

NANOCELULOZA: TERMINOLOGIJA, LASTNOSTI IN POSTOPKI PRIDOBIVANJA

NANOCELLULOSE: TERMINOLOGY, PROPERTIES AND PRODUCTION PROCESSES

Vesna ŽEPIČ¹, Ida POLJANŠEK², Primož OVEN²

IZVLEČEK

Raziskave s področja inženirstva materialov se dandanes vse bolj intenzivno usmerjajo v razvoj naprednih nanomaterialov, pridobljenih iz naravnih virov, ki lahko bistveno prispevajo k zmanjšanju škodljivih učinkov na okolje, zniževanju emisij ogljikovega dioksida, povečanju energetske učinkovitosti s smotno rabo obnovljivih virov, hkrati pa so neodvisni od ekonomsko nestabilnih naftnih derivatov. Na tem področju se nanoceluloza uveljavlja kot ena izmed najperspektivnejših materialnih komponent. Z izkoriščanjem prednosti, ki jih nudijo nanostrukturirani materiali, je mogoče oblikovati napredne nanokompozite, ki poleg višjega modula elastičnosti in natezne trdnosti, posedujejo tudi izboljšane barierne in optične lastnosti, dimenzijsko stabilnost končnih izdelkov, žilavost materiala ter njegovo odpornost proti temperaturnim deformacijam. Nanomateriali, pridobljeni iz naravnih surovin, so zanimivi tako z vidika širjenja obstoječih aplikativnih področij kot tudi novih tržnih priložnosti na področju biomedicine, farmacije in kozmetike, prav tako pa tudi v tekstilni, avtomobilski, embalažni, polimerni in papirni industriji. Kljub intenzivnemu razvoju, ki mu lahko sledimo preko številnih znanstvenih študij, patentnih prijav in prototipnih izdelkov, pa ostaja še kar nekaj odprtih raziskovalnih problemov, ki preprečujejo, da bi ti materiali dejansko postali del tržne proizvodnje. Zaradi hidrofilne narave, je proizvodnja nanoceluloze in njena nadaljnja uporaba omejena na vodni medij. Združevanje komponent z različnim površinskim nabojem tako predstavlja pomemben izziv, predvsem z vidika homogene porazdelitve nanostruktur v polimerni matrici, ohranitve izvornih lastnosti nanoceluloze.

Ključne besede: nanoceluloza, nanokristali, nanofibrile, bakterijska celuloza, postopki pridobivanja, nanokompoziti

ABSTRACT

The twenty-first century is facing major changes and naturally resourced nanomaterials draw a lot of attention, mainly because of their influence on the environment, the reduction of carbon dioxide emissions, the energy efficiency achieved by a rational use of renewable sources and independence from the economically unstable petroleum products. Nanocellulose has been recognized as one of the most promising nanomaterials in the field of advanced bio-composite industry. By manipulation of matters on the atomic, molecular, and supramolecular scale and by exploiting the advantages of nanostructures, it is possible to create advanced nanocomposite materials, which - in addition to the higher modulus of elasticity and strength - exhibit improved barrier and optical properties, dimensional stability of end products, material toughness and its resistance to the heat distortion temperature. Nanomaterials derived from natural sources are of interest for existing application domains and new market opportunities in the application fields of biomedicine, pharmaceuticals and cosmetics as well as in the textile, automotive, packaging, plastics and paper industries. Despite the intensive research, which can be traced through a series of scientific studies, patent applications and prototype products, there are still some pending research issues that need to be solved before these materials become commercialized. Due to hydrophilic nature of nanocellulose, isolation and uses in further production, cycles are limited to water media. Combining components with a different surface charge therefore represents imperative challenges, especially in terms of homogeneous distribution of the nanostructures in the polymer matrix, while maintaining the original features of nanocellulose.

