a teploměr. Reakční směs byla zahřívána při teplotě 40 °C a zároveň probublávána plynným dusíkem o průtoku 5 l/min po dobu 15 minut. Po uplynutí této doby byla trubička s přívodem dusíku povytažena nad hladinu a do směsi byly přidány 2 g škrobu. Vzniklá suspenze byla za stálého míchání ponechána reagovat dalších 10 minut při teplotě 40 °C. Následně bylo do směsi přidáno 0,5 ml 1% iniciátoru polymerace peroxodisíranu amonného a teplota směsi byla zvýšena na 50 °C. Zhruba během 15 až 30 minut

došlo ke vzniku hustě viskózního gelu, který lze vidět na obrázku 18 (A). Trojhrdlá baňka s gelem byla utěsněna zazátkováním a vložena do předem vyhřáté sušárny při teplotě 75 °C po dobu 2 hodin. Poté byl hydrogel převeden na hodinové sklíčko (obrázek 18 (B)) a ponechán volně vysychat. Zhruba po 48 hodinách byl vysušený hydrogel nastříhán na kousky o velikosti zhruba 1×1 mm pomocí nůžek (obrázek 19) nebo připraven na mletí dle postupu uvedeného v kapitole 2.3.1.5.



Obrázek 18: A) Hustě viskózní gel na dně trojhrdlé baňky před vložením do sušárny. B) vzniklý hydrogel po vytažení s trojhrdlé baňky

Obrázek 19: Hydrogel nastříhaný na kousky o přibližné velikosti 1×1 mm

2.3.1.2 Příprava hydrogelu se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem

Příprava hydrogelu se síťovacím činidlem probíhala podobně jako příprava bez síťovacího činidla popsána v kapitole 2.3.1.1, avšak během přidávání 0,5 ml 1% roztoku iniciátoru peroxodisíranu amonného bylo do směsi přidáno navíc 0,5 ml 1% roztoku síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu.

2.3.1.3 Příprava hydrogelu s přídavkem močoviny

Močovina byla do hydrogelu přidávána buď s akrylamidem nebo se škrobem. Navážky močoviny byly dle navržené optimalizace 0,5; 2,0; 2,5; 3,0 nebo 3,5 g močoviny. Další postup je stejný jako v kapitole 2.3.1.1 nebo při použití síťovacího činidla v kapitole 2.3.1.2.

2.3.1.4 Mletí hydrogelu

Pro určité typy analýz a hodnocení připravených hydrogelů, jako například infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací nebo termická analýza, bylo potřeba hydrogely pomlít. Hydrogel, vzhledem k jeho povaze, bylo potřeba před mletím velmi dobře vysušit. Nejlepších výsledků mletí bylo dosaženo, když byl připravený hydrogel ponechán 48 hodin na vzduchu a poté nastříhán na zhruba 2 mm tlusté plátky (obrázek 20 (A)). Takto upravený hydrogel byl vložen do horkovzdušné sušárny a sušen při teplotě 75 °C po dobu 72 hodin. Tímto postupem byly získány vzorky hydrogelu dostatečně vysušené s vysokou tvrdostí. Vzorky byly následně vloženy do vibračního mlýnu a ochlazeny pomocí tekutého dusíku a byly mlety po dobu několika sekund. Hydrogely tak získaly podobu jemného prášku (obrázek 20 (B)).

Obrázek 20: A) Hydrogely nastříhané na zhruba 2mm plátky před sušením. B) Namletý hydrogel na jemný prášek

2.3.2 Metody charakterizace hydrogelů

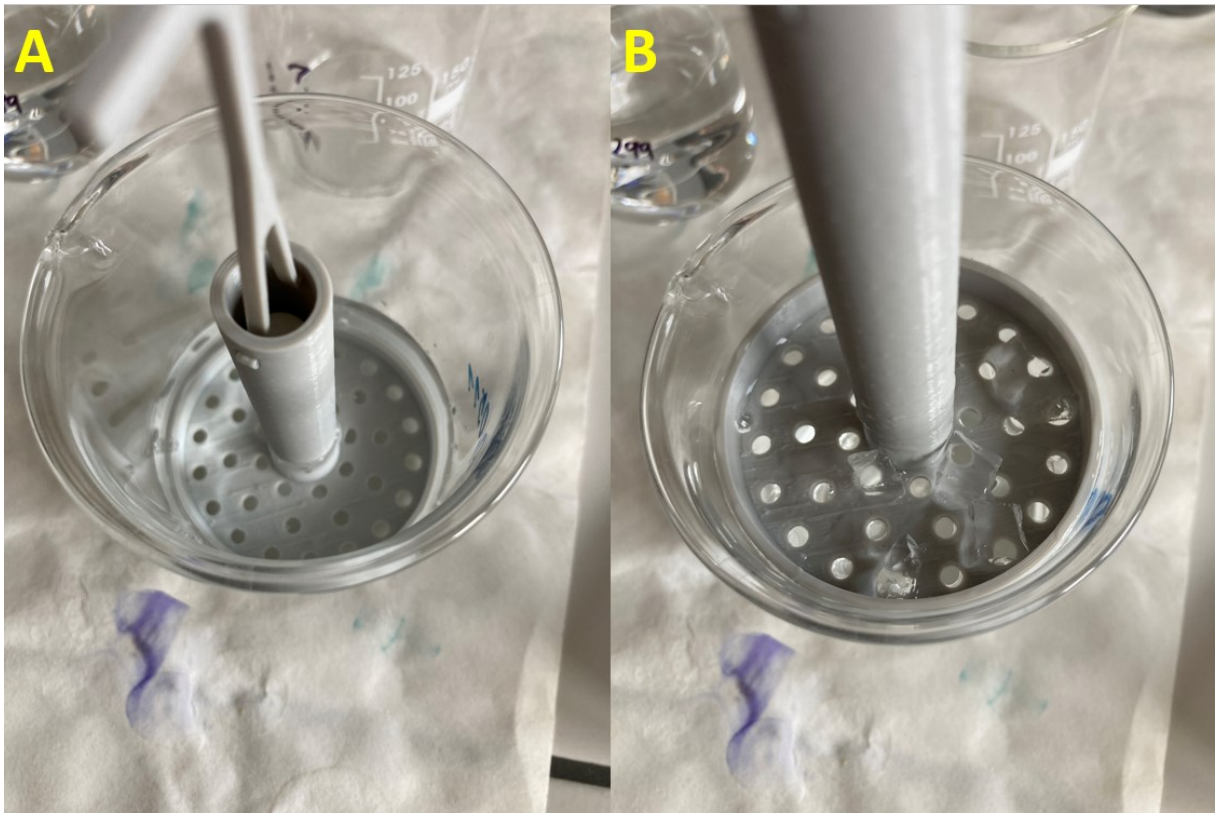
2.3.2.1 Stanovení bobtnacího poměru ve vodě

Stanovení bobtnacího poměru bylo provedeno dle postupu uvedeného v literatuře [4] a [45]. Pro stanovení bobtnacího poměru ve vodě bylo naváženo na analytických vahách přibližně 30 mg vzorku hydrogelu připraveného podle návodů v kapitole 2.3.1. Vzorek hydrogelu byl vložen do kádinky o objemu 150 ml a zalit přesně 100 ml destilované vody při laboratorní teplotě. Hydrogel byl vyjmut z vody po 0,5; 1; 2; 3; 4 a 24 hodinách pomocí filtru vytisknutého na 3D tiskárně, který lze vidět na obrázku 21, poté byl přesunut na váženku a zvážen. Po posledním vážení byl vzorek nabobtnalého hydrogelu uložen na hodinové sklo a takto byl sušen při 75 °C do konstantní hmotnosti. Bobtnací poměr byl vypočten pomocí vztahu:

$$\text{BP [g vody/1 g hydrogelu]} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (1)$$

m_1 – Hmotnost nabobtnalého hydrogelu [g]

m_2 – Hmotnost vysušeného hydrogelu [g]



Obrázek 21: A) sítko z 3D tiskárny pro filtraci ponořené v kádince s bobtnajícím hydrogelem. B) odfiltrovaný hydrogel na sítku z 3D tiskárny

2.3.2.2 Stanovení rozpustnosti hydrogelu ve vodě

Do 150ml kádinky bylo naváženo přibližně 30 mg hydrogelu na analytických vahách. Následně bylo přidáno přesně 100 ml destilované vody. Směs hydrogelu s vodou byla ponechána 24 hodin v klidu při laboratorní teplotě. Po 24 hodinách byl hydrogel odfiltrován a vložen na hodinové sklíčko. A následně vysušen při teplotě 75 ℃ do konstantní hmotnosti. Rozpustnost hydrogelu byla vypočtena podle vztahu:

$$\mathrm{R\ [mg\ hydrogelu/100\ ml\ vody]} = \mathrm{m_1} - \mathrm{m_2} \qquad (2)$$

$\mathrm{m_1}$ – původní navážka hydrogelu [mg]

$\mathrm{m_2}$ – hmotnost hydrogelu po vysušení [mg]

2.3.2.3 Stanovení vysychání

Bylo naváženo na analytických vahách přibližně 30 mg vzorku hydrogelu připraveného dle jednoho z postupů uvedených v kapitole 2.3.1. Vzorek byl vložen do kádinky o objemu 150 ml a bylo přidáno 100 ml destilované vody. Hydrogel byl ponechán ve vodě po dobu 24 hodin, následně odfiltrován a vložen na hodinové sklíčko, kde byl při laboratorní teplotě ponechán postupně vysychat. Při vysychání byla měřena hmotnost nejdříve každou hodinu po dobu 4 hodin a následně vždy po 24 hodinách do konstantní hodnoty hmotnosti [45].

2.3.2.4 Uvolňování močoviny z hydrogelu do roztoku – dynamické testování

Do aparatury na obrázku 22 bylo naváženo přibližně 30 mg hydrogelu připraveného dle jednoho ze způsobů v kapitole 2.3.1.3. Následně bylo zapnuto peristaltické čerpadlo s průtokem nastaveným na 0,8 ml/min. Každých 10 minut byl 8ml vzorek odebrán a proměřen na kapalinovém chromatografu dle postupu v kapitole 2.3.2.5. Vzorek hydrogelu byl promýván do té doby, dokud obsah močoviny nedosáhl koncentrace, která ležela pod mezí detekce kapalinového chromatografu. Poté byl vzorek hydrogelu použitého k tomuto experimentu vyjmut a vysušen v sušárně při 75 ℃ do konstantní hmotnosti. Vysušený vzorek byl zvážen a byla vypočtena rozpustnost vzorku při promývání dle vzorce:

$$\mathrm{C\ [mg\ hydrogelu/100\ ml\ vody]} = (\mathrm{m_1} - \mathrm{m_2}) \cdot \frac{V}{100} \qquad (3)$$

$\mathrm{m_1}$ – původní navážka hydrogelu [mg]

$\mathrm{m_2}$ – hmotnost hydrogelu po vysušení [mg]

V – celkový objem protečený kolonou [mg]

Obrázek 22: Aparatura pro dynamické testování hydrogelu

Pro stanovení množství uvolněné močoviny z hydrogelu bylo nutné zvážit hydrogel vysušený po syntéze a spočítat procentuální obsah močoviny v hydrogelu. Celková hmotnost uvolněné močoviny byla zjištěna ze závislosti koncentrace močoviny na čase pomocí integrace rovnice přímky grafu. Podle obsahu močoviny v hydrogelu a navážky hydrogelu k promývání, bylo spočteno procentuální uvolnění močoviny z hydrogelu dle vztahu (4).

$$w\,[\%] = \frac{m_1}{m_2 \cdot w_h} \cdot 100 \quad (4)$$

$m_1 -$ hmotnost uvolněné močoviny [mg]

$m_2 -$ hmotnost naváženého hydrogelu k promývání [mg]

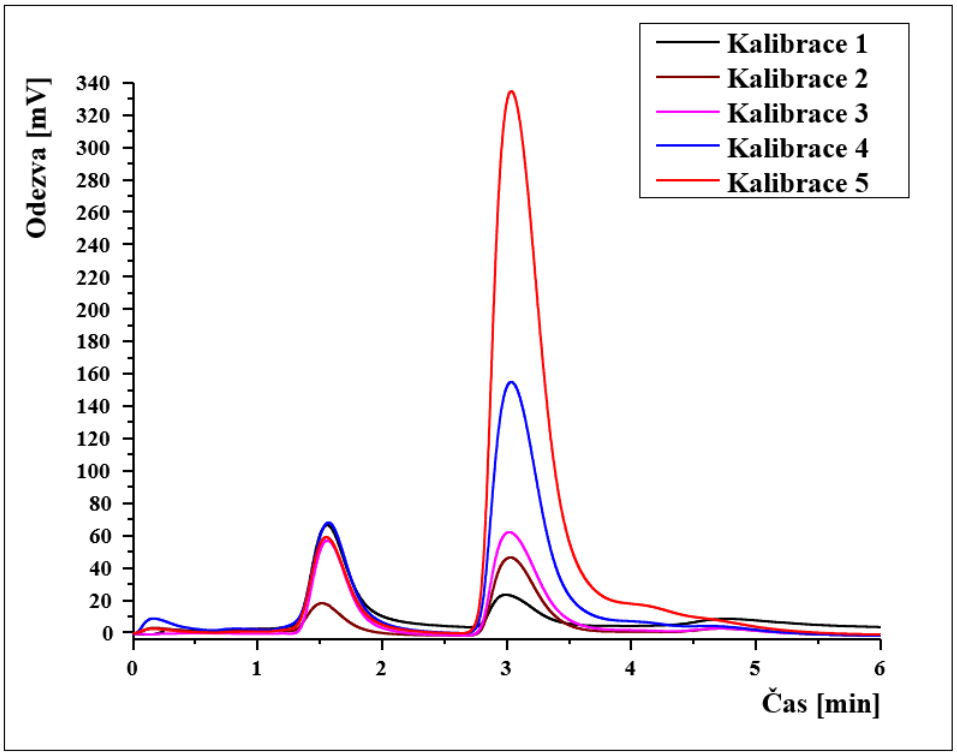
$w_h -$ hmotnost zlomek močoviny v hydrogelu [mg]

2.3.2.5 Měření obsahu močoviny pomocí kapalinové chromatografie

Měření obsahu močoviny bylo realizováno pomocí HPLC na kapalinovém chromatografu značky Shimadzu s UV detektorem při vlnové délce 195 nm. Jako mobilní fáze byl použit 2% metanol ve vodě. K separaci byla použita 150mm iontově výměnná kolona značky Separon SGX C18 s náplní o průměru 7 µm. Pro dávkování vzorku byla použita smyčka o objemu 20 µl a průtok byl nastaven na 0,4 ml/min. Kalibrační roztoky byly připraveny o koncentracích uvedených v tabulce 3. Močovina měla viditelný pík s maximem při retenčním čase 3 minuty, jak lze vidět na obrázku 23. Plochy píku byly vždy vyhodnoceny pomocí integračního programu Clarity SW. Z ploch píku kalibrační řady byl sestrojen graf závislosti plochy píku na koncentraci. Následně byla zjištěna rovnice lineární regrese a pomocí ní byly počítány koncentrace v roztocích vzorků [45].

Tabulka 3: Koncentrace kalibračních roztoků

Název roztoku	Koncentrace [mg/ 50 ml]
Kalibrace 1	1,3625
Kalibrace 2	2,044
Kalibrace 3	2,725
Kalibrace 4	5,45
Kalibrace 5	10,9



Obrázek 23: Chromatografy kalibračních roztoků močoviny

2.3.2.6 Termická analýza hydrogelů

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrická analýza (TG) vzorků hydrogelů připravených dle postupu v kapitole 2.3.1 byla provedena na simultánním kalorimetru TG-DSC, Labsys, Setaram. Bylo naváženo zhruba 5 mg vysušeného a namletého vzorku hydrogelu. Analýza probíhala od 25 ℃ do 650 ℃ při rychlosti ohřevu 10 K/min pod atmosférou vzduchu s průtokem 50 ml/min. Vzduchová atmosféra byla použita z důvodu, že při použití inertních atmosfér při teplotě 350 ℃ dochází k vytečení hydrogelu z kelímku. Ze stejného důvodů se také používá navážka pouze okolo 5 mg. Fakt, že hybridní hydrogely s močovinou nevytékají z kelímku, byl náležitě ověřen. 5 mg všech druhů hybridních hydrogelů bylo vypečeno v klasické peci při shodných podmínkách jako při vlastním měření DSC s TG. Změna hmotnosti vzorku

byla analyzována jako funkce úbytku hmotnosti stejně jako tepelného toku v závislosti na teplotě [4].

2.3.2.7 Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopická analýza vzorků hydrogelu byla provedena na přístroji Nicolet iS20 spektrometr (Nicolet CZ s.r.o.) v rozpětí od 4000 do 500 cm^{-1}. Spektrum bylo zaznamenáno s rozlišením 4 cm^{-1} a 258 opakováními. Vzorky hydrogelu byly ředěny pomocí bromidu draselného v hmotnostním poměru 1:1. Bromid draselný byl také použit jako pozadí pro měření. Vyhodnocení spekter proběhlo v programu OriginLAB.

2.3.2.8 Skenovací elektronová mikroskopie

Vzorky před pořízením snímků na elektronovém mikroskopu bylo nutné nabobtnat, aby byla vidět jejich vnitřní struktura. Zároveň bylo nutné je zbavit veškeré zbylé vody takovým způsobem, aby nedošlo k jejich vykypění při použití nízkého vakua. Z tohoto důvodu byly vzorky vysušeny pomocí lyofilizace při -110 °C po dobu 24 hodin. Vysušené vzorky byly před měřením pozlaceny 20 nm vrstvou zlata na vakuové naprašovačce Leica EM ACE200 (Leica Microsystems). Snímky vzorků byly následně pořízeny na elektronovém mikroskopu LYRA3 (Tescan) vybaveném Schottkyho autoemisní tryskou. Měření probíhalo při urychlovacím napětí 10 kV.

