

Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien

Dieter Klemm,* Friederike Kramer, Sebastian Moritz, Tom Lindström,*
Mikael Ankerfors, Derek Gray* und Annie Dorris

Stichwörter:

Cellulose · Nanocellulose ·
Nanomaterialien ·
Naturbasierte Materialien ·
Polymere



Cellulosefibrillen und -kristalle mit einem Durchmesser im Nanometerbereich sind naturbasierte Materialien mit einzigartigen und potenziell wertvollen Eigenschaften. Vor allem eröffnen diese neuartigen Nanocellulosen dem natürlichen Polymer Cellulose die stark expandierenden Einsatzgebiete nachhaltige Materialien, Nanokomposite sowie Produkte für die Medizin und die Lebenswissenschaften. Die Nanodimensionen der Strukturelemente führen zu großen Oberflächen und damit zu starken Wechselwirkungen dieser Cellulosen mit umgebenden Stoffen wie Wasser, anorganischen, organischen und polymeren Verbindungen, Nanopartikeln und lebenden Zellen. Diese Übersicht bietet das aktuelle Wissen über die Isolierung mikrofibrillierter Cellulose aus Holz und ihre Anwendung in Nanokompositen, die Herstellung nanokristalliner Cellulose und ihren Einsatz als Verstärkungsmaterial sowie die biotechnologische Erzeugung bakterieller Nanocellulose einschließlich ihrer Eignung als Biomaterial für medizinische Implantate.

1. Einleitung

Cellulose ist eines der wichtigsten natürlichen Polymere, ein nahezu unerschöpflicher Rohstoff und die Hauptquelle für nachhaltige Materialien im Industriemaßstab. Seit Jahrtausenden wird Cellulose in Form von Holz und Pflanzenfasern als Energiequelle, Baumaterial und Bekleidung genutzt. Seit den ägyptischen Papyri haben Celluloseprodukte eine zentrale Rolle in der Aufzeichnung und Überlieferung der menschlichen Kultur gespielt. Als chemischer Rohstoff wird Cellulose seit etwa 150 Jahren verwendet. Die zunehmenden Erkenntnisse zur Reaktivität und zu den strukturellen Charakteristika der Cellulose ermöglichen es, schrittweise neuartige Materialien zu kreieren. Höhepunkte waren die Entwicklung von Celluloseestern und -ethern sowie von Regeneratcellulose und die Entdeckung des polymeren Molekülzustands. Die Reaktion von Cellulose mit Salpetersäure zu Cellulosenitrat wurde im Jahr 1870 die Grundlage eines Prozesses der Hyatt Manufacturing Company zur Herstellung von Celluloid, dem ersten thermoplastischen Polymermaterial. Die weitere chemische Modifizierung von Cellulose im Industriemaßstab führte zu einer breiten Palette an Produkten auf der Basis von Holzcellulose. Das erste Beispiel war die Herstellung regenerierter Cellulosefilamente durch Verspinnen einer Lösung von Cellulose in einer Mischung von Kupferhydroxid und wässrigem Ammoniak. Darauf folgte der besonders wichtige großtechnische Viskoseprozess zur Produktion von Rayonfasern und -filamenten. Neuartige Materialien für Beschichtungen, Filme, Membranen, Baumaterialien, Bohrverfahren, Pharmaka und Nahrungsmittel wurden durch die großtechnische Produktion von Celluloseestern und -ethern zugänglich.

Die Aufklärung der Polymerstruktur der Cellulose geht auf die Pionierarbeiten von Hermann Staudinger um 1920 zurück. Zusammen mit Staudingers Erforschung anderer Kettenmoleküle markiert dies die Entdeckung des polymeren Molekülzustands und den Beginn der Polymerwissenschaft.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5551
2. Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) freigesetzt aus Holzfasern	5554
3. Nanokristalline Cellulose (NCC): ein nachhaltiges Verstärkungsadditiv	5563
4. Biofabrikation bakterieller Nanocellulose (BNC): Potenzial und neue Perspektiven	5568
5. Zusammenfassung und Ausblick	5574

Derzeit liegt der Forschungsschwerpunkt bei der Isolierung, Charakterisierung und Anwendung von neuartigen Cellulosetypen, die häufig als Kristallite, Nanokristalle, Whisker, Nanofibrillen oder Nanofasern bezeichnet werden. Zu deren Herstellung gibt es eine ganze Palette neuer Verfahren, angefangen bei Top-down-Methoden, bei denen enzymatische/chemische/physikalische Methoden zur Isolierung aus Holz und forst-/landwirtschaftlichen Abfällen eingesetzt werden, bis zur Herstellung von Cellulosenanofibrillen aus Traubenzucker durch Bakterien (Bottom-up-Produktion).

Solche isolierten Cellulosematerialien mit einer Dimension im Nanometerbereich werden ganz allgemein als Nanocellulosen bezeichnet. Diese Nanocellulosen vereinen in einzigartiger Weise wichtige Eigenschaften der Cellulose – wie Hydrophilie, breite chemische Modifizierbarkeit und die Bildung vielfältiger teilkristalliner Fasermorphologien – mit den Besonderheiten von nanoskaligen Materialien, die hauptsächlich durch deren sehr große Oberfläche bedingt

[*] Prof. Dr. D. Klemm, Dr. F. Kramer, S. Moritz
Polymet Jena e.V. und Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG
Wildenbruchstraße 15, 07745 Jena (Deutschland)
Fax: (+ 49) 3641-548-289
E-Mail: dieter.klemm@uni-jena.de
Homepage: <http://www.jenpolymer-materials.de>
Prof. T. Lindström, M. Ankerfors
Material Processes, Innventia AB
Box 5604, 11486 Stockholm (Schweden)
Fax: (+ 46) 8-411-5518
E-Mail: tom.lindstrom@innventia.com
Homepage: <http://www.innventia.com>
Prof. D. Gray, Dr. A. Dorris
Department of Chemistry, McGill University
Pulp and Paper Building
3420 University Street, Montreal, QC, H3A 2A7 (Kanada)
Fax: (+ 1) 514-398-8254
E-Mail: derek.gray@mcgill.ca
Homepage: <http://www.mcgill.ca>

Tabelle 1: Familie der Nanocellulosematerialien.

Nanocellulosetyp	ausgewählte Literaturstellen und Synonyme	typische Quellen	Herstellung und durchschnittliche Dimension
mikrofibrillierte Cellulose (MFC)	mikrofibrillierte Cellulose, ^[1] Nano- und Mikrofibrillen, nanofibrillierte Cellulose	Holz, Zuckerrübe, Kartoffel, Hanf, Flachs	Delaminieren von Holzzellstoff durch mechanischen Druck mit vorangegangener und/oder nachfolgender chemischer oder enzymatischer Behandlung Durchmesser: 5–60 nm Länge: einige µm
nanokristalline Cellulose (NCC)	Cellulosenanokristalle, Kristalle, ^[2] Whisker, ^[3] stäbchenförmige Cellulosemikrokristalle ^[4]	Holz, Baumwolle, Hanf, Flachs, Weizenstroh, Maulbeerrinde, Ramie, Avicel, Tunicin, Cellulose aus Algen und Bakterien	sauere Hydrolyse von Cellulose verschiedener Herkunft Durchmesser: 5–70 nm Länge: 100–250 nm (aus Pflanzencellulosen), 100 nm bis einige µm (aus Cellulose von Tunicaten, Algen, Bakterien) bakterielle Synthese Durchmesser: 20–100 nm; unterschiedliche Nanofasernetzwerke
bakterielle Nano-cellulose (BNC)	bakterielle Cellulose, ^[5] mikrobielle Cellulose, ^[6] Biocellulose ^[7]	niedermolekulare Zucker und Alkohole	

sind. Basierend auf den Abmessungen, Funktionen und Herstellungsmethoden – die wiederum hauptsächlich von der Cellulosequelle und den Verarbeitungsbedingungen abhängig sind – können die Nanocellulosen in drei Hauptkategorien eingeteilt werden (siehe Tabelle 1). Die genannten typischen Strukturen im Nanometerbereich zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 1.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Nomenklatur der Nanocellulosen bis jetzt nicht vollkommen einheitlich. In

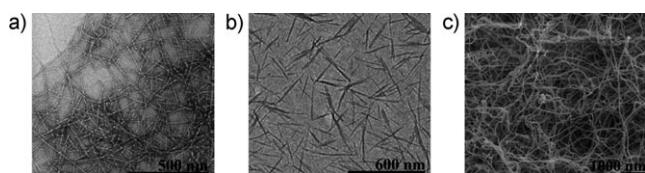


Abbildung 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von a) MFC^[1c] und b) NCC;^[8] c) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von BNC.



Dieter Klemm erhielt seinen Doktortitel im Jahr 1977 mit Arbeiten über Steroide und habilitierte sich mit Forschungen auf dem Gebiet synthetischer Polymere. Nach einer Tätigkeit in der pharmazeutischen Industrie war er ab 1987 mit den Arbeitsschwerpunkten Cellulosechemie und Kohlenhydratmetallkomplexe Professor für Organische Chemie an der Universität Jena. Seit 2005 arbeitet er am Aufbau von Polymet Jena e.V. und Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG mit den Schwerpunkten Erforschung und Entwicklung von Nanocellulosen und medizinischen Implantaten mit. Er wurde unter anderem mit dem Anselme Payen Award der American Chemical Society für die Entwicklung neuer Werkstoffe auf der Basis von Cellulose ausgezeichnet.



Sebastian Moritz studierte Pharmazie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und schloss sein Studium im Jahr 2008 mit der Approbation als Apotheker ab. Im Jahr 2009 begann er als Doktorand bei Polymet Jena e.V. Er ist im Bereich der Biopolymere mit Schwerpunkt Strukturdesign und Charakterisierung von bakterieller Nanocellulose für medizinische Anwendungen tätig.



Friederike Kramer studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. 2004 schloss sie in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Klemm ihre Diplomarbeit über interpenetrante Polymernetzwerke aus bakterieller Nanocellulose und synthetischen Polymeren ab. Im Jahr 2008 promovierte sie an der Universität Jena mit Arbeiten über Nanocellulose und Nanocellulose-Verbundwerkstoffe für die Entwicklung von medizinischen Implantaten bei Polymet Jena e.V.



Tom Lindström ist Direktor des Biofibre Materials Research Centre (BiMaC Innovation) am Königlichen Technologieinstitut (KTH) und darüber hinaus Forschungsgruppenleiter bei Innventia AB in Stockholm, Schweden. Seine Interessen umfassen die Physik von und die Oberflächenforschung an Cellulosefasern und Holzwerkstoffen einschließlich der Zellstoff- und Papierherstellung. Ein neuerer Schwerpunkt liegt auf dem Gebiet der Nanocellulosen und Bio(nano)verbundwerkstoffe. Lindström wurde 1995 als Tappi-Stipendiat und 1996 als Stipendiat der International Academy of Wood Science geehrt. 2007 erhielt er die George-Jayme-Medaille (ZellCheming) und 2008 die Ekman-Medaille (SPCI).

dieser Übersicht verwenden wir die Begriffe MFC, NCC und BNC. Der Name MFC ist durch die ursprünglichen Erfinder geprägt und wird weitgehend in der wissenschaftlichen und kommerziellen Literatur verwendet, während NCC und BNC einfach und anschaulich zu sein scheinen. Eventuell wird sich die Nomenklatur „nanofibrillierte Cellulose“ durchsetzen und die Nanocellulose-Terminologie einheitlicher werden.

Die ersten Arbeiten zur Herstellung von mikrofibrillierter Cellulose (MFC) wurden Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts von Sandberg et al. bei ITT Rayonnier, USA, durchgeführt.^[1b,9] MFC wurde erhalten, indem Suspensionen aus Holzcellulosefasern durch mechanische Vorrichtungen wie Hochdruckhomogenisatoren gedrückt wurden. Durch die mechanische Behandlung kommt es zur Delaminierung der Fasern und zur Freisetzung der Mikrofibrillen (etwa 20 nm breit, Abbildung 2a). Die Mikrofibrillen haben ein großes Längen-Durchmesser-Verhältnis und in Wasser eine gelartige Konsistenz (Abbildung 2b) mit pseudoplastischen und thixotropen Eigenschaften.

Das Haupthindernis für den kommerziellen Erfolg war der wegen der notwendigen Mehrfachdurchgänge durch die Homogenisatoren sehr hohe Energieverbrauch von mehr als 25000 kWh t⁻¹. Ein weiteres chronisches Problem war das häufige Verstopfen des Homogenisators. Später wurde herausgefunden, dass es einfacher ist, MFC aus Bestandteilen der primären Zellwand (z.B. Speichergewebe von Zuckerrüben und Zitrusfrüchten) als aus Materialien der sekundären



Mikael Ankerfors ist Manager der Papierchemie- und Nanomaterialgruppe bei Innventia AB und ist verantwortlich für die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet mikrofibrillierter Cellulose (MFC). Wichtige Forschungsgebiete sind Produktionsprozesse und Anwendungen für MFC, Fasermodifizierung, Papierchemie und Verfahren zur Herstellung von Nanokompositen. Er koordiniert auch das SustainComp-Projekt im 7. Rahmenprogramm der EU und das DesignCell-Projekt innerhalb des WoodWisdom-NET-Programms.



Der in Belfast, Nordirland, geborene Derek Gray ist derzeit Inhaber des Papircan/NSERC-Industrial-Research-Lehrstuhls zu Eigenschaften und Verwendung von Cellulose im Chemie-Department der McGill University. Zu den wissenschaftlichen Leistungen seiner Arbeitsgruppe gehören die erstmals beschriebene Bildung von flüssigkristallinen Cellulosederivaten und die Selbstorganisation von Cellulosenanokristallen zu chiral-nematischen Suspensionen und orientierten Filmen. Diese Arbeit wurde 1994 mit dem Anselme Payen Award der American Chemical Society geehrt.

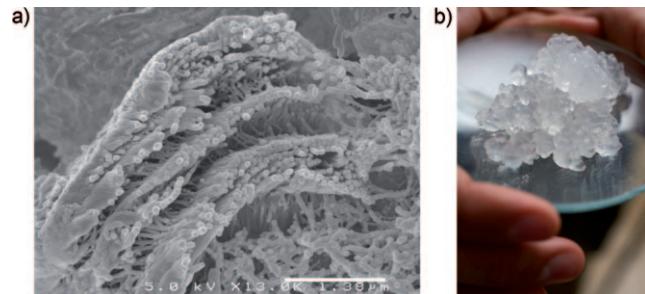


Abbildung 2. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme (Vergrößerung 13000fach, Maßstabsbalken: 1.38 µm) des Querschnitts einer Fichtenadelzellwand, die Fibrillenaggregate mit einem Durchmesser von 20 nm enthält (mit freundlicher Genehmigung: Geoffrey Daniels, SLU, Schweden); b) Foto eines MFC-Hydrogels (mit freundlicher Genehmigung: Innventia AB, Schweden).

Zellwand herzustellen.^[10] Der Grund besteht darin, dass diese Suspensionen durch Reste von Glucuron- und Galacturonsäure stabilisiert werden, was sie einfacher delaminierbar macht.^[10d,11]

Ein Großteil der Kenntnisse zu Cellulosenanokompositen beruht auf Forschungsarbeiten französischer Wissenschaftler am CERMAV-CNRS; Dufresne hat dazu exzellente Übersichten verfasst.^[12] Andere aktuellere Beiträge zum gleichen Thema sind ebenfalls zugänglich.^[5b,13]

In jüngster Zeit wurde der Schwerpunkt auf energieeffiziente Herstellungsmethoden gelegt, bei denen zur Senkung des Energieverbrauchs die Fasern vor dem Homogenisieren auf verschiedenste Art physikalisch, chemisch und enzymatisch behandelt wurden. Zu den Themen MFC-Herstellung und -Anwendung gibt es eine recht umfangreiche Patentliteratur. Um einen Eindruck von diesem aufstrebenden Gebiet zu bekommen, sind besonders relevante Patente/Anwendungen hier einbezogen worden. Voraussichtliche Einsatzmöglichkeiten für die MFC reichen von der Anwendung in Lebensmitteln und Emulsions-/Dispergiermitteln über medizinische, kosmetische und pharmazeutische Produkte sowie Hygieneprodukte/Absorptionsmittel bis zur Verwendung in verschiedenartigen Nanokompositen sowie in Papier- und Kartonprodukten.

Nanokristalline Cellulosen (NCCs), vielfach auch Whisker genannt, bestehen aus stäbchenförmigen Cellulosekris-



Annie Dorris wurde 1980 geboren und erhielt ihren BSc in Chemie 2003 an der Université de Montréal. Anschließend promovierte sie an der McGill University bei Dr. Christopher Barrett über die Herstellung und Charakterisierung von Polyelektrolyt-be-schichteten Gold-Nanopartikeln. Im März 2009 schloss sie sich der Forschungsgruppe von Derek Gray an, um sich als Postdoc mit der Viskosität von Cellulosenanokristall-Alkogelen zu befassen.

tallen, die in ihrer Breite zwischen 5 und 70 nm und in ihrer Länge zwischen 100 nm und einigen μm variieren. Sie werden aus gereinigter Cellulose gewonnen, aus der der amorphe Anteil durch saure Hydrolyse entfernt wird, oft gefolgt von einer Ultraschallbehandlung. Die Herkunft der Cellulose ist unterschiedlich, und ihr Kristallinitätsgrad beeinflusst die Größe der freigesetzten Kristalle stark: Baumwolle,^[2e] Holz und Avicel (eine mikrokristalline Cellulose) ergeben eine enge Verteilung hoch kristalliner (90 % Kristallinität) Nanostäbchen (Breite: 5–10 nm, Länge: 100–300 nm), wohingegen andere Quellen wie Tunicin (aus im Meer lebenden Manteltieren (Tunicaten) isoliert),^[3a–c,14] Bakterien^[2a,15] und Algen größere Kristalle mit erhöhter Polydispersität liefern, vergleichbar mit MFC (Breite: 5–60 nm, Länge: 100 nm bis einige μm).^[2b,16] Obwohl sie MFC hinsichtlich der Größe ähneln, ist ihre Flexibilität stark eingeschränkt, da sie keine amorphen Regionen enthalten, sondern lang gestreckte, kristalline, stäbchenartige Gebilde sind.

Die NCC-Kristalle können abhängig von ihrer biologischen Herkunft auch unterschiedliche Geometrien aufweisen, z. B. zeigen Cellulosemembranen von Algen eine rechteckige Anordnung ihrer Strukturen, wohingegen sowohl bakterielle als auch von Tunicaten stammende Celluloseketten verdrillte Bandstrukturen aufweisen.^[16,17] Die Oberflächeneigenschaften der NCC sind abhängig von der Mineralsäure, die bei der Hydrolyse eingesetzt wurde: Bei Verwendung von Salzsäure sind die Partikel schwach negativ geladen, stärker negativ geladen sind sie bei der Herstellung mit Schwefelsäure, wobei etwa ein Zehntel der Glucoseeinheiten mit Sulfatgruppen funktionalisiert wird.^[2d,18] Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung weisen mit Schwefelsäure hergestellte NCC-Suspensionen eine höhere Kolloidstabilität auf. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Kristallgröße von der Hydrolysedauer abhängt: Bei längeren Reaktionszeiten werden kleinere Kristalle erzeugt.^[2c,e,16]

Im Jahr 1959 entdeckten Marchessault et al., dass Cellulosenanokristalle jenseits einer kritischen Konzentration doppelbrechend sind.^[19] Revol et al. zeigten in den frühen 1990er Jahren,^[20] dass durch schwefelsaure Hydrolyse erhaltene NCC tatsächlich eine chiral-nematische flüssigkristalline Phase bildet. Als Folge dieser Entdeckung wurden die optischen und flüssigkristallinen Eigenschaften von Cellulosesuspensionen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Übersichten.^[2e,14a,21] Die Ausrichtung der Kristalle beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds wurde zum ersten Mal von Revol et al.^[21a] untersucht und danach durch Kimura et al.^[22] weiter verfolgt. Letztere berichteten von einem kontrollierten Ausrichten der Phasenstruktur von NCC-Suspensionen in einem rotierenden Magnetfeld, was sehr regelmäßige Domänen zugänglich machte. Auch das Einarbeiten von NCC in feste Filme und ihre Orientierung dort wurden gründlich untersucht, da man feststellte, dass die flüssigkristalline Ordnung von Cellulosesuspensionen durch Trocknen in einem starken homogenen Magnetfeld oder bei langsamem Verdunsten des Suspensionsmittels erhalten bleibt.^[2c,23] Revol et al. zeigten auch, dass durch Variation des Ionengehalts der NCC-Suspensionen Filme mit einzigartigen optischen Eigenschaften erhalten werden, die farbiges Licht reflektieren können.^[24] Die Kommerzialisierung der Cellulosenanokris-

talle steht noch am Anfang, scheint aber vielversprechend, da der Verstärkungseffekt und die optischen Eigenschaften von NCC bei Nanokompositen, der Papierindustrie, Beschichtungszusätzen, Sicherheitspapieren, der Lebensmittelverpackung und Gasbarriereschichten Anwendung finden könnten.

Bakterielle Nanocellulose (BNC) – auch bakterielle Cellulose, mikrobielle Cellulose oder Biocellulose genannt – wird als einzige Komponente des Biofilms von aeroben Bakterien wie Essigsärebakterien der Gattung *Gluconacetobacter* gebildet. Diese Bakterien sind in der Natur überall dort weit verbreitet, wo die Fermentation von Zuckern und pflanzlichen Kohlenhydraten stattfindet. Im Gegensatz zu MFC- und NCC-Materialien, die aus bereits vorhandenen Cellulosequellen isoliert werden, wird BNC als Polymer und Nanomaterial ausgehend von niedermolekularen Kohlenstoffquellen wie D-Glucose durch einen biotechnologischen Aufbauprozess gewonnen. Die Bakterien werden in üblichen wässrigen Nährmedien kultiviert, und die BNC wird an der Übergangszone zur Luft als Exopolysaccharid ausgeschieden. Das resultierende formstabile BNC-Hydrogel besteht aus einem Nanofasernetzwerk (Faserdurchmesser 20–100 nm), das bis zu 99 % Wasser bindet. Diese BNC erwies sich als eine sehr reine Cellulose mit hohem gewichtsgemitteltem Molekulargewicht (M_w) und hoher Kristallinität sowie guter mechanischer Stabilität. Die Biofabrikation eröffnet die hochinteressante Möglichkeit, Cellulose durch Fermentation im Sinne der weißen Biotechnologie herzustellen und dabei sowohl die Gestalt von Formkörpern als auch die Struktur des Nanofasernetzwerks während der Biosynthese zu steuern. Die resultierenden einzigartigen Merkmale der BNC führen zu neuen Eigenschaften, Funktionalitäten und Anwendungsmöglichkeiten von Cellulosematerialien.

Im Folgenden werden wichtige Entwicklungen und Perspektiven für die drei Mitglieder der Nanocellulosefamilie – MFC, NCC und BNC – aufgezeigt. Obwohl alle auf Cellulosefibrillen oder -kristallen mit einer Dimension im Nanometerbereich basieren, sind mit jeder Kategorie typische Herstellungsmethoden und Eigenschaftsprofile verbunden. Aus unserer Sicht ist es notwendig, diese nanostrukturierten Cellulosetypen zusammen zu präsentieren, um ihre Gemeinsamkeiten und Unterschiede deutlicher herauszuarbeiten. Dies ist wegen des stark interdisziplinären Charakters des Gegenstandes wichtig und sollte die Forschung, Entwicklung und Anwendung auf dem Gebiet der Nanocellulosen vorantreiben.

2. Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) freigesetzt aus Holzfasern

2.1. MFC-Herstellung aus holzbasierten Rohstoffen

MFC wird üblicherweise aus Holz durch Homogenisieren von Zellstoff unter hohem Druck (Abbildung 3a) entsprechend den bei ITT Rayonnier^[1b,9] entwickelten Verfahren hergestellt. Der Zellstoff wiederum wird durch chemische Behandlung von Holz produziert: Mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid wird der sogenannte Kraftzellstoff (nahezu reine Cellulosefasern) erhalten, mit

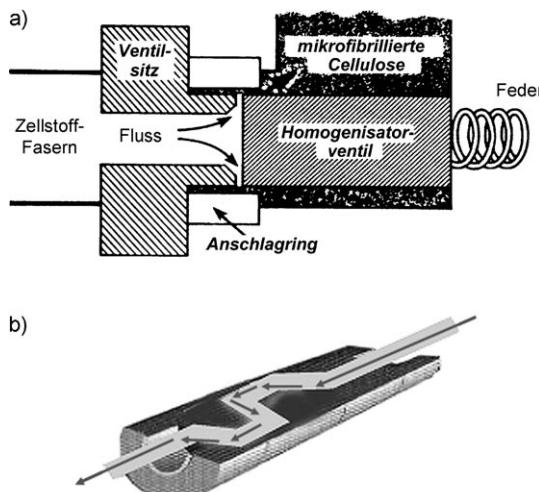


Abbildung 3. Geräte für die Herstellung von MFC durch das Delaminieren der Zellwände von Zellstoff-Fasern: a) Hochdruckhomogenisator,^[1a] bei dem die Fasern durch einen Spalt zwischen Ventilsitz und Homogenisatorventil hindurchgepresst werden;^[1b] b) Innenansicht eines Hochdruck-Mikrofluidizers, in dem die Fasersuspension unter hohem Druck durch enge Schlitze gepumpt wird.