Key words: nanocellulose, nanocrystals, nanofibrils, bacterial cellulose, isolation processes, nanocomposites

1 UVOD

Biolško razgradljivi polimeri in lesna biomasa predstavljajo pomembne surovine v razvoju izdelkov z nizkim ogljičnim odtisom (manjše emisije CO₂) in neobremenjujočim vplivom na okolje. Kot taki lahko tekmujejo s trenutno prevladujočimi tržnimi proizvodi, ki temeljijo izključno na naftnih surovinah. Biorazgradljivi polimeri imajo visok tržni potencial na področju bioplastike, vendar nekatere njihove lastnosti, kot so krhkost, temperaturna stabilnost, visoka paroprepustnost in nizka viskoznost za nadaljnjo predelavo, omejujejo njihovo širšo uporabo. Ena izmed predlaganih rešitev se

ponuja v vgradnji nano velikostnih ojačitev z ugodnim razmerjem med njihovo dolžino in premerom. Primer takih materialov so celulozne nanofibrile, navadno pridobljene iz celuloze lesa, ki po fizikalnih, kemičnih in mehanskih lastnostih daleč presegajo lastnosti celuloznih vlaken [1]. Nanoceluloza dosega približno 25 % trdnosti ogljikovih nanocev, ki so do danes znana kot najmočnejša umetno proizvedena vlakna [2]. Ocenjen modul elastičnosti celuloznih nanostruktur je teoretično višji od jekla in dosega vrednosti 137 GPa [3]. Natezna trdnost nanoceluloze je blizu 10 GPa, koeficient termičnega raztezka pa je nizek in dosega vrednosti okoli $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]. Ker so

potencialne mehanske lastnosti celuloznih nanostruktur primerljive z lastnostmi drugih inženirskih materialov (steklena, aramidna in kevlar vlakna) jih obravnavamo kot pomembna ojačitvena sredstva za utrjevanje polimernih osnov, proizvedenih bodisi na osnovi fermentacijskih postopkov naravnih spojin (polilaktidi) ali naftnih derivatov (poliolefini). Poznavanje struktur in lastnosti nanoceluloze, kot relativno novega biopolimera, je v laični in strokovni javnosti še vedno pomanjkljivo, zato želimo s pričujočim prispevkom vsaj delno zapolniti to vrzel. Prispevek tako uvajamo s kratkim pregledom zgodovine raziskav na področju pridobivanja nanoceluloze, podajamo terminološko in vsebinsko razčlenitev

materialov iz družine nanoceluloze, navajamo njihove ključne lastnosti s področji uporabnosti in povzemamo sodobne načine pridobivanja nanoceluloze.

2 ZGODOVINSKI PREGLED IN TERMINOLOGIJA

Zgodovinski pregled

Prvi poskusi pridobivanja fibrilirane oblike celuloze segajo v zgodnja osemdeseta leta 20. stoletja. Z uporabo laboratorijskega homogenizatorja je dvema raziskovalnima skupinama [5–6], pod okriljem ameriškega podjetja ITT Rayonnier Inc., uspelo pridobiti prvo obliko fibrilirane celuloze nanometerskega velikostnega razreda. Dokazali so, da je mogoče vodno suspenzijo celuloznih vlaken lesa iglavcev pod primernimi pogoji mehanske obdelave razsoljiti do gelirane oblike materiala, poimenovane mikrofibrilirana celuloza (MFC). S tem pomembnim odkritjem je ITT Rayonnier v naslednjih letih vložil ogromno število patentnih prijav za proizvodne procese MFC in njene uporabe v živilsko-predelovalni industriji. Tudi švedsko podjetje STFI-Packforsk AB (danes imenovano Innventia AB) je kmalu po prvih objavah ITT Rayonnier-a zapričelo z intenzivnimi raziskavami njene uporabe v papirni industriji [7]. Po obetavnih začetkih so tako v podjetju Rayonnier kot tudi v raziskovalnem inštitutu STFI spoznali, da je pridobivanje MFC tesno povezano z dvema temeljnima izvornoma: visoka poraba energije (27.000 kWh/tono MFC) [7] in kakovost končnega produkta (nehomogenost fibril). Zgodnji primeri reševanja teh problematik so nakazali na pomembnost izbire celulozne surovine. Če je celulozna vlaknina pridobljena po sulfitem kemičnem postopku, je nadaljnji proces njenega razsoljevanja lažji. Dodajanje celuloznih estrov (karboksimetil celuloza, metil celuloza, hidroksipropil celuloza) ali hidrofilnih polimerov (poliakrilna kislina, karagenan, guar guma) prav tako omogoča hitrejše razsoljevanje vlaken [8]. Kljub predlaganim rešitvam postopki pridobivanja MFC niso bili ekonomsko upravičeni za industrijske tehnološke obrate, zato sta obe raziskovalni skupini to področje raziskav sčasoma opustili. Rayonnier je svoje patente prodal japonskemu podjetju Daicel Corporation, medtem ko se je oprema za proizvodnjo MFC v lasti raziskovalnega inštituta STFI razprodala najboljšim ponudnikom. Po letu 2000 je prvotna ideja o pridobivanju mikrofibrilirane celuloze ponovno zaživela, predvsem zaradi vse večjega zanimanja s področja tehnoloških inovacij in izdelave okolju prijaznih materialov. Lindström s sodelavci (STFI-Packforsk AB) in raziskovalna skupina iz švedskega inštituta KTH so obudili prvotni koncept proizvodnje MFC za uporabo v različnih nanokompozitnih sistemih. Raziskovalne skupine z univerze v Tokiu so raziskave v povezavi z MFC usmerile na področja izdelave elektronskih naprav in optičnih filmov. V nekaj letih se