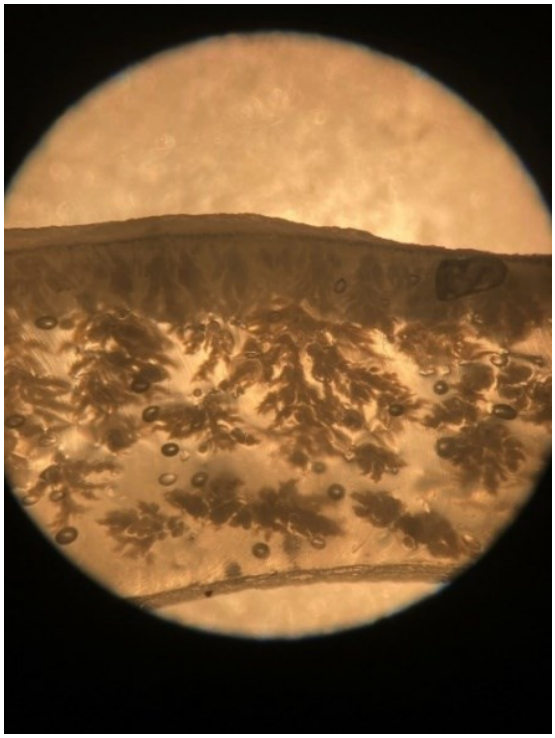
3 Výsledky a diskuse

3.1 Příprava hybridních hydrogelů

3.1.1 Syntéza hydrogelu s močovinou

Při syntéze hydrogelu podle kapitoly 2.3.1 s přídavkem močoviny oproti analogickým hydrogelům bez močoviny bylo nutno ve všech případech škrobu přidat na začátku místo 10 ml destilované vody 20 ml destilované vody z důvodu předčasného zhoustnutí směsi.

Připravené hydrogely s močovinou jsou opakní (bílé) ve srovnání s analogickými hydrogely bez močoviny, které jsou průhledné. Při vysychání hydrogelů s močovinou docházelo navíc k viditelné krystalizaci močoviny ve struktuře hydrogelu, jak lze vidět na obrázku z optického mikroskopu (obrázku 24). Hydrogely s močovinou také pohlcovaly mnohem více vzdušnou vlhkost a nebylo možné je vysušit na vzduchu při laboratorní teplotě. Proto bylo nutné hydrogely obsahující močovinu nejprve nastříhat a poté vysušit v horkovzdušné sušárně. Použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu nemělo na tyto vlastnosti během syntézy, ani na výsledný produkt, žádný vliv.



Obrázek 24: Fotka krystalické fáze uvnitř struktury hybridního hydrogelu ze škrobu kukuřice voskové bez síťovacího činidla pořízená na optickém mikroskopu

3.1.2 Optimalizace přípravy hybridních hydrogelů s močovinou

Cílem optimalizace bylo určit ideální hodnoty tří parametrů. Tj. momentu přidání močoviny do syntézy, velikost navážky močoviny a velikost navážky škrobu, tak aby získaný hydrogel vykazoval maximální bobtnavost ve vodě.

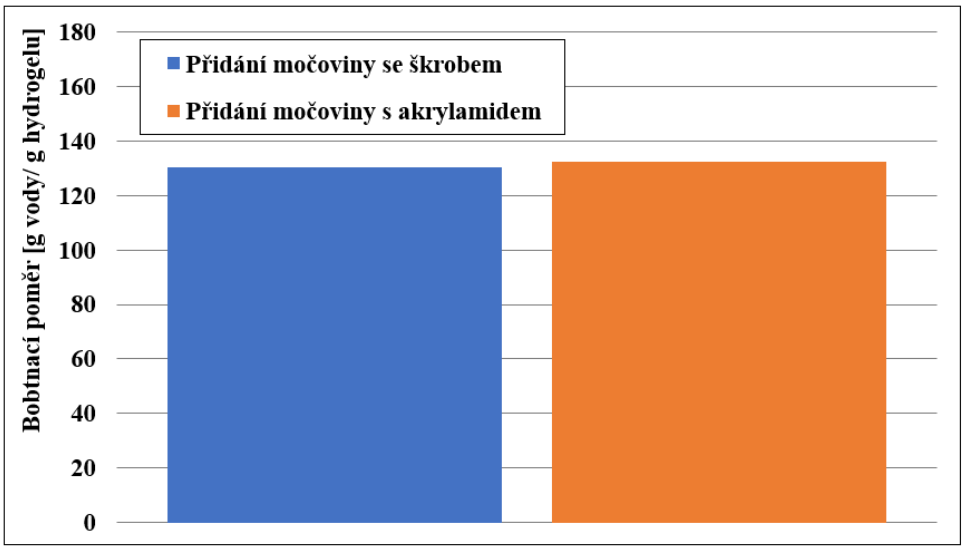
Byla připravena optimalizační tabulka (tabulka 4) s navážkami močoviny a škrobu v rozsahu navážek škrobu a močoviny běžně používaných v dostupné literatuře [4; 46]. Pro syntézu hybridních hydrogelů byl použit škrob z kukuřice voskové. Škrob z kukuřice voskové byl použit z důvodu, že hydrogely s tímto škrobem dle literatury [4; 45] vykazovaly velmi dobré vlastnosti. Moment, kdy byla močovina přidávána do hydrogelu, byl buď s naváženým akrylamidem na začátku syntézy, nebo byl přidáván zároveň s naváženým škrobem při probíhající syntéze.

Podle optimalizační tabulky (tabulka 4) byly připraveny hybridní hydrogely dle návodu v kapitole 2.3.1 a po jejich vysušení byly ponechány bobtnat po dobu 24 hodin. Po 24 hodinách byly tyto hydrogely zváženy a byly vyhodnoceny jejich bobtnací poměry dle postupu uvedeného v kapitole 2.3.2.1.

Tabulka 4: Optimalizační data pro syntézu hydrogelu s močovinou

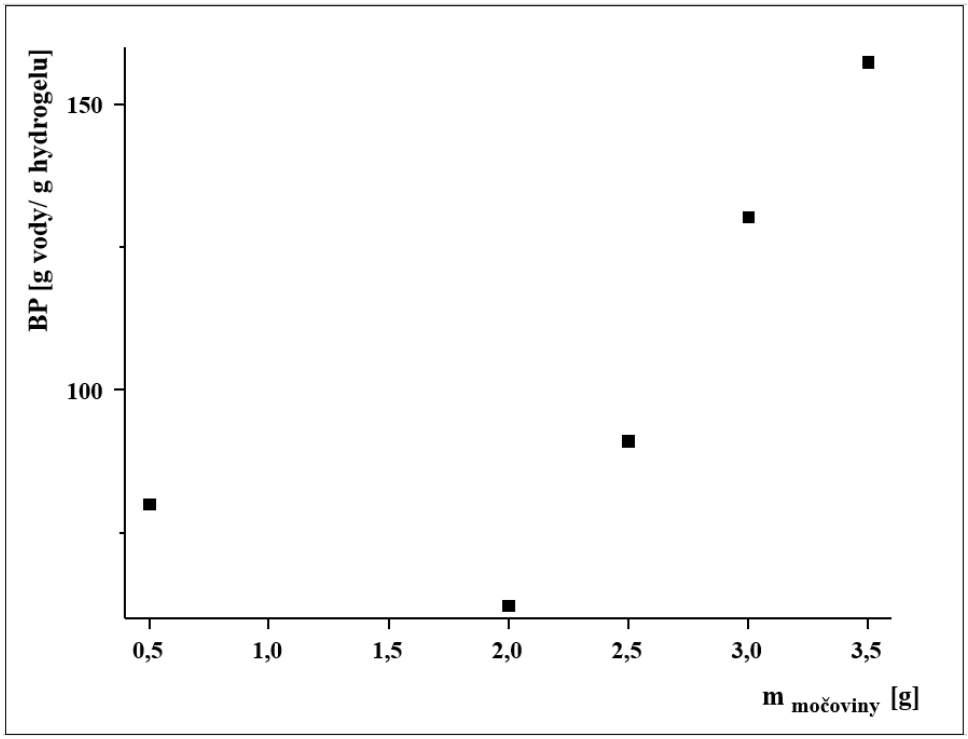
Označení hydrogelu	Navážka škrobu [g]	Navážka močoviny [g]	Moment přidání močoviny
1	2	0,5	Se škrobem
2	2	2,0	Se škrobem
3	2	2,5	Se škrobem
4	2	3,0	Se škrobem
5	2	0,5	S akrylamidem
6	2	2,0	S akrylamidem
7	2	2,5	S akrylamidem
8	2	3,0	S akrylamidem
9	1	3,0	S akrylamidem
10	2	3,0	S akrylamidem
11	3	3,0	S akrylamidem

Parametr momentu přidání močoviny do syntézy hybridního hydrogelu, podle obrázku 25, neměl vliv na výslednou bobtnavost hydrogelu. Tento parametr byl tedy vyhodnocen jako nevýznamný, proto byla močovina nadále při syntéze hybridních hydrogelů z různých typů škrobu přidávána vždy společně s akrylamidem.



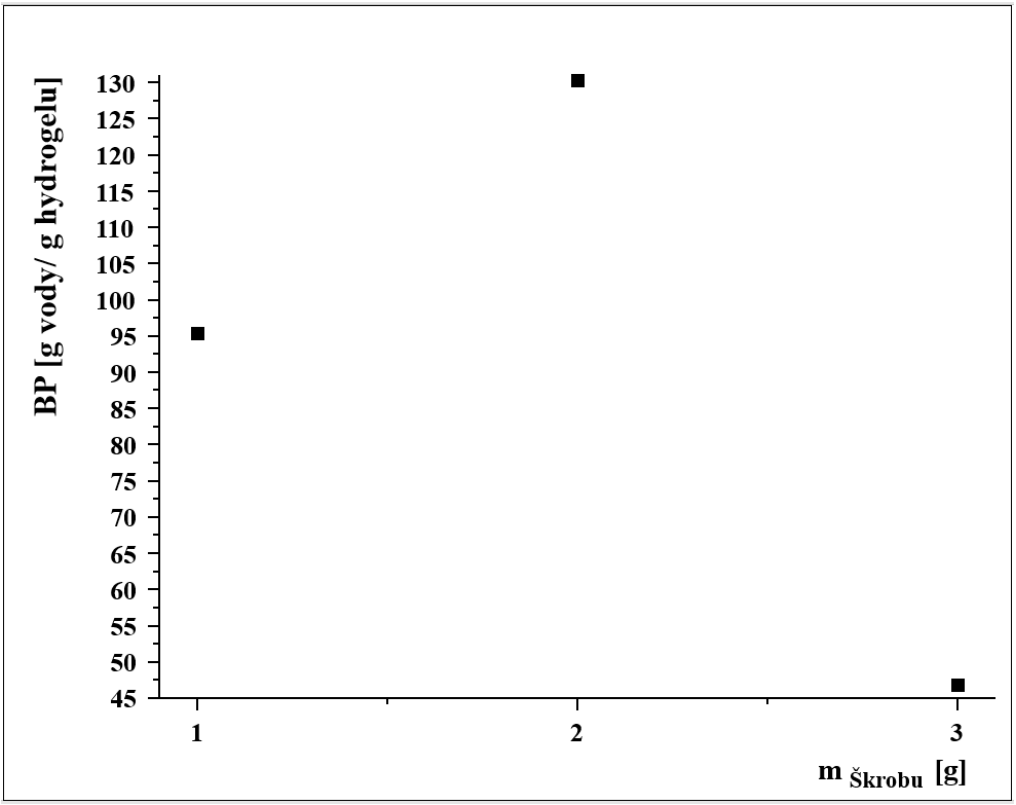
Obrázek 25: Vliv momentu přidání močoviny do syntézy hydrogelu na bobtnavost hydrogelu při navážce 2 g škrobu z kukuřice voskové a 3 g močoviny

Vliv parametru velikosti navážky močoviny pro syntézu hybridního hydrogelu na bobtnací poměr je patrný z obrázku 26. Hybridní hydrogely byly vždy připraveny z 2 g škrobu kukuřice voskové a navážky močoviny uvedené v optimalizační tabulce 4. Na obrázku lze vidět, že při použití 2 g močoviny docházelo k poklesu bobtnavosti na hodnotu 62,2 g vody na g hydrogelu. Nejvyšší bobtnavost pak vykázal hybridní hydrogel připravený z navážky 3,0 g močoviny a 2 g škrobu kukuřice voskové a to 130,3 g vody na g hydrogelu.



Obrázek 26: Vliv parametru navážky močoviny do syntézy hybridního hydrogelu na bobtnacím poměru hybridního hydrogelu

Vliv velikosti navážky škrobu při syntéze hybridního hydrogelu na bobtnací poměr je patrný na obrázku 27. Hybridní hydrogely pro optimalizaci velikosti navážky škrobu byly připraveny vždy z 3 g močoviny a navážky škrobu dle optimalizační tabulky 4. Na obrázku 27 lze vidět, že nejvyšší bobtnavost vykazoval hybridní hydrogel připravený z 2 g kukuřice voskové, a to 126,3 g vody na g hydrogelu. Nejnižší bobtnavost pak vykazoval hybridní hydrogel připravený z 3 g škrobu z kukuřice voskové.



Obrázek 27: Vliv parametru navážky škrobu z kukuřice voskové při syntéze hybridního hydrogelu na bobtnací poměr hybridního hydrogelu.

Z optimalizace tedy vyplývá, že hybridním hydrogelem s nejlepšími vlastnostmi z hlediska bobtnavosti je ten připravený z 3 g močoviny a 2 g škrobu z kukuřice voskové. Proto pro další přípravy hydrogelů ze škrobu kukuřice, pšenice, brambory a rýže byl použit právě tento poměr. Močovina byla pak přidávána během syntézy společně s akrylamidem z důvodu jednoduššího postupu a rozpouštění.

3.2 Stanovení vlastností hybridních hydrogelů s močovinou

Cílem této části práce bylo určit vlastnosti připravených hybridních hydrogelů dle optimalizovaného postupu z různých druhů škrobů, jejichž přehled je uveden v tabulce 5. Jedná se zejména o bobtnavost, rozpustnost, schopnost dynamicky uvolňovat močovinu. Následně bylo cílem také zjistit jejich fyzikální vlastnosti pomocí termické analýzy, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a skenovací elektronovou mikroskopií.

Tabulka 5: Barevné označení druhů škrobů v grafech a jejich obsah amylopektinu [27]

Druh škrobu	Barva v grafech	Obsah amylopektinu [27]
Z kukuřice voskové		100,0 %
Z kukuřice		80,1 %
Z pšenice		71,5 %
Z brambory		72,3 %
Z rýže		90,3 %

3.2.1 Stanovení kinetiky bobtnání hybridních hydrogelů s močovinou

Stanovení kinetiky bobtnání ve vodě bylo provedeno dle postupu popsaného v kapitole 2.3.2.1, kde byla použita metoda odfiltrování hydrogelu pomocí sítka vytvořeného na 3D tiskárně, místo klasické metody t-bag [4]. Uvedená metoda poskytovala podobné výsledky, byla méně časově náročná a jednodušší než právě metoda t-bag.

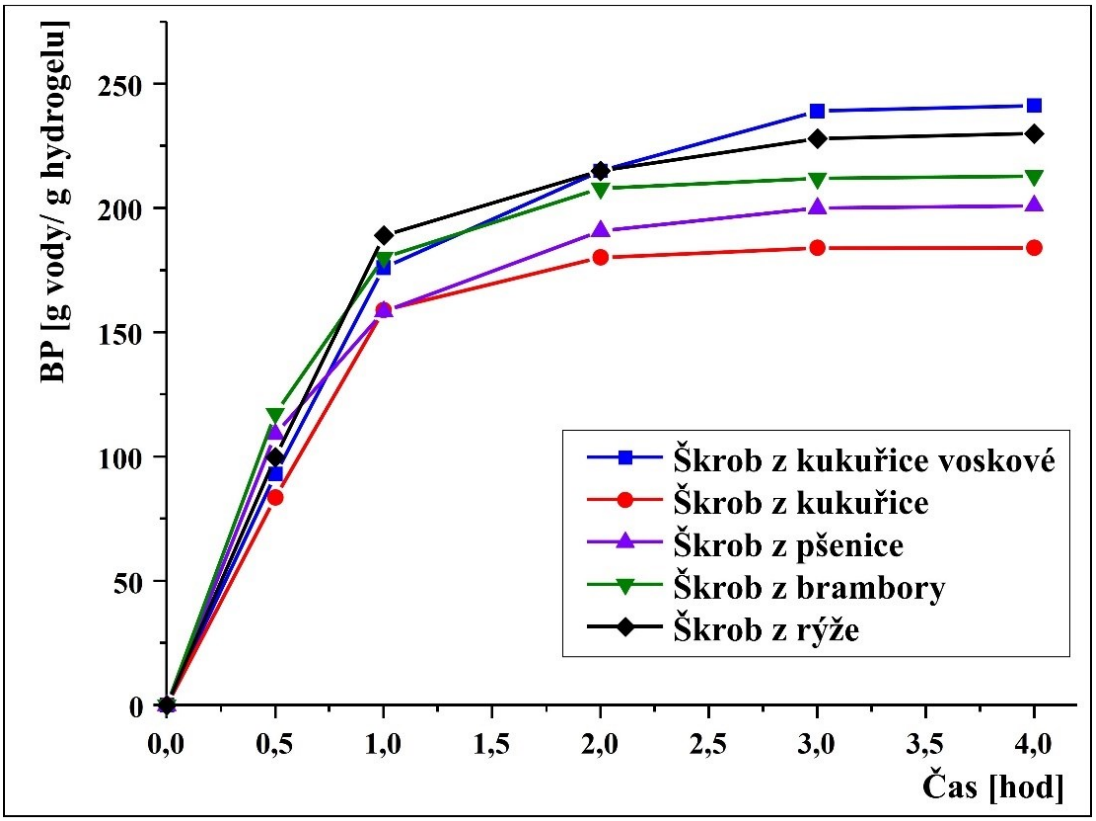
Bobtnavost připravených hybridních hydrogelů ve vodě byla měřena po dobu 24 hodin. Nejdříve byly nabobtnalé hydrogely váženy po jedné hodině po dobu 4 hodin a následně byly zváženy po 24 hodinách.

Hybridní hydrogely bez síťovacího činidla dosahovaly ustálení bobtnacího poměru již po 3 hodinách bobtnání (obrázek 28). Nejvyššího bobtnacího poměru dosahoval hydrogel ze škrobu z kukuřice voskové a to 241,2 g vody na g hydrogelu. Nejnižší bobtnací poměr pak měl hybridní hydrogel připravený z škrobu kukuřice a to 183,9 g vody na g hydrogelu. Po 24 hodinách došlo k zvýšení bobtnacího poměru u všech hybridních hydrogelů bez síťovacího činidla pouze o cca 1 %. Hybridní hydrogely bez síťovacího činidla lze tedy považovat za zcela nabobtnalé již po 3 hodinách ve vodě.

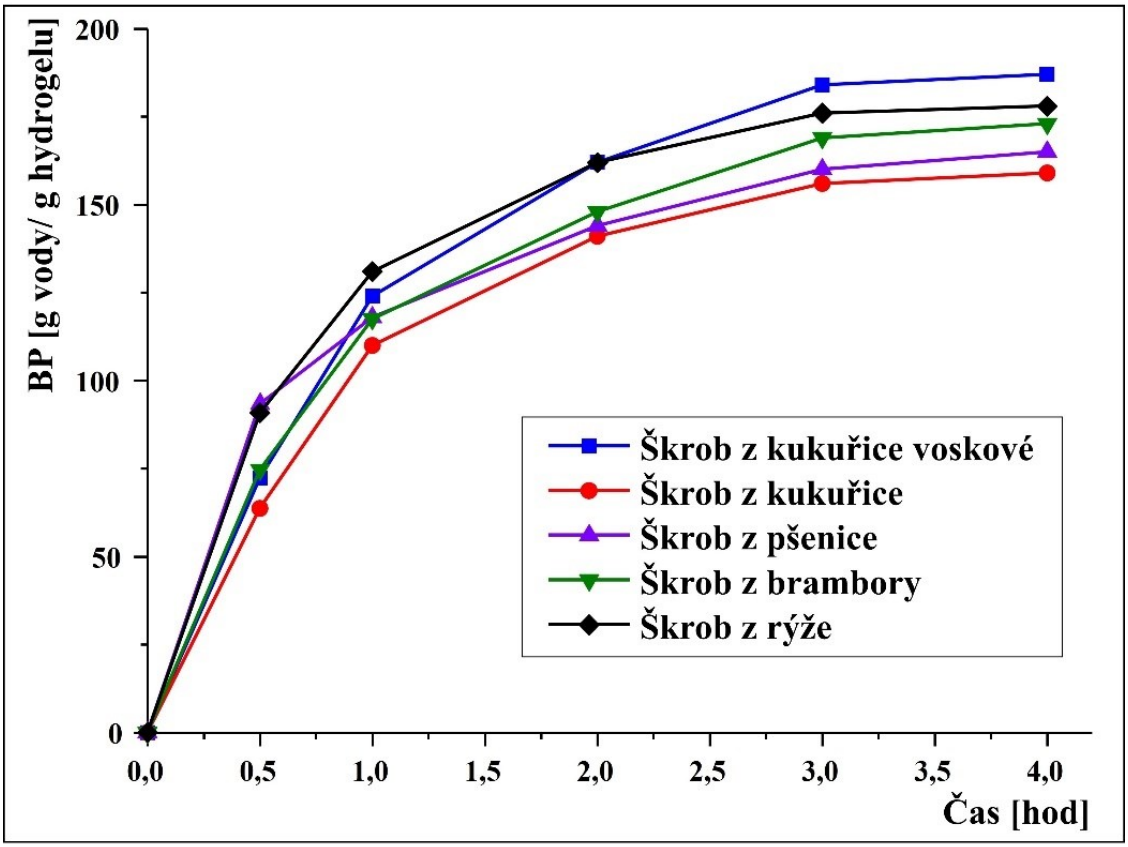
Hybridní hydrogely se síťovacím činidlem dosahovaly oproti tomu maximálního bobtnacího poměru až po 4 hodinách měření (obrázek 29). Nejvyššího bobtnacího poměru dosáhl opět hybridní hydrogel ze škrobu z kukuřice voskové. Hybridní hydrogel z kukuřice voskové vykazoval bobtnavost 187,2 g vody na g hydrogelu po 4 hodinách bobtnání. Nejnižší bobtnací poměr měl hybridní hydrogel ze škrobu z kukuřice, tento hydrogel měl bobtnací poměr pouze 159,0 g vody na g hydrogelu. Po 24 hodinách opět došlo k navýšení bobtnacího poměru u všech hybridních hydrogelů se síťovacím činidlem pouze přibližně o 1 %, oproti bobtnacímu poměru po 4 hodinách. Hybridní hydrogely se síťovacím činidlem lze tedy po 4 hodinách ve vodě považovat za nabobtnalé.

Hydrogely se síťovacím činidlem dosahovaly maximálního nabobtnání až o hodinu později než hydrogely bez síťovacího činidla. Delší doba pro maximální nabobtnání hydrogelu se síťovacím činidlem je způsobena vnitřní strukturou hydrogelu. Hydrogely se síťovacím činidlem mají silnější vnitřní strukturu a větší póry, je tedy potřeba více času a síly pro difuzi vody do vnitřních prostorů hydrogelu.

Hybridní hydrogely připravené bez škrobu dosahují dle literatury [46] po 4 hodinách hodnoty bobtnacího poměru až 2000 g vody na g hydrogelu, což je 100× větší hodnota než u námi připravených hybridních hydrogelů se škrobem a močovinou.



Obrázek 28: Graf závislosti bobtnacího poměru (BP) na čase pro hybridní hydrogely bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu



Obrázek 29: Graf závislosti bobtnacího poměru (BP) na čase pro hybridní hydrogely se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem

3.2.2 Stanovení a porovnání bobtnavosti hybridních hydrogelů a analogických hydrogelů bez močoviny po 24 hodinách

Cílem tohoto měření bylo porovnat bobtnavosti připravených hybridních hydrogelů s močovinou z různých druhů škrobů a analogických hydrogelů z různých škrobů bez močoviny. Jak bylo zmíněno v kapitole 3.2.1, hybridní hydrogely byly po 24 hodinách zcela nabobtnalé. Podle literatury [2] i hydrogely analogické bez močoviny jsou po 24 hodinách zcela nabobtnalé. Proto měření maximálního bobtnacího poměru, dle návodu v kapitole 2.3.2.1, probíhalo právě po 24 hodinách bobtnání. Všechny stanovené hodnoty bobtnacích poměrů hydrogelů jsou uvedeny v souhrnné tabulce 6.

Pro hydrogely bez močoviny a bez síťovacího činidla měl nejvyšší bobtnací poměr hydrogel ze škrobu z kukuřice voskové, který vykazoval bobtnací poměr 638,2 g vody na g hydrogelu. Nejnižší bobtnavost u hydrogelů bez močoviny vykazoval ten ze škrobu z kukuřice, který dosahoval po 24 hodinách bobtnacího poměru pouze 311,8 g vody na g hydrogelu.

Při použití síťovacího činidla docházelo ke snížení bobtnavosti. Nejvyšší bobtnací poměr po 24 hodinách 279,6 g vody na g močoviny měl hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice voskové. Nejhoršího výsledku dosahoval opět analogický hydrogel připravený z kukuřičného škrobu, který měl bobtnací poměr pouze 164,1 g vody na g hydrogelu. Při přidání síťovacího činidla do hydrogelu vzniká mnohem silnější a propojenější síť uvnitř hydrogelu, jak lze vidět na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu v kapitole 3.2.9. Silnější vlákna v síti pak následně kladou větší odpor při roztahování této sítě, což brání dalšímu bobtnání.

Připravené hybridní hydrogely s močovinou bez síťovacího činidla dosahovaly po 24 hodinách nižších bobtnacích poměrů oproti analogickým hydrogelům bez močoviny. Nejvyšší bobtnací poměr měl hybridní hydrogel připravený ze škrobu kukuřice voskové, a to 241,2 g vody na g močoviny. Nejnižší bobtnací poměr měl pak hybridní hydrogel připravený z kukuřice, který byl pouze 183,9 g vody na g hydrogelu. U hybridních hydrogelů s močovinou bez síťovacího činidla lze vidět, že vykazují podobné bobtnavosti jako analogické hydrogely bez močoviny se síťovacím činidlem. Při pohledu na snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu v kapitole 3.2.9 lze vidět, že i vnitřní struktura hybridního hydrogelu s močovinou je podobná vnitřní struktuře analogického hydrogelu bez močoviny se síťovacím činidlem. Důsledkem menšího nabobtnání hybridních hydrogelů s močovinou bez síťovacího činidla jsou tedy opět silnější vlákna vnitřní struktury hydrogelu, které brání většímu bobtnání.

Při použití síťovacího činidla u hybridních hydrogelů s močovinou dochází pouze k menšímu snížení bobtnacího poměru. Nejvyšší bobtnavost vykazuje hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice voskové, a to bobtnacího poměru 187,2 g vody na g močoviny. Nejnižší bobtnací poměr pak opět má hybridní hydrogel z kukuřice a to 162,0 g vody na g hydrogelu. Snížení bobtnavosti těchto hydrogelů je důsledkem ještě silnějšího zesítění vnitřní struktury než u hybridních hydrogelů bez síťovacího činidla.

Nejlepší výsledky bobtnavosti tedy poskytují všeobecně hydrogely připraveny ze škrobu kukuřice voskové. Pravděpodobně z důvodu vysokého obsahu amylopektinu a nízkého obsahu amylózy. Amylopektin je rozvětvený polysacharid ve škrobu a usnadňuje tvorbu více rozvětvené struktury se slabší sítí uvnitř hydrogelů [47]. Při použití síťovacího činidla pak u hydrogelů dochází ke snížení bobtnacích schopností vlivem tvorby silnější sítě hydrogelů. Bobtnací poměry připravených analogických hydrogelů bez močoviny jsou srovnatelné se stejným typem hydrogelů popsaným v literatuře [4; 47].

Tabulka 6: Bobtnací poměry hydrogelů z různých druhů škrobů, připravených s močovinou a bez močoviny a se síťovacím a bez síťovacího činidla

	Použitý škrob	Použití síťovacího činidla N,N'-methylen-bis--akrylamidu	Bobtnací poměr [g vody/ g hydrogelu]
Bez močoviny	Škrob z kukuřice voskové	NE	640,1
	Škrob z kukuřice voskové	ANO	279,0
	Škrob z kukuřice	NE	311,1
	Škrob z kukuřice	ANO	163,9
	Škrob z pšenice	NE	485,8
	Škrob z pšenice	ANO	214,4
	Škrob z brambory	NE	503,6
	Škrob z brambory	ANO	232,1
	Škrob z rýže	NE	527,2
	Škrob z rýže	ANO	245,0
S močovinou	Škrob z kukuřice voskové	NE	243,8
	Škrob z kukuřice voskové	ANO	188,1
	Škrob z kukuřice	NE	185,6
	Škrob z kukuřice	ANO	162,0
	Škrob z pšenice	NE	203,4
	Škrob z pšenice	ANO	165,9
	Škrob z brambory	NE	216,5
	Škrob z brambory	ANO	174,9
	Škrob z rýže	NE	231,3
	Škrob z rýže	ANO	179,7

3.2.3 Stanovení rozpustnosti hydrogelů ve vodě

Cílem tohoto stanovení bylo porovnat vliv přidání síťovacího činidla, močoviny a druhu škrobu na rozpustnost hydrogelů ve vodě. Hydrogely byly ponechány bobtnat 24 hodin, poté byly vyjmuty z roztoku a vysušeny do konstantní hmotnosti dle návodu uvedeného v kapitole 2.3.2.2. Rozpustnosti hydrogelů z různých druhů škrobu bez síťovacího činidla jsou uvedeny na obrázku 30 a se síťovacím činidlem jsou uvedeny na obrázku 31.

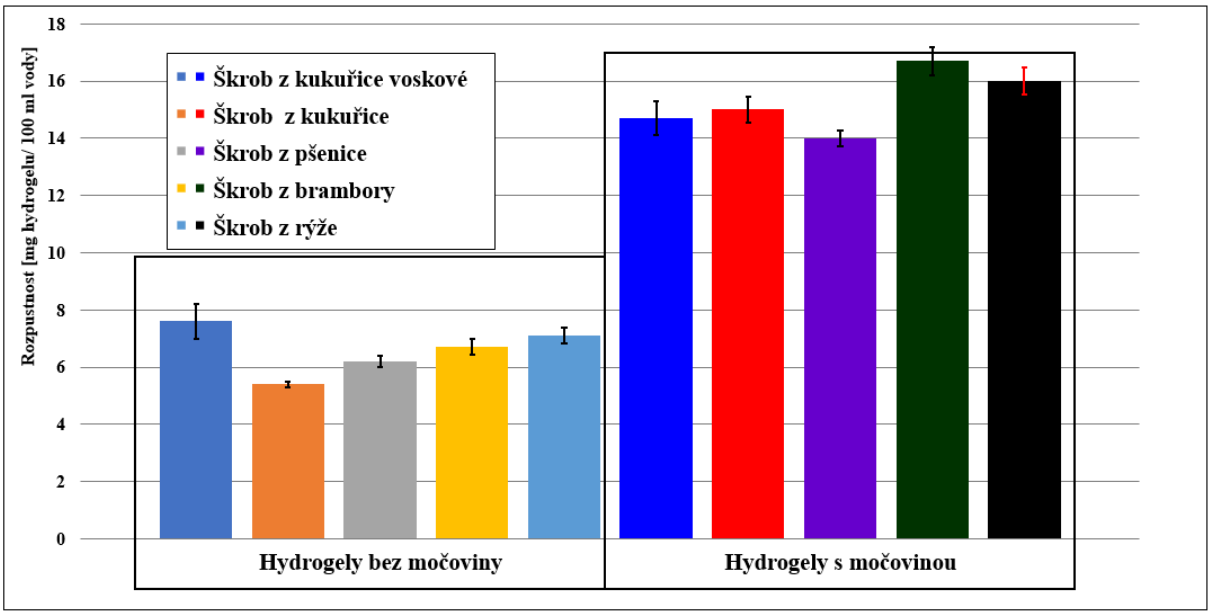
Z hydrogelů připravených se škrobem a bez močoviny a bez síťovacího činidla, jak lze vidět na obrázku 30, měl nejvyšší rozpustnost hydrogel připravený ze škrobu kukuřice voskové, a to 7,6 mg hydrogelu na 100 ml vody. Nejnižší rozpustnost naopak vykazoval hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice a to 5,4 mg hydrogelu na 100 ml vody.

Při použití síťovacího činidla u hydrogelů bez močoviny docházelo, jak lze vidět na obrázku 31, ke snížení rozpustnosti. Hydrogel připravený z kukuřice voskové měl pak rozpustnost pouze 6,1 mg hydrogelu na 100 ml vody. Lze tedy shrnout, že u hydrogelů se síťovacím činidlem docházelo k poklesu rozpustnosti od 0,5 mg do 1,5 mg hydrogelu na 100 ml vody oproti analogickým hydrogelům bez síťovacího činidla ze stejného druhu škrobu.

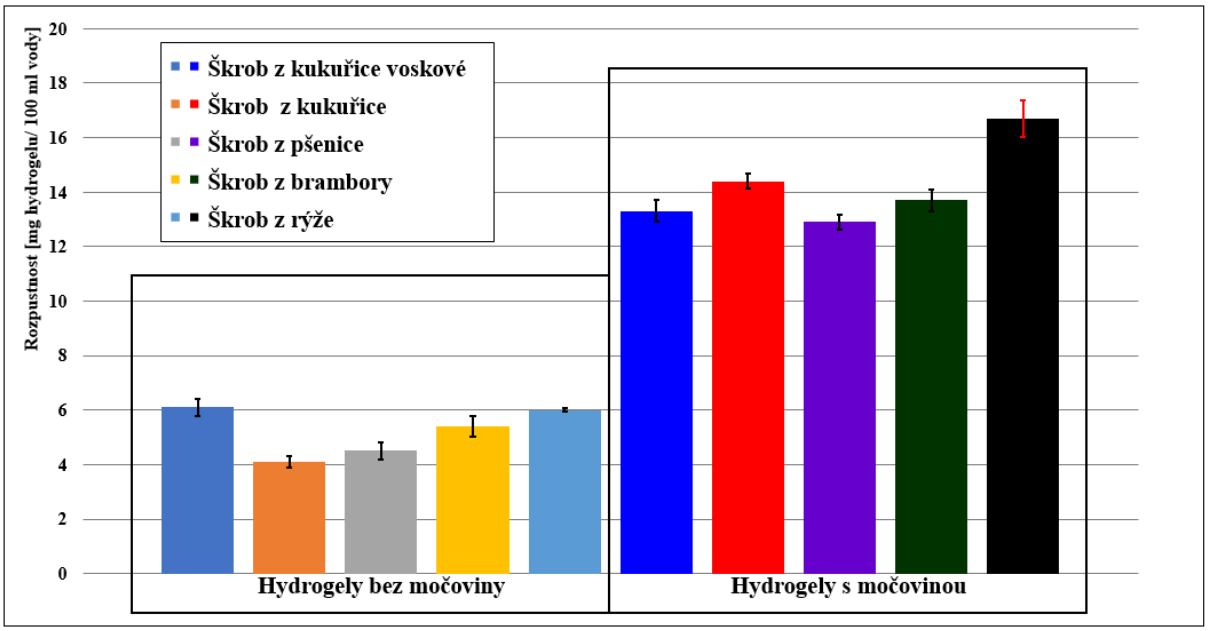
Hybridní hydrogely se škrobem a s močovinou bez síťovacího činidla, jak lze vidět na obrázku 30, vykazovaly vyšší rozpustnost. Nejvíce byl rozpustný hydrogel připravený ze škrobu z brambory, který měl rozpustnost 16,7 mg hydrogelu na 100 ml vody. Nejnižší rozpustnost měl pak hydrogel připravený z pšeničného škrobu a to 14,0 mg hydrogelu na 100 ml vody.

Při použití síťovacího činidla u hybridních hydrogelů s močovinou pak docházelo, až na hydrogel ze škrobu z rýže, ke snížení rozpustnosti (obrázek 31). U hybridního hydrogelu, připraveného z bramborového škrobu, došlo ke snížení rozpustnosti o 3 mg hydrogelu na 100 ml na hodnotu 13,7 mg hydrogelu na 100 ml vody. Zvláštností bylo zvýšení rozpustnosti při použití síťovacího činidla u hybridního hydrogelu připraveného z rýžového škrobu o 0,7 mg hydrogelu na 100 ml vody. U zbytku hybridních hydrogelů došlo ke snížení rozpustnosti o 0,5 až 1,0 mg hydrogelu na 100 ml vody oproti hybridním hydrogelům syntetizovaným bez síťovacího činidla.

Z obrázků 30 a 31 je patrné, že síťovací činidlo snižuje rozpustnost hydrogelu vlivem toho, že tvoří pevnější a propojenější strukturu hydrogelu a zabraňuje tak jejímu rozpadu. Další velký význam má přítomnost močoviny v hydrogelu. Močovina výrazně zvyšuje rozpustnost hydrogelu, a to až o dvojnásobek oproti analogickým hydrogelům bez močoviny. Větší rozpustnost u hybridních hydrogelů je do velké míry způsobena vymytím části močoviny do roztoku. Druh škrobu má na rozpustnost malý vliv. Rozdíly hydrogelů se v některých případech překrývají s chybou stanovení, nelze tedy přesně popsat vliv druhu škrobů na maximální bobtnavost hydrogelů. I u hybridních hydrogelů nelze závislost bobtnavosti srovnat vlastnosti různých druhů škrobů a jejich vliv na bobtnací poměr.



Obrázek 30: Graf rozpustnosti hydrogelů bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu



Obrázek 31: Graf rozpustnosti hydrogelů se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis--akrylamidem

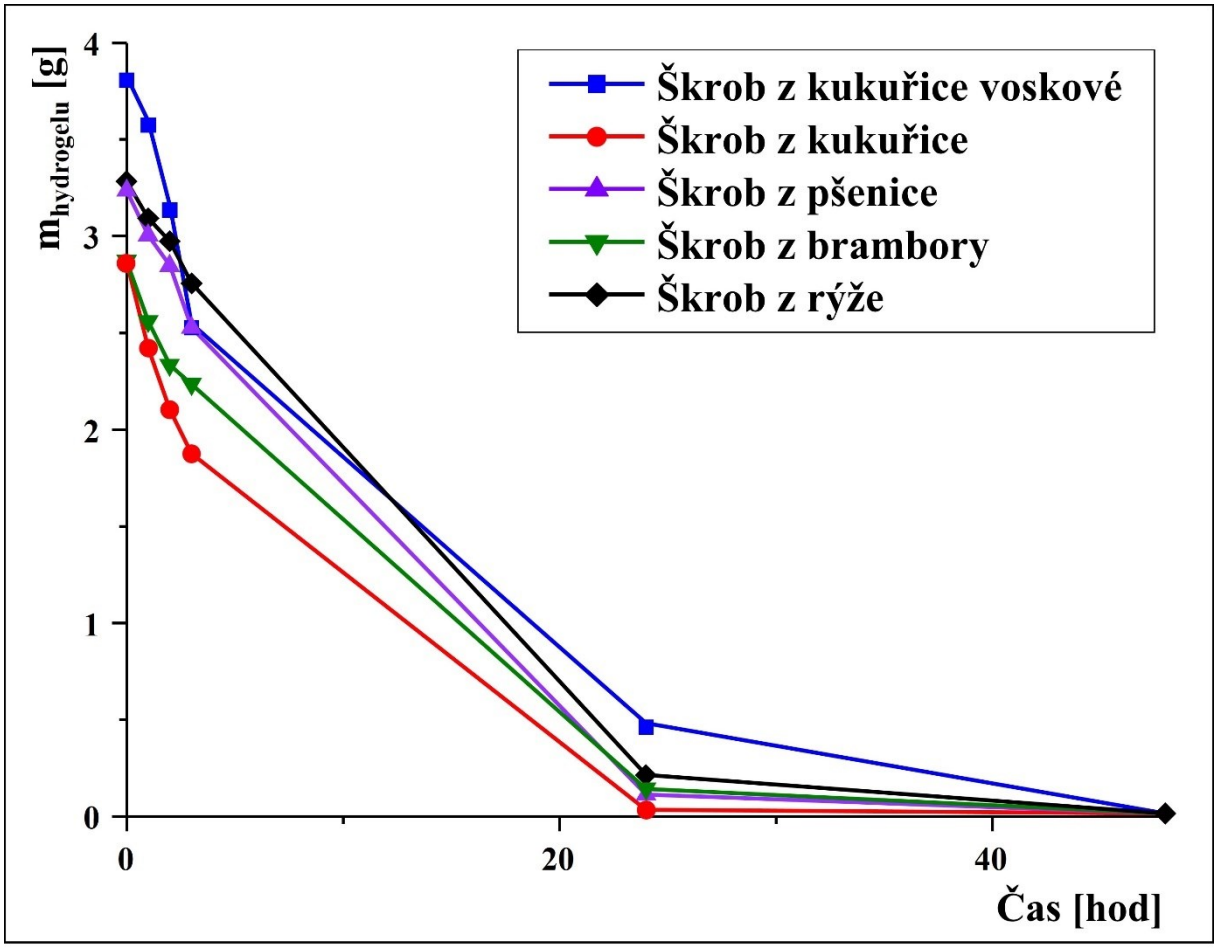
3.2.4 Stanovení vysychání hybridních hydrogelů s močovinou

Cílem stanovení vysychání hybridních hydrogelů s močovinou bylo posoudit vliv použití síťovacího činidla a použití různých druhů škrobu. Stanovení probíhalo podle návodu uvedeného v kapitole 2.3.2.3. Závislosti vysychání pro hybridní hydrogely s močovinou bez síťovacího činidla lze vidět na obrázku 32 a pro hybridní hydrogely s močovinou se síťovacím činidlem pak na obrázku 33.

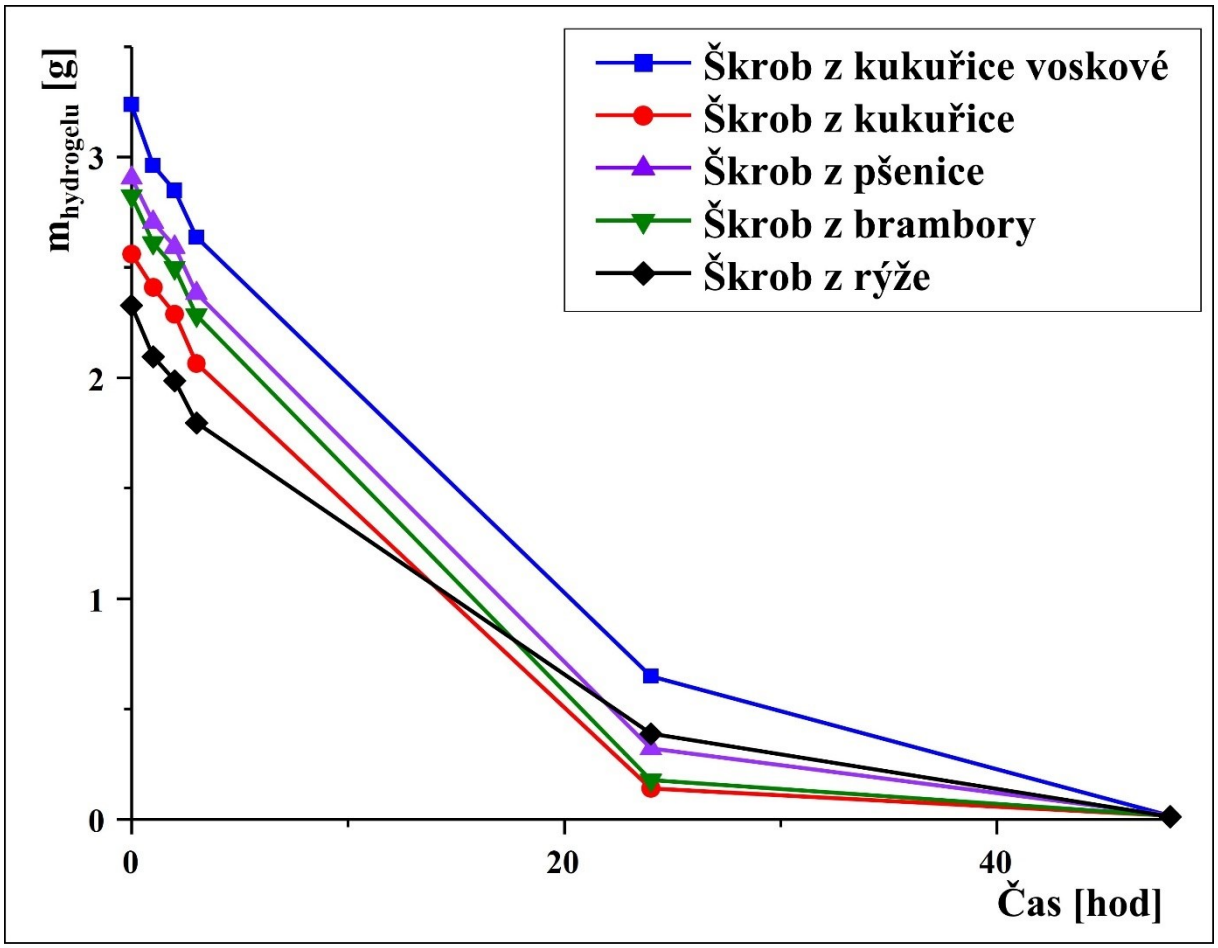
Hybridní hydrogely s močovinou a bez síťovacího činidla, jak lze vidět na obrázku 32, během 24 hodin uvolnily většinu své vody. Pouze hybridní hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice voskové vysychal delší dobu.

Použití síťovacího činidla, jak lze vidět na obrázku 33, vedlo k delší době vysychání připravených hybridních hydrogelů s močovinou. Tyto hydrogely pak uvolnily většinu absorbované vody až po 48 hodinách. Nejpomaleji opět vysychal hybridní hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice voskové.

Použití síťovacího činidla tedy zpomaluje vysychání hybridních hydrogelů s močovinou. Například u hybridního hydrogelu připraveného z pšeničného škrobu bez síťovacího činidla po 24 hodinách klesla na hodnotu 0,18 g. Nicméně u stejného druhu hydrogelu se síťovacím činidlem hmotnost po 24 hodinách klesla na 0,42 g. Silnější síť v hydrogelech připravených se síťovacím činidlem zadržuje absorbovanou vodu větší silou a znesnadňuje tak její difuzi, a proto hydrogel vysychá delší dobu. Jak lze vidět na obrázcích 32 a 33, nejpomaleji vysychaly hybridní hydrogely ze škrobu z kukuřice voskové a rýže.



Obrázek 32: Graf závislosti hmotnosti hydrogelu bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis--akrylamidu na čase při vysychání



Obrázek 33: Graf závislosti hmotnosti hydrogelu se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis--akrylamidem na čase při vysychání

3.2.5 Stanovení uvolněné močoviny z hybridních hydrogelů při kontinuálním promývání vodou

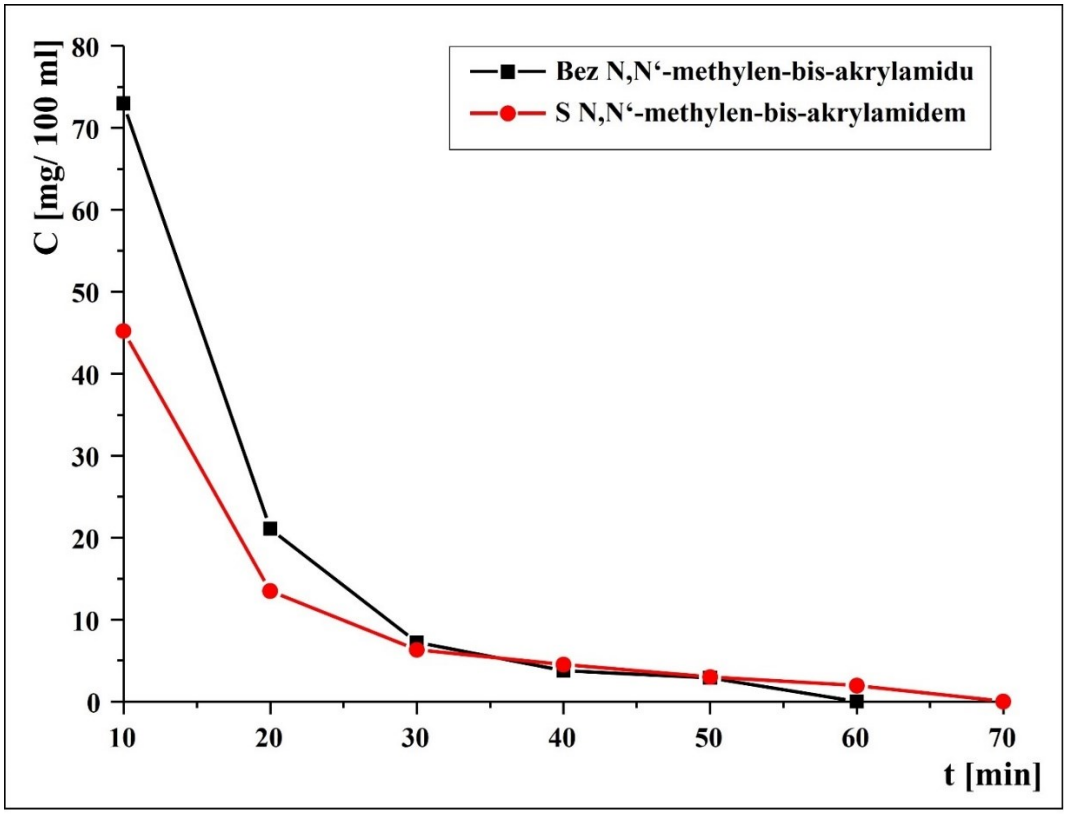
Hybridní hydrogely obsahující močoviny byly promývány destilovanou vodou dle postupu v kapitole 2.3.2.5. Průtok destilované vody kolonou byl nastaven na hodnotu 0,8 ml/min, aby docházelo ke kompletnímu uvolnění močoviny přibližně po 1 hodině. Vzorky byly pod kolonou odebírány vždy přesně po 10 minutách, tedy při objemu 8 ml do odměrné baňky. Takto odebrané vzorky byly podrobeny analýze na kapalinovém chromatografu podle postupu v kapitole 2.3.2.6.

U hybridních hydrogelů připravených ze škrobu z kukuřice voskové (obrázek 34), kukuřice (obrázek 35), pšenice (obrázek 36) a rýže (obrázek 38) bez síťovacího činidla docházelo k vymytí močoviny pod mez detekce kapalinového chromatografu po 60 minutách. U hybridního hydrogelu bez síťovacího činidla připraveného ze škrobu z brambory (obrázek 37) pak docházelo k vymytí močoviny pod mez detekce kapalinového chromatografu po 50 minutách.

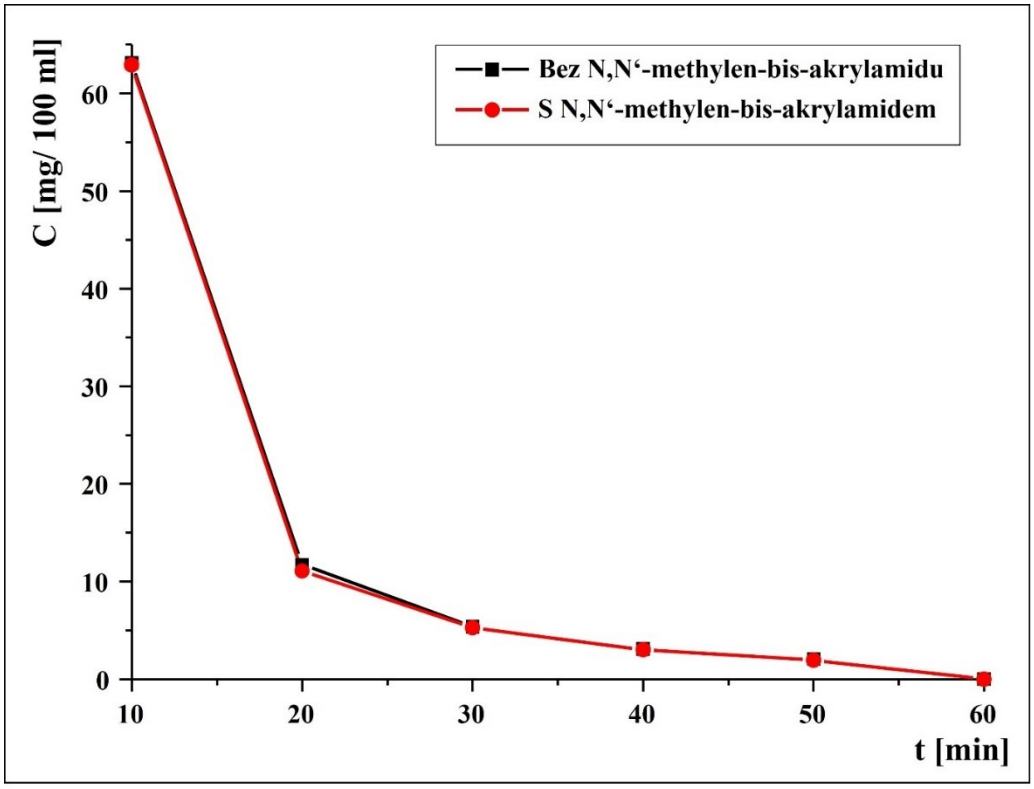
Při použití síťovacího činidla u hybridních hydrogelů ze škrobu z kukuřice voskové (obrázek 34) a pšenice (obrázek 36) docházelo k vymytí močoviny pod mez detekce po 70 minutách. U hybridních hydrogelů ze škrobu z kukuřice (obrázek 35), brambory (obrázek 37) a rýže (obrázek 38) pak došlo k vymytí močoviny pod mez detekce kapalinového chromatografu po 60 minutách.

Síťovací činidlo mělo na vymývání močoviny z hybridního hydrogelu vliv u vzorků připravených z kukuřice voskové (obrázek 34), pšenice (obrázek 36) a brambory (obrázek 37). Kde došlo u vzorků se síťovacím činidlem k prodloužení doby promývání o 10 minut oproti hydrogelům připravených bez síťovacího činidla. Zároveň došlo k výraznému snížení množství uvolněné močoviny v počátečních 30 minutách promývání. U hybridních hydrogelů připravených ze škrobu z kukuřice (obrázek 35) a rýže (obrázek 38) nemělo síťovací činidlo výrazný vliv na uvolňování močoviny.

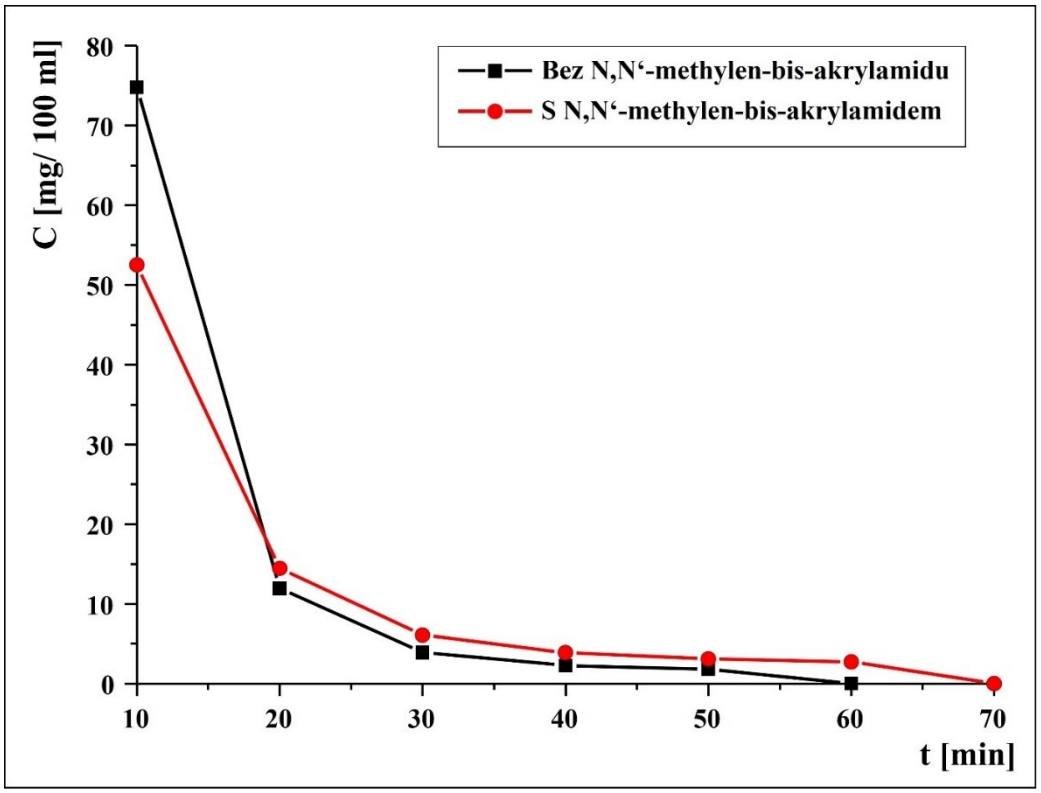
Druh použitého škrobu při syntéze měl vliv na uvolňování močoviny z hybridních hydrogelů. Zejména u škrobu připraveného ze škrobu z brambory (obrázek 37), kde došlo k vymytí již po 50 minutách pod mez detekce oproti jiným hybridním hydrogelům bez síťovacího činidla (obrázky 34; 35; 36; 38). Ostatní hybridní hydrogely bez síťovacího činidla měly močovinu vymytou pod mez detekce až po 60 minutách.



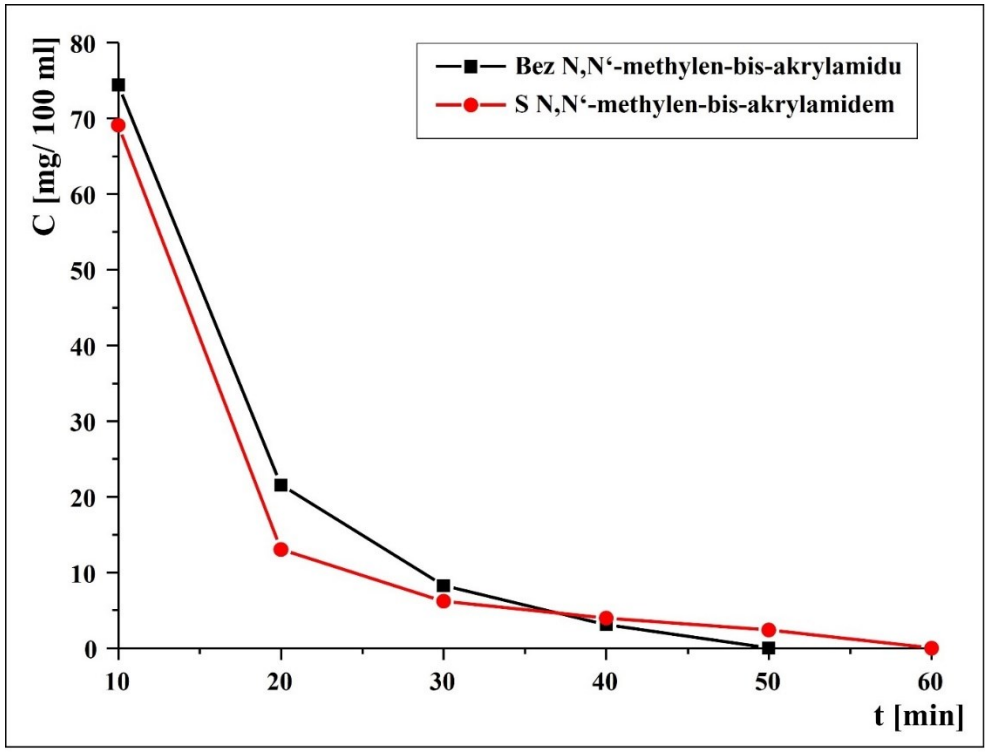
Obrázek 34: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu kukuřice voskové



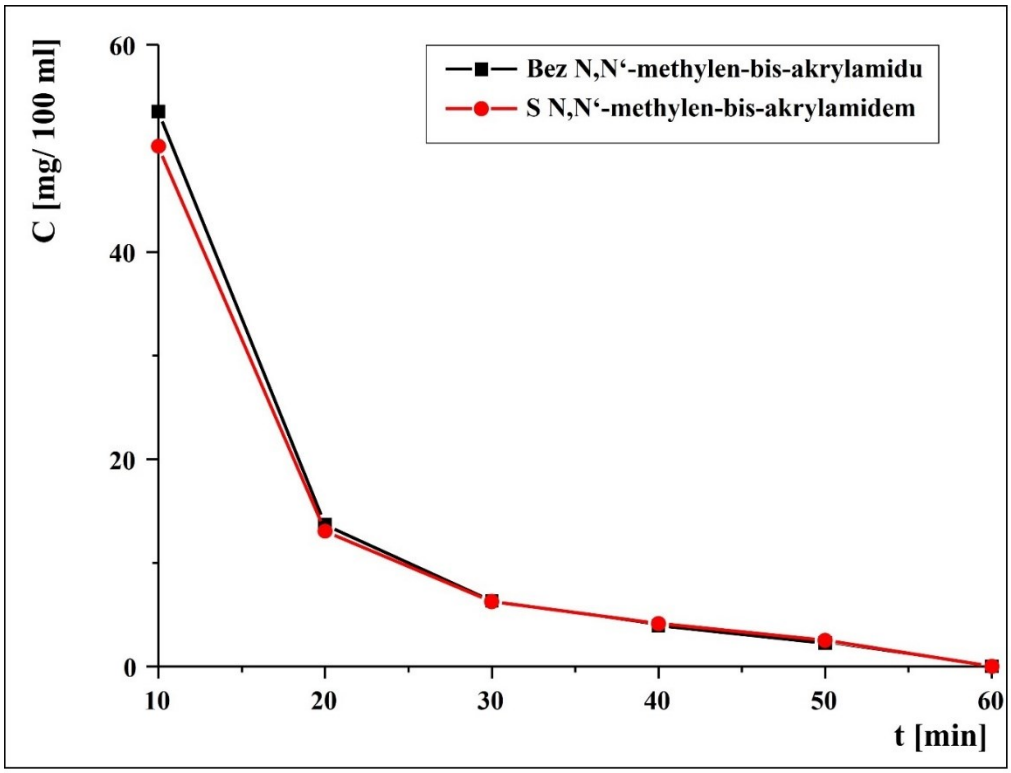
Obrázek 35: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu kukuřice



Obrázek 36: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu pšenice



Obrázek 37: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu brambory



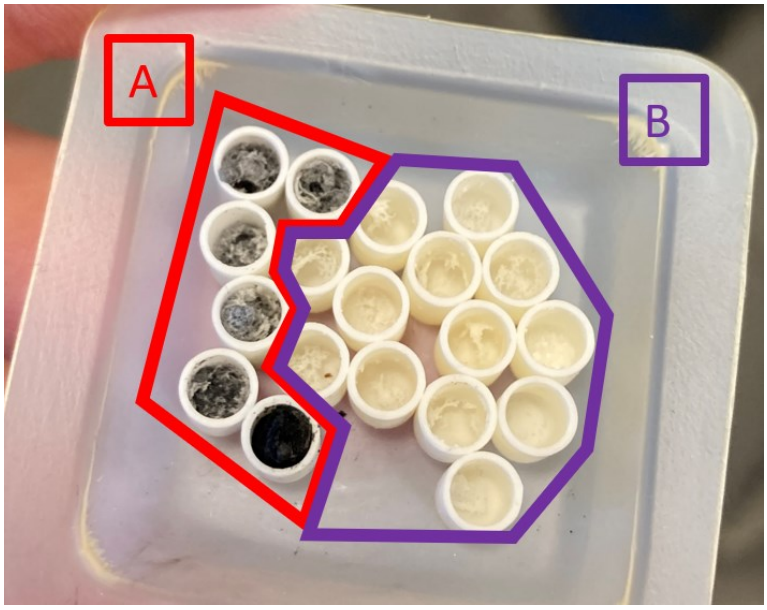
Obrázek 38: Graf závislosti koncentrace močoviny na čase při dynamickém uvolňování pro hydrogel ze škrobu rýže

3.2.6 Stanovení celkového uvolněného množství močoviny z hydrogelů

Celkové uvolněné množství močoviny z hydrogelů bylo spočteno podle rovnice (4) uvedené v kapitole 2.3.2.6. Hmotnost uvolněné močoviny přímo závisela pouze na počáteční navážce hydrogelu. Mezi samotnými hydrogely byl minimální rozdíl. V průměru docházelo k uvolnění 9 mg močoviny. Pro hydrogely připravené bez síťovacího činidla docházelo k uvolnění přibližně 99 % hmotnosti močoviny v hydrogelu. Při použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu docházelo pak k uvolnění přibližně 98 % hmotnosti močoviny v hydrogelu. Důvodem zůstatku močoviny bylo, že se močovina uvolňovala i po delším časovém intervalu, ale již nebylo možné ji kvantitativně určit, protože pík močoviny u těchto odebraných vzorků byl pod kalibrační řadou. To, že močovina byla z hydrogelu vymyta na 100 %, bylo dokázáno v kapitole 3.2.8 pomocí FTIR analýzy.

3.2.7 Termická analýza hydrogelu

Termická analýza připravených vzorků byla provedena podle návodu v kapitole 2.3.2.6. a teploty úbytků hmotností a píku v DSC byly vyhodnoceny podle práce [4]. Nejdříve bylo nutné vzorky vložit do klasické pece a otestovat, zda při navážce 5 mg nevytečou z korundových kelímků do prostoru. Testování proběhlo při stejných podmínkách jako probíhá vlastní měření termické analýzy, tedy do teploty 650 °C při rychlosti ohřevu 10 K/min. Hydrogely v kelímcích po testu jsou na obrázku 39. Jak lze vidět, tak hydrogely s močovinou shořely skoro úplně a zbyl z nich pouze bílý zbytek. Hydrogely bez močoviny také skoro úplně shořely a zbyl z nich v kelímku černý popel.



Obrázek 39: Obrázek kelímků s hydrogely po testech. (A) Hydrogely neobsahující močoviny, (B) hydrogely s močovinou

Po vlastním ověření, že u hybridních i normálních hydrogelů při navážce 5 mg nedochází k vytečení z kelímku, probíhala vlastní termická analýza. Příklady diferenční skenovací kalorimetrie hydrogelů připravených ze škrobu z kukuřice voskové lze vidět na obrázku 40 a pro škrob z brambory na obrázku 41. Teploty počátků charakteristických píků pro hybridní hydrogely připravené ze škrobu z kukuřice, pšenice a rýže jsou uvedeny v tabulce 7.

První endotermní pík (I.) s počátkem při teplotě 40 °C odpovídá odpaření vody, která je přítomna v hydrogelu. Velikost tohoto efektu záleží na vysušení hydrogelu [4; 48].

Druhá oblast exotermních píků (II.) při počáteční teplotě 270 °C je způsobena více efekty. V tomto teplotním intervalu dochází k rozpadu škrobu – amylopektinu a amylózy [4; 48]. U některých hydrogelů docházelo v této oblasti k tvorbě dvou píků, což může být následek složitějšího zakomponování amylózy a amylopektinu do struktury hydrogelu. Například u hydrogelu z bramborového škrobu na obrázku 41 se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem, lze vidět dva píky v rozmezí teplot od 270–450 °C. Oproti tomu u stejného škrobu bez síťovacího činidla je při rozmezí teplot od 270–450 °C (obrázek 41) pík pouze jeden – při teplotě vrcholu píku 390 °C. V tomto případě mohlo dojít vlivem použití síťovacího činidla ke vzniku větší stability amylózy a amylopektinu ve struktuře hydrogelu. Dále v této oblasti teplot dochází k rozkladu polymerní struktury kyseliny akrylové a akrylamidu, který je spojen s uvolňováním těkavých plynů – zejména vody a amoniaku při vyšších teplotách i vyšším obsahu CO_2 [49; 50]. Ze zbytků jejich struktury mohou být tvořeny cyklické uhlovodíky. V případě hydrogelů s močovinou pak mohou být zmíněné efekty doplněny rozkladem močoviny na biuret a kyselinu kyanurovou, což je opět spojeno s uvolňováním amoniaku [51]. Z výše uvedeného vyplývá, že se jedná o složitý komplex reakcí v daném teplotním intervalu (II.) a termická analýza může posloužit pouze k celkovému odhadu tepelné stability. Přídavek močoviny ji ovlivňuje negativně.

Poslední pík (III.) nastával při počáteční teplotě 515 °C u hydrogelů z kukuřičného a bramborového škrobu. Dále pak u hydrogelů ze škrobu z kukuřice voskové, rýže a pšenice s počátkem při teplotě 460 °C. Poslední pík (III.) je důsledkem závěrečného rozpadu přítomných sloučenin a jejich shořením [4]. K tomuto rozpadu dochází vlivem pracování pod atmosférou vzduchu, kdy hydrogely jsou při vysokých teplotách na vzduchu hořlavé. Tento rozpad také záleží na stabilitě hydrogelu, která je specifická pro každý vyrobený hydrogel nezávisle na jeho složení. Posun tohoto píku nemůže být ani z důvodu použití různých druhů škrobu, protože by poté musely mít stejné píky hydrogely ze škrobů z kukuřice, brambory a pšenice, což neodpovídá naměřeným datům.

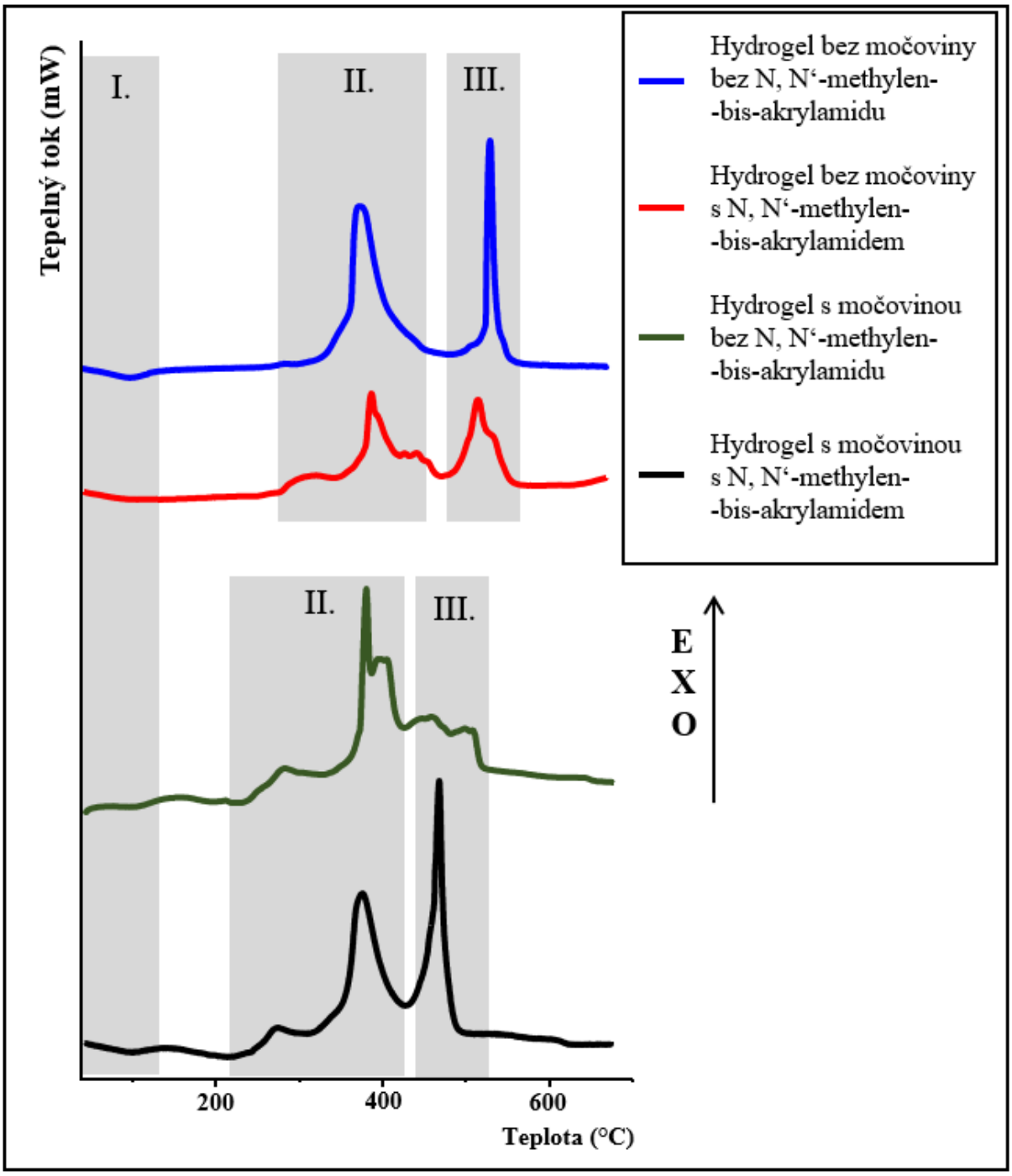
V tabulce 9 jsou informace k termické analýze doplněny o hodnoty hmotnostních úbytků v jednotlivých teplotních intervalech, které byly získány při simultánní termogravimetrické analýze. Jak již bylo zmíněno výše, při zahřívání hydrogelů dochází postupně k uvolňování plynů, což vede k poklesu hmotnosti. Jednoznačně lze říci, že nejprve dochází k uvolnění volné vody ze struktury hydrogelu. Vzhledem ke komplexnosti dějů probíhajících při vyšších teplotách, nelze na základě našich dat přiřadit k jednotlivým hmotnostním úbytkům konkrétní probíhající děje.

Termická stabilita hydrogelů je vyjádřena počáteční teplotou prvního píku v druhém intervalu teplot (II.). Hydrogely s močovinou mají nižší termickou stabilitu než analogické hydrogely bez močoviny, protože hybridní hydrogely s močovinou mají právě počáteční teplotu v druhém intervalu teplot (II.) posunutou zhruba o 90 až 50 °C k nižší teplotě. K tomuto posunu u hybridních hydrogelů s močovinou dochází vlivem přeměny močoviny na kyselinu kyarunovou a biuret za uvolnění amoniaku .

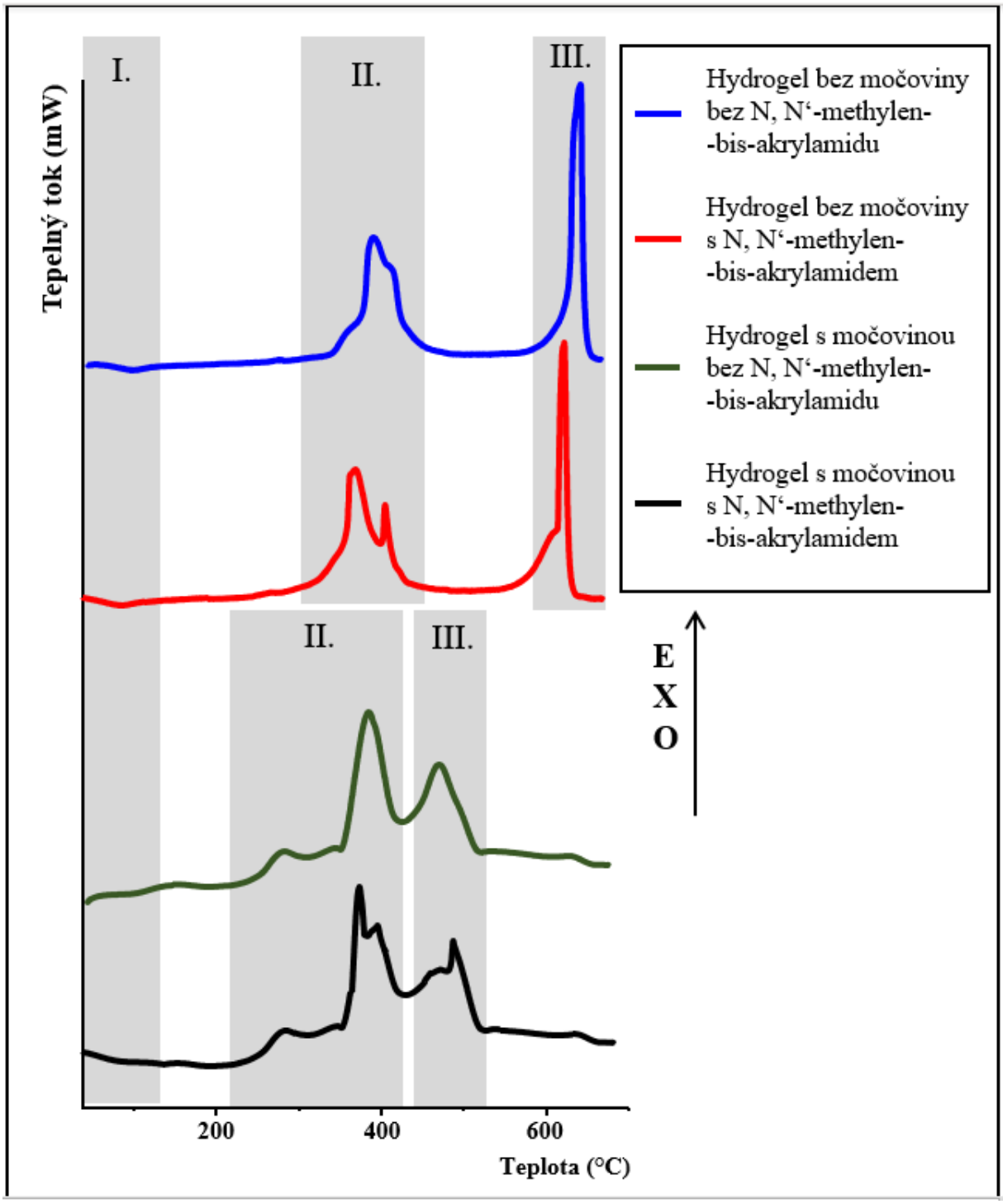
Síťovací činidlo dle naměřených dat nemělo evidentní vliv na tepelnou stabilitu hydrogelu. Vlivem síťovacího činidla prokazatelně nedocházelo k rozdělení píku ani k posunu posledního kroku rozpadu hydrogelu.

Tabulka 7: Tabulka počátečních teplot píků u hydrogelů

Druh škrobu	**Přítomnost síťovacího činidla N, N'-methylen--bis-akrylamidu**	**Použití močoviny**	**T_p (I.) [°C]**	**T_p (II.) [°C]**	**T_p (III.) [°C]**
Škrob z kukuřice	Ano	Bez močoviny	27,8	274,3	512,6
Škrob z kukuřice	Ne	Bez močoviny	42,0	269,1	497,7
Škrob z kukuřice	Ano	S močovinou	47,6	182,1	410,8
Škrob z kukuřice	Ne	S močovinou	34,7	212,2	432,1
Škrob z pšenice	Ano	Bez močoviny	-	255,5	460,1
Škrob z pšenice	Ne	Bez močoviny	-	251,1	459,9
Škrob z pšenice	Ano	S močovinou	-	178,9	423,0
Škrob z pšenice	Ne	S močovinou	35,4	207,5	424,6
Škrob z rýže	Ano	Bez močoviny	-	278,5	459,0
Škrob z rýže	Ne	Bez močoviny	40,3	251,7	445,6
Škrob z rýže	Ano	S močovinou	60,1	204,6	425,3
Škrob z rýže	Ne	S močovinou	31,6	204,9	424,7



Obrázek 40: DSC křivky hydrogelů připravených ze škrobu kukuřice voskové



Obrázek 41: DSC křivky hydrogelů připravených ze škrobu brambory

Tabulka 8: Popis vzorku a jejich číslování

Číslo vzorku	Typ hydrogelu
1.	Ze škrobu z kukuřice voskové bez MBA bez močoviny
2.	Ze škrobu z kukuřice voskové s MBA bez močoviny
3.	Ze škrobu z kukuřice voskové bez MBA s močovinou
4.	Ze škrobu z kukuřice voskové s MBA s močovinou
5.	Ze škrobu z kukuřice bez MBA bez močoviny
6.	Ze škrobu z kukuřice s MBA bez močoviny
7.	Ze škrobu z kukuřice bez MBA s močovinou
8.	Ze škrobu z kukuřice s MBA s močovinou
9.	Ze škrobu z brambory bez MBA bez močoviny
10.	Ze škrobu z brambory s MBA bez močoviny
11.	Ze škrobu z brambory bez MBA s močovinou
12.	Ze škrobu z brambory s MBA s močovinou
13.	Ze škrobu z pšenice bez MBA bez močoviny
14.	Ze škrobu z pšenice s MBA bez močoviny
15.	Ze škrobu z pšenice bez MBA s močovinou
16.	Ze škrobu z pšenice s MBA s močovinou
17.	Ze škrobu z rýže bez MBA bez močoviny
18.	Ze škrobu z rýže s MBA bez močoviny
19.	Ze škrobu z rýže bez MBA s močovinou
20.	Ze škrobu z rýže s MBA s močovinou

Tabulka 9: Naměřená termogravimetrická data pro hydrogely z tabulky 8

Druh vzorku	T_{ons} [°C]	T_p [°C]	T_{ons} [°C]	T_p [°C]	T_{ons} [°C]	T_p [°C]	T_{ons} [°C]	T_p [°C]	T_{ons} [°C]	T_p [°C]	
	1. Δm [%]		**2. Δm [%]**		**3. Δm [%]**		**4. Δm [%]**		**5. Δm [%]**		**m_Z [%]**
1.	27,0	105,0	184,0	241,5	299,0	319,5	340,0	398,0	456,0	527,5	
	20,2		11,1		10,3		21,7		9,2		27,5
2.	43,0	117,5	192,0	270,0			348,0	407,5	467,0	523,0	
	9,8		27,3				22,1		12,1		28,7
3.	47,0	90,5	134,0	186,0	238,0	277,0	316,0	368,0	420,0	470,5	
	4,5		21,1		19,3		20,3		8,4		26,4
4.	41,0	85,5	130,0	184,5	239,0	275,5	312,0	366,0	420,0	464,5	
	8,2		24,5		19,4		21,1		10,4		16,4
5.	28,0	93,0	158,0	236,0	314,0	330,5	347,0	417,0	487,0	565,0	
	13,9		18,5		8,2		17,3		13,2		28,9
6.	29,0	101,0	173,0	226,5	280,0	308,5	337,0	407,0	477,0	562,5	
	12,7		8,7		14,7		16,7		12,2		35,0
7.	42,0	82,0	122,0	179,0	236,0	273,5	311,0	357,0	403,0	447,5	
	4,5		23,9		18,5		18,7		9,1		25,3
8.	45,0	87,5	130,0	184,5	239,0	275,0	311,0	370,5	430,0	484,5	
	6,2		21,9		16,6		18,4		11,1		25,8
9.	30,0	101,5	173,0	238,5	304,0	326,0	348,0	428,5	509,0	579,5	
	14,3		14,4		10,5		18,6		13,4		28,8
10.	32,0	108,0	184,0	246,0	308,0	325,0	342,0	421,5	501,0	573,5	
	16,8		16,3		10,7		15,2		10,9		30,1
11.	47,0	86,5	126,0	182,5	239,0	287,0	335,0	375,5	416,0	467,0	
	3,0		23,8		21,2		15,6		9,3		27,1
12.	34,0	81,5	129,0	184,0	239,0	291,0	343,0	381,5	420,0	471,5	
	7,8		23,8		23,1		16,4		8,8		20,1
13.	34,0	108,5	183,0	91,5			341,0	407,0	473,0	515,0	
	8,2		27,6				24,1		7,7		32,4
14.	35,0	108,5	182,0	91,0			343,0	403,5	464,0	516,5	
	8,2		24,8				21,8		12,2		33,0
15.			72,0	154,5	237,0	283,5	330,0	375,5	421,0	475,0	
			23,1		23,1		17,8		11,2		24,8
16.	36,0	85,0	134,0	187,0	240,0	285,0	330,0	377,5	425,0	478,5	
	9,1		22,6		19,6		16,7		9,9		22,1
17.	32,0	133,0			234,0	276,0	318,0	386,5	455,0	511,5	
	10,1				20,5		30,8		10,8		27,8
18.	45,0	140,0			235,0	280,0	321,0	389,5	458,0	508,5	
	5,3				25,5		27,9		9,7		31,6
19.	57,0	92,5	128,0	184,0	240,0	275,5	311,0	372,5	434,0	498,5	
	3,6		22,1		17,1		19,1		10,3		27,8
20.	41,0	87,5	134,0	189,5	245,0	280,0	315,0	367,5	420,0	466,5	
	7,7		23,0		17,3		19,7		10,5		21,8

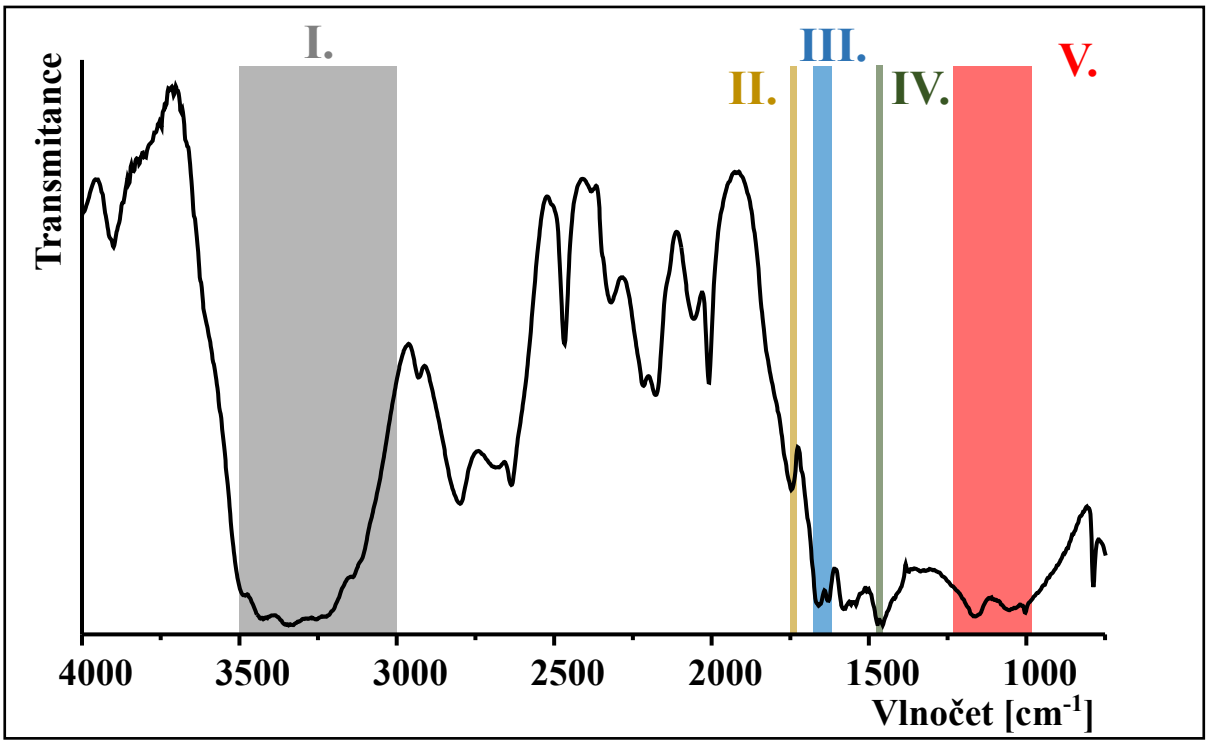
3.2.8 Analýza hydrogelů pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací

FTIR spektra vzorků hydrogelů byla měřena dle postupu uvedeného v kapitole 2.3.2.7. Analýza byla provedena pro ověření skutečnosti, že hybridní hydrogely s močovinou ji obsahují ve volném stavu a zároveň že při promytí hydrogelu vodou dochází ke kompletnímu uvolnění močoviny.

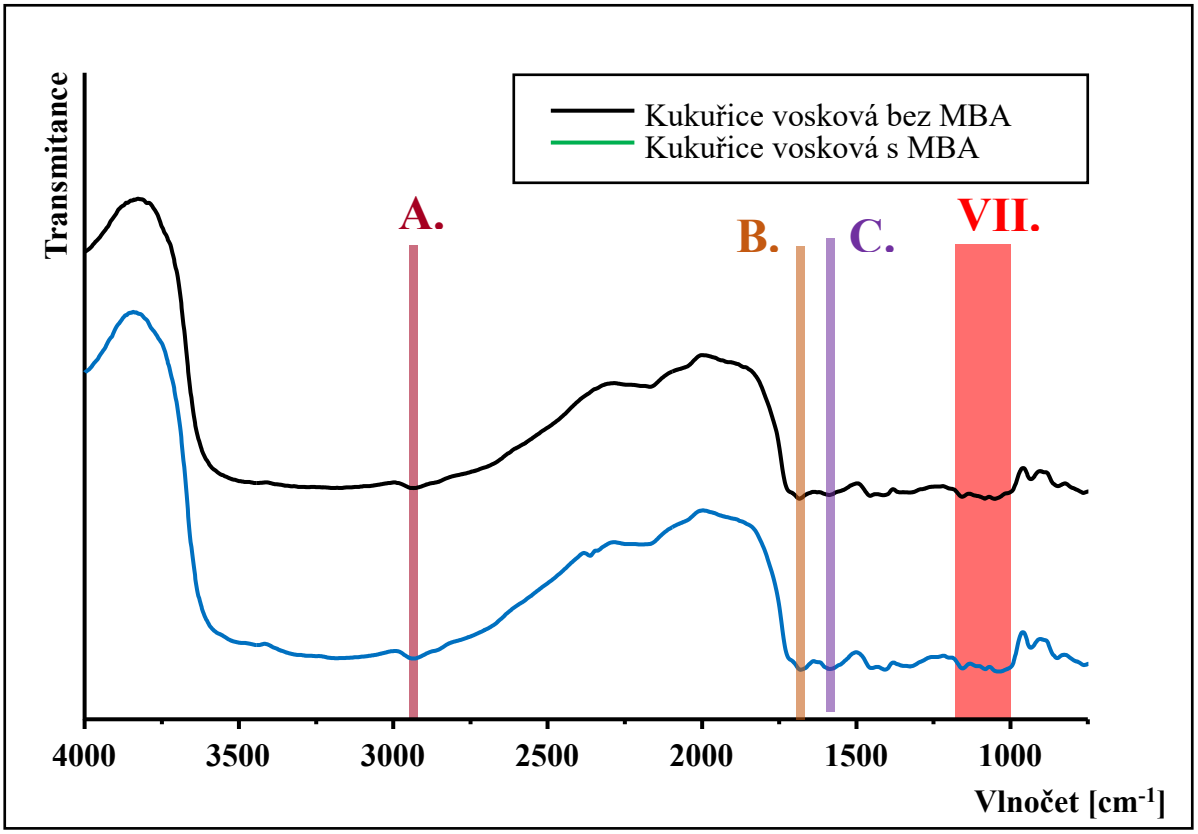
FTIR spektrum močoviny je uvedeno na obrázku 42 a obsahuje několik dominantních absorpčních pásů charakteristických vibrací vazeb. Jedná se především o absorpční pásy v rozmezí vlnočtů 3500–3000 cm^{-1} (I). Dále pak o oblasti mezi 1670 a 1620 cm^{-1} (III), které jsou projevem valenčních, resp. deformačních vibrací N-H vazeb [52]. Absorpční pás s maximem okolo 1742 cm^{-1} (II) odpovídá valenčním vibracím C=O vazby [53]. Absorpční pásy objevující se při 1461 cm^{-1} (IV) a nižších vlnočtech (V) jsou projevem valenčních a deformačních vibrací vazby C-N [52].

FTIR spektra hydrogelů, která jsou zobrazena na obrázku 44, pak vykazovala 3 typické absorpční pásy. První pás (A), odpovídající 2934 cm^{-1}, je projevem valenčních vibrací C-H vazby v hydrogelech [4]. Druhý pás (B) při 1684 cm^{-1} se vyskytoval pouze u hydrogelů bez močoviny. Jednalo se o kombinaci různých druhů valenčních vibrací amidické vazby a zároveň deformační vibrace CO vazby [46]. Třetí pás (C) při 1582 cm^{-1} byl z důvodu přítomnosti COOH vazby v polymeru [4]. Další absorpční pásy (I, II, III, IV) ve spektrech vzorků hydrogelů na obrázku 44 jsou projevem vibrací vazeb močoviny (viz předešlý odstavec) a jsou tedy potvrzením její přítomnosti ve vzorcích.

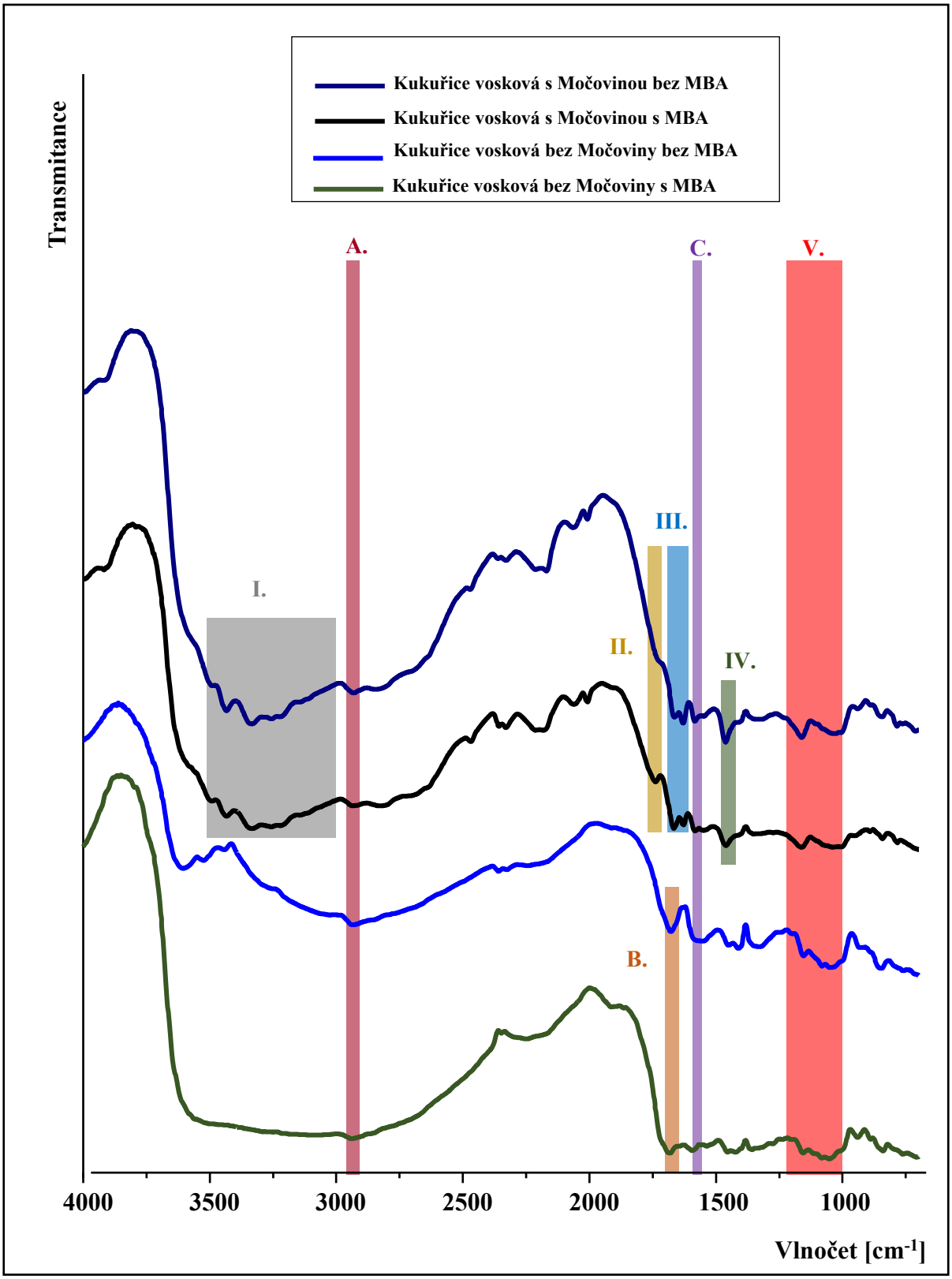
Dále jsou na obrázku 43 FTIR spektra hydrogelů po vymytí močoviny vodou, kde se vyskytují pouze absorpční pásy shodné z analogickými hydrogely připravenými bez močoviny. Jelikož nebyly objeveny žádné další absorpční pásy, které by souvisely se vznikem nových chemických vazeb při reakci močoviny a hydrogelu (a to hlavně výskyt specificky velmi výrazného pásu v oblasti okolo 1674 cm^{-1} a zmizení pásu při 1634 cm^{-1} [54]). Bylo dokázáno, že při této syntéze nedochází k zabudování močoviny do struktury a není tedy chemicky vázaná.



Obrázek 42: Infračervené spektrum močoviny použité při syntéze hybridních hydrogelů s vyznačenými absorpčními pásy



Obrázek 43: Infračervené spektrum vymytých hybridních hydrogelů ze škrobu z kukuřice voskové s vyznačenými absorpčními pásy



Obrázek 44: Infračervené spektrum hybridních hydrogelů ze škrobu kukuřice voskové s močovinou a analogických hydrogelů bez močoviny.

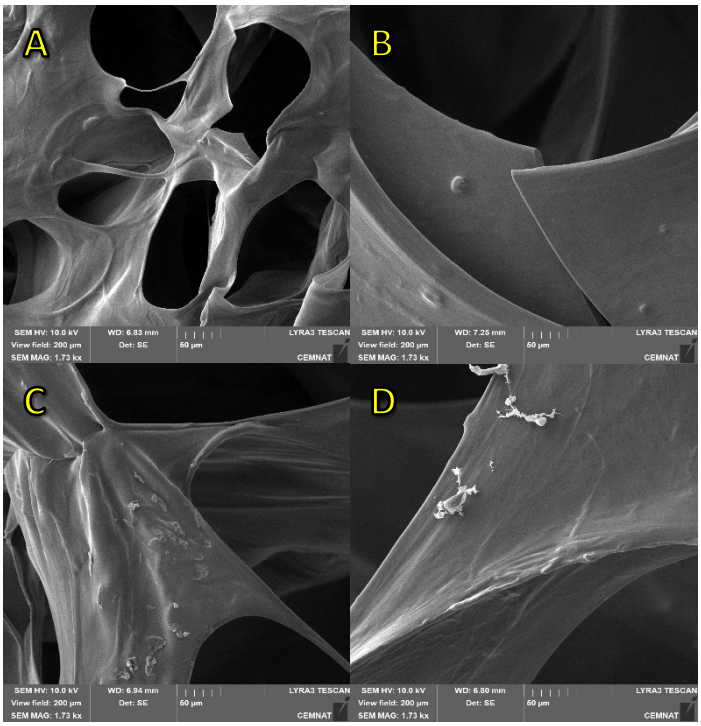
3.2.9 Skenovací elektronová mikroskopie hydrogelů

Pro snímky z elektronové skenovací mikroskopie byly vybrány vzorky připravené ze škrobu kukuřice voskové právě proto, že v předchozích analýzách poskytovaly nejlepší výsledky. Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena dle návodu v kapitole 2.3.2.8.

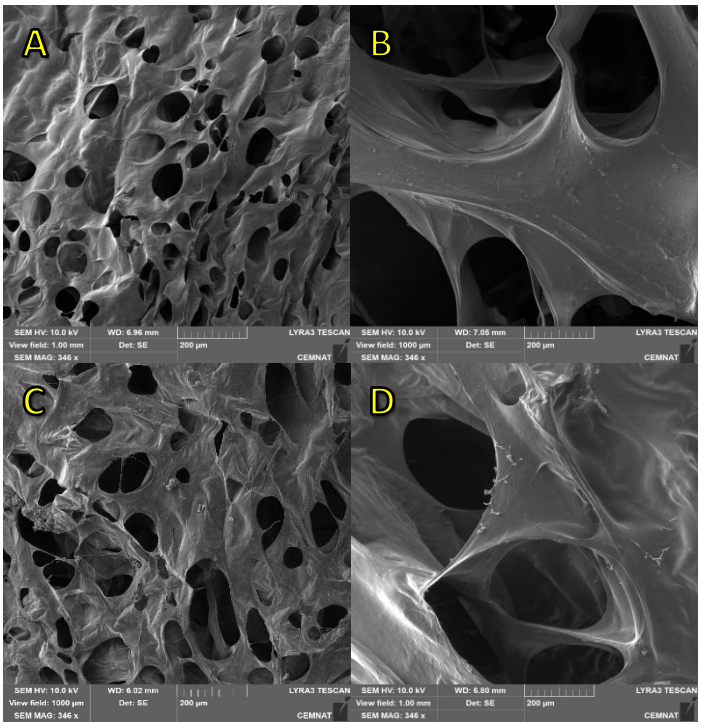
Na obrázku 45 lze vidět, že u hydrogelu bez močoviny a bez síťovacího činidla (A) se vyskytuje velmi jemná síť s velkým množstvím pórů. Při pohledu na analogický hydrogel bez močoviny se síťovacím činidlem (B) je patrné, že došlo k tvorbě tlustějších stěn sítě a zmenšilo se také množství pórů.

Při použití močoviny lze na obrázku 45 vidět, že u hybridního hydrogelu s močovinou bez síťovacího činidla (C) dochází k zvětšení pórů a zároveň tvorbě tlustější stěny sítě hydrogelu. Dále si lze povšimnout, že hybridní hydrogel s močovinou má na svém povrchu shluky částic, které by mohly být močovinou. Při použití síťovacího činidla u hybridního hydrogelu s močovinou (D) dochází opět, stejně jako u analogického hydrogelu bez močoviny, k vytvoření ještě tlustějších stěn sítě a zvětšení pórů než u stejného hydrogelu bez síťovacího činidla. Nicméně i při použití síťovacího činidla u hybridního hydrogelu lze vidět shluky částic a výrůstky na povrchu, které by opět mohly značit přítomnost volné močoviny.

Při zvětšení 364× (obrázek 46) je dobře viditelný i rozdíl mezi strukturou hydrogelů obsahujícího síťovací činidlo (B, D) a hydrogelů bez síťovacího činidla (A, B). Právě zde lze vidět rozdíl mezi velkou porozitou hydrogelu bez síťovacího činidla a malou porozitou hydrogelu se síťovacím činidlem.



Obrázek 45: Snímky hydrogelů ze skenovacího elektronového mikroskopu (A) bez N,N‘-methylen-bis-akrylamidu (B) s N,N‘-methylen-bis-akrylamidem (C) bez N,N‘-methylen-bis-akrylamidu s močovinou (D) s N,N‘-methylen-bis-akrylamidem a močovinou



Obrázek 46: Snímky hydrogelů ze skenovacího elektronového mikroskopu (A) bez N,N’-methylen-bis-akrylamidu (B) s N,N’-methylen-bis-akrylamidem (C) bez N,N’-methylen-bis-akrylamidu s močovinou (D) s N,N’-methylen-bis-akrylamidem a močovinou

4 Závěr

Cílem této diplomové práce byla optimalizace přípravy hydrogelů na bázi kopolymeru škrobu, akrylamidu a kyseliny akrylové obsahujícího močovinu. Tento typ hydrogelů byl zvolen z důvodu ověření, že v případě, kdy je močovina přidávána již během syntézy hydrogelu, nedochází k reakci močoviny se strukturou hybridního hydrogelu. Také bylo ověřováno, zda lze tímto postupem získat přípravek s řízeným uvolňováním živin do půdy.

Následně bylo cílem podle optimalizovaného postupu připravit hybridní hydrogely s močovinou ze škrobu z kukuřice voskové, kukuřice, pšenice, brambor a rýže, se síťovacím činidlem a bez síťovacího činidla, kterým byl N,N‘-methylen-bis-akrylamid, a zhodnotit vybrané fyzikální a chemické vlastnosti těchto hydrogelů pro agrochemické využití.

Teoretická část je založena na fyzikálním a chemickém popisu hydrogelů a využití hydrogelů. Dále na popisu chemických a fyzikálních vlastností škrobů a přehledu jejich modifikací.

V experimentální části byly připraveny hydrogely na bázi kopolymeru škrobu, akrylamidu a kyseliny akrylové, a to buď se síťovacím činidlem nebo bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu. Následně byly připraveny tyto hydrogely s močovinou, která byla přidána přímo během syntézy, dle optimalizovaného postupu. Připravené hydrogely byly analyzovány pomocí termické analýzy, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací a skenovacího elektronového mikroskopu. Také byly určeny jejich důležité aplikační vlastnosti jako je dynamické uvolňovaní močoviny, bobtnavost, vysychání a rozpustnost v destilované vodě.

Cílem optimalizace bylo určit ideální moment přidání močoviny při syntéze hydrogelu, velikost navážky močoviny a velikost navážky škrobu. Optimalizace byla vyhodnocena pomocí maximálního bobtnacího poměru. Jako nejvhodnější postup byl vyhodnocen ten, kdy bylo použity 2 g škrobu z kukuřice voskové a 3 g močoviny. Moment přidání močoviny do syntézy hydrogelu prokazatelně neovlivňoval bobtnací poměr hydrogelu.

Bobtnavost hydrogelů byla vyhodnocována z důvodu jejich využití jako tzv. půdních kondicionérů, které jsou schopny zadržovat vláhu v půdě. Hybridní hydrogely s močovinou bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu dosahovaly maximálního bobtnacího poměru již po 3 hodinách v destilované vodě. Nejvyšší bobtnací poměr po 24 hodinách pak měl hybridní hydrogel připravený ze škrobu kukuřice voskové, a to 241,2 g vody na g hydrogelu. Hybridní hydrogely s močovinou se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis--akrylamidem pak dosahovaly maximálního bobtnacího poměru až po 4 hodinách.

Nejlepší bobtnací poměr z hybridních hydrogelů se síťovacím činidlem měl po 24 hodinách hybridní hydrogel připravený z kukuřice voskové, a to 187,2 g vody na g hydrogelu. U analogických hydrogelů připravených bez močoviny pak byl po 24 hodinách bobtnací poměr vyšší. Hydrogel z kukuřice voskové bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis--akrylamidu vykazoval po 24 hodinách bobtnací poměr 638,2 g vody na g hydrogelu, což je tedy o 397 g vody na g hydrogelu více než u identického hydrogelu s močovinou. Použití síťovacího činidla vede u hydrogelů bez močoviny k výraznému snížení bobtnacího poměru. Nejlepší bobtnací poměr opět vykazoval hydrogel připravený ze škrobu z kukuřice voskové, a to 279,6 g vody na g hydrogelu. Nižší bobtnavost je pravděpodobně způsobena tím, že při použití síťovacího činidla dochází k tvorbě silnější stěny sítě uvnitř hydrogelu, která klade vodě odpor. Tím brání její difuzi dovnitř hydrogelu a limituje maximální vodní kapacitu. Nižší bobtnavost u hydrogelů s močovinou způsobuje také změna vnitřní struktury v hydrogelu.

Rozpustnost hydrogelů byla velmi ovlivněna přítomností močoviny. Hydrogely bez močoviny měly rozpustnost do 7,6 mg hydrogelu na 100 ml vody. Při použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu docházelo k snížení rozpustnosti o 0,5 mg až 1,5 mg hydrogelu na 100 ml vody pro jednotlivé použité škroby. U hybridních hydrogelů s močovinou byla pak rozpustnost až dvakrát vyšší. Nejvyšší rozpustnost z hybridních hydrogelů měl právě hydrogel ze škrobu z brambory bez síťovacího činidla N,N‘-methylen--bis-akrylamidu, a to 16,7 mg na 100 ml vody. Přidáním síťovacího činidla N,N‘-methylen--bis-akrylamidu docházelo k snížení rozpustnosti o 0,5 až 1,0 mg na 100 ml vody. Pouze u hydrogelu z bramborového škrobu došlo k výraznějšímu snížení rozpustnosti o 3,0 mg hydrogelu na 100 ml vody. U hybridního hydrogelu z rýžového škrobu došlo naopak v ohledu rozpustnosti k zvýšení o 0,7 mg hydrogelu na 100 ml vody. Z rozpustnosti hybridních hydrogelů opět vyplývá, že je ovlivňována přítomností síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu, kde při použití síťovacího činidla dochází ke snížení rozpustnosti. Dále také vyplývá, že použití močoviny zvyšuje rozpustnost hydrogelů zhruba na dvojnásobek. Zvýšení rozpustnosti hybridních hydrogelů s močovinou je ale dosti ovlivněné uvolňováním močoviny do roztoku. Vliv druhu použitého škrobu na rozpustnost hydrogelů nelze přímo posoudit z důvodu větších odchylek při měření.

Rychleji vysychaly nabobtnalé hybridní hydrogely s močovinou, kde nebylo použito síťovací činidlo N,N‘-methylen-bis-akrylamid. Důvodem pomalejšího vysychání hydrogelů se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem byla opět jejich provázanější vnitřní struktura s větší tloušťkou stěn sítě, která drží pevněji vodu mezi svými řetězci.

Zpomalila tak její difuzi hydrogelem. U hydrogelů se síťovacím činidlem N,N‘-methylen-bis-akrylamidem bylo zapotřebí 48 hodin pro jejich kompletní vyschnutí. Hydrogely bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu vysychaly rychleji.

Všechny připravené hydrogely byly promývány vodou, aby se ověřila rychlost uvolňování močoviny. Měření probíhalo při průtoku 0,8 ml/min. Tento průtok byl určen jako optimální, aby se veškerá močovina uvolnila do jedné hodiny. U vzorků bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu ze škrobu z kukuřice voskové, kukuřice, pšenice a rýže docházelo k vymytí močoviny po 60 minutách. U hybridního hydrogelu ze škrobu z brambory pak docházelo k vymytí močoviny po 50 minutách. Při použití síťovacího N,N‘-methylen-bis--akrylamidu pak došlo u hydrogelů ze škrobu z kukuřice voskové, pšenice a brambory k vymytí o 10 minut později než u identických hydrogelů bez síťovacího činidla. Hybridní hydrogely se síťovacím činidlem ze škrobu z kukuřice a rýže uvolňovaly močovinu stejně rychle jako identické hydrogely bez síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu.

Celkové množství vymyté močoviny záleželo na navážce hydrogelu do kolony při promývání. Celkový obsah byl spočten pomocí integrálního výpočtu plochy pod křivkou. Všechny hydrogely vykazovaly, že během promývání došlo k vymytí 98–99 % močoviny, kterou obsahovaly před vymýváním.

Pomocí termické analýzy bylo dokázáno, že hybridní hydrogely s močovinou mají nižší termickou stabilitu než analogické hydrogely bez močoviny. U hybridních hydrogelů s močovinou došlo ke snížení stability vlivem reakce močoviny na kyselinu kyarunovou a biuret společně s uvolněním amoniaku.

Analýza pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací byla provedena z důvodu ověření obsahu močoviny v hydrogelu a vyloučení vzniku vazeb mezi močovinou a volnými škrobovými skupinami. Při porovnání spekter močoviny hydrogelů bez močoviny a hydrogelů s močovinou byly nalezeny u hydrogelů s močovinou pouze typické píky pro hydrogely a zároveň píky typické pro močovinu. Při porovnání spekter z literatury mezi zreagovanou močovinou se škrobem a spekter naměřených u hydrogelů se škrobem bylo vyvráceno, že k této reakci v hydrogelech s močovinou dochází. Hydrogely s močovinou pak obsahovaly charakteristické píky námi použité močoviny. Při analýze vzorku po vymývání vodou pak spektrum opět obsahovalo pouze píky přítomné u čistých hydrogelů bez močoviny. Toto spektrum pak dokazuje, že je močovina ze vzorku hydrogelů vymyta úplně a jedná se dále o hydrogely bez močoviny.

Skenovací elektronová mikroskopie byla dělána z důvodu porovnání vlivu močoviny a síťovacího činidla na vnitřní strukturu hydrogelů. Hydrogely bez síťovacího činidla

N,N‘-methylen-bis-akrylamidu a močoviny měly jednoduchou strukturu s velkou četností malých pórů a tenkou stěnou. Oproti tomu při použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis--akrylamidu došlo ke vzniku struktury s póry o velkém průměru a došlo ke vzniku silnějších stěn. Při použití močoviny se struktura podobala struktuře při použití síťovacího činidla N,N‘-methylen-bis-akrylamidu, ale na povrchu byly shluky částic a výrůstky, které patří s nejvyšší pravděpodobností právě močovině. Tyto strukturální změny lze pak porovnat s vlastnostmi jako bobtnavost, vysychání a uvolňování močoviny, kde silnější struktura se silnějšími stěnami evidentně zadržuje jakoukoliv látku, která se v hydrogelu vyskytuje. Současně znemožňuje snadnější difuzi okolním látkám z roztoku do hydrogelu.

Byly připraveny hydrogely na bázi kopolymeru škrobu kyseliny akrylové a akrylamidu s močovinou. Jako optimální poměr bylo vyhodnoceno použití 2 g škrobu a 3 g močoviny. Takto připravený hydrogel obsahoval volnou nezreagovanou močovinu. Síťovací činidlo N,N‘-methylen-bis-akrylamid u hydrogelů s močovinou v nízké míře snižovalo bobtnací poměr a prodloužilo celkové uvolnění močoviny při dynamickém promývání u většiny hydrogelů o 10 minut. Hydrogely založené na škrobu s močovinou tedy mají potenciál pro další výzkum a případné použití v zemědělství jako látky, které zadržují vodu a látky pro postupné uvolňování hnojiv. Kdy i při přímé syntéze s močovinou nedochází k reakci mezi ní a hydrogelovou sítí a je tedy dostupná pro rostliny. Právě aplikační vlastnosti těchto hydrogelů by měly být podrobeny dalšímu zkoumání. Také zvýšená biodegradabilita těchto materiálů, vzhledem k použití škrobu, je velmi důležitá z hlediska jejich použitelnosti.

5 Bibliografie

[1] ULLAH, Faheem, Muhammad OTHMAN, Fatima JAVED, Zulkifli AHMAD a Hazizan AKIL. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*. 2015, **57**(1), 414-433. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.07.053

[2] KAROYO, Abdalla a Lee WILSON. A Review on the Design and Hydration Properties of Natural Polymer-Based Hydrogels. *Materials*. 2021, **14**(5), 1-35. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/ma14051095

[3] ISMAIL, Hanafi, Maryam IRANI a Zulkifli AHMAD. Starch-Based Hydrogels: Present Status and Applications. In: *International Journal of Polymeric Materials*. 62. 2013, s. 411-420. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2012.719141

[4] KALENDOVÁ, Petra, Ladislav SVOBODA, Jan HROCH, Pavla HONCOVÁ, Helena DROBNÁ a Stanislav ŠLANG. Hydrogels Based on Starch from Various Natural Sources: Synthesis and Characterization. *Starch - Stärke*. 2021, **73**(9-10), 1-13. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/star.202100051

[5] KALHAPURE, Aniket, Rajeew KUMAR, V. SINGH a D. PANDEY. Hydrogels: a boon for increasing agricultural productivity in water-stressed environment. *Current Science*. 2016, **111**(11), 1773-1779. Dostupné z: doi:https://www.jstor.org/stable/24911537

[6] PEPPAS, Nicholas a Allan HOFFMAN. 1.3.2E – Hydrogels. In: *Biomaterials Science*. 4. 2020, s. 153-166. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00014-3

[7] PASQUI, Daniela, Milena DE CAGNA a Rolando BARBUCCI. Polysaccharide-Based Hydrogels: The Key Role of Water in Affecting Mechanical Properties. *Polymers*. 2012, **4**(1), 1517-1534. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym4031517

[8] KLOUDA, Leda a Antonios MIKOS. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2008, **68**(1), 34-45. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.025

[9] HOU, Xiaobang, Yuanfeng PAN, Huining XIAO a Jie LIU. Controlled Release of Agrochemicals Using pH and Redox Dual-Responsive Cellulose Nanogels. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2019, **67**(24), 6700-6707. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00536

[10] AZLINAWATI RAMLI, Ros. Slow release fertilizer hydrogels: a review. *Polymer Chemistry*. 2019, **10**(45), 6073-6090. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1039/C9PY01036J

[11] Industrial Research Associations: Some Taxation Problems. *Nature*. 1960, **185**(1), 63-64. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1038/185063a0

[12] CHATTERJEE, Sudipta, Patrick CHI LEUNG HUI a Chi KAN. Thermoresponsive Hydrogels and Their Biomedical Applications: Special Insight into Their Applications in Textile Based Transdermal Therapy. *Polymers*. 2018, **10**(5), 1-25. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/polym10050480

[13] CHATTERJEE, Sudipta a Patrick CHI-LEUNG HUI. Review of Stimuli-Responsive Polymers in Drug Delivery and Textile Application. *Molecules*. 2019, **24**(14), 2547. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/molecules24142547

[14] PENG, Ke, Itsuro TOMATSU a Alexander KROS. Light controlled protein release from a supramolecular hydrogel. *Chemical Communication*. 2010, **46**(23), 4094-4096. Dostupné z: doi:10.1039/c002565h

[15] BADEAU, Barry, Michael COMERFORD, C. ARAKAWA, J. SHADISH a C. DEFOREST. Engineered modular biomaterial logic gates for environmentally triggered therapeutic delivery. *Nature Chemistry*. 2018, **10**(1), 251-258. Dostupné z: doi:10.1038/nchem.2917

[16] Chapter 13 - Applications of natural polymer-based hydrogels in the food industry. In: *Hydrogels Based on Natural Polymers*. Elsevier, 2019, s. 357-410. ISBN 978-0-12-816421-1.

[17] KODET, Josef. *Plnící, zahušťovací, gelotvorné a stabilizační látky pro potraviny: (Potravinářské hydrokoloidy.)*. Praha: Středisko potravinářských informací, 1993. ISBN 80-851-2032-1.

[18] AGRO, CS a Pavel ZEMAN. HYDROGEL - pomocník na zahradě. In: *Zahrádkářská Poranda* [online]. Praha: Prima DOMA MEDIA a FTV Prima, 2015 [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: https://zahradkarskaporadna.cz/clanek-15492-hydrogel-pomocnik-na-zahrade

[19] SANGEETHA, Elanchezhian, Abathodharanan NARAYANAN a Raghavachari DHAMODHARAN. Super water-absorbing hydrogel based on chitosan, itaconic acid

and urea: preparation, characterization and reversible water absorption. *Polymer bulletin*. 2022, **79**(1), 3013-3030. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s00289-021-03641-w].

[20] BALJIT, Singh. In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly(methacrylic acid)-based hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **154**(1), 278-286. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.024

[21] EL-MOHDY, H. L. Abd. Control release of some pesticides from Starch/(Ethylene glycol-co-Methacrylic acid) copolymers prepared by γ-irradiation. *Journal of Polymer Research*. 2011, **18**(1), 1605-1615. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s10965-011-9565-y

[22] ZHENG, Ling, Farzad SEIDI, Yuqian LIU, Weibing WU a Huining XIAO. Polymer-based and stimulus-responsive carriers for controlled release of agrochemicals. *European Polymer Journal*. 2022, **177**(1). Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111432

[23] WEN, Peng, Zhansheng WU, Yanhui HE, Bang-Ce YE, Yajie HAN, Jun WANG a Xinyuan GUAN. Microwave-assisted synthesis of a semi-IPN slow-release nitrogen fertilizer with water absorbency from cotton stalks. *ACS Sustainable Chemistry & engineering*. 2016, **4**(12), 6572-6579. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01466

[24] LONG, Walter S. The Composition of Commercial Fruit Extracts. *Transactions of the Kansas Academy of Science (1903-)*. 1917, **28**, 157-161. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.2307/3624347

[25] *Starch in Food*. 2. Sawston: Woodhead Publishing, 2018. ISBN 9780081008683.

[26] YOU, Chun, H. CHEN, S. MYUNG, N. SATHITSUKSANOH, H. MA, X.-Z. ZHANG, J. LI a Y.-H. ZHANG. Enzymatic transformation of nonfood biomass to starch. *Proceeding of the National Academy of Science*. 2013, **110**(18), 7182-7187. Dostupné z: doi:doi.org/10.1073/pnas.1302420110

[27] SÁNCHEZ, Teresa, Dominique DUFOUR, Isabela MORENO a Hernán CEBALLOS. Comparison of Pasting and Gel Stabilities of Waxy and Normal Starches from Potato, Maize, and Rice with Those of a Novel Waxy Cassava Starch under Thermal, Chemical, and Mechanical Stress. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2010, **58**(8), 5093-5099. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/jf1001606

[28] PREISS, Jack. Biochemistry and Molecular Biology of Starch Biosynthesis. In: *Starch: Chemistry and Technology*. 3. 2009, s. 83-148. ISBN 978-0-12-746275-2. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00004-5

[29] BEAN, Scott, Lijia ZHU, Brennan SMITH, Jeff WILSON, Brian IOERGER a Michael TILLEY. Starch and Protein Chemistry and Functional Properties. In: *Sorghum and Millets*. 2. Cambridge: AACC International Press, 2019, s. 131-170. ISBN 9780128115275.

[30] BERGTHALLER, W. a J. HOLLMANN. Starch. *Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2007, **2**, 579-612. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11374-5

[31] HASSID, W. Z. The Molecular Constitution of Starch and the Mechanism of its Formation. *The Quarterly Review of Biology*. 1943, **18**(4), 311-330. Dostupné z: doi:https://www.jstor.org/stable/2808826

[32] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie. Úvod do chemie a technologie polymerů*. 3. Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.

[33] DRDÁK, M., J. STUDNICKÝ, E. MÓROVÁ a J. KARAVIČOVÁ. *Základy Potravinárskych Technológií*. 1. Bratislava: Malé Centrum, 1996. ISBN 80-967064-1-1.

[34] KALIČIAKOVÁ, Lucie. *Možnosti získávání škrobu a jeho využití*. Ostrava, 2009. Bakalářská práce. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA.

[35] PUCHONGKAVARIN, Hatairat, Saiyavit VARAVINIT a Wolfgang BERGTHALLER. Comparative Study of Pilot Scale Rice Starch Production by an Alkaline and an Enzymatic Process. *Starch - Stärke*. 2005, **57**(3-4), 134-144. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/star.200400279

[36] HIZUKURI, Susumu. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research*. 1986, **147**(2), 342-347. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90643-8

[37] ŠÁRKA, Evžen a Zdeněk BUBNÍK. MORFOLOGIE, CHEMICKÁ STRUKTURA, VLASTNOSTI A MOŽNOST VYUŽITÍ PŠENIČNÉHO B-ŠKROBU. *Chemické Listy*. 2010, **104**, 318-325.

[38] WANG, Shujun, Caili LI, Les COPELAND, Qing NIU a Shuo WANG. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and*

Food Safety. 2015, **14**(5), 568-585. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143

[39] KADLEC, Pavel, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. *Co byste měli vědět o výrobě potravin?: technologie potravin*. Ostrava: Key Publishing, 2009. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-051-4.

[40] NAWAZ, Haq, Rashem WAHEED, Mubashir NAWAZ a Dure SHAHWAR. Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity. *Chemical Properties of Starch*. 2020, **1**(1), 1-21. ISSN 2632-0983. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.88870

[41] CHEN, Yu-Fang, Lovedeep KAUR a Jaspreet SINGH. Chapter 7 - Chemical Modification of Starch. In: *Starch in food*. 2. Elsevier, 2018, s. 283-321. ISBN 978-0-08-100896-6.

[42] BEMILLER, James N. Chapter 5 - Physical Modification of Starch. In: *Starch in food*. 2. Elsevier, 2018, s. 223-253. ISBN 978-0-08-100896-6.

[43] ELIASSON, Charlotte-Ann. *Starch in Food: Structure, Function and Applications*. 1. Elsevier, 2004. ISBN 1-85573-909-7.

[44] BANGAR, Sneh Punia. Enzymatic modification of starch: A green approach for starch applications. *Carbohydrate Polymers*. 2022, **287**(1). Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119265

[45] HROCH, Jan. *Syntéza a charakterizace hydrogelu na bázi roubovaného kopolymeru škrobu, kyseliny akrylové a akrylamidu.* Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

[46] KIRAN, , Rudramani TIWARI, S. KRISHNAMOORTHI a Krishna KUMAR. Synthesis of cross-linker devoid novel hydrogels: Swelling behaviour and controlled urea release studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, **7**(4). Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103162

[47] PULEC, Vít, Petra KALENDOVÁ a Ladislav SVOBODA. Syntéza a vlastnosti hydrogelů pro agrochemické využití. In: *Studentská vědecká odborná činnost 2019/2020*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020, s. 163-169. ISBN 978-80-7560-333-3.

[48] ATHAWALE, Vilas a Vidyagauri LELE. Thermal Studies on Granular Maize Starch and its Graft Copolymers with Vinyl Monomers. *Starch/Stärke*. 2000, **52**, 205-213. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/1521-379X(200007)52:6/7<205::AID-STAR205>3.0.CO;2-3

[49] SILVA, Maria Elisa S. R.e, Eider R. DUTRA, Valdir MANO a José C. MACHADO. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, **67**(3), 491-495. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00149-4

[50] FYFE, C. A. a M. S. MCKINNON. Investigation of the thermal degradation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy. *Macromolecules*. 1986, **19**(7), 1909-1912. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1021/ma00161a021

[51] SCHABER, Peter M., J. COLSON, S. HIGGINS, D. THIELEN, B. ANSPACH a J. BRAUER. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*. 2004, **424**(1-2), 131-142. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018

[52] ONIJA, Oana, Gh. BORODI, Irina KACSO, M. POP a D. DADARLAT. Preparation and characterization of urea-oxalic acid solid form. *AIP Conf. Proc.* [online]. 2012, **1425**, 35-38 [cit. 2023-04-20]. Dostupné z: doi:10.1063/1.3681960

[53] SHI, Ying, Xiaoli ZHAN, Zhenhuan LUO, Qinghua ZHANG a Fengqiu CHEN. Quantitative IR characterization of urea groups in waterborne polyurethanes. *Polymer Chemistry*. 2008, **46**(7), 2433-2444. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/pola.22577

[54] SIEMION, Przemysław, Jolanta JABŁOŃSKA, Janusz KAPUŚNIAK a Jacek KOZIOŁ. Solid State Reactions of Potato Starch with Urea and Biuret. *Journal of Polymers and the Environment*. 2004, **12**(4), 247-255. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s10924-004-8152-2