Salzen der schwefligen Säure dagegen erhält man eine Cellulose, die als Sulfitzellstoff bezeichnet wird (noch Nebenprodukte in den Cellulosefasern). Es wurde gefunden, dass die beim Homogenisieren ablaufende Delaminierung durch das Hinzufügen von hydrophilen Polymeren wie Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose (HPC), Polyacrylsäure, Carrageen, Guarkeimzehl und anderen Polymeren unterstützt wird.^[25] Diese Polymere verringern die Verstopfungstendenz im Homogenisator und ermöglichen es auch, während des Homogenisierens höhere Stoffdichten an Zellstoff zu verwenden. Dennoch waren üblicherweise 5–10 Durchgänge durch den Homogenisator erforderlich, um MFC mit gelartigen Eigenschaften zu erhalten. Das hat einen sehr hohen spezifischen Energieverbrauch zur Folge.

Sulfitzellstoffe sind leichter delaminierbar als Kraftzellstoffe, und ein hoher Gehalt an Hemicellulosen und/oder an Ladungsdichte (anionische funktionelle Gruppen) erleichtert die Delaminierung.^[26] Dennoch wurde bereits frühzeitig festgestellt, dass etwa $27\,000 \text{ kWh t}^{-1}$ MFC erforderlich waren, um gelartige MFC aus hoch Hemicellulose-haltigen Sulfitzellstoff-Suspensionen herzustellen.^[27]

Dass das Einführen von geladenen Gruppen in die Zellstoff-Fasern die Delaminierung der Faserwände verbessert, ist schon lange bekannt, und durch Einführen von Carboxymethylgruppen konnte eine vollständig delamierte carboxymethylierte MFC hergestellt werden.^[28] Solche Gruppen sollten in Form ihres Natriumsalzes vorliegen, um für einen möglichst stark gequollenen Zellstoff zu sorgen. In gequollenen Zellstoffen ist der Zusammenhalt der Zellwand geringer als in weniger gequollenen, was das Delaminieren erleichtert. Deshalb sind Holocellulose-Zellstoffe, die anionische Polysaccharide enthalten, sehr leicht zu delaminieren.^[29]

Tabelle 2 veranschaulicht die drastische Abnahme des Energieverbrauchs, die durch das Einführen von Ladungen

Tabelle 2: Richtwerte für den Energiebedarf zur Herstellung von MFC.

Vorbehandlung	Zellstoffart, bsgebleicht	Energiebedarf [kWh t^{-1}]
keine	Kraftzellstoff ^[31]	12 000–70 000
keine	Sulfitzellstoff ^[32]	27 000
Carboxymethylierung ($\text{DS} = 0.1$) ^[a]	Kraft-/Sulfitzellstoff ^[28b, 32]	500
enzymatisch/mittels Refiner	Sulfitzellstoff ^[1a, 32]	1500

[a] DS = Substitutionsgrad.

mittels Carboxymethylierung erzielt werden kann. Wenn die Ladungsdichte der Cellulosefasern zunimmt, hat die Abstoßung gleicher Ladungen eine dramatische Minderung der Faser-Faser-Reibung zur Folge, was die Neigung zum Ausflocken verringert und damit die Verstopfungstendenz mindert.^[30] Daher war die Einführung geladener Gruppen eine recht naheliegende Methode, um den Energieverbrauch zu senken, und es wurden sowohl für anionische als auch für kationische MFC Patente angemeldet.^[33] Auch der Einsatz von oxidierend wirkenden Metallionen oder von Übergangsmetallionen zur Oxidation der Fasern ist Gegenstand von Patentansprüchen, ebenso wie mit Persulfat oxidierte Cellulose als ein geeignetes Substrat für die MFC-Herstellung.^[33c, 34]

Ein neuartiger Weg zum Einbringen von Carboxylatgruppen in Cellulosematerialien und zur Bildung von MFC besteht in der TEMPO-vermittelten Oxidation (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) der primären Hydroxygruppen an C6 der Cellulosemoleküle, wie sie zuerst von Isogai und Mitarbeitern entwickelt wurde.^[35]

Wie in Tabelle 2 angegeben, gibt es noch weitere Möglichkeiten, den Energieverbrauch zu verringern. Eine Kombination von Refiner- und enzymatischer Behandlung kann hierfür ein Verarbeitungsfenster bei der Homogenisierung öffnen.^[1a, 36] Wenn die Enzymmenge klein genug ist, wird der Polymerisationsgrad der Cellulose durch eine solche Behandlung kaum beeinträchtigt.

Mit der Zeit wurden viele unterschiedliche Verfahren und Vorrichtungen zur Delaminierung entwickelt, wie Mikrofluidizer (Abbildung 3b),^[1a, 36, 37] Hochleistungsmahlwerke,^[38] Kombinationen von Schlagen, Reiben und Homogenisieren,^[39] Hochscher-Refiner und Kryozerkleinerer in unterschiedlichen Ausführungen.^[40] Auch durch Delaminierung mittels Kugelmühlen und Ultraschallbehandlung wurden Nanofasern erzeugt.^[41] Zum jetzigen Zeitpunkt lässt sich nicht beurteilen, ob einige dieser Verfahren besser sind als andere, da nur wenige Gruppen, die sich mit Methoden zur MFC-Herstellung befassen, die Energieeffizienz untersucht haben. Zudem ist es nicht möglich, quantitativ zu bestimmen, wie viel Delaminierung mit einem bestimmten Energieeintrag erreicht wird. Sofern nicht unterschiedliche Methoden zur Vorbehandlung des Zellstoffs vor der mechanischen Verarbeitung angewendet werden, verschlechtern sich sowohl die Kristallinität als auch das Molekulargewicht M_w der MFC durch den hohen Energieeintrag. Das führt auch zu schlechten Eigenschaften der Produkte, die ausgehend von einer solchen MFC hergestellt werden.^[42]

Das Redispergieren der MFC nach dem Trocknen ist schwierig, da eine irreversible Aggregation der Cellulosefi-

brillen auftritt, die als „Verhornung“ bekannt ist und zu einem Material mit elfenbeinartigen Eigenschaften führt. Verhornte MFC kann weder für rheologische Zwecke genutzt noch für den Einsatz in Kompositen dispergiert werden. Die wichtigste Strategie zur Vermeidung der Verhornung ist das Einbringen von Additiven in den Zellstoff, die sterisch anspruchsvolle oder elektrostatische Gruppen enthalten, um die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Celluloseketten partiell zu blockieren. Als besonders geeignete Additive gelten Zusatzstoffe mit vielen Hydroxygruppen, vor allem Kohlenhydrate oder kohlenhydratähnliche Verbindungen wie Glycoside, gelbildende Polysaccharide (z.B. Pflanzengummis (carbohydrate gums) und CMC), Stärken, Oligosaccharide, Meeresalgenextrakte und Glycol-derivate.^[43] Wie aus Abbildung 4 deutlich wird, sind aber leider recht große Mengen solcher Substanzen erforderlich, um die Verhornung zu verhindern.

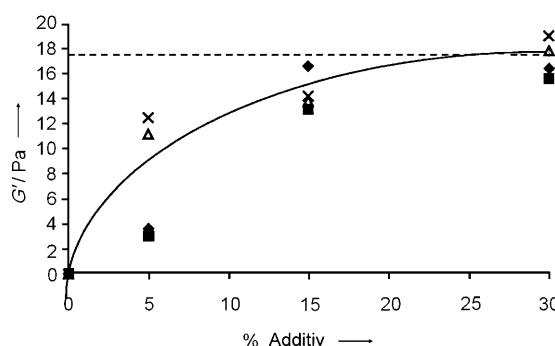


Abbildung 4. Speichermodul eines redispersierten MFC-Gels in Abhängigkeit von der Menge zugesetzter CMC. Jedes Symbol steht für eine CMC mit einem anderen DS-Wert und Molekulargewicht. Die gestrichelte Linie zeigt den Modul für die ursprüngliche MFC-Dispersion (initialfeucht).^[43e]

Alternativ kann Cellulose mit funktionellen Gruppen versehen werden, um die Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu verringern.^[44] Hierfür eignet sich vor allem die Carboxymethylierung. Die Einführung von 0.35 Milliäquiv. (meq) Carboxygruppen pro g unterbindet die Verhornung von Cellulosefasern und sollte eine ebenso effektive Methode sein, um die Verhornung von MFC zu vermeiden.^[44]

2.2. Charakterisierung von MFC

Die wichtigsten Kenndaten der MFC sind die Größe und die Größenverteilung der Fibrillen sowie das rheologische Verhalten der resultierenden Dispersion.

2.2.1. Bestimmung des Durchmessers der Mikrofibrillen

Zur Charakterisierung von MFC werden Rasterkraftmikroskopie (AFM), Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet, oft mit einer Bildanalyse kombiniert.

Wegen des großen Längen-Durchmesser-Verhältnisses der MFC-Fibrillen können nur Durchmesserverteilungen, keine Längenverteilungen erhalten werden.

Der Durchmesser der Fibrillenaggregate kann mittels CP/MAS-NMR-Spektroskopie abgeschätzt werden.^[1a,45] Die NMR-Methode liefert in guter Übereinstimmung mit TEM und SEM einen durchschnittlichen Durchmesser von 17 nm. Ähnliche Werte (15 nm) wurden für weitere MFCs und aus carboxymethyliertem Zellstoff hergestellte MFCs beschrieben.^[1c,46]

Bei diesen Messungen lassen sich aber immer auch dünne Fibrillen nachweisen. So beschrieben Lindström et al. für eine MFC mit einer Anionenladungsdichte von etwa 0.5 meq g⁻¹ Fibrillendurchmesser im Bereich von 5 bis 15 nm (Abbildung 5),^[1c] und Isogai et al. berichteten über einheitli-

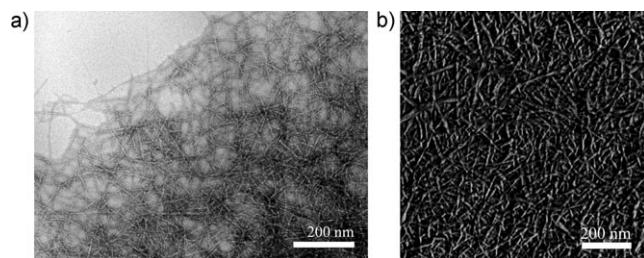


Abbildung 5. TEM- (a; Bildbreite 1.1 µm)^[1c] und AFM-Bilder von carboxymethylierter MFC (b; Bildbreite 1.0 µm).^[47]

che Fibrillen von 3 bis 5 nm für TEMPO-oxidierte Cellulose mit einer negativen Ladungsdichte von 1.5 meq g⁻¹.^[35a,c] Offenbar hat die MFC in Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung zwei hierarchische Größenebenen – eine im Bereich 15–20 nm und eine bei 3–5 nm. Letztere entspricht den Elementarfibrillen aus der Extrusion aus dem Cellulosesynthekomplex (dem Rosettenkomplex) während der Biosynthese. Die erstgenannte ergibt sich aus der Aggregation der Mikrofibrillen nach der Biosynthese. Das Aggregationsphänomen ist aus Ultrastrukturuntersuchungen an Cellulose aus Holzzellwänden durch Bardage et al. gut bekannt.^[48]

Die sekundäre Zellwand von Holz besteht aus mehreren Schichten. Die dünne äußere S1-Schicht und die dominante zentrale S2-Schicht unterscheiden sich bezüglich des Cellulosegehalts und der Orientierung der Cellulosefibrillen. Mittels TEM-Untersuchungen an norwegischer Fichte konnte in beiden Schichten eine ausgeprägte Aggregation bei etwa 18–20 nm (Abbildung 6) belegt werden, die im Durchmesser mit der Aggregation von vier bis fünf Elementarfibrillen übereinstimmt. Das ist in Einklang mit früheren Beobachtungen, nach denen eine schonende Delaminierung zu Mikrofibrillen im Durchmesserbereich 15–20 nm führt, passend zur Aggregatgröße in den nativen Zellwänden der Fichte. Dagegen bewirkt eine intensivere Behandlung, z.B. eine Oxidation, eine Delaminierung bis hinab zur Größe der Elementarfibrillen.

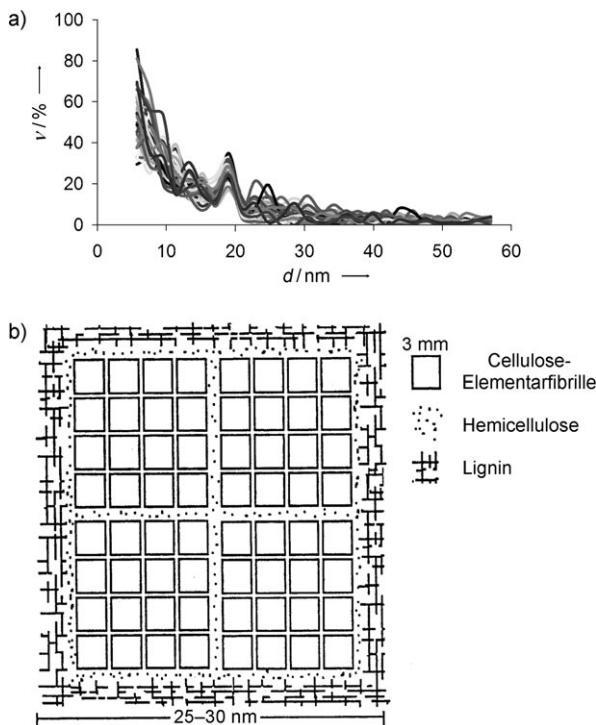


Abbildung 6. a) Häufigkeitsverteilung des Durchmessers von Cellulosemikrofibrillen in der S2-Schicht von Kraftzellstoff-Fasern aus norwegischer Fichte aus 300 Messpunkten je Zellwandschicht und Zellstoffprobe. Zu beachten ist der gemeinsame Peak im Bereich 18–20 nm.^[48] b) Querschnittsmodell des ultrastrukturellen Aufbaus von Zellwandkomponenten in Holz, das die zwei hierarchischen Strukturebenen zeigt.^[49]

2.2.2. Rheologie

MFC bildet bei sehr niedrigen Konzentrationen in Wasser Gele. Die dynamisch-rheologischen Eigenschaften von MFC-Dispersionen wurden kürzlich im Detail untersucht.^[1a] Dabei stellte sich heraus, dass der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' unabhängig von der im Experiment verwendeten Winkelfrequenz ω sind. Das gilt für alle MFC-Konzentrationen ϕ zwischen 0.125 und 5.9 Gew.-% (Abbildung 7). Bei klassischen viskosen Flüssigkeiten zeigen der Speichermodul und der Verlustmodul eine charakteristische Frequenzabhängigkeit, $G' \propto \omega^2$ und $G'' \propto \omega^1$; dabei gilt $G' \ll G''$. Im Gegensatz dazu verhält sich ein ideales Gel elastisch, und es gilt $G' \propto \omega^0$, d. h., der Speichermodul ist unabhängig von der Frequenz, und es gilt $G' \gg G''$. Der Wert des MFC-Speichermoduls ist erheblich höher als die für NCCs veröffentlichten Werte (siehe Abschnitt 3). Eine dreiprozentige Dispersion von Cellulose-Whisker hat einen Speichermodul von 10^2 Pa,^[50] während die Untersuchungen von Pääkkö et al.^[1a] einen Speichermodul von 10^4 Pa ergeben hatten.

Dagegen ist der Speichermodul sehr stark von der MFC-Konzentration abhängig. Eine Zunahme der MFC-Konzentration von 0.125 auf 5.9 Gew.-% führt zu einer Zunahme des Speichermoduls um fünf Größenordnungen (Abbildung 8a).

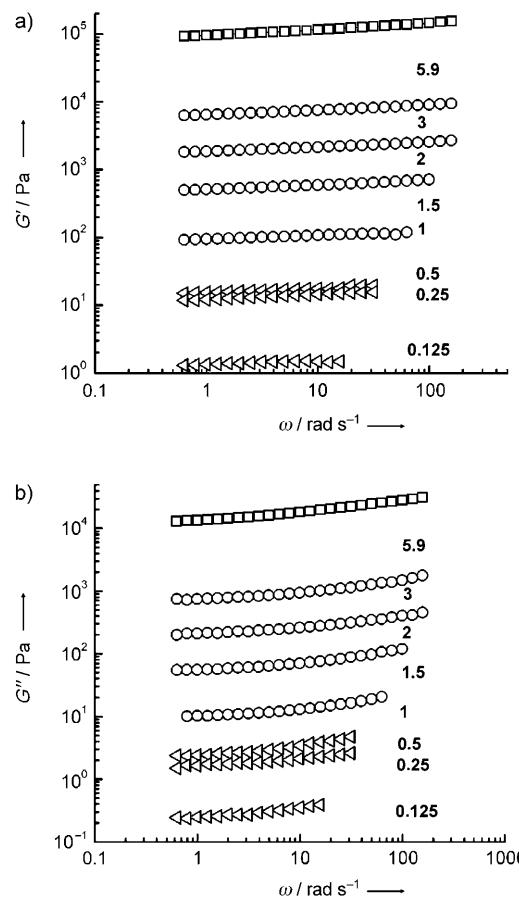


Abbildung 7. a) Speichermodul, b) Verlustmodul, beide als Funktion der Winkelfrequenz ω für MFC-Suspensionen unterschiedlicher Konzentrationen (in Gew.-%).^[1a]

In vielen Fällen findet man ein Skalierungsgesetz, das den Speichermodul mit dem Feststoffgehalt verbindet ($G' \propto \phi^n$). Nach der Skalierungstheorie^[51] sollte der Exponent n bei 2.25 liegen. Bei Konzentrationen oberhalb von 0.5 Gew.-% ist er aber ungefähr 3.0. Auf der Basis dieser Daten hat Hill eine alternative Formulierung des Skalierungsgesetzes für MFC-Gele vorgeschlagen.^[52]

Die Viskosität von MFC-Gele wird durch Scherung vermindert (Abbildung 8b). Diese Strukturviskosität ist für industrielle Bearbeitungsprozesse wichtig, vor allem für Be-schichtungszwecke.

2.2.3. Polyelektrolyt titration

Polyelektrolyt titrationen waren ursprünglich entwickelt worden, um die Ladungsdichte von Polyelektrolyten zu bestimmen. Später wurden sie zur Ladungtitration an Fasermaterialien verwendet.^[53] Die Polyelektrolyttitration beruht auf dem Umstand, dass Polyelektrolyte mit entgegengesetzten geladenen Polyelektrolyten (direkte Titration) oder mit Oberflächen (indirekte Titration) Komplexe bilden können. Üblicherweise werden Ladungtitrationen bei kleinen Ionenstärken durchgeführt, die es den Ladungsfeldern ermöglichen zu überlappen, sodass Stöchiometrie erreicht wird. Die Methode kann verwendet werden, um die Oberflächenla-

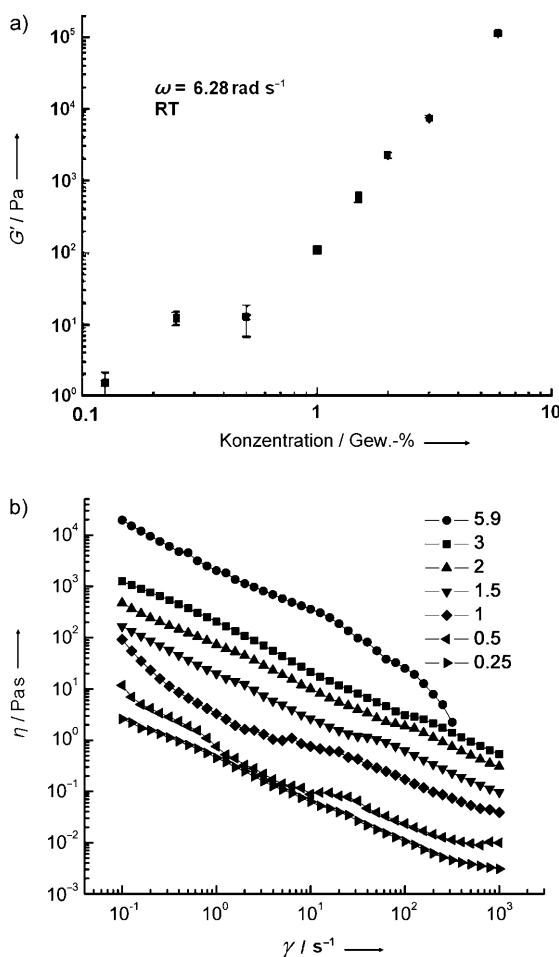


Abbildung 8. a) Speichermodul als Funktion der MFC-Konzentration; b) Einfluss der Scherrate γ auf die Viskosität bei unterschiedlichen MFC-Konzentrationen (in Gew.-%).

dungen von (anionischen) Fasern zu ermitteln, wenn der (kationische) Polyelektrolyt ein ausreichend hohes Molekulargewicht hat, um nicht in die Zellwand der Fasern einzudringen. Im Prinzip können auf diese Art die zugänglichen Oberflächenladungen und damit das Ausmaß der Zellwand-Delaminierung quantitativ bestimmt werden; auf diesem Weg wurden die Abläufe bei der Zerkleinerung beschrieben.^[54] Auch der Grad der Delaminierung von carboxymethylierter MFC wurde mit dieser Methode untersucht,^[28b] wobei sich eine vollständige Zugänglichkeit aller Zellwandladungen und eine prinzipiell vollständige Delaminierung der Zellwand ergaben. Bei der Anwendung auf die MFC hat dieses Verfahren allerdings gewisse Grenzen.

Die Titrationsmethode basiert auf dem Umstand, dass Stöchiometrie vorliegt, sobald die Ausdehnung des elektrostatischen Oberflächenfelds (Debye-Hückel-Abschirmlänge κ^{-1}) größer ist als die Entfernung zwischen den Ladungen.^[55] Das erfordert üblicherweise kleine Ionenstärken. Wenn die Ionenstärke zunimmt, ergibt sich eine Abweichung von der Stöchiometrie (Abbildung 9a). Je

höher die Ladungsdichte ist, desto höher ist die Ionenstärke, bei der die Stöchiometrie noch gilt.

Eine zweite Bedingung ist, dass κ^{-1} nicht viel größer als die Dicke der Mikrofibrillen sein darf, da andernfalls alle Ladungen in größeren Fibrillenaggregaten (festgelegt durch κ^{-1}) titriert werden. Wenn zum Beispiel die Mikrofibrillen 30 nm dick sind, ist eine Anionenstärke von mindestens 10^{-4} M erforderlich, und die für die Stöchiometrie notwendige Ladungsdichte kann dann aus Abbildung 9a abgeleitet werden. In Abbildung 9b ist die Debye-Hückel-Abschirmlänge gegen die Ladungsdichte aufgetragen, die für das Beibehalten der Stöchiometrie erforderlich ist.

Das ist bisher die einzige verfügbare einfache Methode, um das Ausmaß der Zellwand-Delaminierung zu bestimmen.

2.3. MFC-Filme

Die ersten Informationen über die Eigenschaften von MFC-Filmen wurden 1998 von Taniguchi und Okamura veröffentlicht, die behaupteten, dass diese Filme fester als Papier seien,^[38c] aber keine absoluten Werte angaben. Seitdem haben viele Forscher Angaben zu MFC-Filmen veröffentlicht; Ta-

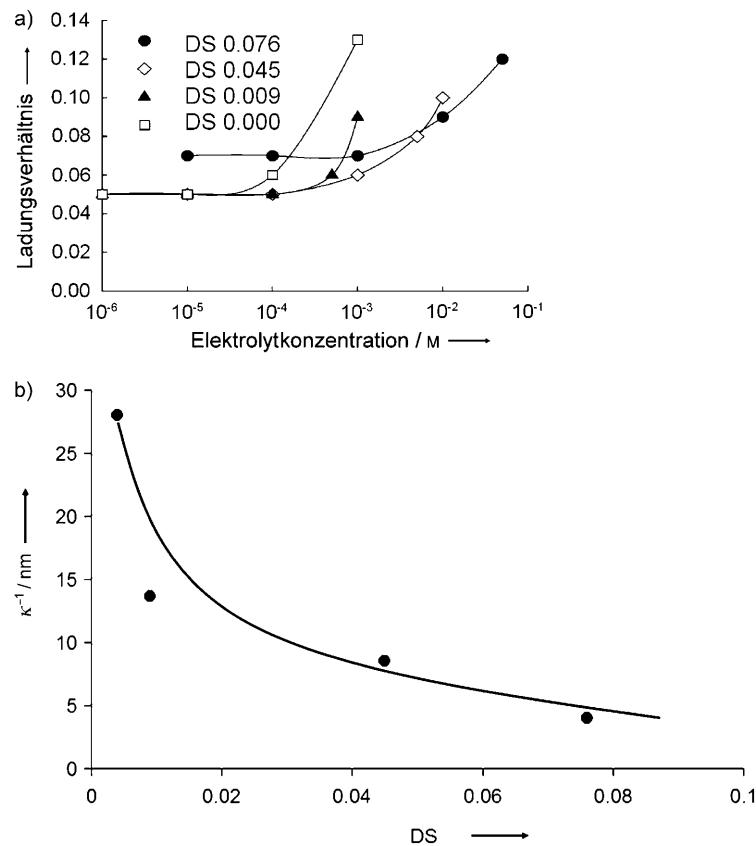


Abbildung 9. a) Ladungsverhältnis (Oberflächen-/Volumenladung) für carboxymethylierten Zellstoff als Funktion der Elektrolytkonzentration während der Adsorption. Die die Punkte verbindenden Linien markieren die für das Beibehalten der Stöchiometrie kritische Elektrolytkonzentration (PolyDADMAC, $M_w = 9.2 \times 10^{-5} \text{ Da}$);^[55] b) Debye-Hückel-Abschirmlänge κ^{-1} aufgetragen gegen den Substitutionsgrad (DS) zur Festlegung der Ladungsdichte, die für das Beibehalten der Stöchiometrie erforderlich ist.

Tabelle 3: Einige aktuelle repräsentative Studien zu den Eigenschaften von MFC-Filmen.