je interes za tovrsten material razširil, kar potrjuje naraščajoče število znanstvenih objav (Slika 1).

Poimenovanje fibrilirane oblike celuloze se je z leti raziskav pogosto spreminjalo, od prvotno mikrofibrilirane in pozneje nanofibrilirane celuloze do nanoceluloze kot generičnega izraza. Pri tem je treba poudariti, da različno poimenovanje ne določa drugačne strukture ali kakovosti materiala, ampak je zgolj posledica želje po opisu dejanskega velikosti fibril. Tehnično združenje za celulozo in papir (TAPPI) si od leta 2011 prizadeva standardizirati različne zvrsti nanoceluloze, med drugim predlaga tudi njihovo hierarhijo poimenovanja [9].

Terminologija

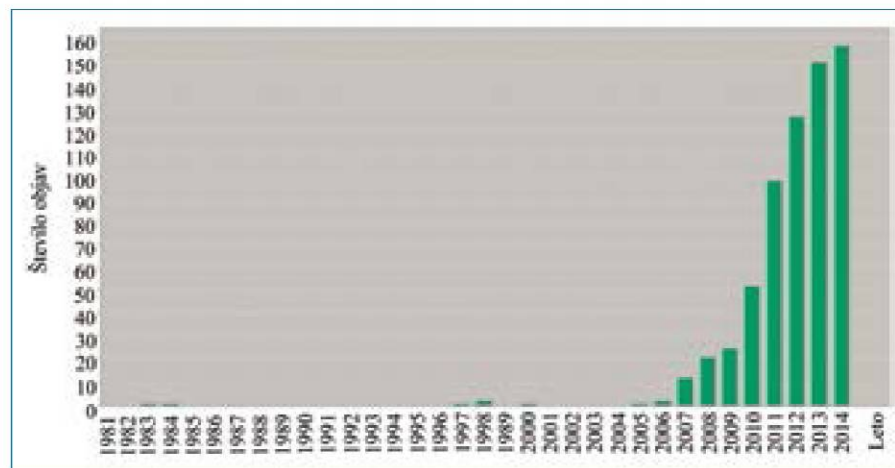
Glede na primarne surovinske vire, končne lastnosti in uporabljene proizvodne procese lahko nanocelulozne materiale kategoriziramo v tri glavne skupine: mikro- ali nanofibrilirano celulozo in celulozne nanokristale ter bakterijsko (nano)celulozo.

Celulozne nanofibrile ali nanofibrilirano celulozo (NFC) je mogoče pridobiti z mehanskim razsoljevanjem celuloznih vlaken. Predhodna kemična [11] ali encimska [12] tehnološka obdelava omogoča lažje razsoljevanje celulozne vlaknine. Morfologija NFC je odvisna od izbranega proizvodnega procesa in števila ponovljenih korakov razsoljevanja [13]. Fibriliran produkt lahko vsebuje sledi večjih fragmentov celuloznih vlaken, agregiranih fibrilarnih struktur in individualnih nanofibril. Nanofibrilirana celuloza v vodni

suspenziji morfološko predstavlja zamrežen pletež dolgih in tankih fibril z nanome-trskimi premeri in dolžinami submikro-metrskega velikostnega razreda, vizualno pa psevdoplastično tekočino ali gel.

