

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Vliv přídavku nanocelulózy na pevnostní vlastnosti  
papíru**

Bakalářská práce

Autor: Jan Žďárský

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková; PhD.

2022

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jan Žďárský

Dřevařství  
Zpracování dřeva

Název práce

**Vliv přídavku nanocelulózy na pevnostní vlastnosti papíru**

Název anglicky

**Influence of nanocellulose addition on paper strength properties**

---

### Cíle práce

Záměr této bakalářské práce je představit nanocelulózu obecně a poté se zaměřit především na její vlastnosti a širokou oblast aplikací. Experimentální část práce pak konkrétně zacílí na využití nanocelulózy v celulózo-papírenském průmyslu. Bylo prokázáno, že v podobě přídavku do zanášky či nátěru zlepšuje některé vlastnosti papíru (tj. např. vyšší pevnost, větší odolnost včetně retardačních účinků, hladší povrch). V rámci této práce bude laboratorně ověřen vliv přídavku nanocelulózy na pevnostní charakteristiky papíru.

### Metodika

1. Literární přehled řešené problematiky: Úvod do nanomateriálů, nanocelulóza – charakteristika, výroba, vlastnosti, aplikace a využití (březen – září 2021).
2. Využití nanocelulózy v celulózo-papírenském průmyslu (září 2021).
3. Experimentální část: Návrh experimentu, příprava modelových vzorků, měření vybraných pevnostních vlastností papíru s přídavkem nanovláken (říjen 2021 – leden 2022).
4. Zpracování výsledků a jejich interpretace (únor 2022).
5. Závěr se stěžejními výstupy práce, výhody a potenciál nanocelulózy a doporučení pro praxi (březen 2022).

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

Nanovlákná, papírovina, pevnost v tahu, tržné zatížení

---

Doporučené zdroje informací

- Kim, J.H., Shim, B.S., Kim, H.S. et al. 2015. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2, 197-213. ISSN 2288-6206.
- Kubovský, I., Kačík, F. 2018. Vlastnosti nanočástic a možnosti jejich využití v protipožární ochraně dřeva. *Zborník příspěvků z VII. mezinárodní vědecké konference Advances in Fire & Safety Engineering 2018*, 139-150.
- Kumar, V.N., Rebello, S., Aneesh, E.M. et al. 2020. Nanocellulose in Paper Making. *Materials Research Foundations*, 73, 184-197. ISSN 2471-8890.
- Lengowski, E.C., Bonfatti Júnior, E.A., Kumode, M.M.N. et al. 2019. Nanocellulose in the Paper Making. In: Inamuddin, T.S., Kumar M.R., Asiri, A. (eds) *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*. Springer, Cham., 2019. ISBN 978-3-030-05398-7.
- Mondal, I. H. 2016. *Nanocellulose, Cellulose Nanofibers and Cellulose Nanocomposites: Synthesis and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2016. ISBN 978-1-63483-860-3.
- Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M. et al. 2019. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports [online]*, 21, e00316. ISSN 2215-017X.
- 

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 21. 1. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 4. 2. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 03. 04. 2022

---

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „**Vliv přídavku nanocelulózy na pevnostní vlastnosti papíru**“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Terezy Jurczykovej, PhD., a že jsem použil jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědom, že zveřejněním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne:

podpis:

## **Poděkování**

Zde bych rád poděkovat mojí konzultantce Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc s experimentální částí bakalářské práce, poskytnutí materiálů a konzultace. Zároveň bych zde rád poděkoval mojí vedoucí práce Ing. Tereze Jurczykové PhD. za skvělé vedení práce, konzultace, poskytnutí materiálů, za věnovaný čas a pomoc při zpracování práce.

## **Abstrakt**

**Autor: Jan Žďárský**

**Název práce: Vliv přídavku nanocelulózy na pevnostní vlastnosti papíru**

Nanocelulóza je přírodní celulózový materiál s výbornými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi a velkým rozsahem použití. Tato bakalářská práce se zaměřuje na aplikaci nanocelulózového přídavku do papíru a hodnocení vybraných pevnostních vlastností. Pro tuto práci byly vytvořeny zkušební archy ze dvou nebělených sulfátových buničin s odlišným číslem Kappa, resp. stupněm odvaření ( $\kappa \approx 50$  a  $\kappa \approx 25$ ), a z jedné bělené sulfátové buničiny ( $\kappa \approx 20$ ). Vytvořené archy obsahovaly přídavek nanocelulózy 0,5 %, 1 % a 3 %, přičemž jeden arch od každé buničiny byl ponechán bez přídavku nanocelulózy a sloužil jako referenční vzorek. Následně byla testována jejich pevnost v tahu, tržná délka, tažnost a tržné zatížení. Vzorky byly měřeny na trhačce Frank PTI (500N) podle normy ČSN EN ISO 1924-2. Měření ukázalo, že archy s přídavkem nanocelulózy vykazují zlepšení pevnostních vlastností. Nejvyšších hodnot zmíněných pevnostních vlastností dosahovaly nebělené sulfátové buničiny, přičemž lepších výsledků dosáhla nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$ , a to při použití 3% přídavku nanocelulózy. U přídavku nanocelulózy do bělené sulfátové buničiny nedošlo k tak velkému navýšení pevnostních vlastností papíru. Nejvyšších hodnot přitom tato buničina dosahovala u přídavku 0,5 % nanocelulózy. Výsledky této práce mohou být vhodným podnětem pro rozšíření používání nanocelulózy v celulózo-papírenském průmyslu pro papíry, u kterých se očekává vyšší odolnost.

### **Klíčová slova:**

nanovlákna, papírovina, pevnost v tahu, tržné zatížení

## **Abstract**

**Author: Jan Žd'árský**

**Title: Influence of nanocellulose addition on paper strength properties**

Nanocellulose is a natural cellulosic material with excellent physical and mechanical properties and a wide range of applications. This bachelor thesis focuses on the application of nanocellulose additive in paper and the evaluation of selected strength properties. For this thesis, test sheets were made from two unbleached kraft pulps with different Kappa number and degree of bleaching ( $\kappa \approx 50$  and  $\kappa \approx 25$ , respectively), and one bleached kraft pulp ( $\kappa \approx 20$ ). The formed sheets contained 0.5%, 1%, and 3% nanocellulose addition, with one sheet from each pulp left without nanocellulose addition to serve as a reference sample. Subsequently, their tensile strength, tear length, elongation and tear load were tested. The samples were measured on a Frank PTI (500N) tear tester according to EN ISO 1924-2. The measurements showed that the sheets with the addition of nanocellulose showed an improvement in strength properties. The highest values of the mentioned strength properties were achieved by the unbleached sulphate pulp, with better results obtained by the unbleached sulphate pulp with  $\kappa \approx 25$ , using 3% addition of nanocellulose. The addition of nanocellulose to the bleached sulfate pulp did not result in such a large increase in the strength properties of the paper. The highest values were obtained with 0,5 % nanocellulose. The results of this thesis may be a good incentive for the widespread use of nanocellulose in the pulp and paper industry for papers that are expected to be more durable.

### **Keywords:**

nanofibers, paper pulp, tensile strength, tear load

## Obsah

1	Úvod .....	11
2	Cíl .....	12
3	Nanomateriály .....	13
3.1	Co jsou to nanomateriály?.....	13
3.1.1	Uhlíkové nanotrubicce.....	13
3.1.2	Oxidy kovů TiO <sub>2</sub> a ZnO.....	14
3.1.3	Nanovláknna .....	14
3.1.4	Kvantové tečky .....	14
3.1.5	Kovové částice stříbra a zlata .....	14
3.1.6	Přírodní nanomateriály .....	15
4	Nanocelulóza .....	15
4.1	Charakteristika .....	16
4.1.1	Historie použití nanocelulózy .....	16
4.1.2	Dělení nanocelulózy .....	16
4.2	Výroba nanocelulózy .....	19
4.2.1	Delignifikační proces .....	20
4.2.2	Bělící proces .....	21
4.2.3	Metody extrakce nanocelulózy .....	23
4.3	Vlastnosti nanocelulózy .....	31
4.4	Využití a aplikace nanocelulózy .....	31
4.4.1	Biomedicínské aplikace .....	32
4.4.2	Využití v obalovém průmyslu.....	32
4.4.3	Využití v elektronickém průmyslu .....	33
4.4.4	Využití v celulózo-papírenském průmyslu .....	33
4.4.5	Ostatní aplikace nanocelulózy .....	36



5	Experimentální část .....	38
5.1	Metodika .....	38
5.1.1	Použité materiály .....	38
5.1.2	Testování vlastností archů papíru .....	46
5.2	Výsledky a diskuze .....	49
5.2.1	Tržné zatížení.....	50
5.2.2	Tažnost.....	51
5.2.3	Tržná délka .....	52
5.2.4	Pevnost v tahu.....	53
6	Závěr.....	55
7	Zdroje .....	57

## Seznam tabulek

Tabulka 1 – Vlastnosti nanocelulóзовého hydrogelu [47] .....	39
Tabulka 2 - Korelační tabulka pro stanovení Kappa čísla .....	43
Tabulka 3 - Výpočet sušiny buničín a CNF hydrogelu .....	44
Tabulka 4 - Navážky buničín a CNF hydrogelu pro výrobu jednotlivých testovacích archů.....	44
Tabulka 5 - Specifikace vyráběného testovacího archu.....	45

## Seznam obrázků

Obrázek 1 - Celulóзовý nanokrystal [10].....	17
Obrázek 2 - Celulóзовá nanovlákná [10] .....	18
Obrázek 3 - Morfologie bakteriální nanocelulózy [10] .....	19
Obrázek 4 - Ukázka kulového mlýnu [9].....	24
Obrázek 5 - Hydrolyza celulózy za použití kyseliny sírové [22] .....	27
Obrázek 6 - Mechanismus rozpouštění celulózy [25] .....	29
Obrázek 7 - Schéma návrhu experimentu.....	38

Obrázek 8 - Hydrogel CNF [47] .....	39
Obrázek 9 - Schéma hydrolýzy [53] .....	40
Obrázek 10 - Vzhled testovaných buničín .....	41
Obrázek 11 - Rozvlákňovač .....	45
Obrázek 12 - Archovač .....	46
Obrázek 13 - Vyrobené archy .....	46
Obrázek 14 - Trhačka .....	47
Obrázek 15 - Detail vzorku v trhačce .....	47

## **Seznam grafů**

Graf 1 - Porovnání tržného zatížení jednotlivých vzorků .....	50
Graf 2 - Porovnání tažnosti jednotlivých vzorků .....	51
Graf 3 - Porovnání tržné délky jednotlivých vzorků .....	52
Graf 4 - Porovnání pevnosti v tahu jednotlivých vzorků .....	53

## **Seznam příloh**

Příloha 1 – Bezpečnostní list celulósových nanovláken CNF .....	I
Příloha 2 – Specifikace produktu – Celulósová nanovlákná CNF .....	V
Příloha 3 – Výsledky z trhačky .....	VI
Příloha 3.1 – Výsledky z trhačky vzorek A .....	VI
Příloha 3.2 – Výsledky z trhačky vzorek B .....	VIII
Příloha 3.3 – Výsledky z trhačky vzorek C .....	X

# 1 Úvod

V dnešní době existuje mnoho materiálů s odlišnými vlastnostmi a různým použitím. Mnoho vědců proto zkoumá, zda by se nedaly současné nejvyužívanější materiály nějak vylepšit, případně využít vlastnosti jednoho materiálu pro materiál druhý pomocí jejich spojení. Důležitou roli také hraje dostupnost takového materiálu, proto se v závislosti na trendu dnešní doby, kdy se celý svět zajímá o životní prostředí a obnovitelné zdroje, snaží vědci hledat i tam, kde v dřívějších letech nehledali. Při výrobě různých „super materiálů“ se proto zachází i do mikro světa, či dokonce do nano světa. Najít vhodný materiál tak není jednoduché, proto si vědci kladou otázku: Existuje cenově dostupný materiál, který by dosahoval skvělých vlastností, dal se využít v široké škále nejrůznějších odvětvích, ale zároveň pocházel z obnovitelného zdroje? Odpovědí na tuto otázku by mohla být nanocelulóza. Jedná se o materiál, který je možné vyrobit z velkého množství přírodních celulózových zdrojů a zároveň vykazuje úžasné fyzikálně-mechanické vlastnosti. Za poslední roky zažila nanocelulóza rozkvět téměř ve všech průmyslových odvětvích od biomedicínského průmyslu po elektronický průmysl. Mohla by být tedy nanocelulóza tím ideálním materiálem pro budoucnost lidstva?

Tato práce se zaměřuje na představení nanomateriálů s následným zaměřením na nanocelulózu. Čtenář se dozví základní informace o tomto nanomateriálu, jeho historii, dělení na nanokrystaly, nanovlákna a bakteriální nanocelulózu. Následně mu bude představen celý výrobní proces nanocelulózy, její vlastnosti a vybrané aplikace se zaměřením na použití v celulózo-papírenském průmyslu. Experimentální část poslouží jako příklad potvrzení zlepšení pevnostních vlastností papíru za použití přídavku nanocelulózy.

Téma jsem si vybral především proto, že mi nanocelulóza přijde jako zajímavý materiál s velkým potenciálem a s širokou paletou využití. Zaujalo mě především její využití při výrobě neprůstřelných vest, se kterými se občas setkám ve spojitosti s mým koníčkem, kterým je airsoft a mnoho mých známých, včetně mě, používá reálnou výstroj.

## **2 Cíl**

Záměrem této bakalářské práce je obecně popsat nanomateriály, a poté se zaměřit na představení nanocelulózy, její výrobu, vlastnosti, široké spektrum aplikací a její využití v celulózo-papírenském průmyslu. Experimentální část práce si klade za cíl prověřit vliv přídavku nanocelulózových vláken na vybrané pevnostní vlastnosti papíru – tržné zatížení, tažnost, tržnou délku a pevnost v tahu.

## **3 Nanomateriály**

### **3.1 Co jsou to nanomateriály?**

Podle Evropské agentury pro chemické látky (ECHA) lze nanomateriály definovat jako chemické látky či materiály s částicemi o velikosti od 1 do 100 nanometrů, a to alespoň v jedné dimenzi. [1] Druhů nanomateriálů je dnes již nepřehledné množství, přičemž jejich fyzikální i chemické vlastnosti se mohou výrazně lišit od vlastností materiálů původních. [2] [3] Nanomateriály mají vynikající mechanické vlastnosti díky svému objemu, povrchu a účinkům kvantových nanočástic. [4] V současné době mají velké uplatnění v mnoha odvětvích, ať už se jedná o medicínské využití, textilní průmysl, environmentální aplikace, elektroniku, energetiku či stavebnictví. [5] Díky tomu, že mají nanomateriály vynikající a mnohdy i jedinečné vlastnosti, které se nenacházejí v makroskopických materiálech, je velmi pravděpodobné, že budou mít obrovské uplatnění i v budoucnu. [4] [5]

Nanomateriály můžeme dělit z hlediska třech dimenzí podle toho, v kolika souřadnicových osách má daná struktura nanometrové rozměry. Rozlišujeme tedy nanoobjekty 0. dimenze, kde nalezneme nanočástice prvků a jejich sloučenin, nanopěny a nanoporézní materiály; nanoobjekty 1. dimenze, ke kterým řadíme nanovlákna, nanotrubičky, nanotyče, nanodráty a nanopásky; a nanoobjekty 2. dimenze, což jsou různé tenké vrstvy, filmy, povlaky, nanostěny a rovinné makromolekuly typu grafén. [2] [3] [4] V následujících kapitolách jsou popsány v současnosti nejpoužívanější nanomateriály.

#### **3.1.1 Uhlíkové nanotrubičky**

Uhlíková nanotrubička je složena z atomů uhlíku, které jsou na sebe navázány kovalentní vazbou, díky které drží pohromadě. Uhlíkové nanotrubičky tak fungují jako jeden velký polymer. [6] Průměr nanotrubičky je několik nanometrů, délka je poté v řádech mikrometrů. Mezi hlavní vlastnosti nanotrubiček patří vysoká pevnost, tvrdost, absorpce v oblasti infračerveného záření, dále také velmi vysoká tepelná vodivost a teplotní stabilita. Za daných podmínek mohou být i skvělými vodiči elektrického proudu, avšak při změně podmínek se chovají jako polovodiče. [2]

### **3.1.2 Oxidy kovů TiO<sub>2</sub> a ZnO**

Tyto nanomateriály mají skvělé optické a katalytické vlastnosti. Ozářená nanovrstva TiO<sub>2</sub> dokáže měnit svoje vlastnosti, díky čemuž se využívá při výrobě různých druhů nemlživých skel (vodní kondenzát vytvoří pouze souvislou vrstvu). Nanomateriály TiO<sub>2</sub> a ZnO se přidávají také do opalovacích krémů, kde slouží jako ochranné látky proti působení UV světla. Své využití mají i v oblasti nátěrů. [2]

### **3.1.3 Nanovláčna**

Nanovláčna drží pohromadě díky své polymerní struktuře, kde jsou mezi sebou polymery navázány molekulární vazbou a tvoří jeden dlouhý provaz. Nanovláčna tudíž nejsou tak silná (i když síla je jednou z jejich předností), ale jsou snadnější na výrobu. [6] Jak již bylo zmíněno – mezi významné vlastnosti nanovláken patří síla, pevnost, elasticita, schopnost zvětšit svůj objem a absorbovat tekutiny. [2] [7] Nejčastěji se využívají do filtrů vzduchu a tekutin, dále se využívají do respirátorů, povrchů náplastí s hojivým účinkem nebo jako součást materiálů nahrazujících poškozenou tkaninu. [2]

### **3.1.4 Kvantové tečky**

Kvantové tečky se vyrábí z polovodičových materiálů (např.: ZnSe, CdSe, CdTe, Si). Jejich rozměry jsou v řádech desítek nanometrů. Díky jejich rozměrům a schopnostem měnit šířku zakázaného pásma v energetickém spektru dokáží absorbovat a vyzařovat monochromatické záření specifické vlnové délky (červené, modré, zelené světlo). Díky tomu se využívají pro zvýšení kvality zobrazovacích prvků na bázi LED diod a na zvýšení účinnosti fotovoltaických panelů. [2]

### **3.1.5 Kovové částice stříbra a zlata**

Nanočástice stříbra jsou známé pro své vynikající antibakteriální vlastnosti, a to bez vedlejších účinků pro makroskopické organismy. Jejich toxicita proti mikroorganismům je způsobena chemickou reaktivitou jejich povrchu (zmenšováním rozměrů se zvětšuje jejich povrch) a také jejich schopnosti pronikání buněčnou stěnou mikroorganismů. Díky tomu se používají do antiseptických povrchových vrstev, molekulárních senzorů nebo do čistících prostředků. Nanočástice zlata mají tvarově závislé optické a elektrické vlastnosti. Jsou také extrémně reaktivní. Koloidní roztoky

nanočástic zlata pomáhají například při léčbě nemocí jako je Alzheimerova choroba, rakovina či reumatismus. [2]