MFC-Typ	Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dehnung bis zum Bruch [%]	Anmerkungen
MFC aus Sulfitzellstoff ^[1d]	10.4–13.7	129–214	3.3–10.1	Einfluss von DP und Porosität
MFC aus Sulfitzellstoff ^[57]	17.5	146	8.6	Effekt des Flächengewichts
MFC aus Kraftzellstoff-Mischungen ^[56a]	17	250	2–6	Relation zum WRV
TEMPO-oxidiertes SW ^[a] /HW ^[b] -Zellstoff ^[58]	6.2–6.9	222–233	7.0–7.6	optische/thermische Eigenschaften
MFC aus Holzmehl nach Extrahieren von Lignin und/oder Hemicellulosen ^[59]	13	223	–	optische Eigenschaften

[a] SW = Weichholz. [b] HW = Hartholz.

belle 3 fasst einige Studien aus jüngster Zeit zusammen (zu den Begriffen Sulfit- und Kraftzellstoff siehe Abschnitt 2.1).

Yano und Nakagaito fanden, dass das Wasserrückhaltevermögen (WRV) der MFC-Suspension sowohl mit dem Elastizitätsmodul als auch mit der Zugfestigkeit korreliert.^[56] Je höher der WRV-Wert ist, umso fester ist das Material – eine Papiermachern gut bekannte Korrelation.

Mithilfe der Vakuumfiltration zur Entwässerung von MFC stellten Berglund und Mitarbeiter Cellulosenanopapier her,^[1d] wobei sie von MFC aus Sulfitzellstoff mit unterschiedlichem DP ausgingen. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung 10 zusammengefasst. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten ist bis zur Dehnungsgrenze von etwa 0.5% nahezu linear. Danach folgt eine lineare Verfestigungszone. Die Filme erwiesen sich als sehr stabil, besonders

die mit einem hohen DP. Sie sind robust, wie sich aus der hohen Belastbarkeit bis zum Versagen ermessen lässt. Diese Belastbarkeit ist sehr deutlich von der MFC-Wiederholungseinheit abhängig. Die Porosität der Filme liegt zwischen 20 und 28 %. Filme mit höheren Porositäten (40 %) erwiesen sich ebenfalls als stabil (etwa 90 MPa).

Ähnliche Ergebnisse aus anderen Forschungsgruppen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Syverud und Stenius fanden, dass ein höheres Flächengewicht des Films eine Zunahme seiner Festigkeit und Dichte bewirkt.^[57] Es ist aber nicht klar, wie das Herstellungsverfahren (MFC-Auswahl, Grad der Delaminierung, Filmbildung – z.B. Vakuumfiltration, Gießen des Films, Trocknungsbedingungen) diese Ergebnisse beeinflusst. Während die von Syverud und Stenius hergestellten MFC-Filmbahnen Dichten zwischen 0.8 und 1.07 g cm⁻³ aufwiesen, sind die höchsten beschriebenen Werte die von Nogi et al.,^[59] die eine Dichte von 1.53 g cm⁻³ erhielten, was aber angesichts der Ähnlichkeit der in den beiden Veröffentlichungen beschriebenen mechanischen Eigenschaften eigenartig ist.

Die Dichte der Folie ist eine wichtige Variable, um die optischen und Barriereeigenschaften von MFC-Filmen zu beeinflussen.^[57,58,60]

2.4. Für Nanokompositmaterialien geeignete MFC-Typen

2.4.1. Allgemeine Aspekte von MFC-Nanokompositmaterialien

Die Herstellung von Cellulosenanokompositen kann in mindestens sechs große Kategorien unterteilt werden:

- das Gießen aus wässrigen MFC-Dispersionen unter Verwendung von wasserlöslichen Matrixmaterialien wie Stärken (älteste und einfachste Methode)
- das Gießen von MFC-Dispersionen, denen eine Latexdispersion zugefügt wurde (ermöglicht die Verwendung einer hydrophoben Matrix und liefert gute Dispersionen)^[61]
- das Dispergieren der MFC in und die Filmbildung aus einem Lösungsmittel, in dem das Matrixmaterial löslich ist (erfordert normalerweise eine Oberflächenmodifizierung der MFC, um eine gute Dispersion zu erreichen)
- das Dispergieren von getrockneter MFC (modifiziert oder nicht) in einer hydrophoben Matrix
- das Versetzen poröser MFC-Filme mit einem Verstärkungsmaterial, das ihre Eigenschaften verbessert

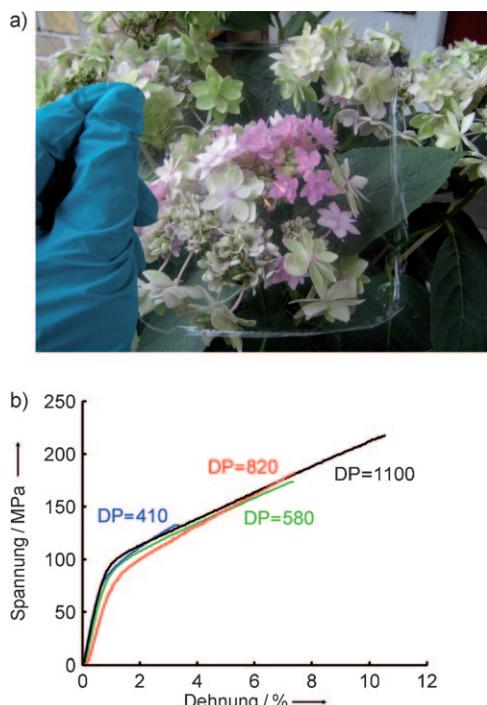


Abbildung 10. a) Transparenter Film aus carboxymethylierter MFC (mit freundlicher Genehmigung von David Placket und Istvan Siro, Risø DTU, Roskilde); b) typische Spannungs-Dehnungs-Kurven für MFC-Filme, die aus Zellstoffen mit unterschiedlichem DP hergestellt wurden.^[1d]

- die Verwendung von wässrigen MFC-Dispersionen zur Herstellung von Kompositmaterialien mit einer Matrix in Form von Fasern, z.B. bei der Papierherstellung durch Pressen und Formpressen.

Die wichtigsten Erkenntnisse wurden aus Untersuchungen unter Verwendung der Latexmethode gewonnen. Dufresne hat Nanokomposite mit verschiedenen gummiartigen Latex-Matrixmaterialien untersucht.^[12a,b] Entsprechende Arbeiten gibt es auch von Berglund.^[13b] Sie verwendeten Cellulosenanowisker (NNC; siehe Abschnitt 3), jedoch nur von Ausgangsmaterialien, die Nanokristalle ergaben, deren Länge mit der von MFC-Fasern vergleichbar war. Solche Edukte sind z.B. Tunicin und Parenchym-Zellwände aus landwirtschaftlichen Quellen, z.B. von Zuckerrüben und Kartoffelknollen. Als Matrixmaterial wurde in der Regel ein Poly(styrol-*co*-*n*-butylacrylat)(PBA)-Latex mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur verwendet. Tunicin-Whisker hatten einen erstaunlichen Verstärkungseffekt bei diesem PBA-Latex (Abbildung 11), der bei niedrigen Whiskerkonzentrationen in der gummielastischen Region des Polymers mehrere Größenordnungen erreichte.^[62]

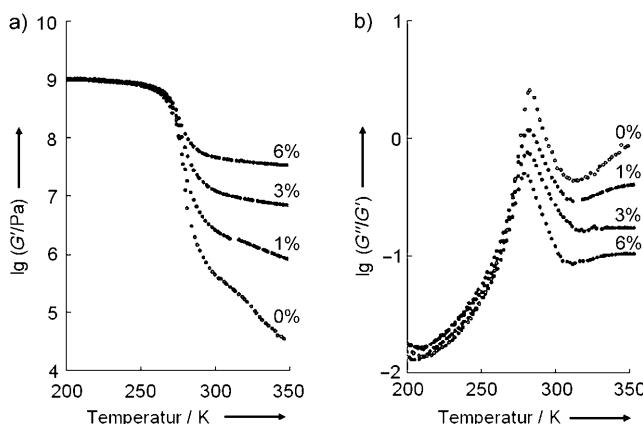


Abbildung 11. a) Entwicklung des Logarithmus des Schubmoduls eines NCC-Komposit für unterschiedliche Verstärkerkonzentrationen. NCC: hydrolysierte Cellulose aus Manteltieren (siehe Abschnitt 3), Matrix: PBA-Latex (35 % Styrol- und 65 % Butylacrylateinheiten); b) $\lg(G''/\text{G'})$ gegen die gleichen Temperaturen wie in Abbildung 11 a.^[62]

Die Daten für die Verstärkung mittels Whisker werden oft mithilfe eines Perkolationsmodells interpretiert.^[3a,63] Mehrere Argumente sprechen für dieses Modell:

- Die gummielastische Region ist ungewöhnlich temperaturstabil.
- Die Glasübergangstemperatur wird nicht durch den Gehalt an Whisker beeinflusst.
- Es gibt einen überproportionalen Anstieg des Schubmoduls oberhalb der Perkolationsschwelle.

Verwendet wurde das Serien-Parallel-Modell von Takanagai et al.,^[64] das durch das Einbeziehen eines Perkolationsansatzes modifizierte wurde. Es schien vorstellbar, dass sich die Cellulosenanopartikel oberhalb der Perkolations-

schwelle zusammenfügen und eine dreidimensionale kontinuierliche Strukturlinie durch das Nanokompositnetzwerk des Films bilden, die über Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut ist.

In einer kürzlich erschienenen Übersicht über Nanokomposite von Schaefer und Justice wurde der Schluss gezogen, dass die bei Nanokompositen unabhängig vom Grad der Dispersion allgegenwärtige großräumige Fehlordnung zu einer erheblichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt,^[61] die auf der Basis einer idealisierten Füllstoffmorphologie zu erwarten wären. Inwieweit dies auch für Cellulosenanokomposite gilt, ist noch nicht bekannt.

2.4.2 Spezifische Studien über MFC-Kompositmaterialien

Dieser Abschnitt beschreibt einige der Studien zur Verwendung von MFC als Verstärkungsmaterial in Verbundwerkstoffen. In den Tabellen 4 und 5 findet sich eine Liste repräsentativer Untersuchungen. Auch werden die Unterschiede zwischen MFC (nichthydrolysiert) und NCC (hydrolysiert, hochkristalline Cellulose) deutlich. Die Tabellen 3–5 enthalten keine Untersuchungen über NCC-Komposite, Tabelle 4 umfasst aber MFC aus anderen Quellen als Holz. In

Tabelle 4: Einige repräsentative Untersuchungen von MFC-Kompositen aus anderen Rohstoffen als Holz.

MFC-Typ und -Herkunft	Matrixmaterial	Untersuchung
MFC aus Zuckerrübenzellulose ^[65a]	PBA-Latex	DMA, ^[a] Zugfestigkeit, TEM
MFC aus <i>Opuntia ficus-indica</i> ^[69]	PBA-Latex	DMA, ^[a] Zugfestigkeit, TEM
MFC aus Kartoffelknollen ^[67,70]	durch Glycerol plastifizierte Kartoffelstärke	DMA, ^[a] SEM, Zugfestigkeit, Feuchtigkeitsaufnahme
MFC aus dem Gewebe der Süßwurzel ^[71]	PVOH, Polyacrylat, Epoxidharz	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Zuckerrübenzellulose ^[72]	Phenol-Formaldehyd-Harz (PF-Harz), PVOH	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus gebleichtem Sisal ^[65b]	PCL	DMA, ^[a] Zugfestigkeit, TEM

[a] DMA=dynamisch-mechanische Analyse.

zwei der angegebenen Quellen^[65] findet man allerdings einen direkten Vergleich der Eigenschaften von MFC- und NCC-Kompositen: Azizi Samir et al. untersuchten die Auswirkungen der Hydrolyse auf einen Nanocellulose-verstärkten PBA-Latex^[65a] und kamen zu dem Schluss, dass die nichthydrolysierte Nanocellulose (MFC) für die Verstärkung des Latex besser geeignet war. Im Allgemeinen wirkt sich die Verstärkung von Latex durch MFC und NCC sehr stark auf den Schubmodul in der gummielastischen Region aus – in Einklang mit der oben genannten Perkolationstheorie. Die Studie von Siquiera et al. zu einem Vergleich von MFC und NCC aus Sisal bei der Verstärkung von Polycaprolacton (PCL) bestätigt diese Ergebnisse.^[65b]

Die Befunde sind interessant, aber es können im Hinblick auf das Herstellungsverfahren erhebliche Unterschiede zwischen NCC und MFC bestehen, die Folgen für den Gesamt-

dispersionsgrad und die Eigenspannungen in den fertigen Nanokompositen haben. In der Studie über PCL war es notwendig, die Oberfläche der MFC durch Pfropfen mit *N*-Octadecylisocyanat zu modifizieren, um sie im Lösungsmittel Dichlormethan, aus dem die Filme gebildet wurden, dispergieren zu können. Auch die unmittelbare Pfropfung von PCL auf MFC wurde untersucht, um die Kompatibilität zu erhöhen.^[66]

Das Gießen von MFC-verstärkten Stärkefilmen (mit und ohne Glycerol als Weichmacher) ist unkompliziert, und es sind große Verstärkungseffekte mit MFC aus Holz wie auch aus anderen Rohstoffen zu erkennen (siehe Literaturverweise in den Tabellen 4 und 5). Zwei typische Beispiele sind in Abbildung 12 zu sehen.

In Tabelle 5 sind repräsentative Untersuchungen an Kompositen aus Holz-MFC aufgeführt (zu den Begriffen Sulfit- und Sulfatzellstoff siehe Abschnitt 2.1). Das Gießen von Filmen aus wässriger Lösung mit Stärken, Polyvinylalkohol (PVOH) oder HPC ist unkompliziert und ergibt immer große Verstärkungseffekte.

Mehrere Prozessvarianten wurden mit Polylactid (PLA) als Matrixmaterial untersucht. Iwatake et al. dispergierten MFC in einem Überschuss von Aceton,^[73] fügten gelöste PLA zu, verdampften das Aceton, kneteten den Rückstand in einem Doppelwalzenmixer und erhitzten ihn schließlich auf 140 °C. Es wurde ein guter Verstärkungseffekt erzielt. Nakagaito et al. verwendeten PLA-Fasern und erzeugten Papiere aus einer PLA-Fasersuspension unter Hinzufügen von MFC in einem der Papierherstellung ähnlichen Prozess, gefolgt von Formpressen bei hohen Temperaturen.^[74] Wie Abbildung 13 zu entnehmen ist, wurden hervorragende Verstärkungseffekte erzielt. Mathew et al. wiederum fügten die Mikrofasern (erhalten durch Raffination und Kryozerkleinerung) einer PLA-Schmelze in einem Extruder zu.^[75] Die Verarbeitung wurde durch das Problem erschwert, den Wasserdampf zu entfernen. Diese Schwierigkeit konnte schließlich überwunden werden, aber der Verstärkungseffekt war negativ, was einer schlechten Dispersion der Mikrofasern zugeschrieben wurde.

Es wurde auch berichtet, dass mit einem Epoxidharz getränkte MFC-Filme transparente Verbunde mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit ergeben.^[76] In einem anderen Beitrag^[77] wurde MFC mit Haftvermittlern (zwei Silanen und einem Titanderivat) modifiziert. Nach Lösungsmittelaustausch

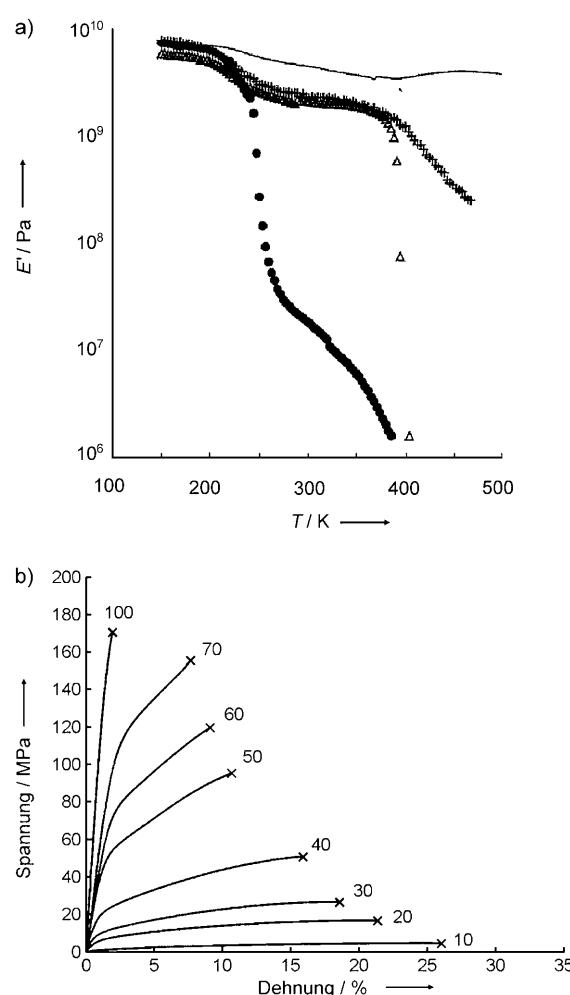


Abbildung 12. a) Modul E' in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 Hz für reine Stärke (—) und mit 30 Gew.-% Glycerol plastifizierte Stärke, die mit 0 (●), 5 (△) bzw. 10 Gew.-% (+) MFC aus Kartoffelknollen gefüllt ist;^[67] b) Spannungs-Dehnungs-Kurven einer Stärke-Glycerol(1/1)-Matrix, die mit unterschiedlichen Mengen (in Gew.-%) an Holz-MFC verstärkt wurde.^[68]

konnte die MFC in Aceton dispergiert und zur Umsetzung gebracht werden. Danach wurde das Epoxidharz zugefügt, der Film gegossen und schließlich gehärtet. Mit hydrophob modifizierter MFC wurden bessere Verbundwerkstoffe als

Tabelle 5: Einige repräsentative Untersuchungen an MFC-Kompositen aus Holzrohstoffen.

MFC-Typ und -Herkunft	Matrixmaterial	Untersuchung
MFC aus Sulfitzellstoff ^[68,79]	durch Glycerol plastifizierte Amylopektinkartoffelstärke	SEM, Zugfestigkeit, Feuchtigkeitsaufnahme
MFC aus Sulfitzellstoff ^[37]	PVOH, HPC	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Sulfitzellstoff ^[80]	Chitosan	SEM, Zugfestigkeit
Mikrofasern aus Kraftzellstoff ^[81]	PVOH	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[82]	PVOH	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[73]	PLA (Formpressen)	DMA, SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[74,83]	PLA-Fasern (Formpressen)	DMA, SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[60,83,84]	PF-Harz	SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[85]	Polyurethan (PU)	DMA, SEM, Zugfestigkeit
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[76]	Epoxidharz	optische/thermische Eigenschaften
MFC aus Kraftzellstoffmischungen ^[77]	Epoxidharz	DMA, SEM, Zugfestigkeit, Haftvermittler
Mikrofasern aus Kraftzellstoff ^[75]	PLA-Extrusion	SEM, Zugfestigkeit

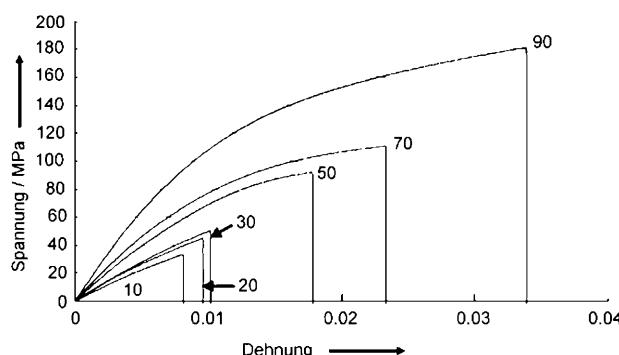


Abbildung 13. Spannungs-Dehnungs-Kurven von MFC/PLA-Kompositen mit unterschiedlichem Fasergehalt (in Gew.-%).^[74]

mit unbehandelter MFC erhalten, die nur schwer in Aceton dispergierbar ist. Mehrere andere Techniken zur Oberflächenmodifizierung wurden ebenfalls untersucht.^[78]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass MFC einen Verstärkungseffekt in Kompositen haben kann, dass aber ihre Verarbeitung die zentrale Herausforderung ist. Das Gießen der Filme aus wässrigen Lösungen ist einfach, aber es ist nicht klar, welche Anwendungen die erfolgversprechendsten sind. Der Einsatz in der Papierherstellung ist vermutlich einfacher als der in Kompositen, bei denen oft Feuchtigkeitsbeständigkeit gefordert wird. Ein wichtiges Verarbeitungsproblem ist die geringe Konzentration der MFC-Dispersionen, die es erforderlich macht, erhebliche Mengen an Wasser zu entfernen.

2.4.3. Aerogele und MFC-verstärkte Schäume

Derzeit wird daran gearbeitet, Polystyrolschaumstoffe für Verpackungen durch stärkebasierte Schaumstoffe zu ersetzen. Aber Stärke ist ohne Weichmacher spröde, und ihre mechanischen Eigenschaften sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Svagan et al. haben gezeigt, dass bei Einsatz einer Gefriertrocknungstechnik MFC Stärkeschäume verstärken kann.^[79a,86] Der Vorteil der Verwendung von MFC anstelle herkömmlicher holzbasierter Zellstoff-Fasern besteht darin, dass es die nanoskaligen Fibrillen der MFC ermöglichen, die dünnen Zellwände im Stärkeschaum zu verstärken, während Holzzellstoff-Fasern größere Abmessungen haben, die sie für eine Strukturverstärkung viel weniger geeignet machen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die MFC-Fibrillen zur Veränderung der Viskosität des geschmolzenen Polymers verwendet werden können, was für das Schäumen von großer Bedeutung ist. Die Schaumstruktur eines Stärke/Glycerol/MFC-Komposit ist in Abbildung 14a zu sehen. Abbildung 14b zeigt typische Spannungs-Dehnungs-Kurven für MFC-verstärkte Amylopektinschäume, die bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert wurden (MFC-Gehalt in Gew.-%).^[86]

Unter Verwendung unterschiedlicher Gefriertrocknungs-techniken ist es auch möglich, reine MFC-Aerogele herzu-stellen, die als poröse Template dienen können.^[87]

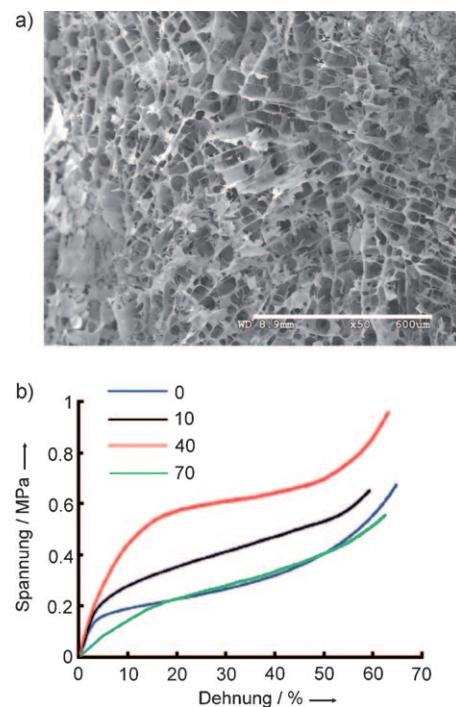


Abbildung 14. a) Zellstruktur eines Amylopektinschaums mit 40 Gew.-% MFC, Maßstab 600 nm; b) Spannungs-Dehnungs-Kurven von mit MFC verstärkten Amylopektinschäumen, die bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert wurden (MFC-Gehalt in Gew.-%).^[86]

2.4.4. Sequentieller Aufbau von MFC-Nanokompositmaterialien

Die Bildung von Polyelektrolytmultischichten (PEMs) durch sequentielle Zugabe von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten ist als ein nützliches Prinzip zum Aufbau von Nanokompositmaterialien bekannt.^[88] Vor kurzem wurde diese Technik für anionische NCC mit Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (polyDADMAC) und Poly(allylaminohydrochlorid) (PAH) als kationischen Polyelektrolyten verwendet sowie für eine carboxymethylierte MFC in Kombination mit Polyethylenimin (PEI), PAH und polyDADMAC.^[1c,47,89]

Wie sich PEMs üblicherweise aufbauen, ist Abbildung 15 zu entnehmen.^[1c] Die Kombination von PEI und carboxy-

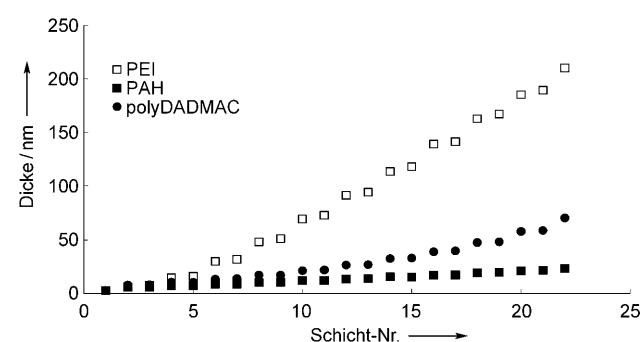


Abbildung 15. Dicke (ellipsometrisch bestimmt) von PEMs aus carboxymethylierter MFC und PEI, PAH oder polyDADMAC; elektrolytfreie Bedingungen, pH-Werte zwischen 7 und 8.^[1c]

methylierter MFC in entionisiertem Wasser führt zur Bildung von regelmäßigen Schichten von MFC und PEI mit Schichtdicken von 20 beziehungsweise 3 nm nach dem Aufbringen von zehn Schichten. Über eine Änderung der Elektrolytkonzentration ist es auch möglich, die Schichtdicken zu ändern.

Die PEMs hatten in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten und ihrer daraus resultierenden Gesamtdicke unterschiedliche Farben (Abbildung 16), und die einfache Ab-

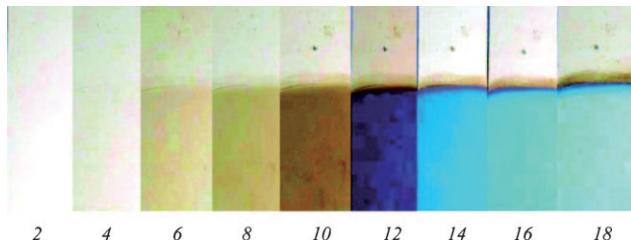


Abbildung 16. Interferenzfarben von MFC-PEI-Filmen als Funktion der Zahl der Schichten (elektrolytfreie Bedingungen, pH-Werte zwischen 7 und 8). „12“ steht beispielsweise für eine Kombination aus 6 Lagen PEI und 6 Lagen carboxymethylierter MFC.^[1c]

schätzung ihrer Dicke anhand der Farbe – dichte Schichten vorausgesetzt – ergab eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Daten aus ellipsometrischen Messungen. Dies deutet darauf hin, dass die PEMs im Wesentlichen kompakte Filme der funktionalisierten Cellulose sind, in denen einige der kationischen Polyelektrolytmoleküle zwischen den MFC-Schichten eingelagert sind.

2.5. Mögliche Einsatzbereiche für MFC

Die kolloidalen und rheologischen Eigenschaften von MFC führten zu einer Vielzahl von Patenten, aber es gibt heute nur sehr wenige – wenn überhaupt – kommerzielle Anwendungen in großem Maßstab. Allerdings haben die oben beschriebenen chemischen und biochemischen Modifizierungen der ursprünglich mechanischen Herstellungsprozesse zusammen mit einer allgemeinen Renaissance des Interesses an erneuerbaren Materialien mit Abmessungen im Nanometerbereich zu einem erneuten Interesse an möglichen Anwendungen geführt.

2.5.1. Anwendungen für Papier und Pappe

Die Bedeutung von Faserfragmenten („Feinstoff“) für die Erhöhung der Bindungsstärke zwischen den Fasern bei der Papierherstellung ist Papiermachern wohlbekannt.^[26] MFC kann als Trocken- und Nassfestigkeitsmittel die Festigkeiteigenschaften von Zellstoffen erhöhen, die mit thermomechanischen Verfahren hergestellt werden.^[31,90] Ihre filmbildenden Eigenschaften machen sie auch als Barriereforschicht in Pergamentpapieren denkbar.^[57,60] Des Weiteren wurde sie als verstärkende Komponente in Papierbeschichtungen vorgeschlagen.^[39c,91]

2.5.2. Anwendungen in Kompositen

Einige interessante Anwendungen von MFC in Kompositen wurden von Yano et al. beschrieben, einschließlich hochfester Werkstoffe unter Verwendung von Cellulosemikrofibrillen in Kombination mit einem duroplastischen Harz^[92] und Faserverbundmaterialien mit guter Transparenz.^[93] MFC aus Tunicin wurde in Kombination mit Latexpartikeln als Bestandteil von Farben patentiert und – nach Oberflächenmodifizierung – als Verstärkungsmittel für Celluloseacetat.^[94] Durch Mischen von Naturkautschuklatex mit MFC, Vulkanisation und Trocknung entstehen Naturkautschukprodukte mit verbesserter Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Schnitte und Abrieb.^[95]

2.5.3. Andere Anwendungsmöglichkeiten

Die Ungiftigkeit und die Hydrophilie sowie die rheologischen Eigenschaften von MFC haben eine breite Palette weiterer möglicher Anwendungen hervorgebracht. Am zahlreichsten sind Patentansprüche auf kalorienarme Verdickungsmittel und Suspensionsstabilisatoren in der Lebensmitteltechnologie.^[41b,96] MFC ist auch von Interesse für Kosmetika und in der Pharmazie.^[97] Die Absorptions- und Festigkeitseigenschaften der feinteiligen Cellulose lassen an Anwendungen in Hygieneartikeln,^[98] Wundauflagen^[98i,99] und Beschichtungen^[100] denken. Das Pfropfen von quartären Ammoniumgruppen auf MFC ergibt antimikrobielle Filme.^[101]

Bei vielen der vorgeschlagenen Verwendungen geht es um die Stabilisierung von Emulsionen und Dispersionen durch MFC und modifizierte MFC.^[102] Mögliche großtechnische Anwendungen betreffen Dispersionsflüssigkeiten für Bohrtechniken, die Erdölförderung und die Ölausnahme bei Umweltverschmutzung.^[97,103] Im festen Zustand kommt sie als Bestandteil von Arzneimittelpulpen^[104] und Produkten aus Regeneratcellulose^[105] sowie als Batterieseparator^[106] in Frage.

3. Nanokristalline Cellulose (NCC): ein nachhaltiges Verstärkungssadditiv

In diesem Abschnitt werden die Herstellung und die Eigenschaften von NCC mit dem Schwerpunkt ihrer Einbindung in Verbundwerkstoffe zusammengefasst.

3.1. NCC-Herstellung

Nanokristalline Cellulose ist die gängige Bezeichnung für die Cellulosenanokristalle, die durch saure Hydrolyse aus nativer Cellulose hergestellt werden. Die aus Holzzellstoff erhaltenen Nanokristalle sind kürzer und dünner als die in Abschnitt 2 beschriebene MFC. Die Rückführung von Cellulosefasern auf Partikel im Nanometerbereich wurde vor vielen Jahren von Rånby^[18a] beschrieben. Das Interesse daran erwachte wieder, als man bemerkte, dass Suspensionen von Nanokristallen unerwarteterweise eine stabile chiral-nemati-

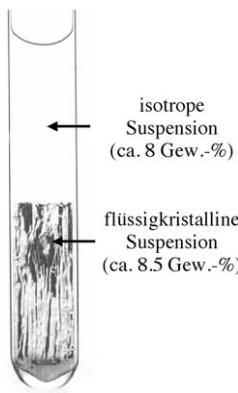


Abbildung 17. Aufnahme (zwischen gekreuzten Polarisatoren) einer zweiphasigen Suspension von Cellulosenanokristallen in Wasser. Die Probe befindet sich zwischen Flachglasobjekträgern (Breite 10 mm und Dicke 1 mm).

sche flüssigkristalline Phase bilden.^[20,107] Im zweiphasigen Konzentrationsbereich sind die isotrope und die chiral-nematische Phase im Gleichgewicht (Abbildung 17). Steigt die NCC-Konzentration weiter an, wird die Suspension vollständig flüssigkristallin.^[108]

Wie bereits erwähnt ist NCC aus einer Vielzahl von Cellulosequellen gewonnen worden – einschließlich Pflanzen,^[2c,14a,109] mikrokristalliner Cellulose,^[2d] Tieren,^[3c,62] Bakterien und Algen.^[2a,b,15,110] Tunicin-Whisker sind wegen ihrer Länge und ihrer hohen Kristallinität eine bevorzugte Quelle,^[3c,62] obwohl ihre breitere Verwendung durch die hohen Kosten für die Gewinnung und die begrenzte Verfügbarkeit eingeschränkt ist. Holz ist wegen seiner natürlichen Häufigkeit die Hauptquelle für Cellulose, ebenso

Baumwolle mit ihrer weit verbreiteten Verfügbarkeit, ihrem hohen Cellulosegehalt (94 %) und ihrer hohen Reinheit.^[111] Die bevorzugten Substrate für die Grundlagenforschung über Cellulosenanokristalle waren Filterpapier und ähnliche Produkte, da sie rein und im Labor verfügbar waren.

Cellulosenanokristalle werden erzeugt, indem die kristallinen Bereiche von teilkristallinen Cellulosefasern durch saure Hydrolyse mit Mineralsäuren freigesetzt werden. Dieser chemische Prozess beginnt mit dem Entfernen der an der Faseroberfläche befindlichen Celluloseanteile und setzt sich mit dem Abbau der leichter zugänglichen amorphen Bereiche fort, wodurch die stäbchenförmige kristalline Cellulose freigegeben wird. Wenn der Celluloseabbau so weit fortgeschritten ist, wird die saure Mischung verdünnt, und es werden die Säure sowie Verunreinigungen durch wiederholtes Zentrifugieren und umfassende Dialyse vollständig entfernt. Der Hydrolyse folgt ein mechanischer Prozess, üblicherweise Ultraschallbehandlung, der die Nanokristalle unter Bildung einer einheitlichen stabilen Suspension verteilt. Struktur, Eigenschaften und Phasentrennungsverhalten der Cellulosenanokristalle hängen stark von der Art und Konzentration der eingesetzten Mineralsäure, der Hydrolysetemperatur sowie der Zeit und der Intensität des Ultraschalls ab.^[2c,e,19a,109b,112]

Die für die Hydrolyse verwendete Mineralsäure hat einen besonders großen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der Nanokristalle. Kristalle, die mit Salzsäure erzeugt wurden, weisen eine geringe kolloidale Stabilität auf,^[2d,14a,21b] während die mit Schwefelsäure gewonnenen an der Oberfläche partiell sulfatiert und so wegen der starken elektrostatischen Abstoßung der anionischen Sulfatestergruppen eine stabile Dispersion bilden.^[18a,21a] Morphologie und Größe der Nanokristalle hängen von der Cellulosequelle ab: Aus der hochkristallinen Tunicaten- und Algencellulose werden Nanokristalle mit Längen von einigen Mikrometern freigesetzt,

während die weniger kristallinen Holzfasern (53–80 % Kristallinität) kürzere Nanokristalle ergeben.^[2b,3c,62,110,113]

3.2. NCC-Stabilisierung und -Oberflächenmodifikation

Sowohl die in der nativen Cellulose vorkommenden Hydroxygruppen als auch die Sulfatresteinheiten, die während der Hydrolyse mit Schwefelsäure eingeführt werden, tragen zum hydrophilen Charakter der Cellulosenanokristalle bei. Die nahezu elektroneutralen Nanokristalle, die durch Hydrolyse mit Salzsäure erhalten werden, sind in Wasser nur eingeschränkt dispergierbar. Dagegen ist durch Hydrolyse mit Schwefelsäure hergestellte NCC über einen weiten pH-Bereich stabil, da der pK_a -Wert der Sulfatgruppen bei etwa 1.9 liegt. Wegen des elektrostatischen Charakters der NCC kann ein Anstieg der Ionenstärke zur Ausflockung führen.^[19a] Außer durch die Oberflächeneigenschaften wird die Stabilität der NCC-Suspensionen auch durch die Größe der dispersierten Partikel beeinflusst. Üblicherweise sind kleinere Nanopartikel mit einem niedrigen Längen-Durchmesser-Verhältnis homogener in der Lösung verteilt.

Cellulosenanokristalle sind recht gut in Lösungsmittelgemischen auf Wasserbasis und in organischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Ethylenglycol dispergierbar,^[114] neigen in stark hydrophoben Medien jedoch zu Aggregation. Azizi Samir et al. konnten gefriergetrocknete NCC-Proben mittels Ultraschall in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) redispergieren.^[115] Allerdings ist der Zusatz einer geringen Menge Wasser zum DMF notwendig, um eine homogene Dispersion zu erhalten.^[116] Es wurden etliche Oberflächenmodifikationen an Cellulosenanokristallen durchgeführt, um deren Stabilität in organischen Medien zu verbessern oder um sie kompatibel mit hydrophoben thermoplastischen Matrices zu machen. Dazu gehören das Hydrophobieren durch Silylierung oder Acylierung,^[15,117] Carboxylierung,^[118] Verestierung,^[119] Markierung mit FITC (Fluorescein-5'-isothiocyanat),^[120] Polymerpropfung (PCL, Polyethylenglycol (PEG), Polystyrol) und das kationische Funktionalisieren.^[118a,121] Die größte Herausforderung bei der chemischen Modifizierung der NCC-Oberflächen ist die Wahl des Reagens und des Reaktionsmediums, damit die Oberfläche der Nanokristalle modifiziert wird, ohne dass diese sich im Reaktionsmedium auflösen oder unerwünschte Veränderungen in ihrem Volumen auftreten.

Eine Alternative zur chemischen Oberflächenmodifizierung ist die Adsorption oberflächenaktiver Stoffe an der Oberfläche der Nanopartikel, um die Stabilität der Kolloide in organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Über diese Art der Stabilisierung wurde von Heux, Bonini et al. berichtet, die Cellulosenanokristalle mit einem Tensid (Phosphorsäureester von Poly(oxyethylen(9)nonylphenylether)) in Toluol und Cyclohexan stabilisierten.^[114,122]

Ein möglicher Nachteil der Oberflächenfunktionalisierung besteht darin, dass die charakteristischen Eigenschaften der NCC durch die Modifizierung verloren gehen können. So kann es durch die chemische Modifizierung der NCC-Oberfläche zu Störungen des 3D-Kristallnetzwerks kommen, wo-

durch die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden, wie schon für Nanofibrillen des Polysaccharids Chitin berichtet wurde.^[123]

3.3. NCC in Kompositfilmen

Zu den Faktoren, die die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen beeinflussen, gehören das Vernetzen (weitgehend bei duroplastischen Kunststoffen verwendet), das Molekulargewicht des Polymers und der Grad an Matrixkristallinität. Bei den meisten Kunststoffen ist Teilkristallinität sehr erwünscht, da sie die Festigkeit der kristallinen Bereiche – hervorgerufen durch die zusätzliche Bindung zwischen den dicht gepackten parallelen Molekülketten – und die Flexibilität der amorphen Anteile der Matrix in sich vereint. Das Einbringen einer geringen Menge Füllstoff in eine amorphe Polymermatrix ist eine übliche Vorgehensweise, um sowohl die Festigkeit als auch die Haltbarkeit des Materials zu erhöhen. Füllstoffe werden auch genutzt, um Kosten zu senken, Aushärtezeiten und Schrumpfung zu verringern sowie die mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften zu verbessern.^[124]

Wegen ihres großen Längen-Durchmesser-Verhältnisses und ihrer hohen Kristallinität wurden Cellulosefasern in großem Umfang in Kunststoffe eingebettet, um deren Festigkeit zu verbessern und Kosten einzusparen. Ihr Potenzial liegt bei Anwendungen in der Automobilindustrie und in Baustoffen.^[125] Das Hauptproblem bei diesen Fasern besteht darin, dass es aufgrund ihrer Länge und der daraus folgenden Verschlaufung der Ketten schwierig ist, Aggregationen während der Verteilung in der Matrix zu vermeiden. Darüber hinaus verhindert ihre hydrophile Natur den Einsatz als Verstärkungsmittel in den meisten hydrophoben Thermoplasten. Es kommt in der Regel zu einer nichthomogenen Füllstoffdispersion, die wiederum schlechte Kompositeigenschaften und einen unzureichenden Verstärkungseffekt ergibt. Die Neigung von Cellulosefasern, Feuchtigkeit aufzunehmen, ist ebenfalls problematisch, da die Fasern dadurch quellen und die Faser-Matrix-Adhäsion sinkt. Auch die niedrige Zersetzungstemperatur der Fasern von rund 230 °C ist ein beträchtlicher Nachteil, da sie die Kompositverarbeitung auf Temperaturen unter 200 °C beschränkt.

Der Ersatz der langen Cellulosefasern durch ein Cellulosematerial mit kleineren Achsenverhältnissen ist eine interessante Option für die Kompositherstellung. Mit ihrer besseren Dispergierbarkeit und ihrer geringeren Anfälligkeit für die Aufnahme von Feuchtigkeit im Volumen, einem theoretischen Elastizitätsmodul von 138 GPa (vergleichbar mit dem von Stahl)^[126] und der großen Oberfläche von einigen Hundert Quadratmeter pro Gramm^[15] sind Cellulosenanokristalle leistungsfähigere Füllstoffkandidaten. Wie in Abschnitt 2 bereits erwähnt, waren Favier et al. die Ersten, die die Verstärkungseigenschaften von Cellulosenanokristallen gezeigt haben. Sie stellten ein PBA-Latex-Kompositmaterial her, das einen signifikant besseren Matrixmodul im gummielastischen Zustand aufwies.^[62] Daraufhin wurde die Verbesserung der Eigenschaften von Kompositmaterialien durch das Einbetten von Cellulosenanokristallen unterschiedlicher

Herkunft gründlich untersucht, und die Befunde wurden in zahlreichen Übersichten zusammengefasst.^[4, 12b, 121a, 127]

In den folgenden Abschnitten konzentrieren wir uns auf die Verstärkungseigenschaften von NCC, die durch saure Hydrolyse von Holz, Baumwolle und anderen Cellulosequellen gewonnen wurde und die aus echten Nanopartikeln (in allen Dimensionen) hoher Kristallinität und hoher Suspensionsstabilität besteht.

3.3.1. Einbettungsmethoden

Die Eigenschaften von Kompositen hängen von der Art der Matrix und der Cellulosekristalle sowie von der Stärke und dem Umfang ihrer Wechselwirkungen an den Grenzflächen ab. Ebenso beeinflussen Verarbeitungstechniken die Leistungsfähigkeit der Komposite. Es wurden zahlreiche Kompositmatrices untersucht, darunter natürliche und synthetische Polymere sowie Latices, die Celluloseacetatbutyrat (CAB) enthalten.^[15, 128] Als natürliche Matrices sind Stärke,^[109a, 129] PLA,^[3b, 130] Polyhydroxyalkanoat (PHA),^[131] Soja-Protein,^[132] Chitosan,^[133] regenerierte Cellulose und Seidenfibrin zu nennen und als synthetische Polymere PBA,^[3a, 62, 134] Polyoxyethylen,^[55, 123, 124] PCL-basiertes Polyurethan auf Wasserbasis (WPU),^[135] Polypropylen (PP),^[136] Polyvinylchlorid (PVC)^[137] und PVOH.^[138]

Der erste Schritt der Herstellung polymerer Nanokomposite besteht in der Wahl der für die voraussichtliche Anwendung geeigneten Matrix. Wegen der inhärent hydrophilen Natur von NCC bietet sich eine Kombination mit wasserlöslichen Polymermatrices an. Für den Fall, dass eine organische Matrix in Betracht gezogen wird, ist eine Oberflächenmodifizierung der NCC erforderlich, um die Kompatibilität mit dem Medium zu verbessern und eine akzeptable Dispersion zu erreichen. Das kann jedoch den Verlust mechanischer Eigenschaften zur Folge haben. Typische Experimente bestehen in der Herstellung von Filmen mit einer im Normalfall zwischen 0 und 10 % liegenden Beladung mit NCC. Der entscheidende Schritt der Kompositherstellung ist der Mischprozess, der für das Dispergieren von NCC und Polymer verwendet wird, da die erreichte Homogenität die Leistungsfähigkeit des Komposites signifikant beeinflusst.

In der Regel werden die Matrixpolymere mit der NCC in wässrigen Medien durch einfaches Rühren bei Raumtemperatur vermischt, manchmal unter Vakuum, um das Auftreten von Luftblasen im späteren Film zu verhindern.^[135] Filme können aus diesen Mischungen entweder durch Gießen hergestellt werden, wobei das Lösungsmittel bei mäßigen Temperaturen verdampft wird, oder durch klassische Prozesse wie Heißpressen und Extrusion (üblicherweise nach Gießen aus Lösung oder Gefriertrocknung). Das Behältnis, das zum Gießen verwendet wird, sollte sorgfältig gewählt werden, um eine einfache Entnahme ohne Beschädigung des Films zu ermöglichen. Typische Behälter sind aus Teflon, PP oder Glas. Thermische, chemische oder Photovernetzer werden manchmal eingesetzt, um die Wechselwirkungen NCC/Polymer und/oder Polymer/Polymer zu verstärken.^[115, 138a, 139]

Außer in dünne Filme wurden Cellulosekristalle auch in andere Matrixarten, wie leichte Aerogele, eingebettet, die durch Gefriertrocknung einer einfachen Dispersion aus Ton

Tabelle 6: Wege zur Einbettung von NCC in Komposite.

Prozess	Matrix	Anwendungen
Formpressen oder Extrusion ^[132, 134c,d, 137a, 154]	Thermoplaste: PLA, Sojaprotein Suspensionen und Latices: PVC, PBA, LiClO ₄ -dotiertes Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymer ^[a]	Nanokomposite, ionenleitende feste Polyelektrolyte
Gießen aus Lösung ^[3a,b, 15, 62, 109a, 117a, 121b,c, 128–131, 133–136, 138b, 143b, 144, 146, 155]	Thermoplaste: Stärke, PLA, PP Biopolymere: Chitosan, regenerierte Cellulose synthetische Polymere: PCL-basierte WPU, PCL, Polyanilin (PANI) und Polyphenylethylenederivate Latices und Copolymere: Polyhydroxyoctanoat (PHO), PBA, CAB, Acrylat-Latex (UCAR), Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) synthetische Polymere: Polyethylenoxid-LiTFSI, ^[b] Poly(methylvinylether-co-maleinsäure)-PEG Monomere und Präpolymere: Acrylat/Methacrylat, PU (Polyole und Polyisocyanat), PVOH und PAH, Epoxyemulsion auf Wasserbasis	bioabbaubare Kunststoffe, Beschichtungen, Klebstoffe, Schäume, biothermoplastische Elastomere, synthetische Metalle, organische Halbleiter, Feldefektransistoren, Photovoltaikzellen, Sensoren
Gießen aus Lösung und anschließendes Vernetzen (durch Licht oder thermisch) oder Polymerisieren ^[115, 138a, 139, 156]		ionenleitende feste Polyelektrolyte, Hydrogele, Elastomere, Membranen für die Lebensmittel- und Medikamentenverpackung
In-situ-Polymerisation ^[157] Matrixtechnik unter Einsatz eines Organogels ^[14b, 158]	Furfurylalkohol Copolymer aus Ethylenoxid und Epichlorhydrin	Nanokomposite Nanokomposite
Selbstorganisation (Spin-Coating und Tauchbeschichtung) ^[89b, 159]	Polyelektrolyte: PAH, Cellulose I	optische Filme, Systeme zur Freisetzung von Pharmaka

[a] Muss separat aus Lösung gegossen werden. [b] TFSI: Bis(trifluormethansulfonyl)imid.

und Cellulosewhisker hergestellt worden waren.^[140] Einbettungsmethoden, die bei einer Vielzahl von Polymermatrices angewendet wurden, sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

3.3.2. Experimentelle Variablen, die die Verstärkungseigenschaften beeinflussen

Charakteristische Merkmale heterogener Materialien beruhen auf dem Verhalten und den Eigenschaften der einzelnen Phasen, ihrem Volumenanteil, ihrer räumlichen Anordnung oder Morphologie und ihren Grenzflächeneigenschaften.^[141] Das Ausmaß und die Stärke der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen wirken sich ebenfalls erheblich auf das mechanische Verhalten des Komposit aus.^[127a] Parameter, die die mechanische Leistungsfähigkeit von Polymer-NCC-Kompositen beeinflussen, werden im Folgenden beschrieben.

Längen-Durchmesser-Verhältnis der Cellulose

Theoretisch stützt sich die Leistung verstärkter Materialien auf die Wirksamkeit, mit der die durch eine externe Energiequelle verursachte mechanische Belastung durch die Matrix hindurch auf die verstärkende Phase übertragen wird. Die Effizienz der Übertragung ist eine Funktion der Quantität und Qualität der Grenzfläche zwischen Matrix und Verstärkungsmaterial. Im Prinzip sind Fasern mit einem hohen Längen-Durchmesser-Verhältnis besser in der Lage, mechanische Belastung gleichmäßig über die Matrix aufzunehmen, als kurze Fasern. Allerdings sind die längeren Fasern aufgrund ihrer Neigung zur Aggregation schlechter zu dispergieren, was die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einschränkt. Die Effektivität der Verstärkung wird häufig durch die Perkolationstheorie beschrieben (siehe auch Abschnitt 2), die weitreichende Wechselwirkungen in der

Matrix während der Filmbildung vorhersagen kann. Ein solches ausgedehntes Netzwerk wird vermutlich durch die Bildung von H-Brücken zwischen den Cellulosenanokristallen erzeugt, deren Packungsstruktur sowohl von der Verteilung und Orientierung der Stäbchen als auch von ihrem Längen-Durchmesser-Verhältnis abhängt.^[62, 142] Im Prinzip gilt: Je höher der Wert des Längen-Durchmesser-Verhältnisses ist, desto niedriger ist die Perkolationsschwelle, die den kritischen Wert definiert, bei dem eine ständige Verbindung der Füllstoffe eintritt.

In einigen Studien wurde die Verstärkungswirkung von Cellulosenanomaterialien unterschiedlicher Längen verglichen und gezeigt, dass Größe und Form die Eigenschaften der entstehenden Komposite beeinflussen. Ein ausgezeichneter Verstärkungseffekt wurde bei MFC beobachtet.^[143] Es wurde auch festgestellt, dass die Kristallinität einer PCL-Matrix durch die Cellulosekomponente beeinflusst wird: Kürzere Nanokristalle führten zu einer erhöhten Kristallinität der Matrix, während lange MFC keinen Effekt hatte.^[143b] Eine vergleichende Untersuchung von drei cellullosischen Verstärkungsmaterialien ergab, dass die physikalischen Eigenschaften von Polyacrylfilmen am deutlichsten durch Cellulosewhisker verbessert wurden.^[144]

Verarbeitung und Oberflächenfunktionalisierung

Der Einfluss verfahrenstechnischer Parameter auf die mechanischen Eigenschaften von Kompositen aus Latex wurde von mehreren Gruppen untersucht. Hajji et al. klassifizierten Herstellungsmethoden danach, welcher Verstärkungseffekt erreicht wurde, wobei sich die Reihenfolge Verdunsten des Dispersionsmittels, Heißpressen und Extrudieren ergab.^[134c] Schlechte Ergebnisse wurden bei Gefriertrocknung mit anschließendem Heißpressen erhalten, da die grobe Dispersion der Füllstoffe zu Unregelmäßigkeiten in den Filmen

führte^[134d] und es bei der Extrusion zu einem sukzessiven Brechen der Whisker kam, wodurch ihr Längen-Durchmesser-Verhältnis und ihre Wirksamkeit abnahmen.^[134c] Dagegen haben die Whisker beim Verdunsten des Dispersionsmittels aus den Filmen genug Zeit zu interagieren, ein dreidimensionales H-Brückennetzwerk zu bilden und so die Matrix zu verstärken.

Die Modifizierung der Oberflächen-Hydroxygruppen der Cellulosewhisker mit unpolaren Substituenten führt oft zu einer Verbesserung der Leistung der organischen Polymermatrices. Nach einer aktuellen Studie hat eine PCL-Matrix, die mit alkylierten Whiskern verstärkt wurde, einen höheren Zugelastizitätsmodul als native Cellulosewhisker.^[143b] Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften von Kompositen wurden auch von Roman und Winter berichtet, die silylierte Kristalle in eine CAB-Matrix einbetteten.^[117a] Derart modifizierte Füllstoffe haben ein geringeres Verstärkungsvermögen als native Kristalle, sind aber besser mit der Matrix kompatibel, was zu einem Anstieg des Schmelzpunkts und einer Abnahme der Dämpfung der CAB-Matrix führte. Habibi et al. wiesen für ihre PCL-gepfropfte NCC, die in eine PCL-Matrix eingebettet war, eine bessere Kraftübertragung und bessere Grenzflächeneigenschaften nach, was sich in einem Anstieg der Gesamtkristallinität und einer höheren mechanischen Leistungsfähigkeit des Verbundes widerspiegeln.^[121c]

Weitere Faktoren, die die Kompositfestigkeit beeinflussen

Die optimale Verbesserung der mechanischen Eigenschaften tritt in der Regel an der Perkolationsschwelle auf, an der gerade genug Verstärkungsmaterial zugesetzt worden ist, um ein Kontinuum an Netzwerksfähigkeit zu bilden. Für Cellulosewhisker mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von 100:1 ergibt diese Perkolationsschwelle nach theoretischer Auswertung einen Wert von 1% (v/v).^[145] Oft wird bei der Füllstoffzugabe ein Plateau im Anstieg der Festigkeit beobachtet. Bei zu hohem Füllstoffgehalt dagegen kann der Matrixmodul als Folge von schlechter Dispergierbarkeit und Aggregatbildung der Whisker sinken. Dies gilt insbesondere für Füllstoffe mit einer geringen Affinität zur Matrix.^[121c]

Die Matrixkristallinität wird ebenfalls von der Cellulosekomponente beeinflusst, wie bereits Mathew und Dufresne darlegten, die von einem Anstieg der Kristallinität ihrer weichmacherhaltigen Stärkematrix mit dem Whiskergehalt berichteten.^[146] Weiterhin wurde festgestellt, dass der Whiskergehalt sich auch auf die Wasserbeständigkeit der Filme auswirkt, die stark von der Mikrostruktur der Komposite beeinflusst wird; eine hohe Beladung mit Whisker (30%) senkt die Wasseraufnahme eines Films aus thermoplastischem Sojaprotein um 10%.^[132]

Feuchtigkeit kann cellulosehaltige Komposite auf zwei Arten stark beeinflussen. Erstens kann während der Herstellung der Komposite das Haftvermögen der Cellulose an der Matrix – besonders bei hydrophoben Matrices – durch eine dünne Grenzschicht schwer zu entfernenden Wassers auf der Celluloseoberfläche vermindert sein. Zweitens können die mechanischen Eigenschaften der Komposite empfindlich auf Luftfeuchtigkeit und Wassereinwirkung reagieren. Im

Falle der Einbettung von Cellulosewhisker in weichmacherhaltige Stärke führt der Wassergehalt zur Kristallisation der Stärke und zum Austreiben des Weichmachers.^[129a]

Transkristallisation ist das Phänomen, bei dem sich eine stark orientierte Schicht eines teilkristallinen Polymers an der Grenzfläche Matrix/Füllstoff bildet.^[147] Solche Schichten entwickeln sich nur unter bestimmten Bedingungen und beeinflussen die Qualität der Wechselwirkung zwischen den Matrixkomponenten. Über die Bildung einer sphärolithischen transkristallinen Schicht an den Rändern eines in eine PP-Schmelze eingebetteten NCC-Films wurde berichtet.^[148] Dufresne et al. erklärten die verbesserte Leistung der Komposite mit der Transkristallisation eines PHA-Latex durch Cellulosewhisker-Oberflächen.^[131a]

3.4. Selbstorganisation von NCC

Auch wenn sich die meisten Bemühungen hinsichtlich Cellulosenanokristallen auf ihre mögliche Anwendung in Kompositen konzentrierten, folgt ihre vielleicht interessanteste Eigenschaft aus der Beobachtung, dass Suspensionen nanokristalliner Cellulose sich selbstorganisieren und so eine flüssigkristalline chiral-nematische Phase ergeben.^[20] Chiral-nematische (cholesterische) Phasen sind schon lange von konzentrierten Cellulosederivatlösungen bekannt,^[149] doch die Tatsache, dass die stäbchenförmigen Cellulosenanokristalle eine chirale (spiralförmige) Ordnung bei Konzentrationen von nur wenigen Gewichtsprozent in Wasser zeigten, war unerwartet. Des Weiteren wurden, soweit bisher bekannt, für Cellulosenanokristall-Suspensionen nur linksgängige spiralförmige Strukturen beobachtet, obwohl die molekulardispersen Cellulosederivate in Abhängigkeit von Substituenten, Lösungsmittel und Temperatur sowohl rechts- als auch linksgängige chiral-nematische Phasen bilden.^[150]

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Cellulosenanokristalle sind am ehesten bei Suspensionen geringer Ionenstärke der relativ kurzen Nanokristalle zu beobachten, die durch saure Hydrolyse hergestellt wurden. Suspensionen längerer Nanokristalle neigen dazu, vor Erreichen der flüssigkristallinen Gleichgewichtsstruktur zu gelieren. Das Längen-Durchmesser-Verhältnis der Nanokristalle ist die Schlüsselvariable zur Kontrolle der kritischen Konzentration für die Phasentrennung; sie hängt aber auch von Faktoren wie Ionenstärke,^[2e] Art des Gegenions,^[108] Reaktionsbedingungen und zugefügtes Polymer^[2c,151] ab. Auch unter geeigneten Bedingungen hinsichtlich Oberflächenladung und Längen-Durchmesser-Verhältnis wurde eine ausgeprägte Glasphase beobachtet.^[21b] Der kooperative Charakter der flüssigkristallinen Phase verstärkt die Reaktion angelegter Felder. Zum Beispiel richten sich Cellulosenanokristall-Suspensionen leicht nach angelegten Magnetfeldern aus,^[21a,152] was Anwendungsmöglichkeiten in der NMR-Spektroskopie nahelegt.^[8]

Die wesentlichen Merkmale der chiral-nematischen Anordnung bleiben erhalten, wenn das Wasser aus der Suspension verdunsten kann. Der Rückgang der chiral-nematischen Ganghöhe (Pitch), der von einem Anstieg der Nanokristallkonzentration und der Ionenstärke begleitet wird, führt zu

irisierenden Filmen, die im sichtbaren Bereich circular polarisiertes Licht reflektieren.^[24b] Im Gegensatz zu den schon genannten Kompositfilmen bestehen diese Filme im Wesentlichen aus reiner Cellulose, die jedoch an der Oberfläche der Nanokristalle eine kleine Menge Sulfatestergruppen trägt. Die Filme sind dadurch in Wasser redispersierbar. Eine milde Wärmebehandlung führt zu einer partiellen Desulfatierung, was die Filme in Wasser stabil macht. Diese Filme sind als weiche Modellfilme für Cellulose I – die in der Natur vorkommende kristalline Form der Cellulose – geeignet.^[18b] In die Filme eingearbeitete Farbstoffe werden durch die chirale Struktur der Filme orientiert, was zu induziertem Circular dichroismus führt.^[153] Vorgeschlagene Anwendungen dieser Filme schließen optische Markierungsmittel für Sicherheitspapiere ein.^[24b]

Filme mit Cellulosenanokristallen können auch als Polyelektrolytmultischichten hergestellt werden (siehe auch die PEMs aus MFC, Abschnitt 2), wobei die Wechselwirkung zwischen den anionisch geladenen Nanokristallen und kationischen Polyelektrolyten genutzt wird.^[89a,b] Diese Filme sind ebenfalls schillernd bunt, aber eher aufgrund der für dünne Filme üblichen Interferenz als wegen chiraler Reflexion.^[89b] PEM-Filme mit den längeren MFC-Fasern zeigen ebenfalls Interferenzfarben (siehe Abbildung 16, Abschnitt 2.4.4).

4. Biofabrikation bakterieller Nanocellulose (BNC): Potenzial und neue Perspektiven

4.1. Weiße Biotechnologie der Cellulose

Essigsäurebakterien der Gattung *Gluconacetobacter* sind in der Lage, nicht nur organische Säuren, sondern auch – was eigentlich nur von Pflanzen bekannt ist – mit hoher Ausbeute das natürliche Polymer Cellulose aufzubauen. Die Acetobacteraceae sind Gram-negative, aerobe, stäbchenförmige Mikroorganismen mit einer ungewöhnlichen Säuretoleranz (entwickeln sich gut bei einem pH-Wert unter 5.0), hoher Beweglichkeit und hoher Ubiquität. Sie sind überall dort zu finden, wo Zucker und pflanzliche Kohlenhydrate vergären, wie auf beschädigten Früchten, auf Blumen sowie in nicht-pasteurisiertem Saft, Bier und Wein. Reine *Gluconacetobacter*-Stämme können bei internationalen Sammlungen für Mikroorganismen gekauft werden.

Gluconacetobacter xylinus-Kulturen bilden auf den meisten nichttoxischen Oberflächen überraschenderweise Biofilme aus reiner Cellulose. Im Fall größerer Mengen eines flüssigen Mediums synthetisieren die Bakterien das Polymer an der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Luft.^[5a,160] Der eingesetzte *Gluconacetobacter*-Stamm, das Material des Untergrunds sowie dessen Oberflächenstruktur, die Komponenten des Mediums einschließlich Additiven, die Temperatur sowie – hauptsächlich – die ununterbrochene Versorgung mit Sauerstoff (Luft) und einer Kohlenstoffquelle (wie D-Glucose) bestimmen die Effektivität der Celluloseproduktion. Eine erstaunliche Besonderheit dieser fermentativen Celluloseherstellung ist die Tatsache, dass durch Veränderung dieser Parameter auch die Gestalt der Celluloseformkörper und ihre eigenschaftsbestimmende supramolekulare Netz-

werksstruktur gestaltet werden können. Wie von anderen bakteriellen Biofilmen gut bekannt, nutzen die cellulosebildenden Bakterien das geformte Vlies als maßgeschneiderte Architektur für das Überleben in unterschiedlicher Umgebung und als Schutz gegen einen Mangel an Sauerstoff und Nahrung sowie gegen Austrocknung, Feinde und Strahlung.^[5f,161]

Die Cellulosebiosynthese durch Bakterien aus niedermolekularen Zuckern und anderen Kohlenstoffquellen – über Uridindiphosphatglucose – ist gut aufgeklärt.^[5e,161d,162] Die gebildeten Celluloseketten werden in das wässrige Kulturmedium ausgeschieden, wobei sie Fasern mit einem Durchmesser im Nanometerbereich bilden (Abbildung 18, schwarze

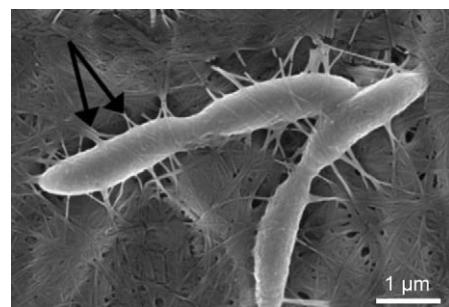


Abbildung 18. *Gluconacetobacter*-Bakterien bei der Bildung von Cellulosenanofasern und -bändern.^[163]

Pfeile).^[2a,161b,c,162e] Die zunächst von den Bakterien ausgeschiedenen Cellulosefibrillen vereinen sich zu Bändern (Abbildung 18) und schließlich zum dreidimensionalen Nanofaserwerk (Abbildung 19).^[162e] Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 19 verdeutlichen außerdem den enormen Unterschied in den Faserdurchmessern von herkömmlicher Pflanzencellulose und Bakterienzellulose.

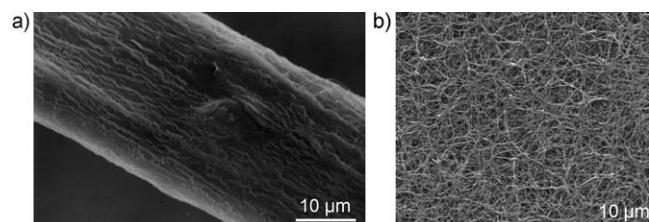


Abbildung 19. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von a) Fasern herkömmlicher Pflanzencellulose^[164] und b) Bakterienzellulosefasern.

Die auf die beschriebene Weise entstandene BNC hat die gleiche Molekülformel wie Pflanzencellulose, unterscheidet sich aber wegen ihrer Nanofaserarchitektur grundsätzlich und wesentlich von dieser.^[5a,c] Nach einer einfachen Reinigung enthält BNC keine Verunreinigungen und keine anderen funktionellen Gruppen als Hydroxygruppen.^[5a] Die Faserstruktur im Nanometerbereich bewirkt, dass die Eigenschaften der BNC sehr verschieden sind von denen herkömmlicher Cellulosen.^[5d-f,162b,e] Daher eröffnet BNC neuartige Anwendungsfelder für Cellulosematerialien.

Die Produktion von BNC ist mit Ausbeuten bis 40% (bezogen auf das Edukt D-Glucose) für einen biotechnologischen Prozess hoch effizient.^[5d] Berücksichtigt man zudem die wichtigen spezifischen Merkmale der BNC, ist eine Biofabrikation von Cellulosematerialien im Sinne der weißen Biotechnologie eine aktuelle Herausforderung. Darüber hinaus ist der praktische Einsatz eines bakteriellen Biofilms Teil der intensiven Bemühungen auf diesem Gebiet.

Für eine kommerzielle Nutzung werden kostengünstige Prozesse zur technischen BNC-Produktion benötigt. In den letzten Jahren wurde hierfür eine Vielzahl neuer Konzepte untersucht. Häufig basieren sie auf einer Kombination von statischer und Schüttelkultivierung. Über typische Beispiele für Schüttelkultivierungen wird seit 1997 berichtet.^[165]

Weitere Ansätze nutzen eine kontinuierliche Gewinnung der Filamente, Dispersionen oder Fasern.^[166] Andere Beispiele sind der Reaktor mit Linearförderung (Linear Conveyor Reactor) und der Drehscheibenreaktor (Rotary Disk Reactor), die von Bungay und Serafica entwickelt wurden.^[167] Diese Ansätze liefern als Folge der Bündelung und Aggregation von dünnen BNC-Schichten und -Filamenten eher uneinheitliches Material. Frankenfeld et al. entwickelten ein Verfahren zur Herstellung spezifisch gestalteter BNC-Formteile oder -Schichten.^[168] Levy et al. und Farah et al. regten die Produktion von BNC-Folien und -Membranen an.^[169] Dazu werden BNC-Vliese von der Oberfläche des Kulturmediums abgenommen und in den Reinigungsprozess überführt. Beim Einsatz dieser Reaktortypen kann die Homogenität des Materials gewahrt werden, Breite und Länge der kultivierten Vliese ist jedoch auf die Dimensionen des Kulturgefässes beschränkt.

Mithilfe eines neuartigen Horizontal-Lift-Reaktors (HoLiR) konnte ein effizienter Prozess zur kontinuierlichen Kultivierung planarer BNC-Vliese in frei wählbarer Länge und einstellbarer Dicke entwickelt werden. Umfangreiche Untersuchungen belegen die Vergleichbarkeit der so hergestellten BNC mit der aus statischer Kultivierung unter Batch-Bedingungen gewonnenen Cellulose.^[170]

Die Alleinstellungsmerkmale der BNC gegenüber üblicher pflanzlicher Cellulose und anderen Polymeren sind:

- die Synthese dieser Cellulosematerialien aus einfachen, niedermolekularen Edukten,
- die Einführung einzigartiger Produktmerkmale durch Kombination wichtiger Celluloseeigenschaften mit den typischen Besonderheiten von Nanomaterialien und
- die Steuerung der Cellulosebildung einschließlich der Gestalt, Struktur und Kompositzusammensetzung der Formkörper direkt während der Biosynthese (*in situ*).

Die Forschung zur BNC hat vor allem in den letzten drei Jahren zu einer Vielzahl an Originalveröffentlichungen, Übersichtsartikeln und Vorträgen auf Tagungen geführt. Die Übersichtsartikel widmeten sich hauptsächlich der BNC-Biofabrikation,^[171] dem Stand und den Perspektiven des neuen Nanobiomaterials,^[172] der Nano-/Mikrofaserentwicklung,^[173] der Adhäsion und den Oberflächeneigenschaften von Cellulosenanofasern, die ihre Funktion und Anwendungsmöglichkeiten in Nanomaterialien beeinflussen,^[174] den physikochemischen Eigenschaften der BNC,^[175] ihrem Po-

tenzial für Anwendungen in Medizin^[176] und Technik^[177] sowie in Kosmetika und in der Veterinärmedizin.^[129]

4.2. Die einzigartigen Materialeigenschaften von BNC

Die Nanodimension der BNC-Fasern bedingt eine große Faseroberfläche und daher eine intensive Wechselwirkung mit umgebenden Medien wie Wasser, anderen niedermolekularen sowie polymeren Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die aktiv Wasserstoffbrückenbindungen bilden (wie Kohlenhydrate, Polysaccharide und Proteine), sowie Nanopartikeln unterschiedlicher Herkunft einschließlich Partikeln verschiedener Metalle. Die BNC-Nanofasern sind in einem stabilen Netzwerk immobilisiert – ein wichtiger Aspekt angesichts der Diskussion über die Gesundheitsgefährdung durch feinverteilte und mobile Nanoteilchen.

Während der BNC-Biosynthese werden wohldefinierte Cellulosenetzwerksstrukturen gebildet. Große Wassermenagen – in der Regel über 99 % – werden eingeschlossen, und es entstehen formstabile Hydrogele. Diese direkte Bildung von Cellulosekörpern ist ein deutlicher Unterschied zu den Verfahren bei der Verarbeitung von Pflanzencellulose. Diese Formkörper können von hoher Transparenz sein und weisen ein Poresystem meist mit Poredurchmessern < 10 µm auf. Das gebundene Wasser spielt eine wichtige Rolle als Raumhalter und – als wasserstoffbrückenbildender Partner der Cellulose – als Stabilisierungselement in Bezug auf die Netzwerk- und Porenstruktur. Bei Trocknung kann die Originalstruktur zerstört, aber auch kontrolliert modifiziert werden (siehe Abschnitt 4.4).

Darüber hinaus ist BNC durch einen hohen DP-Wert von 4000 bis 10000 Anhydroglucosideneinheiten, hohe Kristallinität von 80 bis 90 % und eine hohe Festigkeit der Einzelfasern ähnlich der von Stahl oder Kevlar gekennzeichnet.^[5b,162a,c,d,178] Nach der Isolierung der initialfeuchten BNC können die Bakterien und die Reste des Kulturmediums entfernt werden, z.B. durch 10–120 min (je nach der Dicke der Cellulosekörper) Erhitzen in wässriger Natriumhydroxidlösung unter Rückfluss. Unter diesen Bedingungen wurde keine Schädigung des Polymers festgestellt.

4.3. In-situ-Modifizierung der BNC

Ein besonderer Vorteil der BNC ist die schon erwähnte In-situ-Steuerung der Cellulosebildung. Direkt während der Biosynthese können Form, supramolekulare Struktur und Kompositbildung reguliert werden, vor allem durch den *Gluconacetobacter*-Typ, das Material und die Form des Reaktors sowie die wesentlichen Bestandteile des Kulturmediums (einschließlich Additiven). Die optimale Temperatur für diese Bakterien liegt in der Regel bei 25 bis 29 °C.

Natürlich bringen die vielen Steuermöglichkeiten auch Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Produkte mit sich. Dennoch eröffnen diese spezifischen Optionen den Zugang zu neuartigen Materialien für Anwendungen in Medizin, Lebenswissenschaften und verschiedenen Bereichen der Technik.

4.3.1. Formgebung

Die Form des BNC-Hydrogels kann am effektivsten durch die Form des Reaktors und seine Betriebsweise (statisch oder bewegt) gestaltet werden. So können Vliese von einigen Zentimetern Dicke, Filme/Patches, Kugeln und unterschiedlichste Formkörper – darunter Hohlkörper wie Röhren – hergestellt werden (Abbildung 20). Außerdem lässt

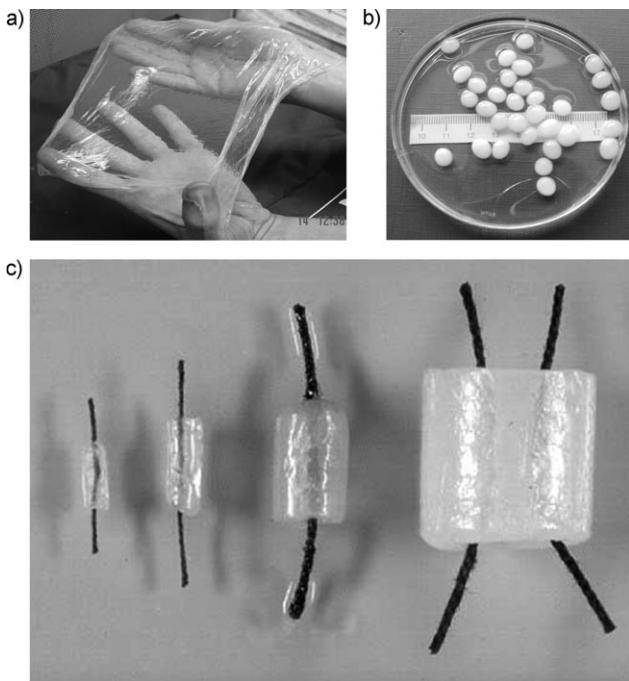


Abbildung 20. In situ geformte BNC-Hydrogele: a) In einem PP-Gefäß unter statischen Bedingungen hergestellter Film, Maße 25×25 cm, Dicke $200 \mu\text{m}$;^[181] b) Kugeln aus bewegter Kultivierung mit einer Schüttelfrequenz von $80\text{--}100$ Upm, Durchmesser $2\text{--}3$ mm, glatte Oberfläche;^[181] c) mit einer Matrixtechnik als Blutgefäßimplantate hergestellte Röhren, Innendurchmesser $0.6\text{--}6$ mm.^[182]

sich die Cellulosebildung merklich durch die Oberfläche im Bereich der BNC-Abscheidung beeinflussen: Nematisch geordnete flüssigkristalline Cellulosestrukturen als Matrize ergeben eine ortsselektive BNC-Abscheidung, die den auf diese Weise markierten Spuren folgt.^[179] Wabenförmige BNC-Typen konnten auf einer Schablone hergestellt werden, die als entsprechendes strukturelles Negativ mit Höhen und Tiefen ausgebildet war.^[180]

4.3.2. Einflussnahme auf die Struktur

Die erste Möglichkeit, die Fasernetzwerksstruktur von BNC-Materialien gezielt zu gestalten, bietet die Wahl der Bakterienkultur. Abbildung 21 zeigt Bilder von BNC-Vliesen verschiedener *Gluconacetobacter*-Stämme und ihren Netzwerkaufbau. Die Unterschiede in der Stabilität der Hydrogele und der Netzwerksarchitektur sind deutlich zu erkennen.

Bemerkenswerte Einflüsse auf die Netzwerksstruktur ergeben sich durch wasserlösliche Additive im Kulturmedium. Niedermolekulare Verbindungen wie Glycerin und β -Cyclo-

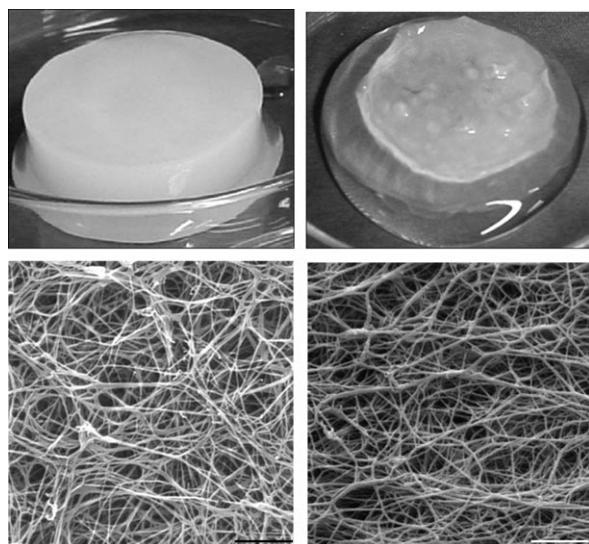


Abbildung 21. Von zwei unterschiedlichen *Gluconacetobacter*-Stämmen hergestellte Vliese bakterieller Nanocellulose (links: DSM 14666; rechts: ATCC 23769; DSM = Deutsche Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig, Deutschland; ATCC = American Type Culture Collection, Manassas, VA, USA) und die zugehörigen SEM-Aufnahmen (Maßstab $2 \mu\text{m}$).

dextrin sowie PEG 400 führen zu einer veränderten Organisation des Netzwerks und können während des Reinigungsschrittes entfernt werden. Das heißt, dass diese Additive als strukturbildende Hilfsmittel wirken. Polysaccharide wie CMC und kationische Stärken ändern die supramolekulare Struktur und verbleiben zum Teil – im OH-Brückensystem eingebunden – in der BNC-Architektur.^[183]

Oriентierte BNC-Fibrillen, die durch die Viskoelastizität der Kulturgrenzschicht (z.B. Silikonöl) geprägt werden, konnten vor kurzem von J. P. Gong et al. hergestellt werden.^[184] Ein Anstieg der Viskosität der Ölgrenzschicht führte zu einem Anstieg des Orientierungsgrades, der Faserbreite, des Grades der Quellung und des Zugmoduls.

4.3.3. Kompositbildung

Die Herstellung von BNC-Kompositen liefert eine Vielfalt von Produkten. Solche Komposite können durch In-situ-Modifizierung der BNC, d.h. durch Zusatz der Kompositpartner zum Kulturmedium, oder durch Nachbehandlung herkömmlich synthetisierter BNC erhalten werden. Typische Kompositpartner sind organische Verbindungen wie bioaktive Substanzen und polymerisierbare Monomere, Polymere wie Polyacrylate, Harze, Polysaccharide und Proteine sowie anorganische Stoffe, z.B. Metalle und Metalloxide.^[156a, 162d, 164, 178a, 185]

Charakteristische Beispiele für die In-situ-Modifizierung und die Nachbehandlung von BNC unter Verwendung von Metalloxiden und Metallen sind die einfache Herstellung von BNC-Kompositen mit Siliciumdioxid, Titandioxid und Silbernanopartikeln. Der Zusatz von Nano-SiO₂ zum Kulturmedium führt zu BNC-Nanosiliciumdioxid-Kompositen.^[186] Durch Behandlung der BNC-Vliese mit Titan Tetra(2-pro-

panolat) – $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ – und dessen Hydrolyse wurden Titan-dioxid-beschichtete BNC-Fasern erhalten. Nach dem Entfernen der BNC durch Erhitzen auf 500°C verblieben TiO_2 -Nanoröhren. Dabei wirkten die BNC-Nanofasern als Träger für das Titandioxid.^[185] Grundsätzlich ist die Aktivität der BNC-Nanofasern als Nanotemplate für die Bildung und Fixierung verschiedener Arten von Nanopartikeln von Bedeutung.

Die Behandlung von BNC-Vliesen mit einer wässrigen Silbernitratlösung und die nachfolgende Reduktion mit in Wasser gelöstem NaBH_4 führten zum Abscheiden des gebildeten Silbers als Nanopartikel auf den BNC-Fasern. Die gefriergetrocknete und mit den Silbernanopartikeln imprägnierte BNC wies eine starke antimikrobielle Wirkung gegen *Escherichia coli* (Gram-negativ) und *Staphylococcus aureus* (Gram-positiv) auf.^[187] Die Synthese von Silbernanopartikeln auf einem Templat aus BNC-Fasern, die mittels TEMPO-vermittelter Oxidation modifiziert wurden, wird als Beispiel für den Einsatz chemisch modifizierter BNC als Nanoträger beschrieben.^[188]

Blends/Pfropfcopolymere, die durch Einbringen von Acrylatmonomeren und Vernetzern mithilfe eines Lösungsmittelaustauschs in initialfeuchten BNC-Formkörpern und anschließende Photopolymerisation hergestellt wurden, zeigen einen kontrollierten Anstieg in der Festigkeit und ein bemerkenswertes WRV. Die Gestalt der BNC-Formkörper blieb bei dieser Verfahrensweise unverändert. Solche Produkte sind als Biomaterialien von Interesse, wenn sie z.B. knorpelähnliche Eigenschaften haben.^[156a] „All-cellulose“-Nanokomposite konnten durch oberflächenselektives Auflösen von BNC erzeugt werden.^[189]

In einer 2008 erschienenen Übersicht^[127c] über die Herstellung, Charakterisierung und Anwendung einer Vielzahl an BNC-Kunststoff-Kompositen (einschließlich Kompositen von MFC und NCC) werden die erheblichen Fortschritte bei der effektiven Freisetzung/Bildung der cellulosischen nano-fibrillären Strukturen, Wege zur besseren Verträglichkeit der Cellulosen mit einer Vielzahl an synthetischen Polymeren als Verbundpartner und das daraus resultierende Innovationspotenzial für den Einsatz cellulosischer Nanokomposite in einem breiten High-Tech-Anwendungsbereich beschrieben.

4.3.4. BNC-Beschichtung

Das Abscheiden von BNC auf Naturfasern zur Erzeugung hierarchischer faserverstärkter Nanokomposite wurde ebenfalls beschrieben. Die Beschichtung von Sisalfasern mit BNC während der Fermentation (Abbildung 22) führt zu besseren Hafteigenschaften, ohne die Festigkeit und die Bioabbaubarkeit des Kompositmaterials zu beeinträchtigen, und ermöglicht so einen breiteren Einsatz natürlicher Fasern für erneuerbare Verbundwerkstoffe.^[190,191] Die Herstellung von 3D-funktionalisierten Cellulosematerialien unter Verwendung von Templatoberflächen wurde bereits in Abschnitt 4.3.1. erwähnt.

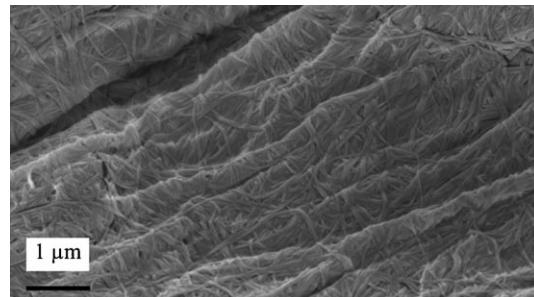


Abbildung 22. BNC-Beschichtung von Sisalfasern während der Fermentation.^[191]

4.4. BNC-Nachbehandlung – Trocknung

Wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, bieten Nachbehandlungsschritte wichtige Optionen zur Entwicklung neuartiger BNC-Verbundwerkstoffe. Weitere Möglichkeiten sind das Einbringen bioaktiver Verbindungen für Techniken zur kontrollierten Freisetzung und das partielle oder vollständige Entfernen des produktspezifischen Wassers aus den gebildeten BNC-Hydrogelen. Das Wasser ist durch verschiedene Arten von Wasserstoffbrücken zwischen den BNC-Kristallen eingeschlossen.^[5b,192] Für medizinische Anwendungen in der Weichgewebereparatur – wie Wundaflagen, Patches für unterschiedlichste Läsionen und Blutgefäßersatz – ist das hoch wasserhaltige Hydrogelmaterial eine gute Wahl. Jedoch kann unter dem Gesichtspunkt der Materiallagerung und -bereitstellung sowie für eine breitere Anwendbarkeit in den Lebenswissenschaften und der Technik eine partielle oder vollständige Entwässerung wichtig sein. Grundsätzlich kann das Wasser durch Lagerung an Luft aus der BNC entfernt werden (starke Faltenbildung aufgrund starker Schrumpfung) oder mit Druck unter Einsatz wasserabsorbierender Materialien und gegebenenfalls durch zusätzliches Erhitzen (bei völliger Wasserentfernung entstehen ebene Flächen/Filme von etwa 1% der Originaldicke, Verhornung). Die Wasserentfernung gelingt auch durch mehrfachen Lösungsmittel-austausch (z.B. in der Reihenfolge Ethanol, Aceton, Hexan) und durch Trocknen über die Gasphase (Kritischer-Punkt-Trocknung) sowie Sublimation gefrorenen Wassers (Gefriertrocknung).

Um das Kollabieren der natürlichen supramolekularen Struktur beim Entwässern zu verhindern, müssen die beiden zuletzt genannten schonenden Methoden angewendet werden. In diesem Fall und unter Verwendung effizienterer Verfahrenstechniken können weitgehend wieder quellbare Aerogele in den Dimensionen des Ausgangsvlieses erhalten werden. Beide Methoden sind auch für die Herstellung von BNC-Proben für die Elektronenmikroskopie wichtig. Dünne und flache BNC-Schichten, die durch partielle oder vollständige Entwässerung erhalten wurden, sind mechanisch stabile Materialien mit einer mehr oder weniger komprimierten Nanofasernetzwerksstruktur und einem reduzierten Wasseraufnahmevermögen. Sie sind von Interesse für Wundaflagen und Implantate und von wachsender Bedeutung für die technische Anwendung als Membranen, Barrierefesten und Filme.

4.5. Entwicklung von Cellulosehydrogelen für medizinische Anwendungen

Hydrogele waren die ersten Biomaterialien, die gezielt für die Anwendung am Menschen entworfen wurden. Bis heute wurden sie so weiterentwickelt, dass sie wichtige Lebensprozesse nachahmen und von wachsendem Interesse als bioaktive Implantate im Sinne von „In-vivo“-Gerüsten sind. Die „bioentworfenen“ BNC-Hydrogelmaterialien sind Paradebeispiele für diesen Prozess. Wegen des Hydrogelcharakters können diese Biomaterialien nur eingeschränkt mit den herkömmlichen Methoden und Standards für die Zulassung zertifiziert werden. Spezifische Charakterisierungsmethoden werden daher derzeit von der ASTM International, Unterausschuss F04.42, als Leitfaden für die Charakterisierung von in der regenerativen Medizin eingesetzten Hydrogele (ASTM WK 21927) entwickelt.

Aufgrund der beschriebenen spezifischen Strukturmerkmale und Eigenschaften der BNC – das besonders stabile Nanofasernetzwerk, der hohe Wassergehalt, die Formbarkeit während der Biosynthese und die Biokompatibilität – eröffnet dieser biofabrizierte Polymertyp dem Polysaccharid Cellulose die wichtigen und stark wachsenden Felder der Körperflege, Medizin und Lebenswissenschaften.^[5b]

Das nanostrukturierte Netzwerk und die morphologische Ähnlichkeit mit Kollagen machen BNC sehr interessant für die Zellimmobilisierung, die Zelleinwanderung und die Produktion extrazellulärer Matrix. In-vitro- und In-vivo-Untersuchungen ergaben, dass BNC-Implantate keine Fremdkörperreaktion hervorrufen. Es traten weder Fibrose noch Einkapselungen oder die Bildung von Riesenzellen rund um das Implantat auf, und das Bindegewebe war sehr gut in die BNC-Strukturen integriert.^[193]

Während bereits gezeigt wurde, dass BNC weder cyto- noch gentoxisch ist, wurde die Wirkung isolierter BNC-Nanofasern auf Zellen und Gewebe bisher nicht analysiert. In einer neueren Arbeit wurden Nanofasern aus bakterieller Nanocellulose durch die kombinierte Behandlung mit Säure und Ultraschall hergestellt. Die anschließenden Tests ergaben, dass auch isolierte BNC-Nanofasern nicht gentoxisch sind. Dies ist wichtig, weil solche isolierten BNC-Fasern unter Einwirkung starker Scherkräfte entstehen könnten.^[194] Derzeit nehmen weltweit die Bemühungen zur Erforschung, Entwicklung und Anwendung von initialfeuchten und partiell entwässerten BNC-Materialien in der Medizin enorm zu. Hauptanwendungsgebiete sind die Wundversorgung und neuartige bioaktive Implantate. Im Falle der Wundaflagen sind erste Produkte auf dem Markt.^[195] Die Entwicklung medizinischer Implantate reicht vom Materialdesign für die Knochen- und Knorpelreparatur bis zum Aufbau röhrenförmiger Prototypen für die Gefäßchirurgie. In allen Fällen wirkt die BNC als 3D-Templat für eine In-vitro- und In-vivo-Gewebbildung.^[5b, 6, 162d, 196]

Bei der Wundversorgung interessiert vor allem, in welchem Umfang die BNC bei der Heilung chronischer Wunden durch Verringerung der proteolytischen Enzyme, Zytokine und reaktiven Sauerstoffspezies helfen kann. In situ gebildete BNC-Kollagen-Komposite reduzieren ausgewählte Proteasen und Interleukine und zeigen deutliche antioxidative Eigen-

schaften.^[197] Silberchloridhaltige BNC-Filme konnten ausgehend vom initialfeuchten Material durch nachbehandelndes Tauchen als antibakterielle Auflagen hergestellt werden. Die Produkte enthalten auf den BNC-Fasern bis zu 21 Gew.-% Silberchlorid-Nanopartikel.^[198]

Eine In-situ-Herstellung von Silbernanopartikeln gelang durch hydrolytisches Zersetzen von Triethanolaminsilber-Komplexen. Sowohl SEM-Aufnahmen als auch Röntgendiffraktometrie führten zum Nachweis von gut auf den BNC-Fasern adsorbierten sphärischen metallischen Silberpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 8 nm.^[199]

Grundsätzlich ist die aktuelle Situation bei BNC-Implantaten durch ein breites Patentieren von BNC-Materialien charakterisiert. Aber dieses Patentieren basiert vielfach auf einem unzureichenden Fundus an detaillierten Untersuchungen zur herstellungsbedingten Struktur und In-vivo-Tests, um die Funktion und Stabilität im lebenden Organismus zu zeigen. Das Gleiche gilt für BNC-Gerüste für das Gewebe-Engineering. Besonders das Einwachsen lebender Zellen erfordert weiterführende Untersuchungen und tieferes Verständnis. In diesem Zusammenhang ist die Herstellung von BNC-Gerüsten und -Implantaten mit anwendungsbezogener Porosität und Porengröße von Bedeutung. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden beispielsweise Porogene verwendet und später ausgewaschen, unterschiedliche Kultivierungszeiten und Animpfvolumina genutzt, mit verschiedenen alkalischen Lösungen nachbehandelt und spezielle Techniken der Gefriertrocknung eingesetzt.^[200] Des Weiteren wurden Ergebnisse zum Verhalten von in Eis umwandelbarem Wasser in der BNC und Untersuchungen zur Thermoporosität publiziert.^[201] Im Falle der Porenbildung durch Porogene und deren nachträgliches Herauslösen sind zusätzliche Informationen zur Reinheit und Unversehrtheit der Implantate und ihrer wesentlichen Struktur wünschenswert. Auch weitere Erkenntnisse bezüglich der Porenparameter im initialfeuchten Zustand und nach dem Einsatz unterschiedlicher Trocknungsmethoden sind notwendig.

Da Erkrankungen des Herz-Kreislauf-Systems weltweit auf Platz 1 liegen, stehen Blutgefäßimplantate mit einem inneren Durchmesser von 6 mm und kleiner im Zentrum der Aktivitäten. Jedes Jahr bekommen in den USA 250 000 Patienten Herz-Bypass gelegt; in Deutschland sind es 73 000 Bypass-Operationen pro Jahr. Wegen des Fehlens von dünnen künstlichen Substituten für diesen Zweck werden den Patienten bisher Gefäße aus den Beinen oder der Brust für den Bypass entnommen.

Einige Forschungsgruppen haben Prototypen für röhrenförmige BNC-Implantate im genannten Durchmesserbereich und mit einer Länge von 5 bis 25 cm oder mehr entwickelt. Die Materialeigenschaften hängen von den Herstellungsbedingungen ab. Die Wand der Röhren besteht aus dem typischen transparenten BNC-Hydrogel und ist zusätzlich durch ein stabiles inneres Lumen, gute Nahtausreißfestigkeit, die unerlässliche mechanische Stabilität und die wichtige Eigenschaft der Durchlässigkeit für Wasser, andere Flüssigkeiten, Ionen sowie kleine Moleküle charakterisiert. Außerdem lassen sich die Röhren chirurgisch sehr gut handhaben und sind auf herkömmliche Art sterilisierbar.^[5d] Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 23 zu sehen.



Abbildung 23. Tubuläres Implantat aus bakterieller Nanocellulose, die mithilfe einer Matrixtechnik hergestellt wurde und auf einem roten Glasstab präsentiert wird, der den Blutfluss bei der Verwendung als Gefäßimplantat symbolisiert; Innendurchmesser 6 mm, Länge 15 cm.^[182]

In Tierexperimenten – zunächst mit Ratten, dann mit Schweinen und Schafen (Implantation in die Halsschlagader, Abbildung 24) – konnten eine gute Biokompatibilität und die

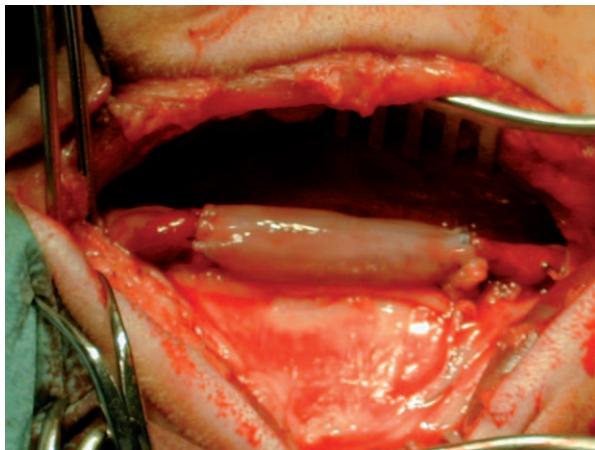


Abbildung 24. Tubuläres BNC-Implantat als langstreckiges Gefäßinterponat (5 cm) der rechten Halsschlagader eines Schafes (mit freundlicher Genehmigung: Priv.-Doz. Dr. J. Wippermann, Klinik für Herz- und Thoraxchirurgie, Universitätsklinik zu Köln).

Einbindung in den Körper gezeigt werden. Kontrollen nach einer Woche, einem Monat und einem Jahr (Ratte) erlauben die Aussage, dass diese tubulären Implantate durch Endothelisierung der inneren Oberfläche (zum Blutstrom gerichtet) integriert wurden, eine äußere Besiedlung mit Bindegewebe stattgefunden hat und sie durch das Einwachsen vitaler kollagenbildender Fibroblasten charakterisiert sind.^[5b,d,202] Durch Laser-Rasterkonfokalmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die innere Oberfläche der BNC-Röhren glatt und nicht strukturiert ist (Abbildung 25). Es wird angenommen, dass die geringe Oberflächenrauigkeit die gute Endothelisierung und das geringe Thrombose- und Aneurysmarisiko erklärt.^[203]

Herkömmliche künstliche Gefäßimplantate aus synthetischen Polymeren, z.B. Polytetrafluorethen oder Polyester, sind im Falle von Gefäßen mit kleinem Durchmesser, wie sie für Herz-Bypässe notwendig sind, thromboseanfällig. Eine Studie zum Vergleich von BNC-Röhren mit synthetischen

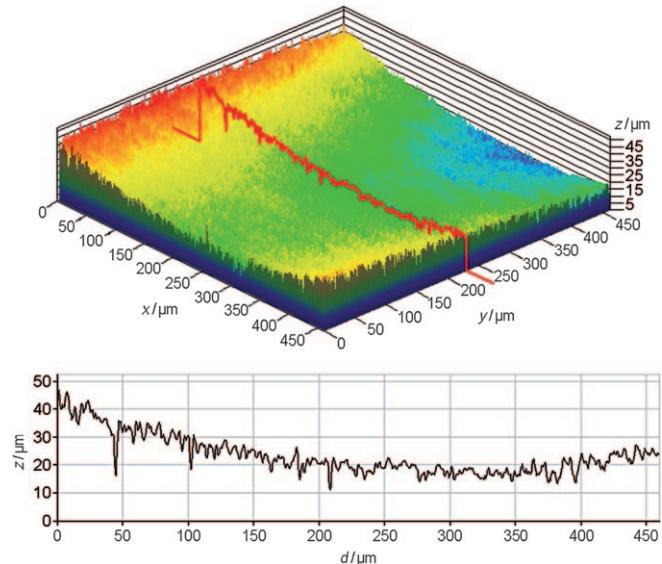


Abbildung 25. Durch Laser-Rasterkonfokalmikroskopie ermittelte Oberflächenparameter eines tubulären Implantats aus bakterieller Nanocellulose (Ar-Laser: 400 nm).

Implantaten über einen Zeitraum von zwei Wochen zeigte die gute Biokompatibilität der BNC und ihre Einbindung in den Organismus. Die Auswertung der Wirksamkeit und Sicherheit von BNC-beschichteten Stents (endoluminalen Gefäßprothesen) in der Beckenarterie eines Kaninchens ergab, dass die Implantation sicher war und keine akuten oder spätere durch Stentthrombosen hervorgerufene Gefäßverschlüsse auftraten.^[204]

BNC-Hydrogele mit einer verstreckten Faserstruktur und hervorragenden mechanischen Eigenschaften konnten durch Kultivierung von *Gluconacetobacter xylinus*-Stämmen auf gewölbten sauerstoffdurchlässigen Silikonträgern hergestellt werden. Die Kultivierung in Silikonschlüuchen ergab BNC-Röhren mit monoaxial verstreckten Fasern entlang der Trägergerügsachse.^[205]

Eine Einschränkung beim Einsatz von BNC als Gewebeersatz kann daraus resultieren, dass BNC im Körper nicht abbaubar ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine teilweise Oxidation der BNC mit Periodat zu einer modifizierten BNC führt (enthält 2,3-Dialdehydcellulose-Strukturheiten), die bei physiologischen pH-Werten abgebaut werden kann. Die BNC behält ihre Hydrogelstruktur, Kristallinität und z.B. die Eigenschaft, biomimetische Calciummangel-Hydroxyapatit-Nanokristallite innerhalb der oxidierten Matrix zu bilden.^[206] Das resorbierbare BNC-Hydrogel hat große Einsatzmöglichkeiten in der Gewebereparatur.^[207]

4.6. Potenzial der BNC für den Einsatz in der Technik

Die In-situ-Abscheidung von Platinnanopartikeln auf BNC-Vliesen liefert Membranen für Brennstoffzellen. TEM- und XRD-Aufnahmen zeigen sphärische metallische Pt-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 3–4 nm, die die

BNC-Fasern gut belegen. Die Membranen sind in der elektrokatalytischen Wasserstoffoxidation hoch aktiv.^[208]

Durch das mehrstündige Eintauchen von BNC-Vliesen in eine Dispersion von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs) haften sich einzelne MWCNTs stark auf der Oberfläche und im Innern des BNC-Vlieses an. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, dass die Einlagerung der Kohlenstoff-Nanoröhren ein geeigneter Weg zur Herstellung von leitfähigen BNC-Membranen ist.^[209]

Transparente und elektrisch leitfähige Filme ergab auch die Adsorption von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren auf BNC-Membranen, die in ein transparentes Polymerharz eingebettet waren. Auf diesem Weg konnten durch Veränderung der Tauchzeit und der Konzentration an Kohlenstoff-Nanoröhren Filme mit einem breiten Spektrum an optischer Durchlässigkeit und Oberflächenwiderstand erhalten werden. So wurde ein transparenter leitfähiger Film mit einer normierten Transmission von 77.1 % bei 550 nm und einem Oberflächenwiderstand von $2.8 \text{ k}\Omega \text{ m}^{-2}$ mit einer Dispersion, die 1 Gew.-% Kohlenstoff-Nanoröhren enthielt, und einer Tauchzeit von 3 h hergestellt. Die transparenten leitfähigen Filme waren weiterhin vollständig flexibel und behielten ihre Eigenschaften sogar nach Zerknittern.^[210]

BNC-Schichten wurden auch als Lautsprechermembranen untersucht, wobei sich zeigte, dass diese Filme einige Vorteile in sich vereinen: einfache Herstellung durch die bakterielle Biofabrikation, gute mechanische Eigenschaften und thermische Stabilität, gute grundlegende Klangcharakteristika, hohe spezifische Elastizität und hoher Verlustfaktor, Langlebigkeit und Umweltfreundlichkeit.^[211]

Durch eine Phasenumkehrmethode, bei der BNC als Polymer und Lithiumchlorid/Dimethylacetamid als Lösungsmittel eingesetzt wurden, konnten BNC-Membranen auch aus Lösung unter BNC-Regeneration hergestellt werden. Die mechanischen Membraneigenschaften verbesserten sich mit Anstieg der Konzentration an bakterieller Cellulose, der Abnahme der Fällbadtemperatur und dem Anstieg der Fällbadkonzentration.^[212]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Während des letzten Jahrzehnts und insbesondere in den letzten fünf Jahren berichteten immer mehr Forschungsgruppen weltweit über die Herstellung und Verwendung von Cellulosen mit Fibrillen- oder Kristallabmessungen im Nanometerbereich. So hat sich gezeigt, dass die im Holz vorhandenen Cellulose-Mikrofibrillen unter Verwendung von Hochdruckhomogenisatoren freigesetzt werden können. Das Produkt, mikrofibrillierte Cellulose (MFC), zeigt gelartige Eigenschaften. Eine zweite Art nanoskaliger Cellulosen ist nanokristalline Cellulose (NCC), die durch Entfernen von amorphen Bereichen teilkristalliner Cellulosen mittels saurer Hydrolyse erzeugt wird. NCC-Suspensionen weisen flüssigkristalline Eigenschaften auf. Im Gegensatz zu MFC und NCC, die aus bereits biosynthetisierten Cellulosen hergestellt werden, wird eine dritte Nanocellulose-Variante – bakterielle Nanocellulose (BNC) – aus niedermolekularen Vorstufen, wie Zucker, unter Verwendung von Essigsäurebakterien der

Gattung *Gluconacetobacter* aufgebaut. Diese In-situ-Biofabrikation von BNC eröffnet einzigartige Möglichkeiten, die Gestalt von Formkörpern, die Nanofaser-Netzwerksstruktur und die Bildung von Kompositen und damit wertvolle Eigenschaften dieses Cellulosetyps gezielt zu gestalten.

Der Kenntnisstand in allen drei Kategorien der Nano-cellulose-Familie entwickelt sich sehr schnell, was auch eine Motivation für diese Übersicht über Herstellung, Strukturanalyse, wichtige spezifische Eigenschaften und innovative Funktionalitäten dieser neuen Cellulosetypen war. Unsere Absicht ist, das Wissen auf diesem Fachgebiet zu erweitern und praktische Anwendungen der Nanocellulosen zu stimulieren. Wissenschaft und Technik entwickeln sich kontinuierlich in Richtung der Nutzung nachwachsender Rohstoffe und umweltfreundlicherer und nachhaltiger Ressourcen und Prozesse. Die Erschließung der Nanocellulosen ist ein wichtiger Bestandteil dieser lebenswichtigen Bewegung. Ihre potenziellen Einsatzgebiete reichen von Zusatzstoffen in Lebensmitteln über Verstärkungsmittel in Nanokompositen und Papier, biologisch abbaubare Folien und Barrièreschichten für Verpackungen, Strukturmittel in Kosmetika und stabilisierende Komponenten in Dispersionen sowie technische Folien und Membranen bis zu Medizinprodukten, wie Wundaflagen und neuartigen bioartifiziellen und bioaktiven Prothesen einschließlich kardiovaskulärer Implantate.

Die High-End-Anwendungen der MFC sind recht naheliegend, jedoch wird jedes nanoskalige Material, das in diesen Bereichen eingesetzt wird, Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen hinsichtlich seiner Interaktion mit lebendem Gewebe sein. Großvolumige Low-End-Anwendungen sind offensichtlich, doch kann eine Vergrößerung der Produktionsmaßstäbe noch Probleme aufwerfen. Bei Filmen und Kompositmaterialien ist die Situation komplexer, da eine Reihe von Fragen, wie die Verhornung der MFC während des Trocknens, die Materialvermischung und schließlich das Trocknen (Energiebedarf) von Beschichtungen/Filmen mit geringem Feststoffgehalt, beantwortet werden muss.

Auf dem Gebiet der NCC ist das durch den derzeitigen Forschungs- und Entwicklungsstand gestützte Potenzial sehr hoch. Für den industriellen Einsatz sind allerdings eine Vergrößerung des Produktionsmaßstabs und die Standardisierung der NCC-Typen (Größe und Oberflächeneigenschaften) notwendig.

Im Fall der BNC muss die Vergleichbarkeit der beschriebenen bakteriell hergestellten Cellulosen geschaffen werden. Unterschiedliche Bakterienstämme, Kultivierungs- und Aufarbeitungsverfahren sowie Nachbehandlungsschritte führen zu recht verschiedenen Materialien. Daher müssen diese Parameter Teil standardisierter Verfahren werden. Besonders essenziell ist eine genaue Klassifizierung der Bakterienstämme durch eine qualifizierte Mikroorganismensammlung. In einer großen Zahl an Patentansprüchen werden BNC-Produkte für einen möglichen medizinischen Einsatz beschrieben. Jedoch fehlen in den meisten Fällen die Präsentation eines Prototyps und eine Machbarkeitsstudie. Mit Blick auf die technische Anwendung der BNC sollte der hohe Wassergehalt der Vliese, Fasern und Faseraggregate berücksichtigt werden, z.B. bei der Herstellung von Kompositen und Papier. Des Weiteren ist die industrielle BNC-Herstellung im

großen Maßstab, wie in dieser Übersicht dargestellt, noch in der Entwicklung.

Dennoch deuten alle Anzeichen darauf hin, dass sich das beeindruckende Entwicklungstempo auf dem Gebiet der Nanocellulosen weiter beschleunigen wird. Die Schaffung neuer F&E-Gruppen, neue Pilot- und Produktionsanlagen und die Entwicklungsanstrengungen hinsichtlich großtechnischer Erzeugnisse und Medizinprodukte sind deutliche Belege für diesen Trend.

Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden wird auch bei Abkürzungen, die sich aus dem englischen Begriff ergeben, nur die deutsche Entsprechung genannt.

ASTM	American Society for Testing and Materials
BNC	bakterielle Nanocellulose
CAB	Celluloseacetatbutyrat
CMC	Carboxymethylcellulose
DP	Polymerisationsgrad
DS	Substitutionsgrad
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
HPC	Hydroxypropylcellulose
meq g^{-1}	Milliäquivalente pro Gramm
MFC	mikrofibrillierte Cellulose
NCC	nanokristalline Cellulose
PAH	Poly(allylaminhydrochlorid)
PBA	Poly(styrol- <i>co</i> - <i>n</i> -butylacrylat)
PCL	Polycaprolacton
PEG	Polyethylenglycol
PEI	Polyethylenimin
PEM	Polyelektrolytmultischichten
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PLA	Polylactid
polyDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PP	Polypropylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVOH	Polyvinylalkohol
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
WRV	Wasserrückhaltevermögen

Jana Johansson bei Innventia wird für ihre experimentellen Arbeiten zur Ladungstitration von mikrofibrillierter Cellulose gedankt. Dank gebührt Prof. Dr. Dr. Dieter Schumann, Dr. Ulrike Udhhardt und den Mitarbeitern von Polymet Jena e.V. und Jenpolymer Materials Ltd. & Co. KG sowie Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Fried, Dr. Dana Kralisch, Dr. Nadine Heßler und Dipl.-Ing. Falko Wesarg von der Universität Jena, Dr. Raimund Jaeger vom Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg und Priv.-Doz. Dr. Jens Wippermann, Abteilung für Herz- und Thoraxchirurgie des Universitätsklinikums Köln, für die effektive, hilfreiche und anregende Zusammenarbeit.

Eingegangen am 2. März 2010,
veränderte Fassung am 29. Juli 2010
Online veröffentlicht am 20. Mai 2011

- [1] a) M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1934–1941; b) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*, 815–827; c) L. Wågberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors, K. Axnäs, *Langmuir* **2008**, *24*, 784–795; d) M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1579–1585.
- [2] a) C. Tokoh, K. Takabe, M. Fujita, H. Saiki, *Cellulose* **1998**, *5*, 249–261; b) J. F. Revol, *Carbohydr. Polym.* **1982**, *2*, 123–124; c) S. Beck-Candanedo, M. Roman, D. G. Gray, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1048–1054; d) J. Araki, M. Wada, S. Kuga, T. J. Okano, *J. Wood Sci.* **1999**, *45*, 258–261; e) X. M. Dong, T. Kimura, J. F. Revol, D. G. Gray, *Langmuir* **1996**, *12*, 2076–2082; f) Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479–3500.
- [3] a) V. Favier, H. Chanzy, J. Y. Cavaille, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365–6367; b) L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2535–2544; c) P. Terech, L. Chazeau, J. Y. Cavaille, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1872–1875; d) M. A. S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavaille, A. Dufresne, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3897–3903.
- [4] M. M. de Sousa Lima, R. Borsali, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 771–787.
- [5] a) D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393; b) D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Hessler, M. Hornung, H. P. Schmauder, S. Marsch in *Adv. Polym. Sci. (Polysaccharides II)*, Vol. 205 (Hrsg.: D. Klemm), Springer, Heidelberg, **2006**, S. 49–96; c) D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Hessler, D. Koth, B. Sultanova, *Macromol. Symp.* **2009**, *280*, 60–71; d) D. Klemm, D. Schumann, U. Udhhardt, S. Marsch, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1561–1603; e) S. Yamamoto, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi, M. Uryu, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3141–3145; f) R. E. Cannon, S. M. Anderson, *Crit. Rev. Microbiol.* **1991**, *17*, 435–447.
- [6] a) W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, R. M. Brown, Jr., *Biomaterials* **2006**, *27*, 145–151; b) W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawacki, R. M. Brown, Jr., *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1–12.
- [7] A. Sani, Y. Dahman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 151–164.
- [8] K. Fleming, D. Gray, S. Prasannan, S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5224–5225.
- [9] F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, K. R. Sandberg, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*, 797–813.
- [10] a) E. Dinand, H. Chanzy, M. R. Vignon, *Cellulose* **1996**, *3*, 183–188; b) E. Dinand, H. Chanzy, M. R. Vignon, *Food Hydrocolloids* **1999**, *13*, 275–283; c) E. Dinand, H. Chanzy, M. R. Vignon, A. Maureaux, I. Vincent (General Sucrerie), US-A 5964983, **1999**; d) E. Dinand, M. R. Vignon, *Carbohydr. Res.* **2001**, *330*, 285–288.
- [11] L. Heux, E. Dinand, M. R. Vignon, *Carbohydr. Polym.* **1999**, *40*, 115–124.
- [12] a) A. Dufresne, *Recent Res. Dev. Macromol. Res.* **1998**, *3*, 455–474; b) A. Dufresne, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 484–494; c) A. Dufresne, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 322–330.
- [13] a) M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 612–626; b) L. Berglund in *Natural fibres biopolymers and biocomposites* (Hrsg.: A. Mohanty, M. Misra, L.

- Drzal), Taylor & Francis, **2005**, S. 807–832; c) S. Kamel, *eX-PRESS Polym. Lett.* **2007**, *1*, 546–575; d) Y. Daiyong, *Prog. Chem.* **2007**, *19*, 1568–1575.
- [14] a) J. Araki, M. Wada, S. Kuga, T. Okano, *Colloids Surf. A* **1998**, *142*, 75–82; b) J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, S. Tritschuh, S. Seidel, S. J. Rowan, C. Weder, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 712–716.
- [15] M. Grunert, W. T. Winter, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 27–30.
- [16] S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil, C. Rochas, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 57–65.
- [17] a) T. Itoh, R. M. Brown, Jr., *Protoplasma* **1988**, *144*, 160–169; b) R. M. J. Brown, J. H. M. Willison, C. L. Richardson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 4565–4569.
- [18] a) B. G. Rånby, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 649–650; b) C. D. Edgar, D. G. Gray, *Cellulose* **2003**, *10*, 299–306.
- [19] a) R. H. Marchessault, F. F. Morehead, N. M. Walter, *Nature* **1959**, *184*, 632–633; siehe auch: b) J. Hermans, *J. Polym. Sci. Part C* **1963**, *2*, 129–144.
- [20] J. F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, D. G. Gray, *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 170–172.
- [21] a) J. F. Revol, L. Godbout, X. M. Dong, D. G. Gray, H. Chanzy, G. Maret, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 127–134; b) J. Araki, M. Wada, S. Kuga, T. Okano, *Langmuir* **2000**, *16*, 2413–2415; c) C. D. Edgar, *Abstr. of Papers, 223rd ACS National Meeting* (Orlando, FL, USA) **2002**, S. 116; d) D. G. Gray, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1985**, *79*, 257–264.
- [22] F. Kimura, T. Kimura, M. Tamura, A. Hirai, M. Ikuno, F. Horii, *Langmuir* **2005**, *21*, 2034–2037.
- [23] J. Sugiyama, H. Chanzy, G. Maret, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4232–4234.
- [24] a) J. F. Revol, L. Godbout, D. G. Gray, *J. Pulp Pap. Sci.* **1998**, *24*, 146–149; b) J. F. Revol, L. Godbout, D. Gray, US-A 5629055, **1997**.
- [25] A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg (ITT Corp.), US-A 4341807, **1982**.
- [26] D. Page, „Fundamentals of Papermaking Fibers“: Transactions des Symposium vom 17.–22. September 1989 in Cambridge, GB, S. 1–38.
- [27] T. Lindström, L. Winter, *STFI internal report* **1988**, C159.
- [28] a) J. A. Walecka, *Tappi* **1956**, *39*, 458–463; b) L. Wågberg, L. Winter, L. Ödberg, T. Lindström, *Colloids Surf.* **1987**, *27*, 163–173.
- [29] a) G. Carlsson, P. Kolseth, T. Lindström, *Wood Sci. Technol.* **1983**, *17*, 69–73; b) S. Iwamoto, K. Abe, H. Yano, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1022–1026.
- [30] E. Horvath, T. Lindström, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 511–517.
- [31] Ö. Eriksen, K. Syverud, Ö. Gregerson, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2008**, *23*, 299–304.
- [32] T. Lindström, M. Ankerfors, 7th International Paper and Coating Chemistry Symposium, 10.-12. Juni 2009 (Hamilton, Kanada).
- [33] a) M. Rinaudo, R. De Baynast, J. Desbrieres (Agro Industrie Recherches et Developpements (A.R.D.)), EP-B 859011, **1998**; b) M. J. Cash, A. N. Chan, H. T. Conner, P. J. Cowan, R. A. Gelman, K. M. Lusvardi, S. A. Thompson, F. P. Tise (Hercules Inc.), WO-A 01066600, **2001**; c) M. J. Cash, A. N. Chan, H. T. Conner, P. J. Cowan, R. A. Gelman, K. M. Lusvardi, S. A. Thompson, F. P. Tise (Hercules, Inc), US-B 6602994, **2003**.
- [34] a) A. Heijnesson-Hultén (Akzo Nobel N. V.), US-A 20060289132, **2006**; b) A. Heijnesson-Hultén (EKA Chemicals), WO-A 2007001229, **2007**; c) Z. Tan, X. Nguyen, K. L. Maurer (International Paper Company), US-A 20070119556, **2007**; d) G. S. Bunker, V. Kumar (Biocontrol Incorporated), US-A 5580974, **1995**; e) G. S. Bunker, V. Kumar (Biocontrol Incorporated), US-A 5405953, **1995**.
- [35] a) T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687–1691; b) T. Saito, A. Isogai, *Cellul. Commun.* **2007**, *14*, 62–66; c) T. Saito, T. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485–2491.
- [36] a) T. Lindström, M. Ankerfors, G. Henriksson (STFI Packforsk AB, SE), WO-A 2007091942, **2007**; b) M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, T. Lindström, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3434–3441.
- [37] a) T. Zimmermann, E. Pöhler, T. Geiger, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 754–761; b) T. Zimmermann, E. Pöhler, P. Schwaller, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 1156–1160.
- [38] a) T. Taniguchi, *Sen'i Gakkaishi* **1996**, *52*, 119–123; b) T. Taniguchi, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **1996**, *45*, 472–473; c) T. Taniguchi, K. Okamura, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 291–294; d) S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi, *Appl. Phys. A* **2005**, *81*, 1109–1112.
- [39] a) Y. Matsuda, *Sen'i Gakkaishi* **2000**, *56*, 192–196; b) Y. Matsuda, M. Hirose, K. Ueno (Tokushu Paper Mfg. Co., Ltd), US-A 6214163, **2001**; c) Y. Matsuda, M. Hirose, K. Ueno (Tokushu Paper Mfg. Co., Ltd), US-A 6183596, **2001**.
- [40] a) S. Janardhan, M. Sain, *BioResources* **2006**, *1*, 176–188; b) B. Wang, M. Sain, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2521–2527; c) B. Wang, M. Sain, K. Oksman, *Appl. Compos. Mater.* **2007**, *14*, 89–103; d) B. Wang, M. Sain, *Polym. Int.* **2007**, *56*, 538–546.
- [41] a) H. Ishikawa, S. Ide (Oji Paper Co., Ltd), US-A 5269470, **1993**; b) F. Curtol, N. C. Eksteen (Pebble Bed Modular Reactor (Proprietary) Ltd.), US-A 20060006189, **2006**; c) H. P. Zhao, X. Q. Feng, H. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 073112.
- [42] S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. A* **2007**, *89*, 461–466.
- [43] a) F. W. Herrick (ITT Corp.), US-A 4481076, **1983**; b) R. Cantiani, G. Guerin, A. Senechal, I. Vincent, J. Benchimol (Rhodia Chemie), US-B 6231657, **2001**; c) R. Cantiani, G. Guerin, A. Senechal, I. Vincent, J. Benchimol (Rhodia Chemie), US-B 6224663, **2001**; d) R. Cantiani, G. Guerin, A. Senechal, I. Vincent, J. Benchimol (Rhodia Chimie), US-B 6306207, **2001**; e) M. P. Lowys, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Food Hydrocolloids* **2001**, *15*, 25–32.
- [44] a) T. Lindström, G. Carlsson, *Sven. Papperstidn.* **1982**, *85*, R146–R151; b) G. V. Laivins, A. M. Scallan, *Products of Papermaking (Trans. of the 10th Fund. Res. Symposium)* (Oxford, GB), **1993**, S. 1235–1260.
- [45] a) P. T. Larsson, K. Wickholm, T. Iversen, *Carbohydr. Res.* **1997**, *302*, 19–25; b) K. Wickholm, P. T. Larsson, T. Iversen, *Carbohydr. Res.* **1998**, *312*, 123–129.
- [46] K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3276–3278.
- [47] C. Aulin, I. Varga, P. M. Claesson, L. Wågberg, T. Lindström, *Langmuir* **2008**, *24*, 2509–2518.
- [48] S. Bardage, L. Donaldson, C. Tokoh, G. Daniel, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2004**, *19*, 448–452.
- [49] D. Fengel, *J. Polym. Sci. Part C* **1971**, *36*, 383–392.
- [50] D. Tatsumi, S. Ishioka, T. Matsumoto, *J. Soc. Rheol. Jpn.* **2002**, *30*, 27–32.
- [51] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**.
- [52] R. G. Hill, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2963–2966.
- [53] a) L. Wågberg, L. Winter, T. Lindström, *Papermaking Raw Materials (Trans. of the Eight Fund Res. Symp.)* (Oxford, GB), **1985**, S. 917; b) L. Winter, L. Wågberg, L. Ödberg, T. Lindström, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *111*, 537–543.
- [54] E. Horvath, T. Lindström, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2006**, *21*, 36–43.
- [55] E. Horvath, T. Lindström, J. Laine, *Langmuir* **2006**, *22*, 824–830.

- [56] a) H. Yano, *Cellul. Commun.* **2005**, *12*, 63–68; b) „Cellulose Nanocomposites“: A. N. Nakagaito, H. Yano, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *938*, 151–168.
- [57] K. Syverud, P. Stenius, *Cellulose* **2008**, *16*, 75–85.
- [58] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 162–165.
- [59] M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1595–1598.
- [60] A. N. Nakagaito, H. Yano, *Cellulose* **2008**, *15*, 323–331.
- [61] D. W. Schaefer, R. S. Justice, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8501–8517.
- [62] V. Favier, G. R. Canova, J. Y. Cavaille, H. Chanzy, A. Dufresne, C. Gauthier, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 351–355.
- [63] a) S. Favier, G. Canova, S. C. Schrivastava, J. Y. Cavaille, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1732–1739; b) Y. Bréchet, J. Y. Cavaille, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendivel, L. Flandin, C. Gauthier, *Adv. Eng. Mater.* **2001**, *3*, 571–577; c) L. Chazeau, C. Gauthier, G. Vigier, J. Y. Cavaille, *Handb. Org.-Inorg. Hybrid Mater. Nanocompos.* **2003**, *2*, 63–111.
- [64] M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, *J. Polym. Sci.* **1964**, *5*, 113–122.
- [65] a) M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, M. Paillet, A. Dufresne, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4313–4316; b) G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 425–432.
- [66] H. Lönnberg, L. Fogelström, M. A. S. Azizi Samir, L. Berglund, E. Malmström, A. Hult, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2991–2997.
- [67] A. Dufresne, M. R. Vignon, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2693–2696.
- [68] A. J. Svagan, M. A. S. Azizi Samir, L. Berglund, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2556–2563.
- [69] M. E. Malainine, M. Mahrouz, A. Dufresne, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 1520–1526.
- [70] a) A. Dufresne, D. Dupeyre, M. R. Vignon, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 2080–2092; b) A. Dufresne, J. Y. Cavaille, M. R. Vignon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1185–1194; c) A. Dufresne, *Compos. Interfaces* **2003**, *10*, 369–387.
- [71] D. M. Bruce, J. W. Hobson, J. W. Farrent, D. G. Hepworth, *Composites Part A* **2005**, *36*, 1486–1493.
- [72] J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes, W. Gindl, *Cellulose* **2007**, *14*, 419–425.
- [73] A. Iwatake, M. Nogi, H. Yano, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 2103–2106.
- [74] A. N. Nakagaito, A. Fujimura, T. Sakai, Y. Hama, H. Yano, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1293–1297.
- [75] „Cellulose Nanocomposites“: A. P. Mathew, A. Chakraborty, K. Oksman, M. Sain, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *938*, 114–131.
- [76] Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa, M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku, H. Yano, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2976–2978.
- [77] J. Lu, P. Askeland, L. T. Drzal, *Polymer* **2008**, *49*, 1285–1296.
- [78] P. M. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, P. Stenius, *Cellulose* **2008**, *15*, 35–45.
- [79] a) A. J. Svagan, M. S. Hedenqvist, L. Berglund, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 500–506; b) A. López-Rubio, J. M. Lagaron, M. Ankerfors, T. Lindström, D. Nordqvist, A. Mattozzi, M. S. Hedenqvist, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 718–727.
- [80] D. Nordqvist, J. Idemark, M. S. Hedenqvist, M. Gällstedt, M. Ankerfors, T. Lindström, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2398–2403.
- [81] a) A. Chakraborty, M. Sain, M. Kortshot, *Holzforschung* **2005**, *59*, 102–107; b) A. Chakraborty, M. Sain, M. Kortshot, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *938*, 169–186; c) A. Chakraborty, M. Sain, M. Kortshot, *Holzforschung* **2006**, *60*, 53–58.
- [82] Q. Cheng, S. Wang, T. G. Rials, S.-H. Lee, *Cellulose* **2007**, *14*, 593–602.
- [83] A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. A* **2004**, *78*, 547–552.
- [84] A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 155–159.
- [85] M. Ö. Seydibeyoglu, K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 908–914.
- [86] A. J. Svagan, M. A. S. Azizi Samir, L. A. Berglund, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1263–1269.
- [87] M. Pääkkö, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindström, L. Berglund, O. Ikkala, *Soft Matter* **2008**, *4*, 2492–2499.
- [88] G. Decher, J. B. Schlenoff, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [89] a) P. Podsiadlo, S. O. Choi, B. Shim, J. Lee, M. Cuddihy, N. A. Kotov, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2914–2918; b) E. D. Cranston, D. Gray, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2522–2530; c) C. Aulin, A. Shchukarev, J. Lindqvist, E. Malmström, L. Wågberg, T. Lindström, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 556–567.
- [90] a) Y. Wildlock, A. Heijnesson-Hultén (EKA Chemicals), WO-A 2008076056, **2008**; b) Y. Wildlock, A. Heijnesson-Hultén (EKA Chemicals), EP-A 1936032, **2008**; c) H. Schlosser, *Wochenbl. Papierfabr.* **2008**, *136*, 1–11; d) S. Ahola, M. Oesterberg, J. Laine, *Cellulose* **2008**, *15*, 303–314.
- [91] a) P. J. Zuraw, M. A. Johnsson, D. E. Knox, D. M. Waite (MeadWestvaco Corp.), US-A 20080060774, **2008**; b) L. Cousin, F. Mora (International Paper Company), US-A 5731080, **1998**.
- [92] H. Yano, S. Nakahara (Knobbe Martens Olson & bear LLP), US-A 20050067730, **2005**.
- [93] H. Yano, *Sen'i Gakkaishi* **2006**, *62*, 356–358.
- [94] a) J. Y. Cavaille, H. Chanzy, V. Favier, E. Benoit (Elf AtoChem. S.A.), US-A 6103790, **2000**; b) J. Y. Cavaille, H. Chanzy, E. Fleury, J. F. Sassi (Rhone-Poulenc Chimie, Frankreich), WO-A 9712917, **1997**.
- [95] D. Kanenari, H. Takeyama (The Yokohama Rubber Co., Ltd), US-A 20070241480, **2007**.
- [96] a) D. C. Kleinschmidt, B. Roberts, D. Fuqua, J. R. Melchion (The Procter & Gamble Company), US-A 4774095, **1988**; b) M. K. Weibel (Weibel, M. K.), US-B 6251458, **2001**; c) H. S. Koh, I. Hayama (Asahi Foods Co., Ltd), US-A 5609904, **1997**; d) R. A. Share, R. T. Broz (Lifewise Ingredients Inc.), US-A 5603976, **1997**; e) J. R. Morano (Crompton & Knowles Corp.), US-A 5723164, **1998**; f) Y. Yaginuma, N. Mochihara, Y. Tanaka, T. Ootani, K. Enatsu, M. Akimoto, A. Sakamoto (Asahi Kasei Kabushiki Kaisha), US-A 20050272836, **2005**; g) V. T. Huang, F. A. Panda, G. O. Rabe (Pillsbury Co, US), US-B 6368645, **2002**; h) D. C. Tuasan, T. A. Ruszkay, S. Heese (FMC Corp.), US-B 6689405, **2004**; i) B. Lundberg, G. Aronson (Fiberstar, Inc.), US-A 20060210687, **2006**; j) B. Lundberg, L. Gu, R. R. Ruan, L. Chen, P. B. Addis, J. E. Johnson (Regents of the University of Minnesota), **2006**; k) M. Akimoto (Asahi Kasei Chemicals Corporation), US-A 20080107789, **2008**.
- [97] a) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg (ITT Corp.), US-A 4487634, **1984**; b) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg (ITT Corp.), US-A 4500546, **1985**; c) B. Langlois, J. Benchimol, G. Guerin, I. Vincent, A. Senechal, R. Cantiani (Rhodia Chimie), US-B 6348436, **2002**.
- [98] a) W. V. Klemp, P. M. Ducker, S. W. Sneed, M. Suzuki (P.A. Morris & Assoc. P.C.), US-A 20040193128, **2004**; b) M. Suzuki, S. Mori (Japan Absorbent Technology Institute), US-B 6540853, **2003**; c) M. Suzuki, K. Uchimoto, K. Nakaoka (Japan Absorbent Technology Institute), US-B 6569137, **2003**; d) M. Suzuki, S. Mori (Japan Absorbent Technology Institute), US-A 20030114059, **2003**; e) M. Suzuki, Y. Hattori (Japan Absorbent Technology Institute (Tokyo)), US-B 7381294, **2008**; f) K. Sugiyama, Y. Takamatso, R. Kuwabara, M. Tsubata, M. Suzuki (Frommer Lawrence & Haug), US-A 20040039363, **2004**; g) K. Sugiyama, Y. Takamatso, R. Kuwabara, M. Tsubata, M. Suzuki (Frommer Lawrence & Haug), US-A 20080065038, **2008**;

- h) K. B. Makoui, P. K. Chatterjee (McNeill.PPC, Inc), US-A 4911700, **1990**; i) K. B. Makoui, P. K. Chatterjee (McNeil-PPC, Inc.), US-A 5104411, **1992**; j) P. A. Graef, C. R. Bolstad, N. B. Howard, C. E. Miller, D. T. Bunker (Weyerhaeuser Company), US-B 6630054, **2003**; k) A. G. Cashaw, R. Cole, H. L. Whittaker, Jr., L. Jackson (Chicopee Corp.), US-A 4705712, **1987**; l) H. Takai, T. Konishi (Uni-Charm Corp.), US-B 6749718, **2004**; m) P. A. Graef, D. T. Bunker, C. E. Miller, J. D. Mathews, F. B. Howard, T. M. Grant, S. A. Naieni, D. G. Marsh, M. L. Doppo, K. Rokman, J. Jansson, E. Laine (Weyerhaeuser Company), US-B 06734335, **2004**.
- [99] P. K. Chatterjee, K. B. Makoui (Personal Products Company), US-A 4474949, **1983**.
- [100] J. Mondet (L'Oréal), US-A 6001338, **1999**.
- [101] M. Andresen, M. Stenstad, T. Moretro, P. Stenius, *233rd ACS National Meeting* (Chicago, IL, USA), **2007**, S. CELL 178.
- [102] a) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg (ITT Corp.), US-A 4464287, **1984**; b) M. Andresen, P. Stenius, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2007**, 28, 837–844.
- [103] a) A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg (ITT Corp.), US-A 4452721, **1984**; b) M. K. Weibel (SBP, Inc.), US-A 4629575, **1983**; c) J. A. Westland, G. S. Penny, R. S. Stephens, A. R. Winslow (Weyerhaeuser Company), US-A 5350528, **1994**; d) J. A. Westland, G. S. Penny, D. A. Leak (Weyerhaeuser Company), US-A 5362713, **1994**.
- [104] S. Innami, Y. Fukui (Daicel Chemical Industries), US-A 4659388, **1987**.
- [105] A. F. Turbak, A. El-Kafrawy, F. W. Snyder, A. B. Auerbach (ITT Corp.), US-A 4352770, **1982**.
- [106] a) J. Y. Cavaille, A. Dufresne, M. Paillet, M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J. Y. Sanchez (Buchanan Ingersoll PC), US-A 20060102869, **2006**; b) T. Tsukuda, H. Funae (Mitsubishi Paper Mills), US-B 6511774, **2003**.
- [107] X. M. Dong, T. Kimura, J. F. Revol, D. G. Gray, *Langmuir*, **1996**, 12, 2076–2082.
- [108] X. M. Dong, D. G. Gray, *Langmuir* **1997**, 13, 2404–2409.
- [109] a) Y. Chen, C. Liu, P. R. Chang, X. Cao, D. P. Anderson, *Carbohydr. Polym.* **2009**, 76, 607–615; b) R. H. Marchessault, F. F. Morehead, J. M. Koch, *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 327–344; c) R. Li, J. Fei, Y. Cai, Y. Li, J. Feng, J. Yao, *Carbohydr. Polym.* **2008**, 76, 94–99.
- [110] S. J. Hanley, J. Giasson, J. F. Revol, D. G. Gray, *Polymer* **1992**, 33, 4639–4642.
- [111] W. Hamad, *Can. J. Chem. Eng.* **2006**, 84, 513–519.
- [112] D. Bondeson, A. Mathew, K. Oksman, *Cellulose* **2006**, 13, 171–180.
- [113] a) P. H. Hermans, *Makromol. Chem.* **1951**, 6, 25–29; b) E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, **1981**; c) D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, **1984**.
- [114] L. Heux, G. Chauve, C. Bonini, *Langmuir* **2000**, 16, 8210–8212.
- [115] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, N. El Kissi, A. Dufresne, *Macromolecules* **2004**, 37, 1386–1393.
- [116] D. Viet, S. Beck-Candanedo, D. G. Gray, *Cellulose* **2007**, 14, 109–113.
- [117] a) M. Roman, W. T. Winter in *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties*, Vol. 938 (Hrsg.: K. Oksman, M. Sain), American Chemical Society, New York, **2006**, S. 99–113; b) C. Goussé, H. Chanzy, G. Excoffier, L. Soubeyrand, E. Fleury, *Polymer* **2002**, 43, 2645–2651; c) H. Yuan, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 696–700.
- [118] a) J. Araki, M. Wada, S. Kuga, *Langmuir* **2001**, 17, 21–27; b) S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M. R. Vignon, *Macromolecules* **2005**, 38, 1665–1671; c) Y. Habibi, H. Chanzy, M. R. Vignon, *Cellulose* **2006**, 13, 679–687.
- [119] B. Braun, J. R. Dorgan, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 334–341.
- [120] S. Dong, M. Roman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13810–13811.
- [121] a) G. Morandi, L. Heath, W. Thielemans, *Langmuir* **2009**, 25, 8280–8286; b) N. Lin, G. Chen, J. Huang, A. Dufresne, P. R. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 3417–3425; c) Y. Habibi, A. L. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne, P. Dubois, A. Dufresne, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5002–5010; d) M. Hasani, E. D. Cranston, G. Westman, D. G. Gray, *Soft Matter* **2008**, 4, 2238–2244.
- [122] C. Bonini, L. Heux, J. Y. Cavaille, P. Lindner, C. Dewhurst, P. Terech, *Langmuir* **2002**, 18, 3311–3314.
- [123] K. Gopalan Nair, A. Dufresne, A. Gandini, M. Naceur Belgacem, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1835–1842.
- [124] H. F. Mark, J. I. Kroschwitz, N. Bikales in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 4, 3. Aufl., Wiley, New York, **2003**, S. 95–114.
- [125] a) B. Dahlke, H. Larbig, H. D. Scherzer, R. Poltrock, *J. Cell. Plast.* **1998**, 34, 361–379; b) A. S. Herrmann, J. Nickel, U. Riedela, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 251–261.
- [126] T. Nishino, K. Takano, K. J. Nakamae, *J. Polym. Sci. Part B* **1995**, 33, 1647–1651.
- [127] a) M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 612–626; b) M. N. Belgacem, A. Gandini, *Compos. Interfaces* **2005**, 12, 41–75; c) M. A. Hubbe, O. Rojas, L. A. Lucia, M. Sain, *BioResources* **2008**, 3, 929–980.
- [128] L. Petersson, A. P. Mathew, K. Oksman, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2001–2009.
- [129] a) M. N. Anglès, A. Dufresne, *Macromolecules* **2001**, 34, 2921–2931; b) M. N. Anglès, A. Dufresne, *Macromolecules* **2000**, 33, 8344–8353; c) X. Cao, Y. Chen, P. R. Chang, M. Stumborg, M. A. Huneault, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109, 3804–3810.
- [130] I. Kvien, B. S. Tanem, K. Oksman, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 3160–3165.
- [131] a) A. Dufresne, M. B. Kellerhals, B. Witholt, *Macromolecules* **1999**, 32, 7396–7401; b) D. Dubief, E. Samain, A. Dufresne, *Macromolecules* **1999**, 32, 5765–5771.
- [132] Y. Wang, X. Cao, L. Zhang, *Macromol. Biosci.* **2006**, 6, 524–531.
- [133] Q. Li, J. Zhou, L. Zhang, *J. Polym. Sci. Part B* **2009**, 47, 1069–1077.
- [134] a) H. Qi, J. Cai, L. Zhang, S. Kuga, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 1597–1602; b) Y. Noishiki, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, J. Magoshi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 3425–3429; c) P. Hajji, J. P. Cavaille, V. Favier, C. Gauthier, G. Vigier, *Polym. Compos.* **1996**, 17, 612–619; d) A. Dufresne, J. Y. Cavaille, W. Helbert, *Polym. Compos.* **1997**, 18, 198–210.
- [135] X. Cao, H. Dong, C. M. Li, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 899–904.
- [136] N. Ljungberg, C. Bonini, F. Bortolussi, C. Boisson, L. Heux, J. Y. Cavaille, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2732–2739.
- [137] a) L. Chazeau, J. Y. Cavaille, G. Canova, R. Dendivel, B. Boutherin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1797–1808; b) L. Chazeau, J. Y. Cavaille, P. Terech, *Polymer* **1999**, 40, 5333–5344.
- [138] a) S. A. Paralikar, J. Simonsen, J. Lombard, *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 248–258; b) M. Roohani, Y. Habibi, N. Belgacem, G. Ebrahim, A. N. Karimi, A. Dufresne, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2489–2498.
- [139] a) N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S. R. Nutt, M. I. Aranguren, *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 870–881; b) L. Goetz, A. Mathew, K. Oksman, P. Gatenholm, A. J. Ragauskas, *Carbohydr. Polym.* **2009**, 75, 85–89; c) M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, A. Dufresne, *Macromolecules* **2004**, 37, 4839–4844.
- [140] M. D. Gawryla, O. van den Berg, C. Weder, D. A. Schiraldi, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2118–2124.

- [141] M. Abdelmouleha, S. Boufia, M. N. Belgacemb, A. Dufresne, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 1627–1639.
- [142] a) I. Balberg, N. Binenbaum, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3799–3812; b) I. Balberg, N. Binenbaum, N. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1465–1468.
- [143] a) M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, M. Paillet, A. Dufresne, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4313–4316; b) G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 425–432.
- [144] Y. Pu, J. Zhang, T. Elder, Y. Deng, P. Gatenholm, A. J. Ragauskas, *Composites Part B* **2007**, *38*, 360–366.
- [145] V. Favier, R. Dendievel, G. Canova, J. Y. Cavaille, P. Gilormini, *Acta Mater.* **1997**, *45*, 1557–1565.
- [146] A. P. Mathew, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 609–617.
- [147] E. Jenckel, E. Teege, W. Hinrichs, *Kolloid-Z.* **1952**, *129*, 19–24.
- [148] D. G. Gray, *Cellulose* **2008**, *15*, 297–301.
- [149] R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *34*, 97–103 (Letters).
- [150] B. R. Harkness, D. G. Gray in *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers* (Hrsg.: V. Shibaev, L. Lam), Springer, New York, **1994**, S. 298–323.
- [151] S. C. Beck-Candanedo, D. R. Viet, D. G. Gray, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3429–3436.
- [152] X. M. Dong, D. G. Gray, *Langmuir* **1997**, *13*, 3029–3034.
- [153] C. D. Edgar, D. G. Gray, *Cellulose* **2001**, *23*, 1–8.
- [154] a) W. Helbert, J. Y. Cavaille, A. Dufresne, *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 604–611; b) K. Oksman, A. Mathew, D. Bondeson, I. Kvien, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 2776–2784; c) M. Schröers, A. Kokil, C. Weder, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2883–2888.
- [155] O. van den Berg, M. Schroeter, J. R. Capadona, C. Weder, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2746–2753.
- [156] a) F. Kramer, D. Klemm, D. Schumann, N. Heßler, F. Wesarg, W. Fried, D. Stadermann, *Macromol. Symp.* **2006**, *244*, 136–148; b) M. M. Ruiz, J. Y. Cavaille, A. Dufresne, C. Graillat, J.-F. Gérard, *Macromol. Symp.* **2001**, *169*, 211–222.
- [157] L. Pranger, R. Tannenbaum, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8682–8687.
- [158] J. R. Capadona, O. van den Berg, L. A. Capadona, M. Schroeter, S. J. Rowan, D. J. Tyler, C. Weder, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 765–769.
- [159] a) E. D. Cranston, D. G. Gray, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 319–321; b) E. D. Cranston, D. G. Gray, *Colloids Surf. A* **2008**, *325*, 44–51; c) S. M. Notley, M. Eriksson, L. Wågberg, S. Beck, D. G. Gray, *Langmuir* **2006**, *22*, 3154–3160.
- [160] a) A. Brown, *J. Chem. Soc.* **1886**, *49*, 432–439; b) A. Brown, *J. Chem. Soc.* **1886**, *49*, 172–187.
- [161] a) E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, P. De Wulf, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 93–99; b) M. Seifert, Dissertation, Universität Jena, **2004**; c) C. Wiegand, Diplomarbeit, Universität Jena, **2004**; d) D. Pilz, Dissertation, Universität Hohenheim, **2001**.
- [162] a) S. Salmon, S. M. Hudson, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 199–276; b) D. Ciechanska, H. Struszczak, K. Guzinska, *Fibres Text. East. Eur.* **1998**, *6*, 59–63; c) S. Yamanaka, K. Watanabe in *Cellulosic Polymers, Blends and Composites* (Hrsg.: R. D. Gilbert), Hanser Gardner Publications, München, **1994**, S. 207–215; d) H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita, K. Handa, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 153–155; e) R. Jonas, L. F. Farah, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 101–106; f) U. Udhhardt, Dissertation, Universität Jena, **2004**.
- [163] Virginia Tech, „Invention controls weavers of nanoscale biomaterials“: <http://www.vtnews.vt.edu/story.php?relyear=2008&itemno=693>.
- [164] A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 155–159.
- [165] a) A. Ben-Bassat, R. Bruner, S. Shoemaker, Y. Aloni, H. Wong, D. C. Johnson, A. N. Neogi (CP Kelco U. S. Incorporation), US-B 6329192, **2001**; b) Y. P. Chao, Y. Sugano, T. Kouda, F. Yoshinaga, M. Shoda, *Biotechnol. Tech.* **1997**, *11*, 829–832; c) T. Kouda, Y. Nagata, H. Yano, F. Yoshinaga (Bio-Polymer Research Co. Ltd.), US-A 6013490, **2000**.
- [166] N. Sakairi, H. Asano, M. Ogawa, N. Nishi, S. Tokura, *Carbohydr. Polym.* **1998**, *35*, 233–237.
- [167] H. R. Bungay, G. C. Serafica (Rensselaer Polytechnic Institute), US-A 6071727, **2000**.
- [168] K. Frankenfeld, M. Hornung, B. Lindner, M. Ludwig, A. Muelverstedt, H. P. Schmauder (fzmb Forschungszentrum für Medizintechnik und Biotechnologie e.V.), DE-A 10022751, **2001**.
- [169] a) N. L. F. Levy, E. C. Kurokawa, P. A. S. Podlech (Levy, Nelson Luiz Ferreira), WO-A 2004050986, **2004**; b) L. F. X. Farah, P. A. S. Podlech, C. D. R. Archanjo, L. A. Coral (Bionext Produtos Biotecnologicos Ltda.), WO-A 2006066377, **2006**.
- [170] D. Kralisch, N. Hessler, D. Klemm, R. Erdmann, W. Schmidt, *Biotechnol. Bioeng.* **2010**, *105*, 740–747.
- [171] a) H. Hu, B. Zhang, Z. Jiang, *Shipin Gongye Keji* **2008**, *29*, 267–271; b) P. R. Chawla, I. B. Bajaj, S. A. Survase, R. S. Singhal, *Food Technol. Biotechnol.* **2009**, *47*, 107–124; c) F. Li, Y. Jia, W. Tang, S. Jia, *Zhongguo Zaoshi* **2009**, *28*, 56–61; d) S. Valla, H. Ertesvaag, N. Tonouchi, E. Fjaervik in *Microbial production of biopolymers and polymer precursors: applications and perspectives* (Hrsg.: B. H. A. Rehm), Caister Academic Press, Hethersett, **2009**, S. 43–77.
- [172] a) S. Bielecki, H. Kalinowska, *Postepy Mikrobiol.* **2008**, *47*, 163–169; b) Y. Tan, F. Hong, Z. Shao, *Zhongguo Shengwu Gongcheng Zazhi* **2007**, *27*, 126–131; c) Y. Dahman, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 5105–5122.
- [173] a) S. Bandyopadhyay-Ghosh, M. Sain, *Gummi Fasern Kunstst.* **2009**, *62*, 564–568; b) H. Yano, *Purasuchikkusu Eji* **2009**, *55*, 63–68.
- [174] D. J. Gardner, G. S. Oporto, R. Mills, M. A. S. Azizi Samir, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2008**, *22*, 545–567.
- [175] a) Y. Pan, P. Zhu, *Hecheng Xianwei* **2007**, *36*, 6–10; b) M. Tabuchi, *Kagaku to Seibusu* **2007**, *45*, 600–601.
- [176] a) Y. Tan, S. Liu, C. Li, *Xiandai Shengwuyixue Jinzhan* **2008**, *8*, 2344–2346, 2384; b) T. Kato, H. Machida, M. Tabuchi, *Cellul. Commun.* **2007**, *14*, 154–157; c) S. Thomas, *J. Wound Care* **2008**, *17*, 349–352; d) N. A. Hoenich, *BioResources* **2006**, *1*, 10.
- [177] Q. Wang, S. Liu, S. Gao, C. Li, *Lett. Biotechnol.* **2007**, *18*, 152–154.
- [178] a) H. Yano, S. Nakahara, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1635–1638; b) G. Guhados, W. K. Wan, J. L. Hutter, *Langmuir* **2005**, *21*, 6642–6646.
- [179] S. Hesse, T. Kondo, *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 457–465.
- [180] Y. Uraki, J. Nemoto, H. Otsuka, Y. Tamai, J. Sugiyama, T. Kishimoto, M. Ubukata, H. Yabu, M. Tanaka, M. Shimomura, *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 1–6.
- [181] N. Heßler, Dissertation, Universität Jena, **2008**.
- [182] P. Gatenholm, D. Klemm, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 208–213.
- [183] a) O. M. Astley, E. Chanliaud, A. M. Donald, M. J. Gidley, *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, *29*, 193–202; b) C. H. Haigler, A. R. White, R. M. Brown, Jr., K. M. Cooper, *J. Cell Biol.* **1982**, *94*, 64–69; c) N. Sakairi, S. Suzuki, K. Ueno, S. M. Han, N. Nishi, S. Tokura, *Carbohydr. Polym.* **1998**, *37*, 409–414; d) M. Seifert, S. Hesse, V. Kabreljan, D. Klemm, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 463–470; e) N. Hessler, D. Klemm, *Cellulose* **2009**, *16*, 899–910.
- [184] A. Putra, A. Kakugo, H. Furukawa, J. P. Gong, *Polym. J.* **2009**, *41*, 764–770.
- [185] a) Y. J. Choi, Y. H. Ahn, M. S. Kang, H. K. Jun, I. S. Kim, S. H. Moon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79*, 79–84; b) W. A.

- Daoud, J. H. Xin, Y. H. Zhang, *Surf. Sci.* **2005**, *599*, 69–75; c) A. N. Nakagaito, S. Iwamoto, H. Yano, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 93–97; d) A. Nakayama, A. Kakugo, J. P. Gong, Y. Osada, M. Takai, T. Erata, S. Kawano, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1124–1128; e) M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243110; f) S. Yamanaka, M. Ishihara, J. Sugiyama, *Cellulose* **2000**, *7*, 213–225.
- [186] S. Yano, H. Maeda, M. Nakajima, T. Hagiwara, T. Sawaguchi, *Cellulose* **2008**, *15*, 111–120.
- [187] T. Maneerung, S. Tokura, R. Rujiravanit, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *72*, 43–51.
- [188] S. Ifuku, M. Tsuji, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2714–2717.
- [189] N. Soykeabkaew, C. Sian, S. Gea, T. Nishino, T. Peijs, *Cellulose* **2009**, *16*, 435–444.
- [190] M. Pommet, J. Juntar, J. Y. Y. Heng, A. Mantalaris, A. F. Lee, K. Wilson, G. Kalinka, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1643–1651.
- [191] J. Juntar, M. Pommet, A. Mantalaris, M. Shaffer, A. Bismarck, *Compos. Interfaces* **2007**, *14*, 753–762.
- [192] H. P. Fink, H. J. Purz, A. Bohn, J. Kunze, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 207–217.
- [193] A. Bodin, H. Backdahl, B. Risberg, P. Gatenholm, *235th ACS National Meeting* (New Orleans, LA, US), **2008**, S. CELL-011.
- [194] S. Moreira, N. B. Silva, J. Almeida-Lima, H. A. O. Rocha, S. R. B. Medeiros, C. Alves, F. M. Gama, *Toxicol. Lett.* **2009**, *189*, 235–241.
- [195] Lohmann & Rauscher GmbH & Co. KG, „Suprasorb X + PHMB“ unter <http://www.lohmann-rauscher.de/media/archive/4458.pdf>.
- [196] a) T. Webster, *Mater. Sci. Forum* **2007**, *539–543*, 511–516; b) J. D. Fontana, A. M. Desouza, C. K. Fontana, I. L. Torriani, J. C. Moreschi, B. J. Gallotti, S. J. Desouza, G. P. Narciso, J. A. Bichara, L. F. X. Farah, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1990**, *24*, 253–264; c) J. D. Fontana, V. C. Franco, S. J. Desouza, I. N. Lyra, A. M. Desouza, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1991**, *28*, 341–351; d) W. Czaja, M. Kawecki, A. Krystynowicz, K. Wysota, S. Sakiel, P. Wroblewski, *227th ACS National Meeting* (Anaheim, CA, US) **2004**, S. CELL-157; e) M. Brown, Jr., W. Czaja, M. Jeschke, D. Young (Board Of Regents, The University Of Texas System), WO-A 2007027849, **2007**; f) G. Serafica, C. Damien, G. A. Oster, K. Lentz, R. Hoon (Xylos Corporation), WO-A 2006113796, **2006**; g) V. H. Frankel, G. C. Serafica, C. J. Damien, *Surg. Technol. Int.* **2004**, *12*, 27–33; h) R. Hoon, G. A. Oster, C. Damien, J. C. T. Wang, G. Serafica (Xylos Corporation), US-A 20050019380, **2005**; i) G. C. Serafica, R. Mormino, G. A. Oster, K. E. Lentz, K. P. Koehler (Xylos Corporation), EP-A 1356831, **2003**; j) G. Helenius, H. Bäckdahl, A. Bodin, U. Nannmark, P. Gatenholm, B. Risberg, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *76*, 431–438; k) C. J. Damien, G. A. Oster, H. A. Beam (Xylos Corporation), CA-A 2551019, **2005**; l) C. J. Damien, H. A. Beam, G. A. Oster, F. S. Wright, G. Serafica (Xylos Corporation), US-A 20050042263, **2005**; m) E. Ono, K. Watanabe, S. Yamanaka, JP-A 03165774, **1989**; n) H. Beam, G. Serafica, C. Damien, F. S. Wright (Xylos Corporation), US-A 20070128243, **2005**.
- [197] C. Wiegand, P. Elsner, U. C. Hipler, D. Klemm, *Cellulose* **2006**, *13*, 689–696.
- [198] H. Wang, W. Hu, S. Chen, S. Shi, X. Zhang, W. Shen, X. Li (Donghua University), CN-A 101264335, **2008**.
- [199] H. S. Barud, C. Barrios, T. Regiani, R. F. C. Marques, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, *28*, 515–518.
- [200] J. Hu, J. M. Catchmark, *2009 ASABE Annual International Meeting*, June 21–June 24 2009 (Reno, Nevada), S. 096777.
- [201] W. Tang, S. Jia, Y. Jia, H. Yang, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *26*, 125–131.
- [202] J. Wippermann, D. Schumann, D. Klemm, H. Kosmehl, S. Salehi-Gelani, T. Wahlers, *Eur. J. Vasc. Endovasc.* **2009**, *37*, 592–596.
- [203] D. A. Schumann, J. Wippermann, D. O. Klemm, F. Kramer, D. Koth, H. Kosmehl, T. Wahlers, S. Salehi-Gelani, *Cellulose* **2009**, *16*, 877–885.
- [204] R. R. Bueno, J. F. Tanguay, F. S. Brito, Jr., E. E. Guerios, J. E. Tarastchuk, P. A. Sanches, P. M. Andrade, P. F. Rossi, F. L. Bueno, *J. Invasive Cardiol.* **2009**, *21*, 392–396.
- [205] A. Putra, H. Furukawa, A. Kakugo, J. P. Gong, *Cellul. Commun.* **2008**, *15*, 73–78.
- [206] B. R. Evans, H. O'Neill, S. A. Hutchens, R. S. Benson, C. J. Rawn, *235th ACS National Meeting* (New Orleans, LA, US) **2008**, S. CELL-010.
- [207] S. A. Hutchens, R. S. Benson, B. R. Evans, C. J. Rawn, H. O'Neill, *Cellulose* **2009**, *16*, 887–898.
- [208] J. Yang, D. Sun, J. Li, X. Yang, J. Yu, Q. Hao, W. Liu, J. Liu, Z. Zou, J. Gu, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6300–6305.
- [209] S. H. Yoon, H. J. Jin, M. C. Kook, Y. R. Pyun, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1280–1284.
- [210] Y. Kim, H. S. Kim, H. Bak, Y. S. Yun, S. Y. Cho, H. J. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 2864–2872.
- [211] C. Xu, D. Sun (Xu, Chunyuan), CN-A 101365264, **2009**.
- [212] M. Wang, P. Zhu, X. X. Zhao, N. Dong, *Gongneng Gaofenzi Xuebao* **2008**, *21*, 405–410.