Celulozni nanokristali (CNC) predstavljajo individualne kristalinične entitete, ki jih gradijo celulozne verige, zaradi česar je njihova elastična prilagodljivost nižja. Pridobivamo jih s kislinsko hidrolizo [14] različnih celuloznih virov, pri čemer se amorfni deli celuloznih mikrofibril razgradijo, kristalinične dele pa je v nadaljnjih postopkih mogoče stabilizirati v suspenziji z ultrazvočnim postopkom obdelave [15]. Celulozni nanokristali dosegajo v primerjavi z nanofibrilirano celulozo nižje razmerje med dolžino in premeri, pri čemer prva dimenzija variira med 100 nm in nekaj mikrometri [16], druga pa se giblje v območju od 2 nm pa do 20 nm [17]. Stopnja kristaliničnosti celuloznih nanokristalov lahko dosega zelo visoke vrednosti, tudi do 90 % [10], odvisna je predvsem od pogojev pridobivanja.

Bakterijska nanoceluloza (BNC) je primarni metabolni produkt, ki ga sintetizirajo različne bakterijske vrste: *Acetobacter*, *rhizobium*, *Agrobacterium* in *Sarcina* [18]. Gram negativne bakterije vrste *Acetobacter xylinum* na svojo površino izločajo največjo količino celuloze (Slika 2), zato predstavljajo osnovni vir za področje raziskav, povezanih z mikrobo celulozo. Bakterije izkoriščajo sladkorje iz hranilnega medija za polimerizacijo β -(1 \rightarrow 4) glukana.



Slika 1: Število znanstvenih objav do leta 2014 (Web of Science; "Micro- or nanofibrillated cellulose")
Figure 1: Number of scientific publications by 2014 (Web of Science "Micro- or nanofibrillated cellulose")

Preglednica 1: Vrste nanoceluloze, poimenovanje in dimenzije delcev [10]
Table 1: Types of nanocellulose, terminology and particle dimensions [10]

VRSTE NANOCELULOZE	SINONIMI	VELIKOST
Mikrofibrilirana celuloza (MFC)	Nanofibrilirana celuloza (NFC), mikro-, nanofibrile,	Premer: 5 – 60 nm Dolžina: > 1 μ m
Celulozni nanokristali (CNC)	Nanokristalinična celuloza (NCC), viskerji, mikrokristali	Premer: 5 – 70 nm Dolžina: 100 – 250 nm (rastlinski celulozni vir) Dolžina: 100 nm – nekaj μ m (bakterije, alge, plaščarji)
Bakterijska nanoceluloza (BNC)	Bakterijska celuloza, mikrobo celuloza, bioceluloza	Premer: 20 – 100 nm

Veriga β -(1-4) glukana se nato izloči skozi pore na površini bakterij [12]. Najprej se tvorijo elementarne fibrile, sestavljene iz 10 do 15 prvotnih verig β -(1-4) glukana. Te se povežejo v mikrofibrile in nadalje v mikrofibrilarne skupke, v katerih je okrog 1000 posameznih verig. V kulturi medija se celulozni skupki razpoznajo po tanki želatinasti membrani, sestavljeni iz prepletene celulozne mreže s posameznimi entitetami velikosti od 3 do 8 nm [19].