### **3.1.6 Přírodní nanomateriály**

Kromě výše zmíněných vyráběných nanomateriálů existují i přírodní funkční nanomateriály vyskytující se v biologických systémech. Podíváme-li se do světa bakterií a virů, uvidíme, že struktura těchto organismů se pohybuje ve velikosti nanometrů (proteiny, kapsidy). Nanomateriály se nachází i u rostlin a živočichů, a to na povrchu jejich těl, kde zajišťují různé podpůrné vlastnosti. Jako příklad z říše rostlin můžeme uvést nanomateriály nacházející se na listech lotosu či lichořeřišnice ve formě krystalů vosků pokrývajících jejich povrch. V říši živočichů nalezneme nanokrystaly na křídlech motýlů, které jim dodávají optické vlastnosti. Nanočástice nalezneme rovněž u per pávů, díky čemuž pozorujeme jejich různobarevnost. Přírodní koloidy (mléko či krev) také obsahují částice v rozměrech nanometrů. Stupňovitá struktura přírodních stavebních materiálů u kůže, parohů, peří či vlasů je také hierarchicky sestavena z nanočástic. [8]

Anorganické nanomateriály nalezneme i při tvorbě a růstu krystalů u zemské kůry v závislosti na jejích chemických podmínkách. Anizotropie základní krystalové struktury jílu umožňuje vznik komplexních nanostruktur. Opály vzniklé vulkanickou činností nám zase krásně ukazují příklad optických krystalů, které pozorujeme díky jejich vnitřní nanostruktuře. K přírodním zdrojům nanočástic lze řadit také produkty lesních požárů, sopečné prachy a radioaktivní rozpad radonového plynu. Nanočástice nalezneme také jako součást přírodního rozpadu hornin s obsahem kovu. [8]

## **4 Nanocelulóza**

Nanocelulóza je uměle vytvořený biopolymer. Jedná se o nanostrukturovanou celulózu s jedním rozměrem menším než 100 nm. [9] Nanocelulóza se získává z celulózy pomocí složitých chemických, mechanických, biologických či fyzikálních metod. [10]

## **4.1 Charakteristika**

### **4.1.1 Historie použití nanocelulózy**

Celulóza jako materiál byla zkoumána vědci desítky let. [11] První zmínka o existenci nanocelulózy pochází z roku 1977, kdy Turbak, Snyder a Sandberg zkoumali mikrovlákná celulózy. Označení nano či mikrofibrilovaná (MFC) celulóza použili k popisu produktu na bázi gelu, který získali průchodem dřevěné buničiny homogenizátorem mléka typu Gaulin při vysokých teplotách a tlacích s následným vymrštěním na tvrdý povrch. [12]

Další zmínku o nanocelulóze nalezneme na začátku 80. let 20. století, kdy byla v ITT Rayonier vydána řada patentů a publikací zmiňující nové nanocelulóзовé složení hmoty. [12] Později byla zveřejněna práce Herricka z instituce Rayonier, která se zaměřovala na vytvoření suché práškové formy gelu. [13] Rayonier také začal s produkcí čištěné buničiny. [12] Mimo to poskytla tato instituce bezplatnou licenci každému, kdo chtěl využít tohoto nového využití celulózy. Turbakův tým pokračoval s výzkumem MFC/nanocelulózy, kdy tento materiál použili jako zahušťovadlo a pojivo v potravinářství, kosmetice, výrobě papíru, textilu atd. Kromě výzkumů využití nového materiálu se Turbak zaměřil také na výzkum technologií, které budou energeticky méně náročné na výrobu MFC/nanocelulózy. [14]

Na tyto výzkumy poté navázala v 90. letech minulého století skupina Taniguchi se spolupracovníky, a poté skupina Yano. Výzkum tohoto materiálu se tak rozšířil do Japonska. [15] První úspěšná izolace nanocelulóзовých vláken z dřevní buničiny na úrovni složek se však povedla až roku 2006. Po tomto úspěchu se nanocelulóza začala hojně rozvíjet v mnoha dalších odvětvích. [16]

### **4.1.2 Dělení nanocelulózy**

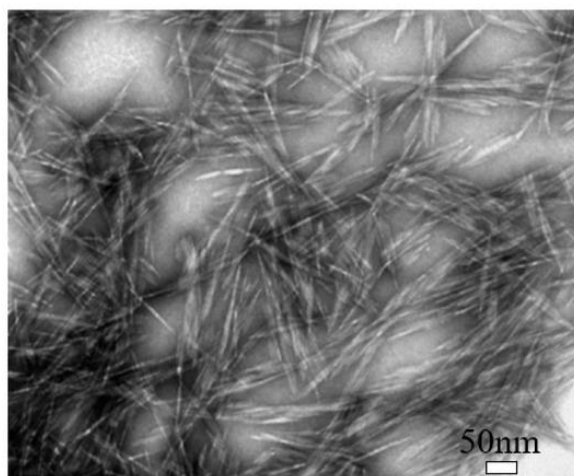
Nanocelulóza se dělí podle způsobu přípravy na celulóзовé nanokrystaly (chemický způsob) a na celulóзовá nanovlákná (mechanický způsob). Dále pak existuje bakteriální nanocelulóza získávaná z mikroorganismů. [9] [10] Všechny zmíněné druhy nanocelulózy mají podobné chemické složení, avšak liší se morfologicky, velikostí částic, krystalinitou a dalšími vlastnostmi v závislosti na původních zdrojích celulózy a na extrakčních metodách. [17]



#### 4.1.2.1 Celulózový nanokrystal (CNC/NCC/CNW)

Celulózový nanokrystal (obrázek 1) je druh nanomateriálu na bázi celulózy, který může mít tvar tyčinky či vlasce (CNW) o šířce 3–20 nm a délce 50–2000 nm. Celulózový nanokrystal obsahuje 64–98 % celulózy I<sub>β</sub>, a to v závislosti na zdrojovém materiálu. Běžně lze nanokrystaly vyrobit hned několika metodami, avšak nejpoužívanější z nich je hydrolýza minerálními kyselinami, a to zejména kyselinou sírovou (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kyselinou fosforečnou (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a kyselinou chlorovodíkovou (HCl). Kyselé prostředí může odstranit většinu amorfni celulózy, a tak vytvořit vysoce čisté celulózové krystaly, což vede k tomu, že nanocelulózové krystaly mají vysokou krystalinitu. Během procesu hydrolýzy kyselinou sírovou mohou být na povrchu nanokrystalů naroubovány některé záporně nabitě sulfátové esterové skupiny. [10]

Celulózové nanokrystaly mají výjimečné vlastnosti jako je například výše zmíněná vysoká krystalinita. Dále mají velký poměr stran, velký povrch, vysokou tepelnou stabilitu (až 300 °C) a nízký koeficient tepelné roztažnosti (zhruba 1 ppm/K). Dalšími vlastnostmi, které stojí za zmínku jsou nízká hustota (přibližně 1,6 g/cm<sup>3</sup>), vysoká pevnost v tahu (přibližně 7,5 GPa) a vysoký tahový modul (až 170 GPa). Nanokrystaly mohou být navíc snadno upraveny díky snadno přístupným hydroxylovým skupinám (–OH) na jeho povrchu. [10]

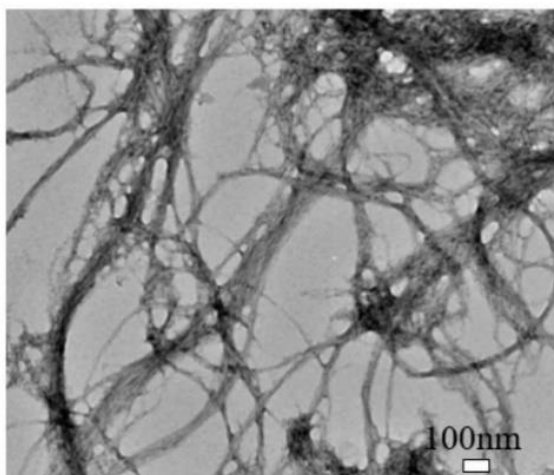


Obrázek 1 - Celulózový nanokrystal [10]

#### 4.1.2.2 Celulózová nanovlákná (CNF)

Celulózová nanovlákná (obrázek 2), někdy označované také jako nanofibrily, se liší tvarem, velikostí a složením od nanokrystalů. Vykazují složitou, vysoce

propletenou síťovitou strukturu. Zapletení a perkolace nanovláken může zvýšit pravděpodobnost aglomerace vláken ve srovnání s nanokrystaly. Typické rozměry nanovláken jsou 50 nm pro šířku a 0,2 mm a méně pro délku. Nanovlákná mají tedy vysoký poměr stran a velký specifický povrch, který umožňuje jejich funkcionalizaci. Pro nanovlákná je také typická nízká hustota. V porovnání s nanokrystaly mají nanovlákná více amorfni celulózy a jsou méně krystalická. Nanovlákná lze vyrábět oxidací pomocí látky TEMPO, což je (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, dále víceprůchodovou vysokotlakou homogenizací, enzymatickou hydrolýzou nebo také přímou mechanickou fibrilací. [10]

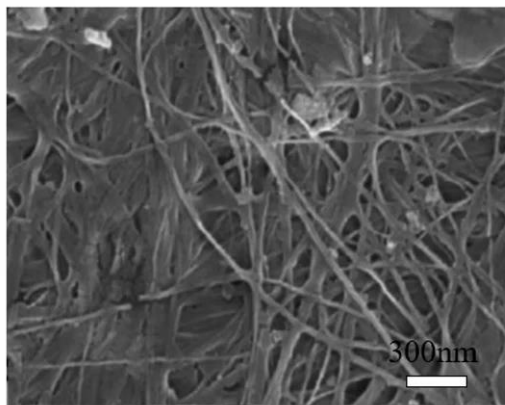


*Obrázek 2 - Celulózová nanovlákná [10]*

Tento materiál byl také dlouhodobě zkoumán švédskými nanotechnology z institutu KTH Royal Institute. Ti pomocí nanocelulózových vláken vytvořili materiál pevnější než pavoučí hedvábí. Postup získání takového materiálu byl následovný: nejprve rozptýlili nanovlákná celulózy ve vodě, v kanálcích o průměru 1 mm. Použili k tomu kyselou (deionizovanou) vodu s nízkou hodnotou pH. Díky tomu získali uspořádaná nanovlákná v těsných svazcích. Tím získali extra pevný, ale zároveň lehký materiál. Vedoucí výzkumu Daniel Söderberg říká, že jde o rekordně pevný biomateriál, který je 8x tvrdší a pevnější než pavoučí hedvábí. [18] Tuhost v tahu tohoto biomateriálu je 86 GPa a pevnost v tahu 1,57 GPa. Jedná se tak o nejpevnější materiál z nanocelulózových vláken. [10]

### 4.1.2.3 Bakteriální nanocelulóza (BC)

Bakteriální nanocelulóza je přírodní exopolysacharidový nanomateriál syntetizovaný řadou bakterií. Tento druh nanocelulózy lze vyrobit z mnoha bakteriálních rodů jako je například *Acetobacter*, *Achromobacter*, *Aerobacter* nebo *Agrobacterium*. Nejpoužívanějším bakteriálním kmenem je gramnegativní bakterie *Gluconacetobacter xylinus* (dříve známá jako *Acetobacter xylinum*). Výroba bakteriální nanocelulózy se skládá ze dvou důležitých procesů, a to fermentace a čištění. Během fermentačního procesu se mikroorganismy mohou volně pohybovat v médiu, případně se připojí k celulózovým vláknům, což vede k vysoce nabobtnalé gelové struktuře. Proces čištění zahrnuje usmrcení mikroorganismů a odstranění buněčných odpadů a kultivačního média z celulózové matrice. Morfologii bakteriální nanocelulózy můžeme vidět na obrázku 3. Může se zároveň změnit v závislosti na specifické bakterii a podmínkách kultivace. Bakteriální nanocelulóza je organická sloučenina s chemickým vzorcem  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , který je shodný s rostlinnou celulózou. Od ní se však liší vyšší krystalinitou, čistotou, stupněm polymerace, kapacitou absorpce vody a pevností v tahu. [10]



Obrázek 3 - Morfologie bakteriální nanocelulózy [10]

## 4.2 Výroba nanocelulózy

Příprava nanocelulózy se skládá ze dvou hlavních bodů, kterými jsou příprava celulózových částic (tzv. čištění celulózy) a následná příprava nanocelulózových částic. Příprava celulózových částic má dva podbody, kterými jsou delignifikace (odstranění hemicelulóz a ligninu) a bělení pomocí chemických činidel. Příprava nanocelulózových částic probíhá pomocí extrakce či izolace nanocelulózy, a to

mechanickými a fyzikálními metodami, při kterých vznikají celulózová nanovlákná, a metodami chemickými a biologickými, které slouží k vytváření celulózových nanokrystalů. [9] [17]

Extrakce celulózy z lignocelulózové biomasy je složitý proces. Tento proces ztěžuje především odolnost buněčné stěny, která je způsobena vysoce krystalickou strukturou celulózy. Dezintegrace celulózy nastane za určitých podmínek, kdy se překoná odpor buněčné stěny, vyhne se rozpadu struktury či ztrátě celulózy, použijeli se rozumné množství energie, vyhne se toxickému odpadu atd. [9] Čištění celulózy musí být přizpůsobeno podle původního zdroje celulózy. [19] Důležitým faktorem pro zvolení vhodného výběru izolační metody je především definování požadovaných vlastností finálního produktu, protože právě tyto vlastnosti mohou být zvolenou metodou do dané míry ovlivněny. [9]

Celulózu můžeme extrahovat z lignocelulózové biomasy pomocí dvou kroků. V prvním kroku se celulóza předupraví – dojde k odstranění necelulózových komponent jako jsou lignin, hemicelulózy aj. Při chemické izolaci necelulózových složek musí následovat druhotné ošetření, které pomůže získu materiálu o nanorozměrech pomocí narušení hierarchické struktury. [9] Ve druhém kroku probíhá extrakce nanocelulózy z celulózových vláken pomocí různých extrakčních metod. [17] Podrobný popis těchto metod je uveden v následujících kapitolách.

#### **4.2.1 Delignifikační proces**

V první fázi extrakce nanocelulózy z lignocelulózového zdroje probíhá odstranění většiny necelulózových komponent (vosků, pektinů, tříslovin, proteinů, hemicelulózy a ligninů. [9] [17] K delignifikačnímu procesu můžeme využít dvou klasických metod – použití kyseliny a chloritanu nebo alkalickou metodu. [17]

Použití metody kyseliny a chloritanu (známé též jako bělicí proces) nalezneme převážně v papírenském průmyslu. Při této metodě dojde k odstranění většiny ligninu, hemicelulózy a dalších necelulózových složek pomocí použití kyseliny octové, chloritanu sodného a destilované vody. Zmíněné chemikálie se smíchají s lignocelulózovou směsí při teplotě 70–80 °C po dobu 4–12 hodin. Do směsi je přidávána kyselina octová společně s chloritanem sodným v pravidelných intervalech, díky čemuž je možné kontrolovat hodnotu pH. Poté se směs míchá i přes noc a proces

je zakončen vymytím destilovanou vodou pro dosažení neutrální hodnoty pH. Získaná směs, označovaná též jako holocelulóza (jejími hlavními složkami jsou hemicelulózy a celulózová vlákna) se suší při teplotě 50 °C. Bílá barva vláken holocelulózy značí úspěšné odstranění ligninu a dalších nečistot. [17]

Při použití alkalické metody odstraňujeme amorfní polymery hemicelulóz a zbytky ligninu za pomoci alkálie. [9] Během alkalického čištění vlákenné dřevě či dužiny dochází k rozpuštění ligninu a k částečné dezinkrustaci celulózových mikrofibril z ostatních složek, které zanechávají určité množství hemicelulózy a pektinu na povrchu mikrofibril. Zmíněné složky jsou důležité pro narušení buněčné stěny při mechanickém působení a pro určité vlastnosti mikrofibril, pokud dojde k jejich homogenizaci a suspenzi ve vodě. Proces extrakce se musí pravidelně kontrolovat z důvodu nechtěné degradace celulózy. Neporušená nanovlákná po extrakci dokazují, že reakce probíhaly pouze na povrchu vlákná. [19]

Nejčastěji používanou alkálií je hydroxid sodný (4–20%), který se vždy míchá s holocelulózou po dobu zhruba 1–5 hodin. Získaný produkt se poté vymývá v destilované vodě dokud se nedosáhne neutrální hodnoty pH. Po dosažení neutrality se směs suší při teplotě 50 °C. Získaným produktem jsou čistá celulózová vlákna. [9] [17] Kromě hydroxidu sodného můžeme využít také hydroxid draselný. [19]

#### **4.2.2 Bělící proces**

Po delignifikačním procesu následuje bělící proces, při kterém se odstraní chromoforové skupiny z ligninové struktury. Získáme tak bílou buničinu a dojde k druhotnému odstranění necelulózových složek. K hlavním činidlům řadíme nejčastěji oxid chloričitý, peroxid vodíku a kyslík. Dříve byl jedním z nepoužívanějších činidel elementární chlor, avšak po rozhodnutí PARCOM (Paris Commission) z roku 1996 se od používání postupně ustoupilo. Všechna zmíněná činidla jsou lépe popsána v následujících odstavcích. Existuje však i více metod pro bělící proces jako je například bělení ozonem, chininové extrakce či užití kyseliny peroctové. [9]

Nejstarším používaným činidlem je elementární chlor. Díky němu dosáhneme vysokého jasů. Na druhou stranu se ale vytvoří látky s velkým dopadem na životní prostředí – halogenové organické sloučeniny (označované AOX). Tyto látky způsobí

také žloutnutí papíru a znamenají pro celý proces vyšší spotřebu vody. Právě kvůli zmíněnému dopadu na životní prostředí a nízké stabilitě buničiny se již nejedná o obvykle používanou metodu. [9]

Vhodnější a více využívanou alternativou použití elementárního chloru je užití oxidu chloričitého ( $\text{ClO}_2$ ). Tato náhrada je založena na vysoké reaktivitě. Při aplikaci  $\text{ClO}_2$  také dosáhneme vysokého jasu jako u elementárního chloru, avšak snížíme produkci halogenových organických sloučenin. Další výhodou oproti elementárnímu chloru je 5x větší rozpustnost ve vodě. I přesto, že má oxid chloričitý nižší dopad na životní prostředí, se stále jedná o derivát chloru (oxid chloričitý je vysoce reaktivní vůči fenolickým skupinám ligninu). [17]

Další vhodnou alternativou je peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ten ale není tak efektivní jako zmíněná bělicí činidla (způsobí pouze barevnou změnu). Jeho účinnost však může být ovlivněna přítomností kovů, které se dají kyselým mytím odstranit. Reakce s peroxidem vodíku jsou obvykle prováděny v kyselém prostředí s hodnotou pH větší než 10, a to při teplotě 60–90 °C. [9]

Posledním neméně využívaným činidlem je kyslík ( $\text{O}_2$ ) použitý v alkalickém prostředí při teplotě kolem 100 °C. Kyslík lze použít také ve spojení s jinými činidly. S peroxidem vodíku slouží například pro bělení či zvýšení účinnosti extrakce a s tím také spojeným získáním kvalitnější buničiny. [9] [17]

Po vyčištění materiálu je na řadě redukce na nanorozměry. Redukce je prováděna buď pomocí chemické hydrolýzy amorfních oblastí nebo mechanickým porušením vazeb mezi vlákny. Celá produkce nanovláken je vysoce energeticky náročný proces. Naštěstí lze tuto energii snížit pomocí předúprav. Jednou z nich je povrchová chemická funkcionalizace, která se využívá pro změnu povrchových vlastností částic. Funkcionalizace lze dosáhnout například pomocí acetylace. Alternativou k acetylaci je sulfonace, která je jedním z nejpoužívanějších procesů, protože k ní dochází při hydrolýze celulózy kyselinou sírovou. Další vhodnou předúpravou je částečná hydrolýza pomocí slabých kyselin či enzymů. [9]

### 4.2.3 Metody extrakce nanocelulózy

Podle extrakčního mechanismu se metody extrakce nanocelulózových vláken a krystalů rozdělují do čtyř různých kategorií – fyzikální, mechanické, chemické a biologické. [9] Souhrnné označení těchto metod bývá top-down. [20] Mezi mechanické metody řadíme homogenizaci, která je nejčastěji využívaná, poté konvenční rafinaci a také mletí či drcení (crashing/cryo-crashing). K fyzikálním metodám patří použití ultrazvuku, UV záření, gama paprsku nebo také použití mikrovln. Chemické metody jsou zastoupeny hydrolýzou, která probíhá v kyselém nebo alkalickém prostředí. Mimo jiné mohou být použity iontové roztoky či organická rozpouštědla. K metodě biologické zařazujeme použití enzymů. [9] Po dezintegraci získáme mikrofibrily typicky jako suspenzi v kapalině (nejčastěji vodě). [19]

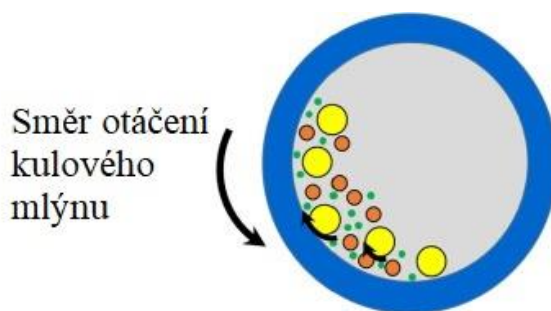
#### 4.2.3.1 Mechanické metody

Mechanické metody patří k nejstarším metodám extrakce nanocelulózy. K první úspěšné izolaci nanocelulózy, která proběhla v první polovině 70. let minulého století, dopomohly právě mechanické metody. [12] Principem většiny mechanických metod je izolace celulóзовých vláken působením vysoké smykové síly k jejich podélnému osovému štěpení, což má za výsledek získání nanocelulózových vláken. [17] Typickými znaky pro mechanické metody jsou velká energetická spotřeba a vysoká časová náročnost. Právě z těchto důvodů jsou tyto metody kombinovány s jinými, aby došlo ke snížení potřebné energie. [9] V následujících odstavcích jsou popsány 2 nejčastěji využívané metody – homogenizace a drcení (crushing).

První metodou je vysokotlaká homogenizace (HPH), která je nejvíce užívaná mechanická metoda extrakce nanocelulózy. Vysokotlaká homogenizace se vždy provádí pomocí průchodu celulóзовé kaše (slurry) malou tryskou při vysokém tlaku (až 1000 barů) při vysoké rychlosti. Právě díky působení vysokého tlaku, vysoké rychlosti a vzniklým nárazovým a smykovým silám dojde ke štěpení celulóзовých mikrovláken na nanometrovou velikost. [17] Při homogenizaci dochází i k přeměně nízkoviskozitního média na vysoceviskozitní médium. [19] Vlastnosti výsledného produktu, rozměry i morfologie můžeme ovlivnit podmínkami homogenizace. Pomocí zařízení s více rozdílnými komorami lze například dosáhnout homogennějšího vzorku.

Výsledný produkt může být ovlivněn také koncentrací celulózové kaše či počtem průchodů v zařízení. [17]

Druhou zmíněnou metodou je drcení neboli crushing, někdy také označováno jako mletí. Jedná se o metodu rozvláknění celulózových vláken. [5] Nejvíce využívaným zařízením pro tuto metodu je kulový mlýn (ball milling). Kulový mlýn se skládá z komory (označované také jako patrona) a koulí, které se mohou lišit nejen svými velikostmi, ale také použitým materiálem (nejčastěji ocel a keramika). Ukázku kulového mlýnu naleznete na obrázku 4. Metoda použití kulového mlýnu spočívá v nasypání zpracované celulózy a koulí do komory, kde dochází vlivem odstředivé síly ke vzniku síly třecí, a to mezi jednotlivými koulemi a mezi koulemi a povrchem komory. Výsledkem tohoto procesu je menší velikost vláken. [17] Při působení těchto sil dochází k praskání, což vytváří kritické napětí ve středu vláknitého materiálu. [9] Velkou výhodou kulového mlýnu je jeho schopnost zpracovávat velký obsah hmoty, a to navíc bez větších potíží (v porovnání s homogenizací, u které dochází k ucpání trysky). Při metodě drcení dochází ke snížení krystalinity celulózy, a to především z důvodu změn v konformaci a v konfiguraci. Díky drcení se také zvyšuje její rozpustnost. Stejně jako homogenizace, tak i drcení může být ovlivněno danými faktory jako je třeba původ celulózy. Z technických faktorů může být drcení ovlivněno počtem či velikostí mlecích koulí, rychlostí mletí, ale také časem mletí. [17]



Obrázek 4 - Ukázka kulového mlýnu [9]

Kromě homogenizace a drcení/mletí existují také speciální mechanické metody, mezi které řadíme například různé konvenční rafinace, exploze páry či tvorbu nanocelulózového materiálu v polymerovém extruderu. Za zmínku stojí také cryocrushing, který spadá pod metodu drcení. Při cryocrushingu ponoříme celulózový materiál, který byl nabobtnán vodou, do tekutého dusíku. Při této metodě používáme



paličky či hmoždír. Zmražený materiál se dostane do mechanického stresu, při kterém krystalky ledu perforují buněčné stěny a vzniknou ledové krystaly. Metody zmíněné v tomto odstavci jsou však velmi náročné na energii a potřebují speciální celulóзовé předúpravy, proto se s nimi v praxi setkáváme jen zřídka. [9]

#### **4.2.3.2 Fyzikální metody**

Fyzikální metody extrakce nanocelulózy vychází z modifikace suspenze vody a celulóзовé buničiny při působení velkého tlaku. Stejně jako u mechanické metody homogenizace, tak i u fyzikálních metod pomáhá vysoký tlak, rychlost a další síly zmenšit rozměry do nanohodnot a i vlastnosti morfologie či rozměry lze ovlivnit homogenizačními podmínkami. Fyzikální metody jsou také kombinovány s jinými metodami extrakce, protože i tyto metody jsou energeticky náročné. [9]

První fyzikální metodou je ultrasonikace. Při této metodě dochází k rozvlákňování celulóзовých vláken působením hydrodynamických sil ultrazvuku. Během toho dochází ke vzniku mechanické oscilační síly, která má za následek vznik, expanzi a implozi mikroskopických bublinek plynu, zatímco molekuly kapaliny absorbují ultrazvukovou energii. [17] Výsledné hydrodynamické síly způsobují defibrilaci celulózy. K tomuto procesu lze využít i mikrokrystalickou celulózu. Podle mnoha studií se ukázalo, že nanovlákná získaná pomocí ultrasonikace mohou dosahovat rozměrů od 20 nanometrů po několik mikrometrů, což dokazuje, že některá vlákna lze izolovat. V závislosti na vlastnostech použitého materiálu může ultrasonikace ovlivnit krystalickou strukturu celulózy různými způsoby. Například při použití čisté celulózy se stupeň krystalinity zvýší, při ultrasonikaci z mikrokrystalické celulózy se snížil a při použití celulóзовé buničiny zůstal konstantní. [21]

Další možnou fyzikální metodou je použití mikrovln, avšak při této metodě dochází k velké degradaci celulózy, což vede k velmi malému zisku nanocelulózy. Působením gama paprsků dojde k hydrogenaci, porušení glykosidických vazeb řetězců a depolymerizaci, což má za následek rozdělení plynné směsi (45–58 % oxid uhličitý, 25–30 % molekulární vodík, 13–18 % oxid uhelnatý, 2–3 % methan). Po několika výzkumech zaměřujících se na molární hmotnost a polydisperzitu ozářených celulóзовých vláken se došlo k závěru, že využití velké energie a škody s ní spojené mají negativní vliv na nadmolekulární a sekundární struktury. [9]

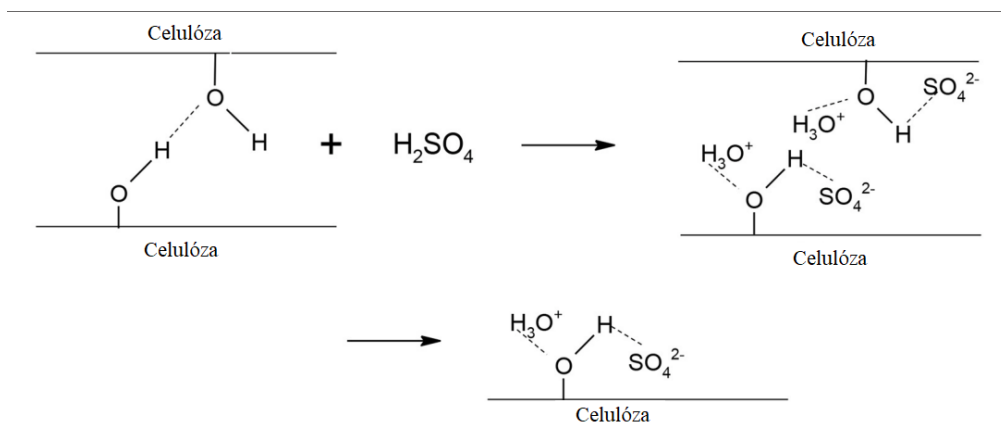
### 4.2.3.3 Chemické metody

Mezi chemické metody sloužící k extrakci nanocelulózy jsou nejčastěji řazeny kyselá hydrolyza a alkalická hydrolyza. Kromě těchto metod se může využívat také organických rozpouštědel či iontových roztoků. [17] Následující kapitoly více přiblíží zmíněné chemické metody.

#### 4.2.3.3.1 Kyselá hydrolyza

První chemickou metodou je kyselá hydrolyza. V dnešní době existuje mnoho kyselin, které dokáží degradovat celulózu. Kyseliny reagují s krystalickými částmi celulózy a odstraňují její amorfni části, díky čemuž vzniká materiál o nanorozměrech. [9] Pro tento proces bývají nejvíce užívány minerální anorganické kyseliny. Nejčastěji se setkáme s kyselinou sírovou ( $H_2SO_4$ ), kyselinou chlorovodíkovou ( $HCl$ ), kyselinou fosforečnou ( $H_3PO_4$ ) a kyselinou bromovodíkovou ( $HBr$ ). U vzniku nanovláken pomocí kyselé hydrolyzy lze ovlivnit morfologii, ale i rozměry, několika způsoby. Důležitý je reakční čas a teplota hydrolytické reakce, avšak svou roli hraje i koncentrace použité kyseliny. Čím více se zvětšuje reakční čas a zároveň s ním stoupá i teplota, tím více se snižuje výtěžek získaného nanoproduktu. Zároveň stoupá i krystalinita. [20]

Proces výroby nanocelulózy začíná dispergací celulózy v roztoku kyseliny. Je důležité zvolit vhodný poměr celulózy a kyseliny. Celulózu ponoříme na zvolený čas do roztoku kyseliny. V drtivé většině případů je použita kyselina sírová. Kyselina sírová začne reagovat s celulózkou a dojde k porušení vodíkových vazeb mezi hydroxylovými skupinami celulózy. Tento proces je popsán na Obrázku 5. Cílem této reakce je oddělení molekulárních řetězců celulózy a její následné rozpuštění. Musíme však dávat pozor na včasné zastavení reakce, jinak by došlo k destrukci celulózy a následnému úplnému rozkladu až na elementární uhlík z důvodu odjímání vody. [22]



Obrázek 5 - Hydrolýza celulózy za použití kyseliny sírové [22]

Během procesu hydrolýzy jsou amorfní oblasti hydrolyzovány. Dochází k průniku hydroxoniových kationtů ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) do řetězců celulózy v amorfních oblastech, díky čemuž dojde k hydrolytickému štěpení glykosidických vazeb a následnému uvolnění jednotlivých krystalitů. Poté je přidána destilovaná voda, aby tuto reakci potlačila. [9] Podle několika studií bylo objeveno, že kyselina sírová o koncentraci 80 % a 90 % je velmi nevhodná pro použití, a to kvůli silné redukci celulózy. Podíváme-li se na koncentraci 50 % a 60 %, zjistíme, že dochází pouze k částečné hydrolýze. Z několika pokusů bylo stanoveno, že koncentrace kyseliny sírové mezi 65 a 70 % se jeví jako nejvhodnější pro použití. Pro celou reakci je důležitá také teplota, kde se jako nejvhodnější ukázala pokojová teplota. [9] [23] Kyselou hydrolýzu obvykle provádíme v kombinaci s ultrazvukem, díky čemuž odstraníme heteropolysacharidy, které se nachází na povrchu nanokrystalů, jež mění elektrostatické chování. Suspenzi následně centrifugujeme a znovu dispergujeme ve vodě až do dosáhnutí neutrální hodnoty pH. [9]

Kyselina sírová se nejčastěji používá jako hydrolyzující činidlo pro svou schopnost esterifikovat hydroxylové skupiny pomocí sulfátových iontů, kdy může dojít k negativně nabitému povrchu celulózových vláken. Díky negativně nabitým sulfátovým skupinám můžeme vyvolat vznik negativní elektrostatických vrstev, které pokrývají nanokrystaly a dále se zlepšují jejich dispergace ve vodě. [9] Na druhou stranu se z důvodu přítomnosti sulfátových skupin snižuje termostabilita nanokrystalů. [20] Podle Mondala je použití kyseliny sírové vhodnější než kyseliny chlorovodíkové z důvodu stabilnější vodné suspenze s nanokrystaly. Použijeme-li však kyselinu sírovou, ovlivníme tak negativně nabitý povrch nanokrystalů, na druhou stranu při

použití kyseliny chlorovodíkové získáme nanokrystaly s neutrálním povrchem. [9] Kyselina sírová také přispívá ke vzniku velmi stabilních koloidních roztoků. [20] Hlavní nevýhodou použití kyseliny sírové je její závadnost pro životní prostředí, kdy může kontaminovat odpadní vody. Celý proces a především jeho konečná fáze tedy musí probíhat s ohledem na tuto skutečnost. [24]

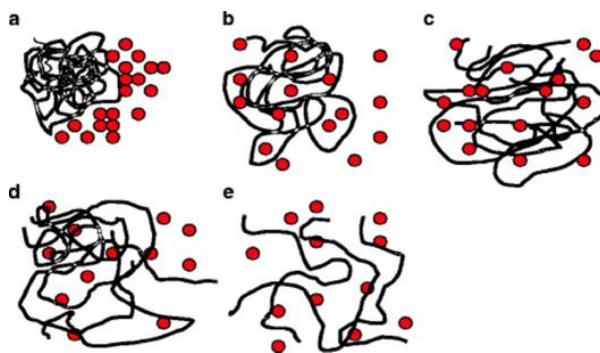
#### **4.2.3.3.2 Alkalická hydrolýza**

Pomocí alkalické hydrolýzy provádíme částečné oddělení celulóзовých vláken z buněčné stěny. Díky alkalické hydrolýze vylepšujeme fyzikální, ale i chemické vlastnosti celulózy (např. reaktivitu s ostatními chemickými činidly). Pro alkalickou hydrolýzu nejčastěji využíváme ředěné roztoky hydroxidu sodného (1–10%) při nízkých nebo vyšších teplotách, případně používáme koncentrovaný hydroxid sodný (>10%), a to pouze při nízkých teplotách. [17]

#### **4.2.3.3.3 Použití organických rozpouštědel**

Velmi dobrá struktura a silné intermolekulární a intramolekulární vodíkové vazby způsobené hydroxylovými skupinami udělaly z celulózy odolný a nerozpustný materiál ve vodě i v široké škále organických a anorganických rozpouštědlech. Pro rozpuštění jejich řetězců tak potřebujeme dostatečně snížit entropii, což nastává právě při rozpuštění dlouhých řetězců. Kromě tohoto kritéria však hraje svou roli v rozpouštění celulózy i molekulární hmotnost. [9]

Pro rozpuštění celulózy je potřeba, aby dané rozpouštědlo bylo schopné průniku (difuze) do řetězců celulózy a mohlo tak oddělit její amorfni a krystalické oblasti. Rozpouštědlo se zaměří na vodíkové vazby uvnitř krystalických oblastí. Amorfni oblasti jsou pomocí rozpouštědla rovněž rozděleny. Celý proces rozpuštění celulózy má 5 částí, které jsou znázorněny na obrázku 6. [25]



Obrázek 6 - Mechanismus rozpouštění celulózy [25]

Nejprve se pevná fáze celulózy dostává do kontaktu s rozpouštědlem. (a) Poté pevná fáze nabobtná z důvodu působení rozpouštědla na stěnu celulózy. (b) Následně bobtnání dosáhne bodu rozuzlení struktury. (c) Dalším krokem je přeměna pevných řetězců z nabobtnalé fáze do fáze pevné. (d) Posledním krokem je vývoj solubilizace (nepravého rozpouštění látek v kapalině, ve které by byla jinak nerozpustná) uvnitř pevného materiálu (e). [25]

Vhodné celulózové rozpouštědlo musí, kromě zmíněné schopnosti difuze, splňovat několik dalších podmínek. Jednou z nich je volná kapacita, aby mohlo dojít k uvolnění a rozpletení celulózových řetězců. Další podmínkou je schopnost narušit krystalickou strukturu. Pomocí těchto podmínek je možné určit vhodná rozpouštědla. Všechna vhodná rozpouštědla jsou ale vysoce toxická pro životní prostředí, tudíž nemůže dojít k jejich znovupoužití, případně jsou velmi drahá. Z těchto důvodů se vědci zaměřují na používání organických rozpouštědel. Jejich hlavní výhodou jejich schopnost znovupoužití pomocí destilace (zde může ale dojít i k regeneraci celulózy, hemicelulózy a ligninu). Nejvíce využívaná rozpouštědla jsou kyselina trifluoroctová (TFA), dimethylformamid (DMF), dimethylsulfoxid (DMSO) a N-methylmorpholin-N-oxid (NMMO). [9]

U celulózových rozpouštědel odlišujeme dvě základní skupiny – derivatizační a nederivatizační. V každé zmíněné skupině poté rozdělujeme vodná a nevodná media. U derivatizační skupiny rozpouštědel pozorujeme změnu celulózy ještě před tím, než je rozpuštěna, což je způsobeno reakcí s 1 až 3 hydroxylovými skupinami řetězce. Celulóza tak získává lepší rozpustnost v konvenčních rozpouštědlech. Typickými příklady derivatizačních celulózových rozpouštědel jsou kyselina trifluoroctová ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) a kyselina mravenčí ( $\text{HCOOH}$ ). U nederivatizační skupiny rozpouštědel

můžeme sledovat rozpouštění celulózy pomocí intermolekulárních interakcí, při kterých celulóza zůstává beze změny před rozpuštěním, avšak dojde k narušení sil v její struktuře. Tento proces je tedy bez chemické modifikace celulózy. Nederivatizační rozpouštědla jsou také velmi často využívána při produkci esenciálních a vysoce upravených derivátů celulózy. Typickými příklady nederivatizačních celulóзовých činidel jsou Thiokyanatan amonný ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) a dimethylacidamid ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ). [9]

#### 4.2.3.3.4 Použití iontových roztoků

Jako iontové kapaliny můžeme označit organické soli v kapalném stavu, které se skládají z kationtů a aniontů. Mezi jejich důležité vlastnosti patří nehořlavost, chemický a tepelná stabilita, bod tání pod  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a velmi nízký tlak páry. V současnosti se využívá přes 20 známých roztoků, které umí rozpouštět celulózu a narušit intramolekulární meziřetězcové vodíkové vazby. Tento proces probíhá převážně v aniontových částech roztoků. Hlavní výhodou použití iontových roztoků je jejich možnost znovupoužití, kdy se použitý roztok zotaví pomocí iontové výměny, reverzní osmózy či pomocí vypařování. [9] [17]

Podle některých studií je možné rozpouštění celulózy ve vybraných hydrofilních iontových kapalinách, avšak tento proces je časově náročný, což lze vyřešit ohřátím pomocí mikrovln. Mezi takové kapaliny patří například 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid (BMIMCl) a 1-allyl-3-methylidazolium chlorid (AMIMCl). Další studie ukazují, že z iontového roztoku celulózy můžeme opět celulózu regenerovat, a to přidáním etanolu, acetonu nebo vody. [26]

K nejpoužívanějším a nejúčinnějším iontovým roztokům rozpouštějícím celulózu patří například benzyltrimethylammonium hydroxid (známý též jako Triton B), který je schopný rozpustit až 98 % celulózy za 1 den. [17] Dalším rozpouštědlem je tetrabutylammonium fluorid trihydrát/dimethylsulfoxid (známý jako TBAF/DMSO), který rozpustí 100 % celulózy za pouhých 20 minut. Za zmínku stojí také tetrabutylammonium hydroxid/dimethylsulfoxid (označovaný jako TBAH/DMSO), jenž je schopen rozpustit 95 % celulózy za hodinu. [27]

#### **4.2.3.4 Biologické metody**

Hlavní biologickou metodou extrakce nanocelulózy je enzymatická hydrolýza, což je proces biologického čištění, při kterém se enzymy využívají pro trávení či úpravu celulóзовých vláken. Enzymatické úpravy jsou optimální v ohledu na životní prostředí a také se spotřebuje méně energie než při použití jiných metod. Obecně platí, že použití enzymů pro biologickou metodu může probíhat za mírnějších podmínek oproti ostatním metodám, avšak prodlouží se tak doba potřebná k procesu. [28] K vyřešení tohoto problému je enzymatická hydrolýza vždy součástí ostatních metod. [29] Moniruzzaman a kol. studovali separaci celulóзовých vláken z dřevěných štěpků předúpravou s iontovou kapalinou pro zvětšení dostupné povrchové plochy následovanou enzymatickou hydrolýzou s lakázou. Získaná nanocelulóza vykazovala vyšší krystalinitu a tepelnou odolnost než přírodní dřevěná vlákna. [29]

### **4.3 Vlastnosti nanocelulózy**

Některé vlastnosti nanocelulózy byly již zmíněny výše. Liší se v závislosti na typu nanocelulózy, ale také v závislosti na jejím použití. Typickými vlastnostmi jsou však dobrá biokompatibilita, rychlá biologická rozložitelnost a nízká toxicita. Nesmíme také zapomenout na její velký specifický povrch, rozsáhlé možnosti chemické modifikace a dobré izolační vlastnosti. Nanocelulóza je známá také pro její retardační účinky vůči ohni. Pevnost v tahu, která dosahuje 500 MPa (podobně jako hliník), umožňuje tvořit lehké, ale zároveň pevné kompozity (ve srovnání s ocelí je pevnost srovnatelná, avšak je 8x lehčí). Další vlastností, která stojí za zmínku, je schopnost tvořit tenké filmy, kde oceňujeme průhlednost nanocelulózy. Konkrétní vlastnosti nanocelulózy jsou vždy uvedeny i u jednotlivých aplikací. [30]

### **4.4 Využití a aplikace nanocelulózy**

Díky vlastnostem nanocelulózy vzniká velmi zajímavý materiál s širokou škálou použití. Nanocelulóza nachází své využití nejen jako přídavek vylepšující vlastnosti jiných materiálů, ale také jako materiál dodávající nové funkce materiálům současným. Velké možnosti aplikací získává nanocelulóza také ve formě kompozitů. [9] V následujících kapitolách jsou popsány nejčastější využití a aplikace.

#### **4.4.1 Biomedicínské aplikace**

První využití nanocelulózy v biomedicínském odvětví datujeme k roku 2006, kdy Kramer se svým týmem zkoumali její využití jako biomateriálu pro konstrukci tkáňových náhrad, kdy byla nanocelulóza využita především pro její výborné schopnosti jako jsou kapacita absorpce vody, síla, elasticita, nanovláknitá struktura a biokompatibilita. [31] V téže roce vydal stejný tým práci zaměřenou na využití nanocelulózy jako umělých krevních cév, manžet pro nervovou chirurgii, obvazů pro zvířata a kosmetické tkáně. [11]

O rok později, v roce 2007, se již začalo rozvíjet odvětví tkáňového inženýrství zaměřené na využití nanocelulózy. Došlo k vývoji speciálních tkáňových nosičů (scaffoldů), které byly vyráběny z bakteriální nanocelulózy. [32] Nanocelulóza našla své využití i v přípravě antibakteriálních a antifungálních léčiv. [11] V dalších letech se zaměřil výzkum použití bakteriální nanocelulózy v biomedicínském prostředí jakožto materiálu pro obvazy ran a tělesné implantáty. Více se rozšířila i aplikace nanocelulózy jako materiálu pro náhrady cév a kostních tkání. [33] Následující léta poté přinesla „velký boom“ v oblasti nanocelulózy, jakožto biomedicínského materiálu. Nanocelulóza se stala součástí speciálních papírových listů pro extrakci oligomerů DNA. Povrchy s nanocelulózou modifikované pomocí ireverzibilní adsorpcí karboxymethylcelulózy získaly své místo jako platforma pro kovalentní vazbu protilátek na imunotesty (například pro detekci hemoglobinu). Bakteriální nanocelulóza se navíc uplatnila při výrobě neurotrubiček, které napomáhají akumulaci neurotrofických faktorů, což usnadnilo regeneraci nervů. [11]

Nejen celulózové nanofibrily přítomné v bakteriální nanocelulóze, ale i další formy nanocelulózy jako jsou nanovlákná či nanokrystaly mají velký potenciál v tkáňovém inženýrství a dalších biomedicínských aplikacích. Bakteriální nanocelulóza má rovněž nízkou toxicitu, což z ní dělá výborný materiál s obrovským potenciálem dalšího využití v tomto odvětví. [11]

#### **4.4.2 Využití v obalovém průmyslu**

Aplikace nanocelulózy jsou většinou přijímány obalovým průmyslem, jako náhrada použití syntetických polymerů získaných z petrochemických zdrojů. Kromě nanoměřítkového rozměru u nanocelulózy oceňují její vlastnosti plynové a vodní



bariéry, které slouží pro výrobu nanokompozitních povlaků se silnou stavební sítí pro průchod penetrantu. Kromě toho se získává z obnovitelného zdroje, je cenově efektivní a netoxické povahy, což je vhodné pro aplikace balení potravin. [24] Některé studie uvádějí, že nanobiokompozitní fólie byla vyvinuta pro aplikace na balení potravin spolu s matricí nanojílu a kyseliny polymléčné (PLA), která má nanocelulózu jako ztužující činidlo, což vedlo k významnému zlepšení bariérových vlastností vody a kyslíku. [34] Jako matrice pro vývoj kompozitních folií s nanocelulózou, jakožto zpevňujícím polymerem se zlepšenou plynovou bariérou a mechanickými vlastnostmi pro účely balení, lze použít také karboxymethylguar (CMG), agar či polopronikající polymerní síť z poly(vinylalkoholu)/polyakrylamidu. Další možná využití nanocelulózy v tomto odvětví jsou například průhledné obaly, „chytré obaly“ či antimikrobiální obaly [24]

#### **4.4.3 Využití v elektronickém průmyslu**

Nanocelulóza hraje důležitou roli v elektronickém průmyslu také ve formě nanocelulózových kompozitních filmů, kde se využijí její vlastnosti jako je zvýšená vodivost a flexibilita. Polyanilinové nanocelulózové kompozitní filmy se uplatňují jako senzory na bázi papíru, flexibilní elektrody, elektronická zařízení a vodivá lepidla. [24] Kompozit polypyrolu, nanocelulózy a uhlíkových vláken může být použit k výrobě elektrod ale také papírových energetických zařízení s efektivním využitím energie, vysokou rychlostí nabíjení a vybíjení, vysokou kapacitou článků a cyklickým výkonem. [35] Flexibilní organická elektronika může být také navržena po vedení s nedopovaným poly-(3,4)ethylendioxythiofenem a bakteriálními nanocelulózovými kompozitními flexibilními membránami s vysokou elektrickou vodivostí. [24] V elektronickém odvětví najdeme nanocelulózu také ve flexibilních displejích, flexibilních obvodech a solárních člancích, kde je využit nanocelulózový papír, který je průhledný, opticky čirý a skládací. [36] Opticky transparentní nanocelulózový papír z dřevěné moučky je vysoce pevný (223 MPa) materiál s minimální tepelnou roztažností, proto je perfektní náhradou klasických konvenčních papírů. [17]

#### **4.4.4 Využití v celulózo-papírenském průmyslu**

Aplikace nanocelulózy v papírenském průmyslu je hojně rozšířená pro její pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, nízký dopad na životní prostředí a

recyklovatelnost. Navíc díky volným hydroxylovým skupinám nanocelulózy můžeme snadně upravovat další vlastnosti. Nanocelulóza zvyšuje hustotu papíru (především vazby oblastí, které za to jsou zodpovědné), funguje jako bariéra pro vzduch, kyslík i třeba olej. Nanocelulóza zlepšuje také odolnost v ohýbání.[37] Blokace pórů přímo v matici navíc způsobuje špatnou propustnost. [38] Za zmínku stojí i schopnost přemostění se sousedními vlákny a formování, které se zlepšují přidáním nanocelulózy. To způsobuje pevnostní vlastnosti papíru pomocí dobrých vazeb mezi vlákny. Díky těmto vlastnostem a schopnostem je nanocelulóza vhodným přídavkem při výrobě papíru. [37]

Přídavek celulózových nanovláken může být použit buď na začátku procesu výroby papíru, a to ve formě celulózové kaše (slurry), nebo až na jeho konci jako bionanopovlakový materiál, jelikož je nanocelulóza extrahována z celulózového zdroje a je přítomná ve formě vodné suspenze. Přídavek nanocelulózy tak přidává nový rozměr do výroby papíru. [39] V následujících kapitolách bude rozdělena aplikace nanocelulózy v papírenském průmyslu na přídavky do zanášky (aditiva) a na aplikaci ve formě nátěru.

#### **4.4.4.1 Aplikace nanocelulózy jakožto přídavku (aditiva)**

Nanocelulózu lze použít jako bionanoplivo s či bez retenční pomoci při procesu výroby papíru. Můžeme ji smíchat s pevnou složkou základní hmoty, tj. zanášky, ve formě anorganického plniva nebo dlouhých vláken, aby se mohla usadit na jejím povrchu. Nanocelulózová vlákna se dají použít jako suché pevnostní aditivum v listech se slabými vnitřními spoji – jedná se především o listy vyrobené z recyklovaných papírů či několikrát chemicky upravovaných chemických buničín. [39] K úpravě vlastností papíru se použijí nanovlákná celulózy společně s dalšími přídavky, kterými mohou být různá plniva či kationtové polymery. [37]

Missoum se svým týmem vyprodukovali nanovlákná celulózy z enzymaticky předem upraveného smíšeného běleného dřeva (60 % smrk a 40 % borovice) pomocí mechanického rozkladu v Masuko Grinderu a poté, pomocí konceptu nanoemulze nanovláken, naroubovali dimer alkyketenu (AKD) do nanovláken za účelem jejich modifikace. Následně zavedli modifikovaná nanovlákná do celulózové kaše (slurry) a získali tak materiál s nejvyšší mírou retence. Nanovlákná modifikovaná pomocí AKD

vykazovala v papíru silné hydrofobní účinky a zároveň zesílily jeho mechanické vlastnosti. [40]

Hubbe se svým týmem zase zkoumal účinek acetylovaných a neacetylovaných nanovláken celulózy na bělenou buničinu z měkkého dřeva pomocí retenčního prostředku C-PAM (kationický polyakrylamid). Nanovláknata získaná z ultra jemné třecí brusky byla modifikována heterogenním acetylačním procesem. Hubbe zjistil, že neacetylovaná nanovláknata vykazovala zvýšenou hustotu, větší odpor proti roztržení a vyšší pevnost v tahu bez výraznějšího snížení absorpce vody. Na druhou stranu acetylovaná nanovláknata vykazovala zvýšenou schopnost odpuzovat vodu a sníženou absorpci vody o zhruba 23 %. Zjistil také, že povrchová úprava nanovláken pomocí kyseliny mléčné navíc zvyšuje schopnosti drenáže, aniž by došlo k oslabení mechanických a fyzikálních vlastností papíru. [41]

Jak bylo již zmíněno, aditiva nanocelulózy zlepšují vlastnosti papíru. Přídavek 4 % celulóзовých nanovláken do papíroviny zvýší hustotu až o 30 %, přidání 10 % nanovláken do papíroviny může zvýšit hustotu až o 50 %. [42] S přidáním nanovláken se snižuje také propustnost. Mimo jiné přídavky nanovláken ovlivňují odolnost proti roztržení díky zvýšení elasticity. [38] Nanocelulóзовá aditiva rovněž ovlivňují i pevnostní vlastnosti – Ahola se svým týmem vyzkoumal, že stačí 6% přídavek nanocelulóзовých vláken k nárůstu pevnosti v tahu o 100 %. [43] Kromě těchto změn zvyšuje nanocelulóza také odolnost vůči hoření, lze ji tedy použít i jako retardační aditivum. [38]

#### **4.4.4.2 Aplikace nanocelulózy ve formě nátěru**

V případě použití nanovláken celulózy ve formě nátěrového materiálu po samotné výrobě papíru nedochází k ovlivnění odvodňovacích vlastností papíru při jeho samotné výrobě. Nanovláknata celulózy lze použít jako průhledné a biologicky odbouratelné povrchové filmy, které mají vyšší bariérové vlastnosti proti oleji a vodě, dokonce se snižuje i propustnost pro vzduch. Množství nátěrové hmoty závisí na technice nátěru. Pro nanášení existuje mnoho technik jako natírání válečkem, postřik nebo lisování povlaku po nanosení nanocelulózy na povrch papíru. [37]

Za zmínku stojí také pěna z nanovláken, která se aplikuje na povrch papíru. Získáme tak silnou vrstvu povlaku s nízkou hmotností. Pěna snižuje propustnost

vzduchu a zvyšuje hladkost. [37] Chin a Feng vyvinuli patent (US 20140050922 A1) pro nátěry na bázi celulókových nanovláken, pigmentů, latexu a pomocného aditiva (škrob, lubrikanty, odpěňovače atd.) ve vodní suspenzi. Tento typ nátěru zvyšuje odolnost proti trhání a zlepšuje hladkost natíraného papíru. Také snižuje riziko porušení přilnavosti nátěru k papíru. Autoři tvrdí, že tento typ natíraného papíru je vhodný pro vysoce kvalitní papír pro tisk a pro balící papír potravin a kosmetiky. [37]

Nanocelulókové nátěry a zanášky zlepšují vlastnosti papíru. Papír natřený nanocelulóovým nátěrem vykazuje vyšší pevnost v tahu a odolnost vůči roztržení. Je to způsobeno především vazbami, které se po nanesení vytvoří uvnitř celulókových vláken. Tyto vazby následně zvyšují i celkovou pevnost papíru. Rovněž se zvyšuje i schopnost odolávat ohýbání, a to jak u papíru, tak u kartonu. Při použití pěti vrstev nátěru se tato odolnost zvýšila až o 50 %. [37] Hladkost papíru je také zvýšena pomocí nanocelulózy, kdy póry papíru vyplní nanocelulózová vlákna. Tato výplň pórů zároveň vytváří silnou bariéru, která odolává prostupu vody, kyslíku a nepropustí ani olej. [39]

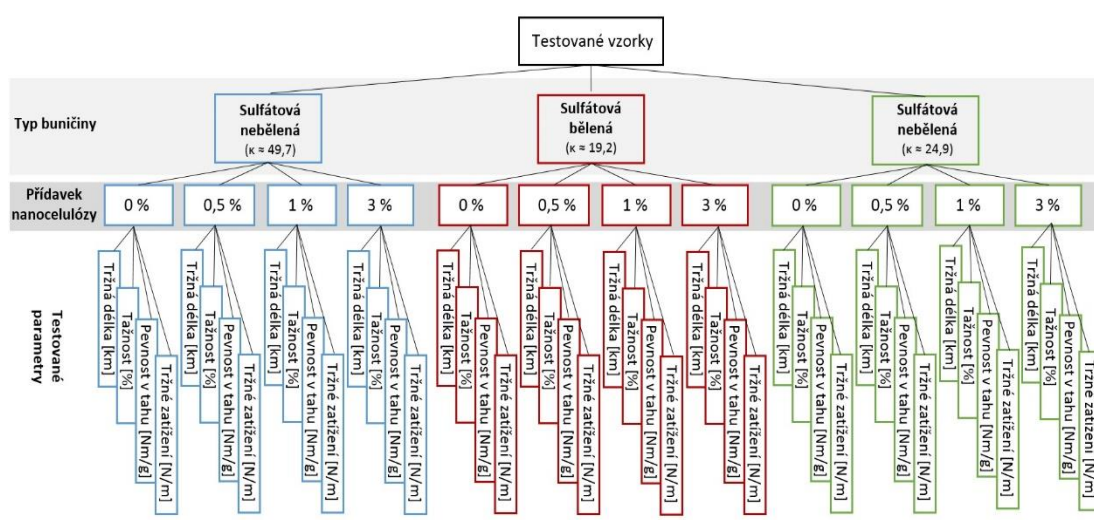
#### **4.4.5 Ostatní aplikace nanocelulózy**

Kromě výše zmíněných aplikací se nanocelulóza využívá i v další řadě odvětví. Nalezneme ji například v textilním průmyslu, kde se využívají její nanovlákná, a to především pro svou lehkost a pevnost. Absorpční schopnosti nanocelulózy jsou rovněž vítanou vlastností. [17] Nanocelulózu lze využít i jako nízkokalorickou náhradu sacharidů, kdy nahrazuje zahušťovadla, nosiče chuti a stabilizátory suspenze. Mimo jiné ji nalezneme v celé řadě potravinářských výrobků jako jsou ochucené náplně, hranolky, oplatky, polevy, omáčky či pudinky. [44] Další využití nanocelulózy je například náhrada petrochemikálií, kdy nanocelulózu použijeme v barvách, lepidlech či kosmetice. [45] Své místo si nanocelulóza našla i při výrobě lehkých, ale velmi odolných neprůstřelných vest. Dokonce se ukázalo, že je silnější než kevlar, avšak kvůli své ceně není dosud tolik rozšířená. [46] Nanocelulóza se uplatňuje své použití také ve stavebnictví, kdy bývá součástí stavebních materiálů. Nalezneme ji rovněž i v izolaci, kde se vyskytuje v podobě pěny. Podíváme-li se do Japonska, uvidíme použití nanocelulózy dotažené až na vrchol možností, jelikož firma Morgan Motor Company ve spolupráci s Toyota Motor Corporation vytvořila první osobní automobil

z nanocelulózy (NCV – nanocellulose vehicle). Jedná se o první automobil vyrobený z obnovitelného zdroje. [30]

## 5 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zaměřuje na měření vybraných pevnostních vlastností papíru s přidavkem nanocelulózy. V první polovině experimentální části se nachází příprava testovaných vzorků vyrobených ze třech rozdílných buničin (označených A, B a C), které jsou charakterizovány níže. U použitých buničin se rovněž stanovilo Kappa číslo, které nám říká, který vzorek je nejčistší (s nejmenším podílem zbytkového ligninu). Následně byly vytvořeny archy papíru s vybraným procentuálním přidavkem nanocelulózy (0 %, 0,5 %, 1 % a 3 %). U každého archu papíru byla měřena tržná délka, tažnost, pevnost v tahu a tržné zatížení (schéma návrhu experimentu viz obrázek 7). Měření těchto vlastností probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 1924-2. Druhá polovina experimentální části se poté zaměřuje na zpracování získaných výsledků, vytvoření grafů pro zřetelnější porovnání a jejich následné zhodnocení.



Obrázek 7 - Schéma návrhu experimentu

### 5.1 Metodika

#### 5.1.1 Použité materiály

##### 5.1.1.1 Nanocelulózová vlákna

Nanocelulózová vlákna pro tuto bakalářskou práci dodala kanadská firma Cellulose Lab, která se zaměřuje nejen na celulózová nanovlákná, ale také na nanokrystaly a bakteriální nanocelulózu. Pro tuto práci byla použita nanocelulózová vlákna v podobě hydrogelu (obrázek 8). Charakteristické vlastnosti použitého

nanocelulózového hydrogelu jsou uvedeny v následující tabulce 1 konkrétněji jsou všechny informace o tomto produktu popsány v Bezpečnostním listu a Specifikacích produktu (samotných vláken i hydrogelu) v příloze 1 a 2. Nanocelulózová vlákna ve formě hydrogelu byla ke vzorkům buničiny přidávána v podobě 0,5 %, 1 %, a 3 % hmotnostního přídatku.

Tabulka 1 – Vlastnosti nanocelulózového hydrogelu [47]

Parametr	Specifikace
Vzhled	průhledný, bez zápachu, kašovitá forma
Obsah sušiny	1 % hmotnosti
Rozměry vláken	šířka 40 nm délka až několik stovek $\mu\text{m}$
Vlastnost povrchu	hydrofilní 31-33 $\text{m}^2/\text{g}$ (BET)
Hustota	1,0 $\text{g}/\text{cm}^3$ vodného gelu

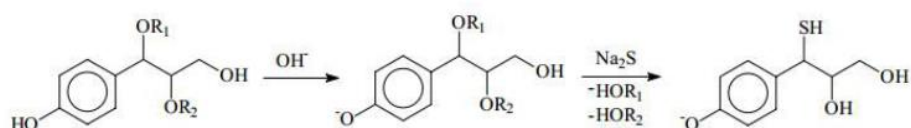


Obrázek 8 - Hydrogel CNF [47]

### 5.1.1.2 Buničina

Pro tuto bakalářskou práci byla vybrána buničina vyrobená sulfátovým způsobem, což je dnes nejpoužívanější způsob výroby buničiny. Smyslem sulfátového varného procesu je oddělit dřevná vlákna rozpuštěním ligninu, který se nachází v buněčných stěnách. Základní reakcí tohoto procesu je tedy delignifikace. K rozpuštění ligninu zde využíváme roztok hydroxidu sodného (NaOH) a sulfidu sodného (Na<sub>2</sub>S). Tato směs nese název bílý louh. Na výchozí surovinu v talkové nádobě působí varný louh za vysokého tlaku (7-9 atm) a vysokých teplot (160-180 °C)

po dobu 2–6 hodin. Lignin je odstraněn ze stěn vlákna, ale také ze střední lamely. U ligninu dojde k neutralizaci kyselých hydroxylových skupin ( $-OH$ ) a poté k hydrolyze za vzniku ve vodě rozpustných solí, jak můžeme schematicky pozorovat na obrázku 9. V druhé fázi delignifikace dojde k úbytku ligninu přibližně o 90 %. V poslední fázi klesá významnost delignifikace a začíná růst depolymerizace celulózy, proto je zapotřebí včas tuto reakci ukončit. Ztráta celulózy je přibližně 10–15 %. Nakonec by docházelo ke vzniku nových vazeb mezi polysacharidy a ligninem, které jsou velmi stabilní, a tudíž v procesu výroby buničiny nežádoucí. [52]



Obrázek 9 - Schéma hydrolyzy [53]

Pro tento výzkum byl, použity 3 odlišné druhy sulfátové buničiny z celulózy Mondi Štětí, a.s.: První (A) byla nebělená sulfátová buničina (z linky Kamyr), druhá (B) byla bělená sulfátová buničina (bělená  $ClO_2$ ) a třetí (C) byla též nebělená sulfátová buničina (z linky Superbatch). Nebělené buničiny se lišily číslem Kappa, resp. stupněm odvaření, které bylo v rámci této práce také stanoveno (viz následující kapitola 5.1.1.2.1).

#### 5.1.1.2.1 Stanovení stupně odvaření

U každé buničiny (viz obrázek 10) byl vypočítán stupeň odvaření buničiny neboli Kappa číslo ( $\kappa$ ). Kappa číslo vyjadřuje stupeň delignifikace dřeva, konkrétně nám říká, jaké množství ligninu je obsaženo v buničině. Čím nižší Kappa číslo máme, tím je buničina čistší. Kappa číslo rovněž vyjadřuje množství manganistanu draselného (v ml), které se spotřebuje k oxidaci látek obsažených v 1 g absolutně suché buničiny. Takto stanovené Kappa číslo slouží k vyjádření stupně delignifikace, bělitelnosti, případně relativní tvrdosti buničiny či obsahu ligninu v buničině. [48]





Obrázek 10 - Vzhled testovaných buničin

Při stanovení stupně odvaření pozorujeme oxidaci ve vodě rozvlákněného vzorku buničiny v přítomnosti kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) s přesně odměřeným množstvím manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ). Nespotřebovaný zbytek manganistanu se titračně stanoví. Přesný výsledek získáme pouze u takových navážek buničin, při kterých je spotřebována polovina přidaného manganistanu. Z důvodu zdlouhavého získávání přesné navážky slouží k zjištění výsledků korelační tabulka (tabulka 2). Při oxidaci reaguje převážně lignin, proto je možné dopočítat jeho přibližný obsah. [48]

Pro stanovení stupně odvaření jsou potřeba následující chemikálie:

- Dichroman draselný ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- Kyselina chlorovodíková ( $\text{HCl}$ )
- Jodid draselný ( $\text{KI}$ )
- Kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$ )
- Thiosíran sodný ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
- Škrobový maz
- Voda

#### **Stanovení faktoru thiosíranu sodného**

Ke stanovení faktoru bylo do titrační baňky odpipetováno 25 ml dichromanu draselného o koncentraci 0,001667 mol/l a okyseleno 6 ml 25% kyseliny chlorovodíkové, která byla odměřena v odměrném válci. Tato směs byla titrována thiosíranem sodným o koncentraci 2,0 mol/l. Konec titrace byl indikován 0,2%

škrobovým mazem, který umožnil přechod z oranžové do šedomodré až zelené barvy. Titrace a výpočet faktoru byla provedena u každého vzorku dvakrát. Faktor thiosíranu byl vypočten ze vzorce

$$f = \frac{5 \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot c_{KMnO_4}}{b_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3}},$$

kde  $V_{K_2Cr_2O_7}$  je odpipetovaný objem  $K_2Cr_2O_7$ ,

$c_{KMnO_4}$  je koncentrací  $KMnO_4$ ,

$b_{Na_2S_2O_3}$  je spotřeba 2 mol/l  $Na_2S_2O_3$  v ml,

$c_{Na_2S_2O_3}$  je koncentrací  $Na_2S_2O_3$ .

### Slepý pokus

Do 2000 ml skleněné kádinky bylo nalito 790 ml destilované vody. Do kádinky o objemu 250 ml bylo odpipetováno 100 ml  $KMnO_4$  o koncentraci 0,02 mol/l, a toto množství bylo smícháno se 100 ml  $H_2SO_4$  o koncentraci 2 mol/l, která byla odměřena odměrným válcem. Tato směs byla přelita k destilované vodě a kádinka byla po směsi vypláchnuta 10 ml destilované vody, která byla následně přidána do dvoulitrové kádinky, aby vzniklo 1000 ml reakční směsi. Za stálého míchání bylo do kádinky z odměrného válce přidáno 20 ml roztoku  $KI$  o koncentraci 1 mol/l a následovala titrace celého obsahu kádinky roztokem  $Na_2S_2O_3$  o koncentraci 0,2 mol/l. Konec titrace indikoval škrobový maz, který umožnil přechod do čirého obarvení. [49]

### Vlastní stanovení

Při vlastním stanovením bylo postupováno podle normy ČSN ISO 302 (50 0258). Podle předpokládaného stupně odvaření byl ke stanovení použit vzorek absolutně suché buničiny o hmotnosti 0,7 až 1,3 g, který byl převeden do plastové nádoby o objemu 1000 ml a zalit 50 ml destilované vody. Takto připravený vzorek byl ponechán 1 minutu bobtnat. Během této doby byly svazky vláken rozduřovány pomocí tyčinky s rozšířeným koncem. Potom byla suspenze doplněna na objem 250 ml destilovanou vodou a byla intenzivněji rozvlákňována laboratorním rozvlákňovačem po dobu 2 minut.

Po rozvláknění byl vzorek kvantitativně převeden do skleněné kádinky o objemu 2000 ml, plastová nádoba byla vypláchnuta destilovanou vodou, která byla také přidána do kádinky, a celkový objem suspenze byl doplněn na 790 ml.

Do kádinky o objemu 250 ml bylo odpipetováno 100 ml  $\text{KMnO}_4$  o koncentraci 0,02 mol/l a smícháno se 100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci 2 mol/l, jejíž objem byl odměřen odměrným válcem. Tato směs byla přilita do 2000 ml kádinky s připraveným vzorkem, který už byl míchán míchadlem. Ihned po přidání směsi byly spuštěny stopky nastavené na interval 10 minut. Kádinka od směsi byla vypláchnuta 10 ml destilované vody a ta byla přidána ke vzorku, aby celý objem dosáhl 1000 ml reakční směsi. Po uplynutí 10 minut byla reakce přerušena přilítím 20 ml KI o koncentraci 1 mol/l. odměřeného odměrným válcem. Vyloučený jod byl ihned titrován  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o koncentraci 0,2 mol/l, kdy konec titrace byl indikován škrobovým mazem s barevným přechodem z fialovohnědé barvy do úplného odbarvení. [49]

### Výpočet čísla Kappa

Pomocí vypočteného faktoru  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $f$  a spotřeby  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  při slepém pokusu  $a_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , koncentrace  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , spotřeby  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  při analýze suspenze buničiny  $b_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  a koncentrace  $\text{KMnO}_4$   $c_{\text{KMnO}_4}$  byl vypočten objem  $\text{KMnO}_4$   $V_{\text{KMnO}_4}$  podle vztahu

$$V_{\text{KMnO}_4} = \frac{(a_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - b_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot f}{5 \cdot c_{\text{KMnO}_4}}$$

Po výpočtu objemu roztoku  $\text{KMnO}_4$   $V_{\text{KMnO}_4}$  bylo nutné stanovit tzv. korekční faktor  $d$ . Tento údaj byl odečten z tabulky 2, kde hledaná hodnota byla nalezena pomocí prvního sloupce, který znázorňuje desítky, a prvního řádku, který zobrazuje jednotky hodnoty vypočítané spotřeby  $\text{KMnO}_4$   $V_{\text{KMnO}_4}$ .

Tabulka 2 - Korelační tabulka pro stanovení Kappa čísla

$V_{\text{KMnO}_4}$ , ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,958	0,960	0,962	0,964	0,966	0,968	0,970	0,973	0,975	0,977
40	0,979	0,981	0,983	0,985	0,987	0,989	0,991	0,994	0,996	0,998
50	1,000	1,002	1,004	1,006	1,009	1,011	1,013	1,015	1,017	1,019
60	1,022	1,024	1,026	1,028	1,030	1,033	1,035	1,037	1,039	1,042
70	1,044	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Pomocí tohoto korekčního faktoru  $d$ , vypočtené hodnoty spotřeby  $\text{KMnO}_4$   $V_{\text{KMnO}_4}$  v ml a hmotnosti absolutně suchých vláken  $m_{\text{a.s.}}$  v g navážených k tomuto stanovení byl vypočítán stupeň provaření vyjádřený tzv. Kappa číslem podle následujícího vztahu

$$\kappa = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot d}{m_{\text{a.s.}}}$$

Podle čísla Kappa bylo možné vypočítat přibližný obsah ligninu v námi použité buničině (sulfátové uvařené z jehličnanů) podle následujícího vztahu [49] [50]

$$\kappa = 6,570 \cdot x_L,$$

### 5.1.1.3 Výroba laboratorních archů

Výroba laboratorních archů začala aplikací nanocelulóзовého hydrogelu do papírenské vlákniny. Nanocelulóza byla přidána dle vypočteného množství (tabulka 3 a 4), aby bylo zajištěno její požadované procentuální zastoupení (0,5 %, 1 %, 3 %) v materiálu – tj. ve výsledném archu s požadovanou plošnou hmotností cca 80 g/m<sup>2</sup>. Konkrétní specifikace vyráběného testovacího archu naleznete v tabulce 5.

Tabulka 3 - Výpočet sušiny buničiny a CNF hydrogelu

Vzorek / Veličina	Buničina A	Buničina B	Buničina C	CNF Hydrogel
Navážka v mokřém stavu (g)	15,369	22,024	12,876	0,555
Navážka v a.s. (g)	0,495	0,891	0,359	0,010
Sušina (%)	3,219	4,046	2,788	1,811

Pozn. a.s. - absolutně suchý stav

Tabulka 4 - Navážky buničiny a CNF hydrogelu pro výrobu jednotlivých testovacích archů

Arch s 0 % nanocelulózy	A	B	C
Množství buničiny (g), tj. 100 %	78,03	62,08	90,11
Arch s 0,5% nanocelulózy	A	B	C
Množství buničiny (g), tj. 99,5 %	77,64	61,77	89,66
Množství nanocelulózy (g), tj. 0,5 %	0,69	0,69	0,69
Arch s 1 % nanocelulózy	A	B	C
Množství buničiny (g), tj. 99 %	77,25	61,46	89,21
Množství nanocelulózy (g), tj. 1 %	1,39	1,39	1,39
Arch s 3 % nanocelulózy	A	B	C
Množství buničiny (g), tj. 97 %	75,69	60,22	87,41
Množství nanocelulózy (g), tj. 3 %	4,16	4,16	4,16

Tabulka 5 - Specifikace vyráběného testovacího archu

Parametr	Hodnota
Průměr archu	20 cm
Plocha archu	314 cm <sup>2</sup>
Plošná hmotnost	80 g/cm <sup>2</sup>
Požadovaná hmotnost 1 archu, a. s.	2,512 g

Po navážení papírenské vlákniny s přídavkem nanocelulózy následovalo vložení této suspenze vláken do nádoby rozvlákňovače typu Lorentzen & Wetters (obrázek 11). K vložené látce bylo přilito 1,5 l vody a rozvlákňování probíhalo při 3000 otáčkách po dobu 10 minut. Získaná rozvlákněná suspenze byla uložena do zásobních lahví, ve kterých byla ponechána v chladu a temnu cca 4 týdny před tím, než započala výroba archů v archovači. Tento postup se již dříve potvrdil jako vhodný z důvodu lepší vzájemné afinity různých druhů vláken při následné tvorbě papírenského listu.



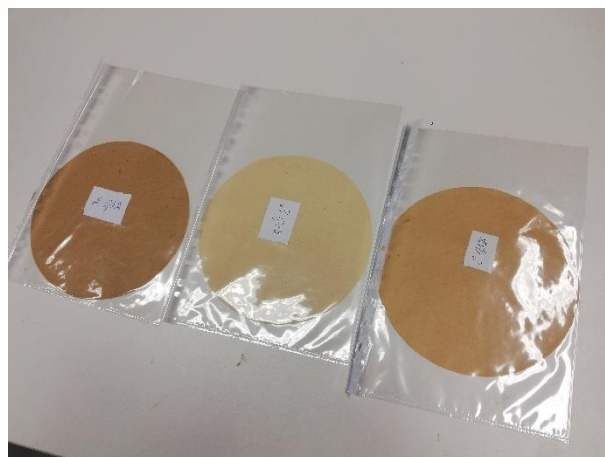
Obrázek 11 - Rozvlákňovač

Výroba archů na archovači RAPID-KÖTHEN RK-2A (obrázek 12) začala tím, že do něj byla vloženo síto a zajistil se nátokový válec archovače, který byl naplněn 4 litry vody, do které byla nalita suspenze z rozvlákňovače. Následně započalo víření vody ve válci, poté její odpuštění a následně i její vysátí. Nakonec se nátokový válec odjistil a odklopil. Vzniklý list na sítu byl překryt listem prokladového kartonu a započalo jeho válcování laboratorním gaučovacím válcem z jedné strany, ve

vodorovném i svislém směru jednou tam a zpět. Po válcování bylo síto sejmuto a pomocí klepnutí o gumovou podložku odděleno od archu s kartonem. Takto překlopený arch na podložku byl i z druhé strany překryt prokladovým kartonem. V tomto stavu se arch dal na sušící plotnu archovače, kde byl při působení nastavené teploty (95 °C) a tlaku vysoušen po dobu 15 minut. Po uplynutí této doby došlo k vyjmutí archu z plotny a sejmuly se ochranné krycí kartony. Nakonec se arch umístil do klimatizované místnosti. Proces výroby archů takto probíhal u všech testovaných vzorků. Příklad vyrobených archů o plošné hmotnosti přibližně 80 g/m<sup>2</sup> lze vidět na obrázku 13.



*Obrázek 12 - Archovač*



*Obrázek 13 - Vyrobené archy*

### **5.1.2 Testování vlastností archů papíru**

Vlastnosti archů papíru byly měřeny na trhačce Frank PTI (500 N), kterou můžete vidět na obrázku 14. Trhačka zaznamenává sílu potřebnou k přetržení a počítá i další měřené hodnoty, jako je tržná délka, tržné zatížení, tažnost a pevnost v tahu.

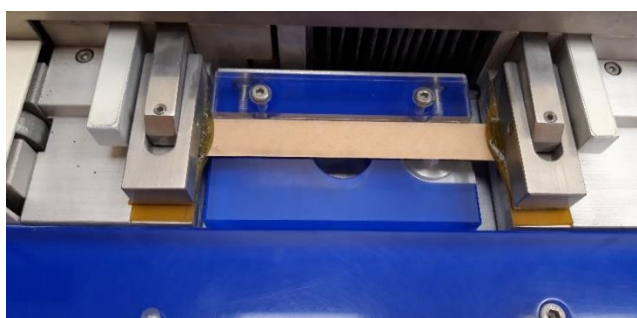
Každý vzorek byl měřen 5x a získané výsledky byly zapsány do tabulky, která se nachází v příloze 3.



*Obrázek 14 - Trhačka*

Před samotným měřením pevnostních vlastností na uvedeném přístroji bylo zapotřebí u všech testovaných archů stanovit přesnou plošnou hmotnost na laboratorních váhách v klimatizované místnosti s přesností na dvě desetinná místa. Jedná se o zadávaný vstupní údaj do přístroje při analýze konkrétního vzorku.

Postup měření na trhačce byl následující: zkoumané archy papíru se nejprve nařezaly na proužky o šířce 1,5 cm a délce alespoň 12 cm, poté byl každý vzorek zvlášť vložen pod čelisti zařízení (obrázek 15) a po nastavení jejich vzdálenosti na 10 cm a zajištění se vzorek začal natahovat oddalováním čelistí, až do jeho přetržení. Z displeje přístroje se po ukončení zkoušky odečetly všechny hodnoty požadovaných pevnostních vlastností (viz následující kapitoly). Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 1924-2. [51]



*Obrázek 15 - Detail vzorku v trhačce*

### 5.1.2.1 Tržné zatížení

Tržné zatížení  $F_{max}$  je zatížení změřené při zkoušce tahem, při němž dochází k přetržení proužku papíru stanovené délky a jednotkové šířky za stanovených podmínek. Udává se v N/m. [52]

### 5.1.2.2 Tažnost

Tažnost  $\delta$  je relativní prodloužení zkušebního proužku papíru při zkoušce tahem v okamžiku přetržení. Vyjadřuje se v % původní délky a vypočítá se podle vzorce

$$\delta = \frac{(\Delta l)_{max}}{l_0} * 100,$$

kde  $(\Delta l)_{max}$  je absolutní prodloužení při přetržení

$$[(\Delta l)_{max} = l_{max} - l_0],$$

$l_0$  je měřená délka proužku,

$l_{max}$  je délka proužku v okamžiku přetržení. [52]

### 5.1.2.3 Tržná délka

Tržná délka  $l_t$  je mírou pevnosti papíru různých plošných hmotností. Je vyjádřena pomyslnou délkou pásu papíru, při které by se volně zavěšený papír přetrhl vlastní tíhou v místě závěsu. Udává se v m nebo km a počítá se podle vzorce

$$l_t = \frac{F}{m_s b g} * 10^6,$$

nebo podle vzorce

$$l_t = \frac{l_0 F}{m g},$$

kde  $F$  je zatížení (v N),

$m_s$  je plošná hmotnost zkoušeného papíru (v  $g \cdot m^{-2}$ ),

$b$  je šířka zkušebního proužku (v mm),

$l_0$  je měřená (tahem zatěžovaná) délka proužku (v mm),



m je hmotnost měřené části zkušebního proužku (v gramech), stanovená s přesností na 0,01 g,

g je tíhové zrychlení (v  $m*s^{-2}$ ; rovná se 9,81). [52]

#### 5.1.2.4 Pevnost v tahu

Pevnost v tahu  $\sigma_t$  je největší zatížení vztažené na jednotku počátečního průřezu zkušební vzorku, které tento vzorek snese při zkoušce tahem. Udává se v Nm/g a počítá se podle vzorce

$$\sigma_t = \frac{F}{bt},$$

kde F je zatížení (v N),

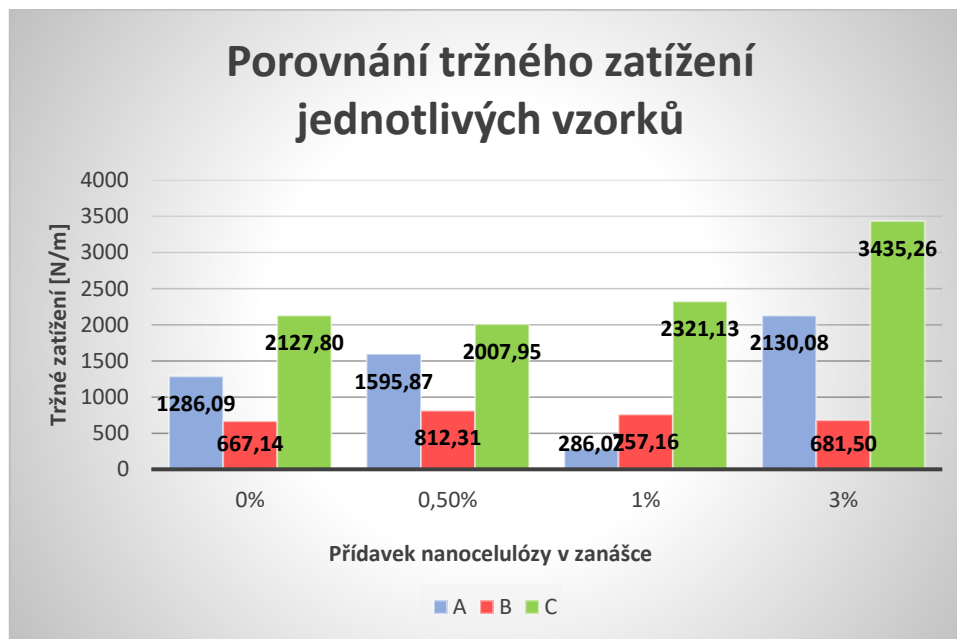
b je šířka zkušební proužku (v mm),

t je tloušťka zkušební proužku (v mm). [52]

## 5.2 Výsledky a diskuze

Testované archy papírů byly podrobeny zkouškám na trhačce Frank PTI (500N). U každého vzorku (A, B, C) byly testovány vybrané pevnostní charakteristiky pro zanášky s 0,5 %, 1 %, a 3 % přídavkem nanocelulózy do hmoty nosné buničiny. Následovalo zapsání výsledků do tabulek, které naleznete v příloze 3. Z těchto hodnot byl poté vytvořen graf ke každému zkoumanému parametru, který lépe porovnává výsledky všech měření u jednotlivých vzorků. Jako referenční vzorky, které slouží k porovnávání zlepšení či zhoršení jednotlivých vlastností, posloužily archy z čisté buničiny bez přídavků nanocelulózy (tj. vzorky s přídavkem nanocelulózy 0 % - viz obrázek 7 – Schéma návrhu experimentu). S referenčními vzorky byly vždy srovnávány jednotlivé naměřené hodnoty vzorků buničiny s danými přídavky (0,5 %, 1 %, 3 %) nanocelulózy.

### 5.2.1 Tržné zatížení

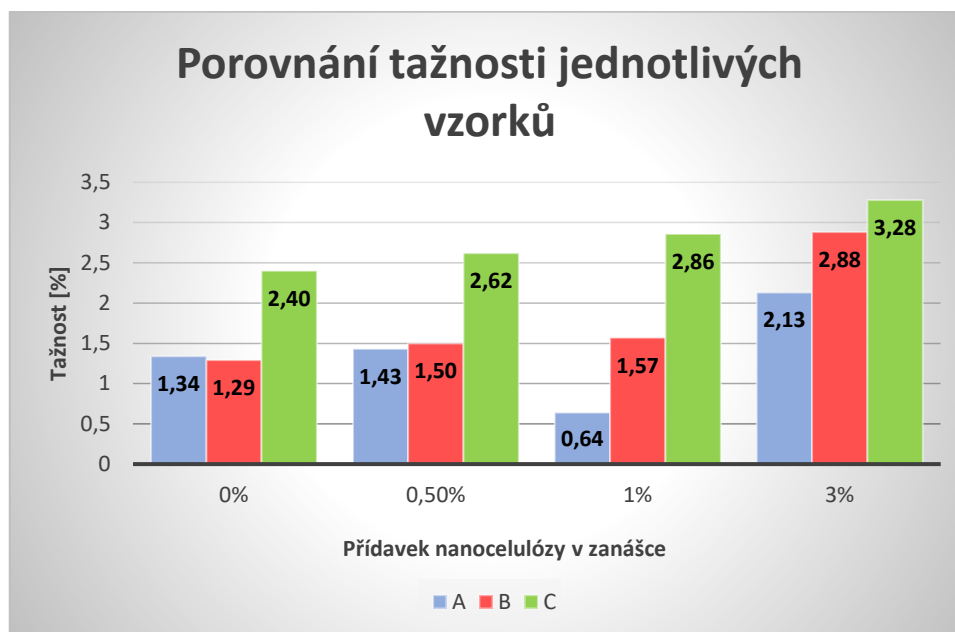


Graf 1 - Porovnání tržného zatížení jednotlivých vzorků<sup>1</sup>

Nejnižší tržné zatížení ze vzorků čisté buničiny bez přídavku nanocelulózy vykazuje bělená sulfátová buničina (667,1 N/m), téměř 2x vyšší nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$  (1286,1 N/m) a nejvyšší pak nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$  (2127,8 N/m). Se zvyšujícím se přídavkem nanocelulózy do buničin lze obecně sledovat u obou nebělených buničin také postupné navyšování tržného zatížení (až na výjimky: přídavek nanocelulózy 1 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$  způsobil výrazný pokles – téměř o 78 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy – a přídavek 0,5 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  způsobil mírný pokles – o cca 5,5 % oproti referenčnímu vzorku). Přídavek 3 % do nebělených buničin má za následek nejvyšší zvýšení tržného zatížení, a to o přibližně 61–66 %, což znamená v případě nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$  hodnoty kolem 2130,1 N/m a v případě nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  hodnoty kolem 3435,3 N/m. U bělené buničiny navyšování tohoto parametru není tak výrazné jako u nebělených buničin. K nejvyššímu nárůstu tržného zatížení zde dochází v případě přídavku nanocelulózy 0,5 % a to o 13,5 %.

<sup>1</sup> A (modrá) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$ ; B (červená) – bělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 20$ ; C (zelená) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$

## 5.2.2 Tažnost



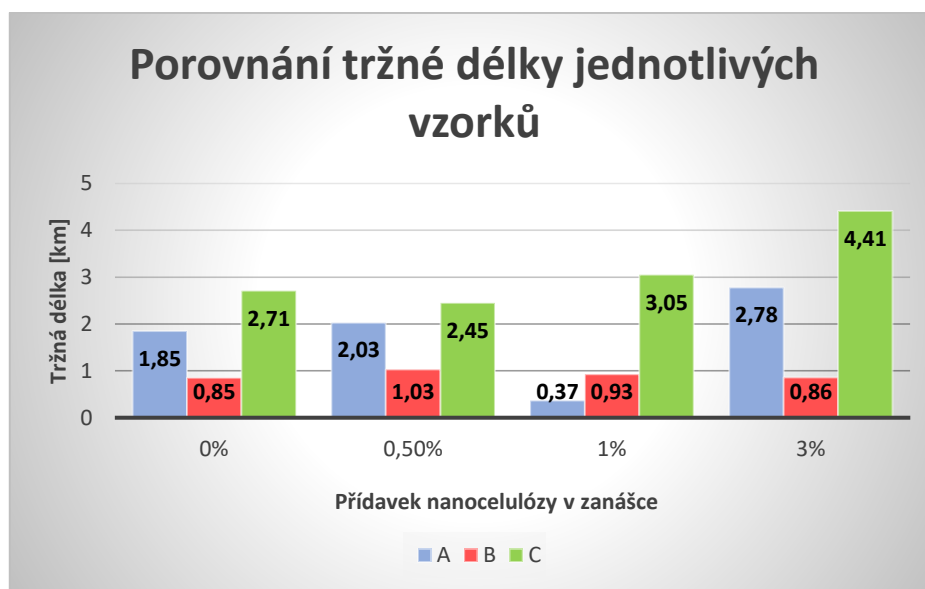
Graf 2 - Porovnání tažnosti jednotlivých vzorků<sup>2</sup>

Nejnižší tažnost ze vzorků čisté buničiny bez přídavku nanocelulózy nalezneme u bělené sulfátové buničiny (1,29 %), o 0,05 % více pak vykazuje nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$  (1,34 %) a jednoznačně nejvyšší tažnost pozorujeme u nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  (2,40 %). U všech zkoumaných vzorků lze obecně sledovat s rostoucím přídavkem nanocelulózy zvyšující se tažnost (výjimkou je 1 % přídavek nanocelulózy do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$ , kde došlo k výraznému poklesu téměř o 48 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy). Přídavkem 3 % nanocelulózy do bělené sulfátové buničiny se dosahuje nejvyššího zvýšení tažnosti, a to až 123 %, což znamená hodnotu tažnosti 2,88 %, tedy více než dvojnásobek hodnoty referenčního vzorku bez přídavku nanocelulózy. U nebělených sulfátových buničin v tomto případě 3% přídavku nanocelulózy nedošlo k tak obrovskému skokovému nárůstu tažnosti oproti referenčnímu vzorku jako u buničiny bělené, avšak postupný nárůst hodnot (kromě poklesu u již zmíněného 1 % přídavku nanocelulózy do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$ ) s rostoucím přídavkem nanocelulózy do zanášky byl rovněž znatelný. Nejvyšší zvýšení tažnosti lze tedy u všech vzorků pozorovat v případě nejvyššího přídavku nanocelulózy tj. 3 %.

<sup>2</sup> A (modrá) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$ ; B (červená) – bělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 20$ ; C (zelená) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$

nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$  vzrostla ve vzorku s 3% přídavkem nanocelulózy tažnost o 59 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy, což značí tažnost 2,17 %, a u nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  došlo ke zvýšení tažnosti zhruba o 37 %, což odpovídá hodnotě 3,28 % tažnosti.

### 5.2.3 Tržná délka



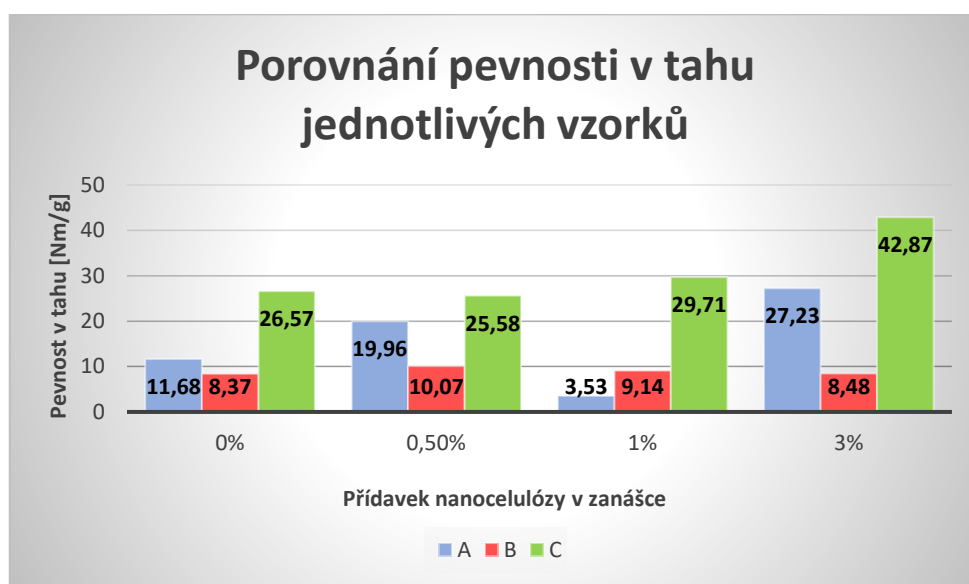
Graf 3 - Porovnání tržné délky jednotlivých vzorků<sup>3</sup>

Nejnižší tržné délky u vzorků čisté buničiny bez přídavku nanocelulózy dosahuje bělená sulfátová buničina (0,85 km), více než dvojnásobnou tržnou délku vykazuje nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$  (1,85 km) a nejvyšší, více než trojnásobnou, tržnou délku nalezneme u nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  (2,71 km). U nebělených sulfátových buničin pozorujeme růst tržné délky se zvyšujícím se přídavkem nanocelulózy (až na výjimky: přídavek nanocelulózy 0,5 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  způsobil pokles o necelých 10 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy, po přídavku nanocelulózy 1 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$  došlo k poklesu tržné délky až o 80 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy). U bělené sulfátové buničiny lze pozorovat růst s následným poklesem tržné délky, avšak oproti referenčnímu vzorku bez nanocelulózy lze stále konstatovat, že do 3 % přídavku nanocelulózy tržná délka roste a nejvyšší je v případě

<sup>3</sup> A (modrá) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$ ; B (červená) – bělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 20$ ; C (zelená) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$

přídavku 0,5 % nanocelulózy do zanášky, tj. vzrostla přibližně o 21 % oproti referenčnímu vzorku a dosahuje hodnoty 1,03 km. Nejvyšší zvýšení tržné délky z testovaných vzorků vykazuje přídavek 3 % nanocelulózy do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$ , a to zhruba o 63 %, což znamená hodnotu 4,41 km. Přibližně o 50 % se po 3% přídavku zlepšila tržná délka i u druhé testované nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$ , která dosáhla hodnoty 2,78 km.

#### 5.2.4 Pevnost v tahu



Graf 4 - Porovnání pevnosti v tahu jednotlivých vzorků<sup>4</sup>

Nejnižší pevnost v tahu ze vzorků vyrobených z čisté buničiny bez přídavku nanocelulózy vykazuje bělená sulfátová buničina (8,37 Nm/g), zhruba o třetinu více má nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$  (11,68 Nm/g) a jednoznačně nejvyšší hodnoty nabývá nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$  (26,57 Nm/g). Se zvyšujícím se přídavkem nanocelulózy do zanášky buničín pozorujeme u obou nebělených buničín postupné navyšování pevnosti v tahu (až na výjimky: přídavek nanocelulózy 1 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$  způsobil výrazný pokles – téměř o 70 % oproti referenčnímu vzorku bez přídavku nanocelulózy – a přídavek 0,5 % do nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  způsobil nepatrný pokles – přibližně o 3,7 % oproti referenčnímu vzorku). U vzorků z bělené buničiny pozorujeme zvýšení pevnosti v tahu do přídavku 0,5 %

<sup>4</sup> A (modrá) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 50$ ; B (červená) – bělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 20$ ; C (zelená) – nebělená sulfátová buničina s  $\kappa \approx 25$

nanocelulózy, které je následováno postupným poklesem se zvyšujícím se přidavkem nanocelulózy (avšak do hodnoty 3 % přidavku stále platí růst pevnosti vzorků oproti referenčnímu). Nejvyšší navýšení pevnosti v tahu pozorujeme u nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 50$ , kdy došlo k nárůstu o 133 %, což znamená hodnotu 27,23 Nm/g, tedy více dvojnásobek oproti referenčnímu vzorku. U nebělené sulfátové buničiny s  $\kappa \approx 25$  došlo rovněž ke znatelnému růstu pevnosti v tahu oproti referenčnímu vzorku, a to o 61 %, tedy na hodnotu 42,87 Nm/g. U bělené buničiny došlo k nejvyššímu nárůstu pevnosti v tahu u vzorků s přidavkem nanocelulózy 0,5 %, a to přibližně o 20 %, tedy pevnost v tahu vzrostla na hodnotu 10,07 Nm/g.

## 6 Závěr

Záměrem teoretické části práce bylo představení nanomateriálů a následné zacílení na nanocelulózu. V teoretické části práce proto byly popsány nanomateriály včetně uvedení jejich významných zástupců. Následovalo představení nanocelulózy – její charakteristika, historie, dělení, procesy výroby, vlastnosti a aplikace. Speciální část aplikací byla věnována použití v celulózo-papírenském průmyslu. Cílem experimentální části práce bylo ověření změny vybraných pevnostních vlastností papíru s přídavkem nanocelulózy. Experimentální část práce byla zahájena návrhem celého experimentu, který byl schematicky zaznamenán, a dle kterého se odvíjelo celé testování. V metodice jsou popsány vstupní suroviny pro přípravu vzorků, poté jejich výroba a samotné testování. Pro vyhodnocení výsledků byly představeny a zadefinovány jednotlivé měřené parametry včetně nejdůležitějších výpočetních vzorců. Nakonec byly naměřené výsledky vyhodnoceny formou grafů, kde byl každý graf zhodnocen a okomentován.

Podíváme-li se na získané výsledky, můžeme říci, že u všech zkoumaných vzorků došlo ke zlepšení pevnostních parametrů po přidání nanocelulózy. Výsledky však nebyly stejné u všech testovaných buničin. Z podstaty vstupních pevnostních vlastností samotné použité buničiny jsou po přídavku nanocelulózy dosahovány nejvyšší hodnoty pevnostních charakteristik u vzorků typu C. Srovnatelné procentuální nárůsty pevnostních charakteristik jsou však také pozorovány po 3 % přídavku nanocelulózy u vzorků A, a v případě pevnosti v tahu a tažnosti dokonce vyšší než v případě C. Po přídavku nanocelulózy k bělené sulfátové buničince (B) dochází k méně signifikantnímu navýšení pevnostních vlastností materiálu oproti neběleným sulfátovým buničinám. Nejvyšší hodnoty jsou přitom pozorovány u přídavku 0,5 % nanocelulózy. S vyšším přídavkem (tj. 1 a 3 %) pevnostní charakteristiky opět klesají, vždy jsou však vyšší než u referenčního vzorku bez obsahu nanocelulózy. Výjimkou je v případě bělené buničiny parametr tažnosti, kde je možné (jako v případě nebělených buničin) s vyšším přídavkem nanocelulózy pozorovat postupný nárůst hodnot.

Zaměříme-li se na hodnoty, které neodpovídají trendu, zjistíme, že v případě kombinace nanocelulózy s buničinou A není vhodný přídavek 1 %, protože u všech

testovaných parametrů dochází k výraznému snížení hodnot. V případě kombinace nanocelulózy s buničinou C se nejméně vhodný přídavek jeví 0,5 %, protože u téměř všech testovaných parametrů (kromě tažnosti) dochází k mírnému snížení hodnot oproti referenčnímu vzorku bez přídávku nanocelulózy. Naopak u kombinace nanocelulózy s bělenou buničinou B je pro nejefektivnější, ovšem oproti vzorkům nebělených buničin relativně mírné, zvýšení všech měřených pevnostních charakteristik dostačující už 0,5% přídavek. Pouze v případě navýšení tažnosti má vyšší přídavek smysl (při přídávku 3 % nanocelulózy do zanášky bělené buničiny dochází k nárůstu o 123,3 %).

Co se týče doporučení pro další výzkumy v oblasti aplikace nanocelulózy v celulózo-papírenském průmyslu a konkrétně v souvislosti s tímto tématem, tak by bylo vhodné pokračovat i u měření dalších fyzikálně-mechanických vlastností těchto již připravených vzorků (např. pórovitosti, nasákavosti, objemové hmotnosti aj.). Zkoumat by se mohla rovněž jejich chemická struktura či další speciální vlastnosti (např. odolnost těchto papírů vůči ohni).

V této bakalářské práci byly testovány bělené a nebělené sulfátové buničiny s přídávkem nanocelulózy. Rovněž by stálo za otestování aplikovat přídavek nanocelulózy ve stejném množství jako v této práci i do sulfitových buničin a dalších technických papírů, u kterých je pevnost jedním z nejdůležitějších požadavků. Dalším možným výzkumným směrem by mohlo být testování aplikace nanocelulózy na povrch papíru v podobě nanofilmu včetně měření výše uvedených fyzikálně-mechanických vlastností s následným porovnáním vlastností se vzorky s přídávky nanocelulózy do hmoty zanášky, které byly zkoumány v této práci.



## 7 Zdroje

- [1] Nanomateriály. *ECHA - European Chemicals Agency* [online]. [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/regulations/nanomaterials>
- [2] KUBOVSKÝ, Ivan a KAČÍK František. Vlastnosti nanočástic a možnosti jejich využití v protipožární ochraně dřeva. In: *Zborník príspevkov z VII. medzinárodnej vedeckej konferencie Advances in Fire & Safety Engineering 2018*. Zvolen: Vydavateľstvo TU vo Zvolene, 2018, s. 139-150. ISBN 978-80-228-3087-4.
- [3] GOGOTSI, Yury, ed. *Nanomaterials Handbook: Materials Science at the Nanoscale* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2006 [cit. 2021-12-29]. ISBN 9780429117800. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781420004014>
- [4] WU, Qiong, MIAO Wei-shou, ZHANG Yi-du, GAO Han-jun a HUI David. Mechanical properties of nanomaterials: A review: Nanotechnology Reviews Volume 9 Issue 1. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2020, **9**(1), 259-273 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021](https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021)
- [5] KŮS, Jiří. Potenciál nanomateriálů ve stavebnictví. *DŘEVO&stavby: PROFIspeciál 2018* [online]. Praha: PRO VOBIS, 2018, **9**(speciál), 86-90 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: [https://online.drevoastavby.cz/files/profispECIAL\\_supplement\\_2018/index.html#88](https://online.drevoastavby.cz/files/profispECIAL_supplement_2018/index.html#88)
- [6] ROTA, Martin. *Vědecké kladivo: Jak se vyrábí nanovlákná?* [online]. Vědecké kladivo, 30.6.2017 [cit. 2021-12-29]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=4IXMsZYHleA>
- [7] JOVIĆ, Danica, JAČEVIĆ Vesna, KUČA Kamil, BORIŠEV Ivana, MRDJANOVIC Jasminka, PETROVIC Danijela, SEKE Mariana a DJORDJEVIC Aleksandar. The Puzzling Potential of Carbon Nanomaterials: General Properties, Application, and Toxicity. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(8) [cit. 2021-12-30]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: [doi:10.3390/nano10081508](https://doi.org/10.3390/nano10081508)
- [8] HOOVER, Mark, MYERS David, CASH Leight Jackson a GUILMETTE Raymond. *Radiation Safety Aspects of Nanotechnology* [online]. Los Alamos, USA:

Los Alamos National Lab., 2017, 27.3.2017, (LA-UR-15-21975), 11-15 [cit. 2022-03-22]. Dostupné z: doi:10.2172/1351238

[9] MONDAL, Ibrahim H., ed. *Nanocellulose, Cellulose Nanofibers & Cellulose Nanocomposites: Synthesis & Applications*. 1. New York: NOVA Science Publishers, 2016. ISBN 978-1-63483-860-3.

[10] GUO, Aofei, SUN Zhihui, SATHITSUKSANOH Noppadon a FENG Hu. A Review on the Application of Nanocellulose in Cementitious Materials. *Nanomaterials* [online]. **10**(12) [cit. 2022-01-31]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10122476

[11] BAČÁKOVÁ, Lucie, PAJOROVA Julia, BAČÁKOVÁ Markéta, SKOGBERG Anne, KALLIO Pasi, KOLÁŘOVÁ Kateřina a ŠVORČÍK Václav. Versatile Application of Nanocellulose: From Industry to Skin Tissue Engineering and Wound Healing. *Nanomaterials* [online]. **9**(2), 164 [cit. 2022-01-30]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/nano9020164

[12] TURBAK, Albin F., SNYDER Fred W. a SANDBERG Karen R.. Microfibrillated Cellulose: A New Composition of Commercial Significance. *Nonwovens Symposium*. Atlanta, 1984, **84**, 115-124.

[13] HERRICK, Franklin W., CASEBIER Ronald L., HAMILTON John K. a SANDBERG Karen R.. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *Proceedings of the Ninth Cellulose Conference: Applied Polymer Symposia*. 37. New York City: Wiley. pp., 1983, s. 797-813. ISBN 0-471-88132-5.

[14] TURBAK, Albin F., SNYDER Fred W. a SANDBERG Karen R.. Microfibrillated Cellulose: A New Composition of Commercial Significance. *Nonwovens Symposium*. Atlanta: GA, 1984, (16-19), 115-124.

[15] BERGLUND, Lars, a , ed. Cellulose-based nanocomposites. MOHANTY, A.K., MISRA M. a DRZAL L.. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005, s. 807-832. ISBN 978-0-8493-1741-5.

- [16] SAITO, Tsuguyuki, NISHIYAMA Yoshiharu, PUTAUX Jean-Luc, VIGNON Michel a ISOGAI Akira. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* [online]. **7**(6), 1687-1691 [cit. 2022-01-30]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm060154s
- [17] PHANTHONG, Patchiya, REUBROYCHAROEN Prasert, HAO Xiaogang, XU Guangwen, ABUDULA Abuliti a GUAN Guoqing. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion* [online]. **1**(1), 32-43 [cit. 2022-01-31]. ISSN 25889133. Dostupné z: doi:10.1016/j.crcon.2018.05.004
- [18] MIHULKA, Stanislav. Nový biomateriál z celulóznych nanovláken prolomil rekord v pevnosti. *OSEL: Objective Source E-Learning* [online]. 11.5.2018 [cit. 2022-02-19]. Dostupné z: <https://www.osel.cz/9907-novy-biomaterial-z-celuloznich-nanovlaken-prolomil-rekord-v-pevnosti.html>
- [19] DUFRESNE, Alain. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today* [online]. **16**(6), 220-227 [cit. 2022-01-31]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2013.06.004
- [20] VASCONCELOS, Niédja Fittipaldi, FEITOSA Judith Pessoa Andrade, DA GAMA Francisco Miguel Portela, MORAIS João Paulo Saraiva, ANDRADE Fábila Karine, DE SOUZA FILHO Men de Sá Moreira a ROSA Morsyleide de Freitas. Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. *Carbohydrate Polymers* [online]. **155**, 425-431 [cit. 2022-01-31]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2016.08.090
- [21] MAZELA, Bartłomiej, PERDOCH Waldemar, PEPLIŃSKA Barbara a ZIELIŃSKI Mikołaj. Influence of Chemical Pre-Treatments and Ultrasonication on the Dimensions and Appearance of Cellulose Fibers. *Materials* [online]. 2020, **13**(22) [cit. 2022-02-09]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13225274
- [22] PALME, Anna, THELIANDER Hans a BRELID Harald. Acid hydrolysis of cellulosic fibres: Comparison of bleached kraft pulp, dissolving pulps and cotton

textile cellulose. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2016, **136**, 1281-1287 [cit. 2022-02-14]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.015

[23] KONG-WIN CHANG, James, DURET Xavier, BERBERI Véronique, ZAHEDI-NIAKI Hassan a LAVOIE Jean-Michel. Two-Step Thermochemical Cellulose Hydrolysis With Partial Neutralization for Glucose Production. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2018, **6** [cit. 2022-02-13]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2018.00117

[24] SHARMA, Amita, THAKUR Manisha, BHATTACHARYA Munna, MANDAL Tamal a GOSWAMI Saswata. Commercial application of cellulose nano-composites – A review. *Biotechnology Reports* [online]. 2019, **21** [cit. 2022-02-13]. ISSN 2215017X. Dostupné z: doi:10.1016/j.btre.2019.e00316

[25] ZAMAN, Ahsan, HUANG Fei, JIANG Man, WEI Wei a ZHOU Zuowan. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. *Energy and Built Environment* [online]. 2020, **1**(1), 60-76 [cit. 2022-02-13]. ISSN 26661233. Dostupné z: doi:10.1016/j.enbenv.2019.09.002

[26] GUPTA, Krishna M., HU Zhongqiao a JIANG Jianwen. Cellulose regeneration from a cellulose/ionic liquid mixture: the role of anti-solvents. *RSC Advances* [online]. 2013, 8.5.2013, **3**(31) [cit. 2022-02-05]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c3ra40807h

[27] CAO, Jing, WEI Wei, GOU Guangjun, JIANG Man, CUI Yuhu, ZHANG Shengli, WANG Yong a ZHOU Zuowan. Cellulose films from the aqueous DMSO/TBAH-system. *Cellulose* [online]. 2018, **25**(3), 1975-1986 [cit. 2022-02-05]. ISSN 0969-0239. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-017-1639-5

[28] ABDUL KHALIL, H.P.S., Y. DAVOUDPOUR, ISLAM Md. Nazrul, MUSTAPHA Asniza, SUDESH K., DUNGANI Rudi a JAWAID M.. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **99**, 649-665 [cit. 2022-02-03]. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.069

- [29] MONIRUZZAMAN, Muhammad a ONO Tsutomu. Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment. *Bioresource Technology* [online]. 2013, **127**, 132-137 [cit. 2022-02-03]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.09.113
- [30] TRIBULOVÁ, Tereza. *Celulóza: Vlastnosti nanocelulózy a jejích kompozitů*. Prezentace přednášky předmětu Chemie dřeva 28.2. Katedra zpracování dřeva a biomateriálů, ČZU, Praha, 2020.
- [31] KRAMER, Friederike, KLEMM Dieter, SCHUMANN Dieter, HESSLER Nadine, WESARG Falko, FRIED Wolfgang a STADERMANN Dietmar. Nanocellulose Polymer Composites as Innovative Pool for (Bio)Material Development. *Macromolecular Symposia* [online]. 2006, **244**(1), 136-148 [cit. 2022-02-20]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.200651213
- [32] BODIN, Aase, AHRENSTEDT Lage, FINK Helen, BRUMER Harry, RISBERG Bo a GATENHOLM Paul. Modification of Nanocellulose with a Xyloglucan–RGD Conjugate Enhances Adhesion and Proliferation of Endothelial Cells: Implications for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* [online]. 2007, **8**(12), 3697-3704 [cit. 2022-02-20]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm070343q
- [33] KLEMM, Dieter, KRAMER Friederike, MORITZ Sebastian, LINDSTRÖM Tom, ANKERFORS Mikael, GRAY Derek a DORRIS Annie. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2011, **50**(24), 5438-5466 [cit. 2022-02-20]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201001273
- [34] TRIFOL, Jon, PLACKETT David, SILLARD Cecile, SZABO Peter, BRAS Julien a DAUGAARD Anders E. Hybrid poly(lactic acid)/nanocellulose/nanoclay composites with synergistically enhanced barrier properties and improved thermomechanical resistance. *Polymer International* [online]. 2016, **65**(8), 988-995 [cit. 2022-02-20]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.5154
- [35] WANG, Zhaohui, TAMMELA Petter, ZHANG Peng, STRØMME Maria a NYHOLM Leif. Efficient high active mass paper-based energy-storage devices

containing free-standing additive-less polypyrrole–nanocellulose electrodes. *J. Mater. Chem. A* [online]. 2014, **2**(21), 7711-7716 [cit. 2022-02-20]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA01094A

[36] KIM, Joo-Hyung, SHIM Bong Sup, KIM Heung Soo, LEE Young-Jun, MIN Seung-Ki, JANG Daseul, ABAS Zafar a KIM Jaehwan. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* [online]. 2015, **2**(2), 197-213 [cit. 2022-02-20]. ISSN 2288-6206. Dostupné z: doi:10.1007/s40684-015-0024-9

[37] DAS, Atanu Kumar, ISLAM, ASHADUZZAMAN Md a NAZHAD Mousa M.. Nanocellulose: its applications, consequences and challenges in papermaking. *Journal of Packaging Technology and Research* [online]. 2020, **4**(3), 253-260 [cit. 2022-02-21]. ISSN 2520-1034. Dostupné z: doi:10.1007/s41783-020-00097-7

[38] KUMAR, Vismaya N., REBELLO Sharrel, ANEESH Embalil Mathachan, SINDHU Raveendran, BINOD Parameswaran, PHILLIP Eapen, PANDEY Ashok a RESHMY R.. Nanocellulose in Paper Making. *Advanced Applications of Polysaccharides and their Composites* [online]. Materials Research Forum, 2020, 2020-05-05, 184-197 [cit. 2022-02-21]. Materials Research Foundations. ISBN 9781644900772. ISSN 2471-8890. Dostupné z: doi:10.21741/9781644900772-6

[39] LENGOWSKI, Elaine Cristina, BONFATTI JÚNIOR Eraldo Antonio, KUMODE Marina Mieko Nishidate, CARNEIRO Mayara Elita a SATYANARAYANA Kestur Gundappa. Nanocellulose in the Paper Making. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, 2019-02-02, 1027-1066 [cit. 2022-02-21]. ISBN 978-3-030-05398-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05399-4\_36

[40] MISSOUM, Karim, MARTOÏA Florian, BELGACEM Mohamed Naceur a BRAS Julien. Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013, **48**, 98-105 [cit. 2022-02-21]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.013

- [41] HUBBE, Martin. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review. *BioResources* [online]. 2006, **1**(2), 281-318 [cit. 2022-02-21]. ISSN 19302126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.1.2.281-318
- [42] MANNINEN, Marjo, KAJANTO Isko, HAPPONEN Juha a PALTAKARI Jouni. *The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper* [online]. 2011, **26**(3), 297-305 [cit. 2022-02-21]. ISSN 2000-0669. Dostupné z: doi:10.3183/npprj-2011-26-03-p297-305
- [43] AHOLA, S., TURON X., ÖSTERBERG M., LAINE J. a ROJAS O. J.. Enzymatic Hydrolysis of Native Cellulose Nanofibrils and Other Cellulose Model Films: Effect of Surface Structure. *Langmuir* [online]. 2008, **24**(20), 11592-11599 [cit. 2022-02-21]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la801550j
- [44] SILBIR, Selim a GÖKSUNGUR M. Yekta. Nanocellulose Production and Its Food Applications. *2nd Congress on Food Structure Design: Food Engineering Dept.* [online]. Antalya: Ege University Engineering Faculty, 2016, **2** [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/309733391\\_Nanocellulose\\_Production\\_and\\_Its\\_Food\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/309733391_Nanocellulose_Production_and_Its_Food_Applications)
- [45] VANĚK, Václav. Vítejte v době dřevěné: Náhrada ropy. *3 pól - Magazín plný pozitivní energie* [online]. 2019 [cit. 2022-02-21]. ISSN 2464-7888. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/2358-vitejte-v-dobe-drevene>
- [46] NORRRAHIM, Mohd Nor Faiz, MOHD KASIM Noor Azilah, KNIGHT Victor Feizal, et al. Nanocellulose: the next super versatile material for the military. *Materials Advances* [online]. 2021, **2**(5), 1485-1506 [cit. 2022-03-22]. ISSN 2633-5409. Dostupné z: doi:10.1039/D0MA01011A
- [47] CNF (NFC, MFC): Cellulose Nanofibrils (NanoFibrillated Cellulose, MicroFibrillated Cellulose). *Cellulose Lab: Nanocellulose, Cellulose NanoCrystal (CNC or NCC), Cellulose Nanofibrils (CNF) and Bacterial Cellulose (BC) Supplier* [online]. Canada, 2016 [cit. 2022-04-09]. Dostupné z: <https://www.celluloselab.com/our-products/nfc-cnf-nano-fibrillated-cellulose/>

- [48] Kyrklund, B., Strandell, G. 1967. A modified chlorine number for evaluation of cooking degree of high-yield pulps. *Pap Puu*. 49, 99–106 [cit. 2022-03-22]. ISSN 0031-1243
- [49] ČSN ISO 302 (50 0258). 1993. *Buničiny. Určenie čísla Kappa*. Praha: Český normalizační institut, 8 s. [cit. 2022-03-22].
- [50] Milichovský, M., Kadeřábek, V., Murcková, E., Tomis, B., Gebrtová, J. 1979. *Návody pro laboratorní cvičení z chemické technologie papíru a celulózy. 1. část*. Pardubice: Vysoká škola chemickotechnologická v Pardubicích, 88 s. [cit. 2022-03-22].
- [51] ČSN EN ISO 1924-2. Papír a lepenka – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Metoda s konstantní rychlostí prodlužování (20 mm/min). Praha: Český normalizační institut, 2009. 16 s
- [52] Hnětkovský, Václav. 1983. *Papírenská příručka*. Praha: SNTL, 864 s.
- [53] BAJPAI, Pratima. *Biotechnology for pulp and paper processing*. New York: Springer, 2012. ISBN 978-1-4614-1408-7.



# PŘÍLOHY

## Příloha 1 – Bezpečnostní list celulózových nanovláken CNF



[www.CelluloseLab.com](http://www.CelluloseLab.com)

### Safety Data Sheet

#### Cellulose Nanofibers (CNF)

##### 1. Product Identification

###### Cellulose Nanofibers, cellulose nanofibrils

CHEMICAL NAME: Cellulose  
CHEMICAL FAMILY: Carbohydrate  
CHEMICAL FORMULA:  $C_x(H_{2O})_y$

##### 2. Hazard Identification

*NOTE: The hazardous properties of this substance have not been evaluated. The classifications are based on available information for materials of similar chemistry.*

###### 2.1 HAZARD CLASSIFICATION

Acute toxicity: If dry, possible Category 5.

###### 2.2 SIGNAL WORD

Warning



###### 2.3 HAZARD STATEMENT(S)

**Primary Health Hazards:** The primary health hazard posed by this product is thought to be due to exposure to dust when dry, which may aggravate pre-existing respiratory conditions or allergies.

**Medical Conditions Generally Aggravated by Exposure:** May cause skin irritation.

**Chronic Health Hazards:** None known in wet form. Cellulose dust is a biologically inert dust that does not produce significant toxic effect when allowable exposure limits are met.

###### 2.4 PRECAUTIONARY STATEMENTS

If dry, keep away from all ignition sources including heat, sparks and flame. Prevent dust accumulations to minimize explosion hazard.

###### 2.5 OTHER HAZARDS

**Explosion hazard:** Dry particles may form combustible dust in air at high concentrations. This hazard is minimal in the wet form. White powder becomes slippery when wet.

### 3. Composition / Information on Ingredients

Material	CAS Number	EINECS Number	Percent	Agency	Exposure Limits	Comments
Natural Cellulose Fiber	9004-34-6	265-998-8	2-98	OSHA OSAH ACGIH	15 mg/m <sup>3</sup> 5 mg/m <sup>3</sup> 10 mg/m <sup>3</sup>	PEL Total dust PEL Respirable dust TLV Total dust
Water	N/A	N/A	98-2		N/A	N/A

Notes: PEL is permissible exposure limit. TLV is threshold limit value.

### 4. First-Aid Measures

**Ingestion:** If large amounts were swallowed, give water to drink and get medical advice.

**Eye Contact:** Check & remove contact lenses. Immediately flush with running water for 15 minutes, keeping eyelids open. Seek medical help if irritation persists.

**Skin Contact:** Wash exposed area with water. Seek medical attention if irritation develops.

**Inhalation:** Remove to fresh air. Seek medical help for any breathing difficulty.

**Note to Physician:** This product has low oral, dermal and inhalation toxicity. It is non-irritating to the eyes and skin, and non-sensitizing to the skin. Treatment is symptomatic and supportive.

### 5. Firefighting Measures

**Flash Point:** No Data

**Extinguishing Media:** Water, dry chemical, foam or carbon dioxide.

**Auto ignition Temperature:** Expected to be about 400°C (750°F) based on chemical similarity among cellulose, cotton and viscose rayon fibers.

**Special Fire Fighting Procedures:** For fires involving this material, do not enter any enclosed or confined fire space without wearing full protective clothing and self-contained breathing apparatus (SCBA) approved for firefighting. This is necessary to protect against the hazards of heat, products of combustion and oxygen deficiency. Do not breathe smoke, gases or vapors generated.

**Unusual Fire and Explosion Hazards:** The accumulation of excessive dust on overhead structures may produce explosive concentrations when disturbed and dispersed. According to NFPA 68, (Explosion Venting Guide), the Hazard Class of Dust Deflagrations for microcrystalline cellulose is St-1, the lowest hazard class.

NFPA Rating (Scale 0-4):                      Health = 0                      Fire = 1                      Reactivity = 0

### 6. Accidental Release Measures

**Steps to be Taken In Case Material Is Released or Spilled:** Use appropriate tools to clean spill. Store spilled material in suitable container for disposal. Avoid dusty conditions and provide adequate ventilation. Use NIOSH/MSHA approved dust mask and goggles where ventilation is not possible and exposure limits may be exceeded.

### 7. Handling and Storage

**Handling:** Use good housekeeping procedures. Material may be slippery when wet.

**Storage:** Store in closed containers in cool, well-ventilated areas.

### 8. Exposure Control Measures / Personal Protection

**Control Parameters:**

**Airborne Exposure limits for dry material:** OSHA Permissible exposure limit (PEL) 15 mg/m<sup>3</sup> total dust, 5 mg/m<sup>3</sup> respirable fraction for nuisance dusts.

**Local Exhaust:** Provide local exhaust as needed so that exposure limits are met.

**Mechanical (General):** Provide general ventilation in processing and storage areas so that exposure limits are met.

**Special:** None

**Other:** None

**Personal Protective Equipment:**

**Eye Protection:** Any type of ANSI approved safety glasses, goggles or face shields can be used.

**Respiratory Protection:** Use a NIOSH/MSHA approved respirator as necessary to protect from dust.

**Ventilation:** General ventilation. Local exhaust ventilation is recommended to control exposures to within applicable limits.

**Skin Protection:** Gloves are recommended to minimize potential mechanical irritation from handling product.

**9. Physical/Chemical Properties**

<b>Physical State:</b>	Solid powder or slurried with water
<b>Odor:</b>	Odorless
<b>Melting Point:</b>	Does not melt.
<b>Boiling Point:</b>	Not volatile
<b>pH:</b>	In solution, 5.0 to 7.0 (2% suspension in water)
<b>Thermal Decomposition:</b>	>175°C (350°F)
<b>Solubility:</b>	Insoluble in water and common organic solvents.

**10. Stability and Reactivity**

**Stability:** Stable under ordinary conditions of use and storage. Exposure to strong acids/bases may dissolve material.

**Incompatibility (Materials to Avoid):** None known

**Hazardous Decomposition or By-Products:** Combustion products include carbon monoxide and carbon dioxide.

**Hazardous Polymerization:** Will not occur.

**11. Toxicological Information****Toxicity Data:**

Eye effects: Non-irritating (rabbit)

Skin Effects: Non-irritating (PII = 0/8.0) (rabbit)

DERMAL LD 50: > 2,000 mg/kg (rabbit)

ORAL LD50: > 5,000 mg/kg (rat)

INHALATION LC 50: > 5.05 mg/l (4 h) (rat) Maximum attainable concentration - zero mortality

SENSITIZATION: (Skin) Non-sensitizing (guinea pig)

**Acute Effects from Overexposure:** This product has low oral, dermal and inhalation toxicity. It is non-irritating to the eyes and skin, and non-sensitizing to the skin. No significant acute toxicological effects are expected.

**Chronic Effects on Humans:** Prolonged or high exposure to respirable dust may cause respiratory effects. May cause skin and eye irritation. May cause allergic reaction.

**Carcinogenicity:** No ingredients are listed as carcinogens by NTP, IARC, or OSHA.

**12. Ecological Information**

**Environmental Toxicity:** No known ecological hazards are associated with this product. No toxic components are used in the manufacture of these materials. Cellulose nanocrystals is inherently biodegradable in soil.

48-hour LC50 > 100%, saturated solution, NOEC = 100% (daphnia)

96-hour LC50 > 100%, saturated solution, NOEC = 100% (rainbow trout)

96-hour EC50 > 100%, saturated solution, NOEC = 12.5% (algae)

**13. Disposal Considerations**

**Waste Disposal Method:** It is the user's responsibility to determine at the time of disposal whether your product meets EPA RCRA criteria for hazardous waste. Consult and follow local and regional disposal laws and regulations.

#### 14. Transport Information

**Mode:** (Air, Land, water) Not regulated as a hazardous material by the U.S. Department of Transportation. Not listed as a hazardous material in Canadian Transportation of Dangerous Goods (TDG) regulations. Not listed as a Hazardous material for IATA and IMDG.

##### US DOT

<b>Proper Shipping Name:</b>	Not regulated
<b>Hazard Class:</b>	Not regulated
<b>UN/NA ID Number:</b>	Not regulated
<b>Packing Group:</b>	Not regulated
<b>Label Required:</b>	None required

#### 15. Regulatory Information

##### US Federal Regulations

###### SARA Title III:

<b>Sec 302/304 Extremely Hazardous Substance:</b>	Not applicable
<b>Sec 311 Hazardous Categorization:</b>	Not applicable
<b>Sec 313 Toxic Chemicals:</b>	Not applicable
<b>CERCLA Sec 102 (a) Hazardous Substance:</b>	Not applicable
<b>RCRA Information:</b>	Not applicable

**TSCA:** All ingredients are on the TSCA inventory.

**OSHA:** Limits inhalation exposure of cellulose [29 CFR 1910.1000].

##### US Federal Regulations

**California Prop 65:** This product does not contain any substances listed.

**New Jersey:** This product does not contain any substances listed.

**Pennsylvania:** Cellulose is listed by the State of Pennsylvania.

##### EU

**EINECS:** All ingredients are listed on the European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances or European List of Notified Chemical substances.

##### Canadian Regulations

**DSL/NDSL:** Cellulose is listed on the Canadian Domestic Substance List. Modified cellulose is listed on the Non-Domestic Substance List.

**WHMIS Classification:** Not a controlled product.

##### Other Regulations

**AICS:** All ingredients are listed on the Australian Inventory of Chemical Substances.

**KECL:** All ingredients are listed on the South Korean Existing Chemicals List.

**IECSC:** All ingredients are listed on the Chinese Existing Chemicals List.

**ENCs:** All ingredients are listed on the Japanese Existing Chemicals List.

**PICCS:** All ingredients are listed on the Philippine Existing Chemicals List.

#### 16. Additional Information

**Prepared By:** Cellulose Lab Inc. - Phone Number: (506) 238-3812 (Canada)

**User's Responsibility:** The information contained in this Safety Data Sheet is based on the experience of occupational health and safety professionals and comes from sources believed to be accurate or otherwise technically correct. It is the user's responsibility to determine if the product is suitable for its proposed application(s) and to follow necessary safety precautions. The user has the responsibility to make sure that this SDS is the most up-to-date issue.

## Příloha 2 – Specifikace produktu – Celulózová nanovláknna CNF



### Product Specification

#### Material information

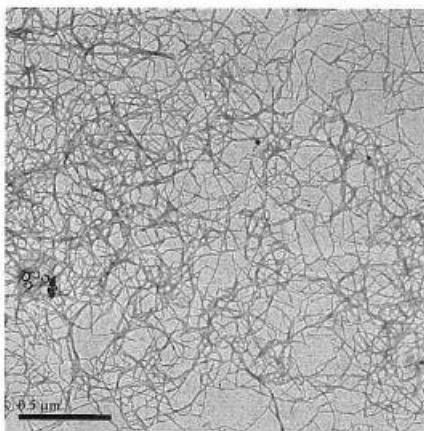
Name of product: Cellulose nanofibers (CNF)

CAS Number: 9004-34-6

<u>Test</u>	<u>Specification</u>
Appearance	White, odorless
Solids:	3.0 w% aqueous gel 98 w% dry powder
Fiber dimensions:	nominal fiber width of 50 nm lengths of up to several hundred microns
Surface property:	Hydrophilic 31-33 m <sup>2</sup> /g (BET)
Density:	1.0 g/cm <sup>3</sup> aqueous gel 1.5 g/cm <sup>3</sup> dry powder
Required storage conditions:	For the gel products, store under refrigeration. Do not freeze. For dry products, store in dry locale.
Expiry date:	If properly stored, > 1 year

#### TEM Image:

Cellulose nanofibrils TEM image



## Příloha 3 – Výsledky z trhačky

### Příloha 3.1 – Výsledky z trhačky vzorek A

Typ A přídavek nanocelulózy 0 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	1,86	1,46	12,70	1287,71
2	1,90	1,53	11,67	1142,16
3	1,60	1,26	10,62	1415,63
4	1,98	1,29	10,94	1263,28
5	1,89	1,16	12,48	1321,66
<b>PRŮMĚR</b>	<b>1,85</b>	<b>1,34</b>	<b>11,68</b>	<b>1286,09</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>7,83</b>	<b>11,31</b>	<b>7,84</b>	<b>7,71</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>0,92</b>	<b>99,10</b>

Typ A přídavek nanocelulózy 0,5 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	2,02	1,37	19,78	1582,79
2	2,01	1,30	20,19	1614,87
3	2,02	1,57	19,75	1580,22
4	2,06	1,53	19,99	1622,53
5	2,06	1,37	20,07	1578,92
<b>PRŮMĚR</b>	<b>2,03</b>	<b>1,43</b>	<b>19,96</b>	<b>1595,87</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>1,18</b>	<b>8,11</b>	<b>0,95</b>	<b>1,32</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,02</b>	<b>0,12</b>	<b>0,19</b>	<b>21,07</b>

Typ A přídavek nanocelulózy 1 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	0,41	0,79	3,99	319,51
2	0,44	0,51	3,33	266,26
3	0,34	0,59	3,24	259,20
4	0,33	0,64	3,63	303,47
5	0,34	0,67	3,47	281,66
<b>PRŮMĚR</b>	<b>0,37</b>	<b>0,64</b>	<b>3,53</b>	<b>286,02</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>13,36</b>	<b>16,16</b>	<b>8,37</b>	<b>8,84</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,30</b>	<b>25,27</b>

**Typ A přídavek nanocelulózy 3 %**

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	2,62	1,98	25,71	2056,92
2	2,88	2,35	27,52	2201,27
3	2,88	2,02	28,28	2262,23
4	2,80	2,11	27,72	2087,71
5	2,72	2,18	26,94	2042,26
<b>PRŮMĚR</b>	<b>2,78</b>	<b>2,13</b>	<b>27,23</b>	<b>2130,08</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>4,01</b>	<b>6,89</b>	<b>3,59</b>	<b>4,54</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,11</b>	<b>0,15</b>	<b>0,98</b>	<b>96,68</b>

### Příloha 3.2 – Výsledky z trhačky vzorek B

**Typ B přídavek nanocelulózy 0 %**

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	0,86	1,21	8,06	644,79
2	0,82	1,26	8,75	699,97
3	0,89	1,28	8,41	672,38
4	0,86	1,40	8,28	656,43
5	0,84	1,32	8,36	662,11
<b>PRŮMĚR</b>	<b>0,85</b>	<b>1,29</b>	<b>8,37</b>	<b>667,14</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>3,05</b>	<b>5,51</b>	<b>2,99</b>	<b>3,13</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,03</b>	<b>0,07</b>	<b>0,25</b>	<b>20,89</b>

**Typ B přídavek nanocelulózy 0,5 %**

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	0,97	1,21	10,09	762,84
2	1,08	1,66	10,15	851,38
3	1,03	1,65	9,54	807,11
4	1,03	1,38	10,64	811,60
5	1,06	1,61	9,91	828,61
<b>PRŮMĚR</b>	<b>1,03</b>	<b>1,50</b>	<b>10,07</b>	<b>812,31</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>4,02</b>	<b>13,26</b>	<b>3,97</b>	<b>4,02</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,04</b>	<b>0,20</b>	<b>0,40</b>	<b>32,66</b>

**Typ B přídavek nanocelulózy 1 %**

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	1,01	1,76	9,87	658,91
2	0,92	1,41	9,46	812,34
3	0,84	1,73	9,05	789,79
4	0,97	1,43	9,06	801,07
5	0,92	1,50	8,24	723,71
<b>PRŮMĚR</b>	<b>0,93</b>	<b>1,57</b>	<b>9,14</b>	<b>757,16</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>6,85</b>	<b>10,67</b>	<b>6,61</b>	<b>8,56</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,06</b>	<b>0,17</b>	<b>0,60</b>	<b>64,83</b>



**Typ B přídavek nanocelulózy 3 %**

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , m	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	0,82	3,03	8,05	644,15
2	0,90	2,66	8,82	705,74
3	0,86	2,78	8,49	687,14
4	0,88	3,11	8,44	672,96
5	0,86	2,82	8,59	697,50
<b>PRŮMĚR</b>	<b>0,86</b>	<b>2,88</b>	<b>8,48</b>	<b>681,50</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>3,43</b>	<b>6,44</b>	<b>3,31</b>	<b>3,55</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,03</b>	<b>0,19</b>	<b>0,28</b>	<b>24,20</b>

### Příloha 3.3 – Výsledky z trhačky vzorek C

Typ C přídavek nanocelulózy 0 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	2,84	2,32	27,89	2231,43
2	2,68	2,23	27,10	2104,40
3	2,76	2,55	26,30	2125,80
4	2,56	2,44	25,12	2167,92
5	2,69	2,44	26,44	2009,44
<b>PRŮMĚR</b>	<b>2,71</b>	<b>2,40</b>	<b>26,57</b>	<b>2127,80</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>3,84</b>	<b>5,15</b>	<b>3,86</b>	<b>3,85</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,10</b>	<b>0,12</b>	<b>1,03</b>	<b>82,02</b>

Typ C přídavek nanocelulózy 0,5 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	2,28	2,36	24,32	1785,53
2	2,45	2,75	26,24	2099,26
3	2,68	2,66	26,19	1919,62
4	2,47	2,56	24,00	2138,50
5	2,37	2,77	27,16	2096,83
<b>PRŮMĚR</b>	<b>2,45</b>	<b>2,62</b>	<b>25,58</b>	<b>2007,95</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>6,07</b>	<b>6,39</b>	<b>5,31</b>	<b>7,49</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,15</b>	<b>0,17</b>	<b>1,36</b>	<b>150,46</b>

Typ C přídavek nanocelulózy 1 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	<i>TL</i> , km	$\epsilon$ , %	<i>TI</i> , Nm/g	<i>TS</i> , N/m
1	2,69	2,57	26,38	2592,64
2	3,12	2,79	32,41	2447,00
3	3,30	3,13	29,79	2110,17
4	3,12	2,88	30,59	2254,76
5	3,02	2,94	29,40	2201,07
<b>PRŮMĚR</b>	<b>3,05</b>	<b>2,86</b>	<b>29,71</b>	<b>2321,13</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>7,38</b>	<b>7,18</b>	<b>7,38</b>	<b>8,42</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,23</b>	<b>0,21</b>	<b>2,19</b>	<b>195,50</b>

Typ C přírůvek nanocelulózy 3 %

Počet měření	tržná délka	tažnost	pevnost v tahu	tržné zatížení
	$TL$ , km	$\epsilon$ , %	$TI$ , Nm/g	$TS$ , N/m
1	4,23	3,12	41,53	3322,12
2	4,48	3,27	44,42	3474,82
3	4,43	3,40	42,49	3428,91
4	4,53	3,41	43,44	3396,74
5	4,37	3,19	42,49	3553,73
<b>PRŮMĚR</b>	<b>4,41</b>	<b>3,28</b>	<b>42,87</b>	<b>3435,26</b>
<b>var.koef. (%)</b>	<b>2,63</b>	<b>3,89</b>	<b>2,56</b>	<b>2,52</b>
<b>směr.odch.</b>	<b>0,12</b>	<b>0,13</b>	<b>1,10</b>	<b>86,49</b>