Celulozni nanokristali (CNC) in celulozne nanofibrile (NFC) imajo podobno kemijsko sestavo vendar različno morfologijo. CNC so kratki in togi celulozni kristali paličaste oblike, medtem ko NFC sestavljajo izmenični kristalni bloki in amorfna področja vzdolž osi fibrile. Zaradi elastične prilagodljivosti ter višjega razmerja med dolžino in premeri NFC izkazuje višji ojačitveni potencial v nanokompozitnih in papirnih osnovah kot CNC. Hidroksilne skupine, ki so prisotne na površini CNC in NFC, omogočajo kemijsko modifikacijo materiala, s čimer dosežemo nove funkcionalne lastnosti, uporabne za širok nabor aplikativno usmerjenih produktov. **Bakterijska nanoceluloza** velja za zelo čisto komponento celuloznih nanomaterialov, dosega visoko stopnjo kristaliničnosti (80–90 %) in ima manjše premere fibril v primerjavi z NFC lesne celuloze. Gre za zelo homogen produkt

naravnega izvora in se pretežno uporablja v tekstilni, kozmetični, medicinski, prehrabni pa tudi papirni industriji. Ker se prispevek osredotoča na celulozo lesnega izvora, ta skupina materialov v tem delu ne bo podrobneje opisana. Opis lastnosti in aplikativna področja uporabe bakterijske nanoceluloze je mogoče dobiti v strokovni literaturi [21].

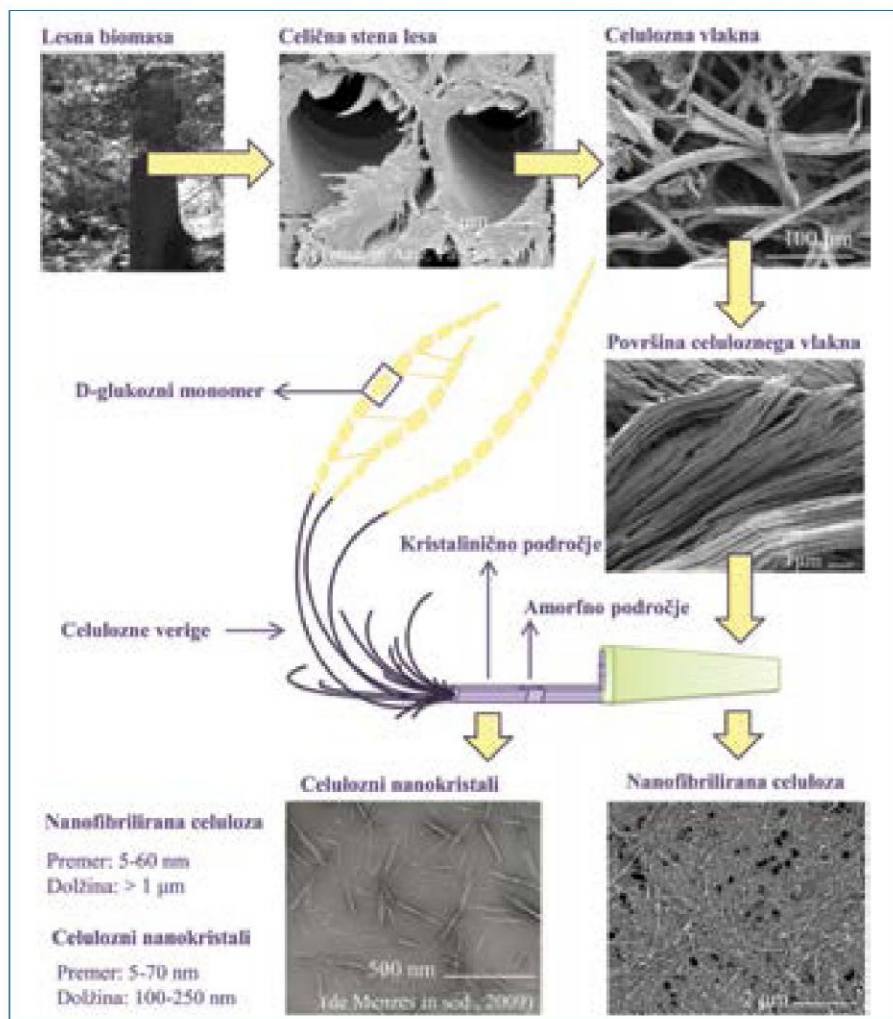
3 MEHANSKI POSTOPKI RAZVLAKNJEVANJA

Mehanske postopke pridobivanja nanofibrilirane celuloze lahko razdelimo na procese mletja in homogenizacije, mikrofluidizacije brušenja, krio drobljenja in visoke ultrazvočne obdelave celulozne vlaknine [22].

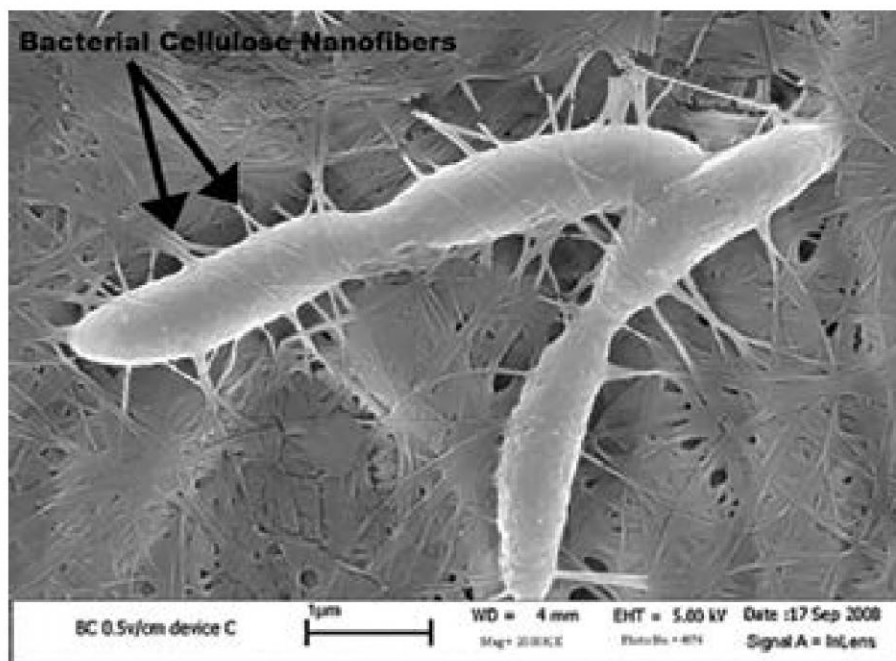
V tehnološkem procesu visokotlačne homogenizacije vodno suspenzijo celuloznih vlaken potiskamo skozi ozko režo ali šobo pod visokim tlakom pri konstantni temperaturi. Velika hitrost pretoka, tlak in strižne sile vodijo do razvlaknjevanja celuloznih vlaken. Večkrat ko ta postopek ponovimo, manjše prečne dimenzije nanofibril lahko dosežemo [23]. Učinkovitost visoko tlačnega homogenizacijskega postopka povečamo, če celulozno vlaknino predhodno v vodni suspenziji obdelamo v postopku mletja (fibriliranje in krajšanje) na rafinerijah

(diskastih mlinih) pod konstantnimi cikličnimi napetostmi [22]. Mikrofluidizator prav tako sodi med instrumente za pripravo nanofibrilirane celuloze. Sestavljen je iz mikrokanala (v obliki črke Y), po katerem se suspenzija celulozne vlaknine pomika v glavni kanal pri visokih tlačnih pogojih. Glavni kanal je sestavljen iz manjših prekatov (v obliki črke Z) različnih velikostih (400, 200 in 100 μm). Manjše so velikosti prekatov, višji je vpliv strižnih sil na vlakna v suspenziji in intenzivnejši je proces razslojevanja. Tako kot pri visokotlačni homogenizaciji in mletju je tudi pri procesu mikrofluidizacije postopek treba večkrat ponoviti [24]. Celulozne nanofibrile je mogoče pridobiti tudi v postopku brušenja celulozne vlaknine na brusilniku. Postopek je časovno in energetsko zahteven in lahko negativno vpliva na stopnjo polimerizacije in delež kristaliničnosti izhodnega produkta [25]. S postopkom krio drobljenja vodno suspenzijo celulozne vlaknine hipno zamrzemo s tekočim dušikom, nato ga zdrobimo v terilnici s pestilom ali primerljivim orodjem za trenje. Vpliv udarnih sil na zamrznjena celulozna vlakna vodi do porušitve celične stene. Na osnovi takega mehanizma je mogoča izolacija celuloznih nanofibril [26]. Tudi ultrazvočna obdelava celuloznih vlaken se je izkazala kot uporabna metoda za pridobivanje nanofibrilirane celuloze [22]. Pri tem moramo biti pozorni na vhodno frekvenco (od 20 kHz do 2 MHz) in moč (> 1 kW) obdelave ter na konstantno temperaturo vodne suspenzije med postopkom razslojevanja. Ultrazvočno razslojevanje vlaken temelji na hidrodinamiki suspenzije ter oscilatorni moči ultrazvoka [27]. Fizikalni pojav kavitacije zajema tri faze: nastanek, rast in implozivno porušitev plinskih mehurčkov. Trki med trdno snovjo, prisotno v suspenziji zaradi sosledja dogodkov, povzročijo dovolj visok energetski odboj za razslojitev vlaken in izolacijo nanofibrilarnih struktur [27]. Učinkovitost razvlaknjevanja vlaken je odvisna od morfologije, koncentracije in časa ultrazvočne obdelave.

Razvlaknjevanje celuloznih vlaken do nanometerskih velikosti zahteva visoko intenzivne mehanske postopke, pri čemer poraba energije lahko doseže tudi 30.000 kW na tono proizvedenega materiala. Če celulozno vlaknino predhodno obdelamo kemično ali encimsko, se nivo porabljene energije pri nadaljnjih mehanskih postopkih zniža tudi za 30-kratno vrednost (1000 kW na tono izdelane surovine) [26]. Z ustrezno izbiro predhodnega postopka obdelave posegamo v spremembe kristalinične urejenosti celulozne komponente. Določene intermolekularne vodikove vezi med fibrilarnimi enotami celuloznih vlaken se prekinejo, s čimer se njihova površinska reaktivnost poveča in omogoča učinkovitejše nadaljnje postopke razvlaknjevanja. Uporaba encimov vodi do degradacije ligninske in hemicelulozne komponente [20], s čimer pridobimo relativno čisto obliko celuloze, ki v končnem prispeva bolj homogeno strukturo nanofibrilarnih entitet (CNC/NFC). Podoben učinek je mogoče doseči tudi



Slika 2: Shematski prikaz zgradbe lesa na mikroskopskem in submikroskopskem nivoju
Figure 2: A schematic presentation of wood structure on the micron and sub-micron scale



Slika 3: FE-SEM posnetek bakterij *Acetobacter xylinum*, ki proizvajajo bakterijsko nanocelulozo [20]
 Figure 3: FE-SEM image of *Acetobacter xylinum* cells, producing bacterial nanocellulose [20]

z alkalnimi postopki obdelave celuloznih vlaken [15]. Z impregnacijo vlaken v šibkem alkalnem mediju in nadaljnimi hidroliznimi postopki pri temperaturi območja od 60 do 80 °C izločimo ostanke lignina, hemiceluloze in pektinov. To vpliva na povišan delež pridobljenega materiala in homogenost prečnih dimenzij fibrilarnih enot.

4 ZAKLJUČEK

Nanomateriali, pridobljeni iz naravnih surovin, so zanimivi tako z vidika širjenja obstoječih aplikativnih področij kot tudi novih tržnih priložnosti na področju biomedicine, farmacije in kozmetike, prav tako pa tudi v tekstilni, avtomobilski, embalažni, polimerni in papirni industriji. Kljub intenzivnemu razvoju, ki mu lahko sledimo preko številnih znanstvenih študij, patentnih prijav in prototipnih izdelkov, pa ostaja še kar nekaj odprtih raziskovalnih problemov, ki preprečujejo, da bi ti materiali dejansko postali del tržne proizvodnje. Zaradi hidrofilne narave, je proizvodnja nanoceluloze in njena nadaljnja uporaba omejena na vodni medij. Združevanje komponent z različnim površinskim nabojem tako predstavlja pomemben izziv, predvsem z vidika homogene porazdelitve nanostruktur v polimerni matrici in ohranitve izvornih lastnosti nanoceluloze.

ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo programske skupine »Les in lignocelulozni kompoziti« P4-0015. Zahvala gre prav tako Agenciji Republike Slovenije za spodbujanje podjetništva, inovativnosti, razvoja, investicij in turizma (SPIRIT Slovenija) za delno finančno podporo v okviru Evropskega Socialnega sklada, Evropske unije, v okviru katere je nastal del te raziskave.

LITERATURA

- [1] Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowa, in sod. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Material Science*, 2010, vol. 45, št. 1, str. 1–33
- [2] Kamel, S. Nanotechnology and its application in lignocellulosics composites, a mini review. *Express Polymer Letters*, 2007, vol. 1, str. 546–575
- [3] Eichhorn, S.J., Young, R.J. Young's modulus of a microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 2003, 8, 197–207
- [4] Šturcova, A., Davies, G.R., Eichhorn, S.J. Elastic modulus of stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, str. 1055–1061
- [5] Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *App Poly Sci. App Poly Symp*, 1983, vol. 37, str. 815–827
- [6] Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K., Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *App Poly Sci. App Poly Symp*, 1983, vol. 37, str. 797–813
- [7] Lindström, T., Winter, L. Mikrofibrillär cellulosa som komponent vid papperstill verkning. *STFI-meddelande*, 1988, str. 159
- [8] Turbak, A.F. Recent developments in cellulose solvent systems. *Tappi Journal*, 1984, vol. 67, str. 94–96
- [9] TAPPI. Roadmap for the development of international standards for nanocellulose. Dostopno na spletu: <http://www.tappinano.org/pdf/RoadmapforNanocelluloseStandards.pdf>.
- [10] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfoss, M., Gray, D., Dorris, A. Nanocelluloses: A new Family of Nature-Based Materials. *Reviews, Green Nanomaterials*: 2011, str. 5438–5466
- [11] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M. Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources*, 2008, vol. 3, str. 929–980
- [12] Okita, Y., Saito, T., Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp. *Holzforschung*, 2009, vol. 63, str. 529–535
- [13] Pääkkö, M., Ankerfoss, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Osterberg, M., in sod. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, str. 34–41
- [14] Trulove, S. Invention controls weavers of nanoscale biomaterials, Virginia Tech University News. Dostopno na spletu: <http://www.vtnews.vt.edu/articles/2008/11/2008-693.html>
- [15] Bhatnagar, A., Sain, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *J. Rein Plast Composites*, 2005, vol. 24, str. 1259–1268
- [16] Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. Cellulose nano-materials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Society Review*, 2011, vol. 40, str. 3941–3994
- [17] Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, str. 3479–3500
- [18] Hestrin, S., Schramm, M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. *Bio Chem J*, 1954, 58, 345–352
- [19] Rezaee, A., Solimani, S., Forozandemogadam, M. Role of Plasmid in Production of *Acetobacter Xylinum* Biofilms. *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 2005, vol. 1, str. 121–125
- [20] Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Hessler, N., Hornung, M., Schmauder, H.P., Marsch S. Nanocellulose as innovative polymers in research and application. *Polysaccharides*, 2006, vol. 205, str. 49–96.
- [21] Lee, K.Y., Buldum, G., Mantalaris, A., Bismarck, A. More than meets the eye in bacterial cellulose: biosynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites. *Macromolecular Bioscience*, 2014, vol. 14, str. 10–32
- [22] Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Nazrul Islam, Md., Asniza Mustapha, Sudesh, K., Rudi, Dungani, Jawaid M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 99, str. 649–665
- [23] Habibi, Y., Mahrouz, M., Vignon, M.R. Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry*, 2009, vol. 115, str. 423–429
- [24] Lee, S.Y., Chun, S.J., Kang, I.A., Park, J.Y.D. Preparation of cellulose nanofibers by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *J Ind Eng Chem*, 2009, vol. 15, str. 50–55
- [25] Wang, T., Drzal, L.T. Cellulose-nanofiber-reinforced poly(lactic acid) composites prepared by a water-based approach. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, vol. 4, str. 5079–5085
- [26] Siró, I., Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 2010, vol. 17, str. 459–494
- [27] Chen, W., Yu, H., Liu, Y., in sod. Isolation and characterization of cellulose nano-fibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 2011, vol. 18, str. 433–442

¹dr. Vesna Žepič,

²dr. Ida Poljanšek,

³prof. dr. Primož Oven,

¹TECOS – Razvojni center orodjarstva Slovenije, Kidričeva 25, SI-3000 Celje

²Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana