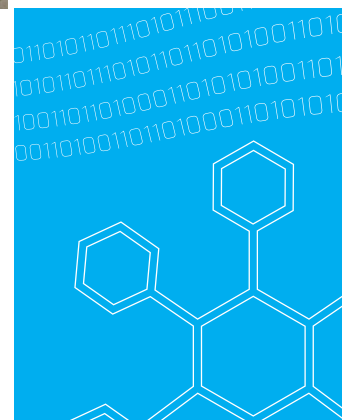




# Opas selluloosa- nanomateriaaleihin

Heli Kangas



# Opas selluloosa- nanomateriaaleihin

---

Heli Kangas



ISBN 978-951-38-8194-8 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

VTT Technology 199

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-122X (Verkkojulkaisu)

Copyright © VTT 2014

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT

PL 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

02044 VTT

Puh. 020 722 111, faksi 020 722 7001

VTT

PB 1000 (Teknikvägen 4 A, Esbo)

FI-02044 VTT

Tfn +358 20 722 111, telefax +358 20 722 7001

VTT Technical Research Centre of Finland

P.O. Box 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

FI-02044 VTT, Finland

Tel. +358 20 722 111, fax +358 20 722 7001

## **Alkusanat**

Raportin "Opas selluloosananomateriaaleihin" pohjana on kesäkuussa 2012 ilmestynyt "Soveltajan opas mikro- ja nanoselluloosille", jonka tavoitteena oli ottaa erityisesti PK-yritysten tarpeet huomioon toimimalla sekä johdatuksena mikro- ja nanoselluloosien maailmaan että herättämällä ajatuksia materiaalien soveltamisesta kaupallisesti.

Kahden vuoden aikana selluloosananomateriaalien ympärillä on tapahtunut paljon, ja esiin nousi tarve oppaan päivittämiselle. Tässä päivitettyssä oppaassa pääpaino on selluloosananomateriaalien mahdollisissa ja kehittymässä olevissa sovelluksissa.

Oppaan tekemiseen on osallistunut suuri joukko alan asiantuntijoita, joille tässä yhteydessä esitetään lämpimät kiitokset.

# Sisällys

<b>Alkusanat</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Johdanto</b> .....	<b>6</b>
<b>2. Mitä ovat selluloosananomateriaalit?</b> .....	<b>8</b>
2.1 Selluloosananofibrillit .....	9
2.2 Selluloosananokiteet.....	11
2.3 Bakteriselluloosa.....	13
<b>3. Selluloosananomateriaalien valmistus</b> .....	<b>15</b>
3.1 Mekaaninen valmistus .....	16
3.2 Kemialliset ja entsymaattiset esikäsittelyt.....	19
3.3 Selluloosananokiteiden valmistus.....	22
3.4 Raaka-aineen vaikutus.....	23
3.5 Ominaisuuksien muokkaus .....	23
<b>4. Selluloosananomateriaalien tärkeimmät ominaisuudet</b> .....	<b>25</b>
4.1 Luja materiaali .....	25
4.2 Reologiset ominaisuudet.....	25
4.3 Suuri aktiivinen partikkelipinta ja verkostonmuodostus .....	26
4.4 Kalvonmuodostus ja korkea järjestyneisyys .....	27
<b>5. Selluloosananomateriaalien tekniset sovellusmahdollisuudet</b> .....	<b>28</b>
5.1 Lisää lujuutta keveisiin materiaaleihin .....	28
5.1.1 Paperinvalmistus ja kuitupakkaukset.....	28
5.1.2 Polymeerikomposiitit .....	29
5.1.3 Vahvat langat.....	31
5.2 Apuaine nesteiden koostumuksen hallintaan .....	32
5.3 Sileät, läpinäkyvät kalvot.....	33
5.3.1 Barrierimateriaalit.....	33
5.3.2 Painetun elektroniikan alustat.....	35
5.3.3 Elektroniset näytöt .....	36
5.3.4 Värilliset kalvot.....	37
5.4 Vettä sitovat, pidättävät ja luovuttavat verkostorakenteet.....	37

5.4.1	Lääketieteelliset sovellukset .....	38
5.4.2	Hygieniatuotteet .....	39
5.4.3	Elintarvikkeet .....	40
5.5	Reaktiiviset verkostorakenteet .....	40
5.5.1	Membraanit .....	40
5.5.2	Huokoiset rakenteet .....	40
<b>6.</b>	<b>Selluloosananomateriaalien kaupalliset sovellusnäkymät.....</b>	<b>41</b>
6.1	Saatavuus .....	41
6.1.1	Kaupalliset toimijat .....	41
6.1.2	Koetuotanto/esikaupallinen valmistus .....	42
6.1.3	Pilot-mittakaavan laitokset .....	43
6.1.4	Suunnitteilla olevat tuotantolaitokset .....	44
6.1.5	Tuotantomäärät .....	44
6.2	Kaupallisia sovellusmahdollisuuksia .....	45
6.3	Tärkeimmät sidosryhmät .....	51
6.3.1	Yritykset .....	53
6.3.2	Tutkimuslaitokset ja yliopistot .....	54
6.3.3	Tutkimusverkotot .....	55
<b>7.</b>	<b>Selluloosananomateriaalien ominaisuuksien luonnehtiminen.....</b>	<b>57</b>
<b>8.</b>	<b>Yleisohjeita selluloosananomateriaalien käyttöön .....</b>	<b>63</b>
8.1	Säilyvyys .....	63
8.2	Prosessointi .....	64
8.2.1	Komposiitit .....	64
8.2.2	Vesisuspensiot .....	65
8.2.3	Kuivaus ja uudelleendispergointi .....	66
<b>9.</b>	<b>Selluloosananomateriaalien ympäristö-, terveys- ja turvallisuusasiat.....</b>	<b>67</b>
9.1	Julkaistua tietoa selluloosananomateriaalien turvallisuudesta .....	67
9.2	Viranomais määräykset .....	69
9.3	Standardointi .....	70
<b>10.</b>	<b>Yhteenveto .....</b>	<b>71</b>
	<b>Lähdeluettelo.....</b>	<b>73</b>

## Liitteet

Liite A: Japanin Nanoselluloosafoorumien yritysjäsenet

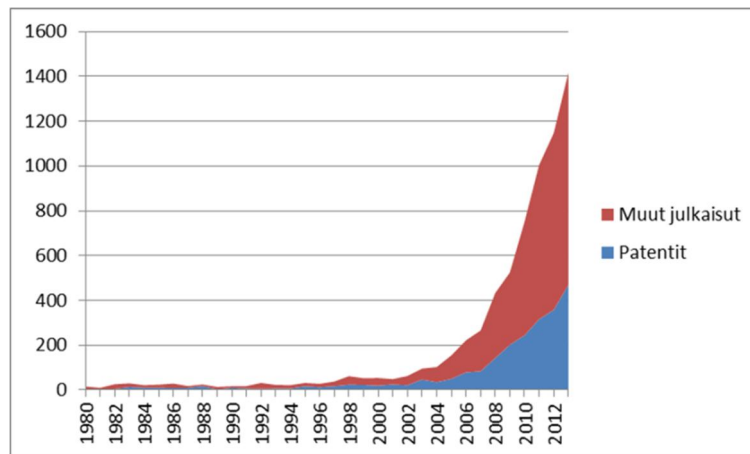
## Tiivistelmä

## Abstract

## 1. Johdanto

Yleinen määritelmä nanomateriaaleille on materiaali, jolla ainakin yksi dimensio on nanoluokkaa eli alle 100 nm. Euroopan komissio antoi lokakuussa 2011 suosituksen nanomateriaalin määritelmälle: "...materiaali sisältäen partikkeleita, joko sitoutumattomina, aggregoituneina tai agglomeraatteina, ja jossa 50 % tai enemmän partikkeleita numeerisesta jakaumasta sisältää partikkeleita, joiden yksi tai useampi dimensio on välillä 1–100 nm" [1].

Ajatus selluloosan hajotuksesta nanokokoisiksi yksiköiksi ei ole uusi: ensimmäiset patentit mikrofibrilloidun selluloosan valmistuksesta julkaistiin 30 vuotta sitten, 1980-luvun alkupuolella [2–5]. Tuohon aikaan valmistusprosessin suuri energiankulutus ja siitä johtuva tuotteen korkea hinta muodostuivat kuitenkin esteeksi kaupalliselle toiminnalle. Kiinnostus nanokokoiseen selluloosaan alkoi kuitenkin elpyä tämän vuosikymmenen alkupuolella ja on kasvanut viime vuosien aikana merkittävästi, kuten nanoselluloosiin liittyvien patenttien ja julkaisujen määrän kehityksestä voidaan päätellä (kuva 1).



Kuva 1. Selluloosananomateriaaleihin liittyvien patenttien ja muiden julkaisujen lukumäärän kehitys vuosina 1980–2013. Lähde: Chemical abstract, 18.6.2014 (kuvan lähde: VTT).

Syytä kiinnostuksen kasvuun voidaan hakea ensinnäkin perinteisen puunjalostusteollisuuden suunnanmuutoksesta; paperin kysynnän laskemisen myötä on tullut aika katsoa tulevaisuuteen ja etsiä uusia tulevaisuuden tuotteita. Prosessikehityksen myötä selluloosananomateriaalien tuottaminen teollisessa mittakaavassa on tullut myös mahdolliseksi, kun valmistuksen energiankulutusta on pystytty vähentämään. Teollisen mittakaavan tuotantoa ajatellen selluloosananomateriaaleilla on yksi keskeinen etu: raaka-aine, joka on yleinen ja uusiutuva.

Lisäksi trendi kestävän kehityksen mukaiseen toimintaan on jatkuvassa kasvussa maailmanlaajuisesti ja biotaloutta pyritään edistämään sekä kansallisin että kansainvälisin päätöksin. Öljypohjaisten materiaalien korvaaminen biopohjaisilla materiaaleilla, kuten selluloosananomateriaaleilla, sopii hyvin yhteen biotalousajattelun kanssa. Selluloosananomateriaalien katsotaan olevan myös kansallisesti merkittäviä Suomelle. Keväällä 2014 julkaistussa Suomen biotalousstrategiassa korostetaan biopohjaisten materiaalien merkitystä teollisuuden monipuolistajana tulevaisuudessa. Nanoselluloosa on mainittu esimerkkinä mm. nollaenergiatalojen perustusten osana, mahdollistaen hiilidioksidipäästöjen vähentämisen verrattuna perinteiseen betoniin sekä jogurtin sakeuttajana [6]. Myös eduskunnan tulevaisuusvaliokunnan viime syksynä julkaisemassa raportissa ”Suomen sata uutta mahdollisuutta: Radikaalit teknologiset ratkaisut” nanoselluloosa ja mikrokuituseluloosa sijoitettiin sijalle 25 sadan radikaalin teknologian joukossa [7].

Hyvän syyn kasvaneeseen kiinnostukseen tarjoavat myös selluloosananomateriaalien ainutlaatuiset ja lupaavat ominaisuudet, kuten lujuus, reologia ja filminmuodostuskyky. Materiaaleina ne ovat ympäristöystävällisiä: valmistettu uusiutuvista luonnonvaroista kestävän kehityksen periaatteen mukaisesti ja ovat luonnosta peräisin olevina bioyhteensopivia ja biohajoavia. Resurssitehokkuutta ja kustannussäästöjä ajatellen selluloosananomateriaalien käytön tiettyihin sovelluskohteisiin tekee houkuttelevaksi myös tarvittavan lisäysmäärän vähäisyys: lisäaineena käytettäessä sitä tarvitaan muun raaka-aineen joukkoon alle prosentista muutama prosenttiin. Joissakin sovelluksissa, kuten kalvoissa, selluloosananomateriaalit ovat kuitenkin materiaalin pääraaka-aine, mikä kasvattaa niiden tarvetta markkinoilla. Markkinakysyntää luovat myös sovellukset, joilla on suuri volyyymi, kuten pakkausteollisuus.

Ainutlaatuisten ominaisuuksiensa vuoksi selluloosananomateriaaleilla on paljon potentiaalisia sovelluskohteita, esimerkiksi lujuuden lisääjinä papereissa ja kartongeissa sekä komposiiteissa, barrier-ominaisuuksien lisääjinä pakkausmateriaaleissa ja reologian apuaineina paperi-, maali-, elintarvike- ja lääketeollisuudessa. Selluloosananomateriaaleja voidaan käyttää korvaamaan muovia esimerkiksi pakkauksissa ja komposiittimateriaaleissa. Muoviin verrattuna niiden etuina ovat ympäristöystävällisyys sekä riippumattomuus fossiilisista polttoaineista.



## 2. Mitä ovat selluloosananomateriaalit?

Selluloosa on yksi tärkeimmistä ja runsaimmin esiintyvistä luonnonpolymeereistämme. Raaka-ainelähteenä se on lähes ehtymätön ja kestävä kehityksen mukainen. Selluloosan hyviä ominaisuuksia on jo pitkään hyödynnetty niin paperinvalmistuksessa, rakentamisessa ja energian lähteenä kuin kemikaalien valmistuksessaakin. Viime vuosien aikana kiinnostusta ovat herättäneet erityisesti selluloosananomateriaalit, erityisesti niiden erilaiset valmistusmenetelmät, tärkeimmät ominaisuudet ja mahdolliset käyttökohteet.

Vuosien varrella on kehitetty lukuisia menetelmiä selluloosananomateriaalien valmistamiseen mekaanisten, kemiallisten ja entsyymaattisten menetelmien avulla, käyttämällä raaka-aineena puuta, kasveja, eläimiä tai jätevirtoja sekä tuottamalla sitä glukoosista bakteerien avulla. Syntyneitä materiaalia, jonka ulkoisista mitoista ainakin yksi on nanoskaalalla eli 1–100 nm, kutsutaan yleisesti selluloosananomateriaaleiksi tai nanoselluloosaksi. Yksittäisen nanoselluloosakuidun pituus on yleensä useita mikrometrejä, ja yksittäiset nanokuidut voivat myös liittyä yhteen muodostaen materiaalin, jonka ulkoiset mitat ovat mikrometriluokkaa.

Selluloosananomateriaalien raaka-aineeksi sopivat hyvin erilaiset selluloosakuitua sisältävät materiaalit. Puu on yleisyydestään johtuen hyvin suosittu materiaallähde, jonka käyttöä sellaisenaan rajoittavat kuitenkin kuitujen eristämisen vaikeus ja monivaiheisuus. Erilaiset ligniiniköyhät puumassat ovatkin itse puuta suosittomia lähtöaineita. Yksivuotiset kasvit ja maatalouden sivutuotteet ovat myös potentiaalisia selluloosananomateriaalien valmistuksen raaka-aineita, esimerkkinä mainittakoon puuvilla, pellava, hamppu, vehnänkorsi ja sokeriruoko. Eläinperäistä selluloosananomateriaalia voidaan eristää meressä elävien vaippaeläimien kuoresta. Eräät bakteerilajit valmistavat myös nanomittakaavan selluloosarihmaa.

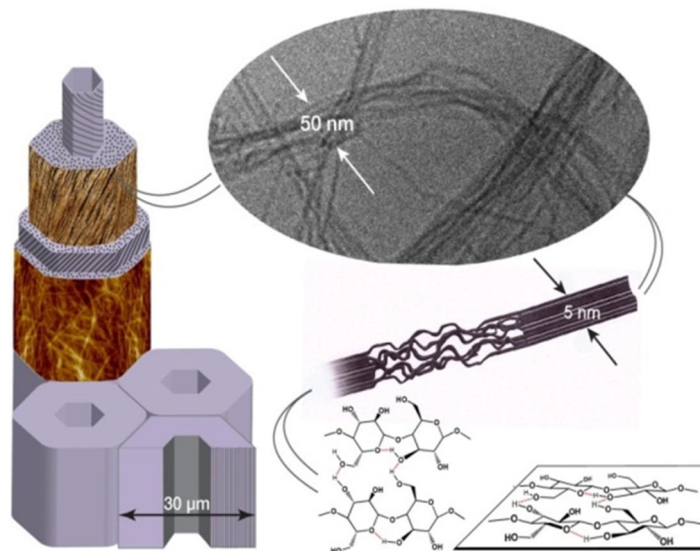
Selluloosananomateriaalien ominaisuudet ovat toisaalta samat kuin niiden lähtöaineen selluloosan; ne ovat hydrofiilisiä, kemiallisesti helposti muokattavia ja muodostavat monipuolisia kuiturakenteita. Tämän lisäksi niillä on nanokokaisen aineen ominaisuudet, jotka johtuvat pääasiassa niiden pienestä koosta sekä suuresta ominaispinta-alasta: reaktiivisuus ja hyvä sitoutumiskyky. Nanomateriaalien ominaisuudet tekevät selluloosananomateriaaleista kiinnostavia uusia raaka-aineita niin vanhoihin kuin uusiinkin tuotteisiin.

Selluloosananomateriaalit voidaan jakaa valmistusmenetelmänsä, kokonsa ja ominaisuuksiensa perusteella kolmeen pääluokkaan: selluloosananofibrilleihin

(cellulose nanofibrils, CNF), selluloosananokiteisiin (cellulose nanocrystals, CNC) sekä bakteeriselluloosaan (bacterial cellulose, BC). Erilaisten raaka-aineiden ja valmistusolosuhteiden johdosta pääluokkien nanoselluloosat saattavat jakautua vielä useampaan alaluokkaan.

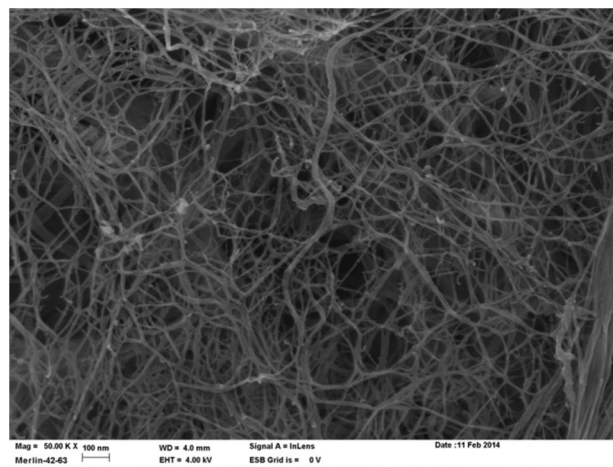
## 2.1 Selluloosananofibrillit

Selluloosananofibrillien (CNF) pääasiallisena raaka-aineena ovat puu ja sellumasat, mutta myös muut raaka-aineet, kuten yksivuotiset kasvit ja niiden jalostuksen sivutuotteet, ovat mahdollisia. Selluloosananofibrillien valmistuksessa käytetään mekaanista käsittelyä, sellukuituja fibrilloidaan esimerkiksi jauhimessa tai fluidisaattorissa. Puukuitua mekaanisesti rasittamalla pyritään erottamaan soluseinän muodostavia yksittäisiä mikrofibrillejä toisistaan (kuva 2). Mekaanisessa käsittelyssä syntynyt materiaali on hyvin heterogeenistä, koostuen eri fibrillaatioasteella olevista kuiduista, nanokuitukimpuista, mikro- ja nanoskaalan kuiduista ja jopa fibrilloitumattomista kuiduista ja isommista kuitujakeista. Puhtaasti mekaanisesti valmistettujen selluloosa nanofibrillien leveys on yleensä luokkaa 20–40 nm ja niiden pituus useita mikrometrejä (kuva 3). Mekaanisesti valmistetut selluloosananofibrillit ovat voimakkaasti haarottuneita ja taipuisia, ja niiden muototekijä (pituus/leveys) on korkea. Kuitujen pinnalla olevien vapaiden hydroksyyliyhdyntien johdosta selluloosananofibrilleillä on voimakas taipumus aggregoitua eli liittyä yhteen muodostaen suuremman fibrillikasauman. Näin tapahtuu erityisesti fibrilloitua selluloosaa kuivattaessa [8,9].



Kuva 2. Kaaviokuva selluloosakuidusta puussa [10]. Vasemmalla kuidun lamellarakenne kuvattuna Fengel ja Wegenerin mukaan [11]; fibrillien suuntautuminen

soluseinän eri kerroksissa on havainnollistettu osin atomivoimamikroskooppikuvien (AFM) ja osin piirroksin. Oikealla ylhäällä olevan kryogeenisen transmissioelektronimikroskooppikuvan (TEM) [12] avulla voidaan nähdä, että yksi AFM-kuvassa näkyvä puukuidun seinämän fibrilli koostuu useista mikrofibrillikimpuista. Näissä fibrilleissä rinnakkain olevat selluloosamolekyylit muodostavat kiteisiä ja amorfisia alueita. Oikealla alhaalla kuvattuna selluloosamolekyylin rakenne; rinnakkain olevat selluloosaketjut ovat liittyneet toisiinsa vetysidoksin. Vasemmalla puolella kuvattuna ketjun hydrofiilinen osa ja oikealla hydrofobinen (© Royal Chemical Society).



Kuva 3. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvia selluloosananofibrilleistä. Mittakaava 100 nm (kuvan lähde: VTT).

Kuitujen fibrilloitumisen helpottamiseksi voidaan mekaaniseen käsittelyyn yhdistää kemiallisia tai entsyymaattisia esikäsittelyjä. Tällöin syntyvä materiaali on mekaanisella käsittelyllä valmistettua selluloosananofibrillejä homogeenisempää ja usein myös kooltaan, lähinnä leveydeltään, pienempää. Pinnan varaustila poikkeaa usein natiivin selluloosan varauksesta. Selluloosananofibrillien valmistusta ja valmistustavan vaikutusta niiden ominaisuuksiin on käsitelty tarkemmin kappaleissa 3.1 ja 3.2.

Selluloosananomateriaalien nimeäminen on edelleen varsin kirjavaa, ja kirjallisuudesta löytyykin paljon synonyymejä selluloosananofibrilleille. Yleisemmin käytössä ovat nanofibrilloitu selluloosa (nanofibrillated cellulose, NFC) sekä mikrofibrilloitu selluloosa (MFC), mutta myös termejä kuten mikrofibrilli, nanofibrilli, nanokuitu sekä fibrilli- tai mikrofibrilliaggregaatti on käytetty. Tässä raportissa on käytetty yksinomaan nimitystä selluloosananofibrillit, joka on Tapin laatiman standardin mukainen (ks. kappale 9.3).

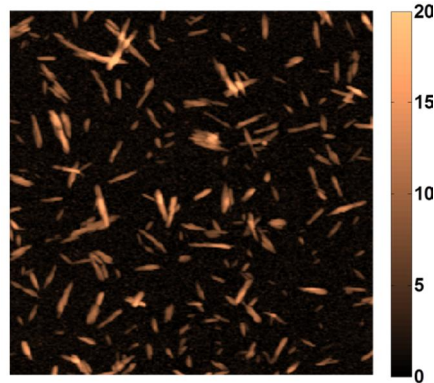
Selluloosananofibrillien tärkeimpiä sovellusalueita ovat esimerkiksi paperin ja kartongin valmistus, komposiitit, päällysteet, huokoiset ja kevyet materiaalit, kuten

rakennusmateriaalit sekä reologian säätö esimerkiksi maaleissa. Sovelluskohteita on käsitelty tarkemmin kappaleissa 4.1 ja 5.2.

## 2.2 Selluloosananokiteet

Nanokiteisten selluloosien valmistuksessa käytetään voimakkaita happoja, tyypillisesti rikkihappoa. Raaka-aineiden kirjo on laaja, ja selluloosananokiteitä on menestyksekkäästi eristetty erilaisista kasveista ja eläimistä, bakteeriselluloosasta, mikrokiteisestä selluloosasta ja levistä. Kasveista tärkeitä selluloosan lähteitä ovat puut ja puuvilla, eläimistä vaippaeläimet.

Kun selluloosakuituja käsitellään voimakkailla hapoilla, mikrofibrillit katkeavat poikittaisessa suunnassa, selluloosan amorfisen alueen kohdalla (kuva 2). Hapohydrolyysin jälkeen materiaali hajotetaan mekaanisella käsittelyllä, kuten ultraäänellä tai sonikoimalla, ja lopputuloksena saadaan saumamaisia selluloosananokiteitä (cellulose nanocrystals, CNC). Selluloosananokiteiden leveys on tyypillisesti 2–20 nm, niiden pituusjakauman ollessa laaja, lähtien 100–600 nm pituudesta ja jatkuen jopa yli 1 µm pituuteen (kuva 4). Selluloosananokiteiden muototekijä on suuri, 10–100, mutta matalampi kuin selluloosananofibrilleillä. Valmistustavastaan johtuen selluloosananokiteet sisältävät nanofibrillejä vähemmän amorfista selluloosaa ja niiden kiteisyys on korkea, 62–90 %. Kiteisyydestään johtuen ne eivät ole taipuisia kuten selluloosananofibrillit eivätkä ne ole myöskään haaroittuneita. Liuoksessa nanokiteet esiintyvät kolloidaalisina partikkeleina. Selluloosananokiteiden pintakemiallisten ominaisuuksien muokkauksella voidaan vaikuttaa niiden itsekseen järjestäytymiseen, dispergoitumiseen sekä rajapinnan vahvuuteen komposiiteissa. Rikkihappohydrolyysissä partikkelit saavat pinnalleen sulfaattiesteriryhmän ja vahvan negatiivisen varauksen, jonka ansiosta ne ovat kolloidaalisesti vakaita eivätkä aggregoidu. Suolahappoa käytettäessä partikkelit saavat pinnalleen vain heikon varauksen eivätkä ole vakaita liuoksessa [9,13]. Selluloosananokiteiden valmistusta ja valmistustavan vaikutusta niiden ominaisuuksiin on käsitelty tarkemmin kappaleissa 3.3.



Kuva 4. Atomivoimamikroskooppikuva nanokiteisestä selluloosasta (raaka-aineena puuvilla) [14].

Myös selluloosananokiteiden kohdalla terminologia on ollut värikästä ja niistä on yleisesti käytetty nimiä kuitukiteet (whiskers) ja sauvat (rods) sekä näiden erilaisia variaatioita: nanokuitukiteet, nanosauvat, sauvamaiset selluloosakiteet, kiteiset nanopartikkelit, nanokiteinen selluloosa (cellulose nanocrystals, CNC) ja selluloosananokuitukiteet (cellulose nanowhiskers, CNW). Tässä raportissa on käytetty yksinomaan nimitystä selluloosananokiteet.

Sovelluksia ajatellen selluloosananokiteiden etuna on, että materiaalia on tutkittu pitkään ja sen ominaisuudet ovat hyvin tiedossa. Sillä voidaankin katsoa olevan paljon mahdollisuuksia aivan uusien materiaalien kehityksessä. Selluloosananokiteiden korkean jäykkyyden takia mahdollisina sovelluksina voidaan ajatella esimerkiksi käyttöä vahventimena nanokomposiiteissa, joihin on lisätty jotakin toiminnallisuutta. Liuoksessa nanokiteillä on taipumus järjestäytyä itsekseen ja antaa suspensiolle nestekideomaisuuksia, joten erilaisten kalvosovellusten (elektroniset näytöt), erikoispapereiden (turvapaperit) sekä pakkausten (funktionaaliset elintarvikepakkaukset ja kaasubarrierpakkaukset) valmistus on herättänyt kiinnostusta. Nestekiteiden muodostuminen ja muuttuminen on kuitenkin hidasta, joten nestekidenäyttöihin ne eivät ole sopivia. Korkea sulamispiste laajentaa käyttöä sovelluksiin, joissa vaaditaan kestävyyttä korkeissa lämpötiloissa. Selluloosananokiteiden sovelluskohteita on käsitelty tarkemmin kappaleissa 4.1 ja 5.2.

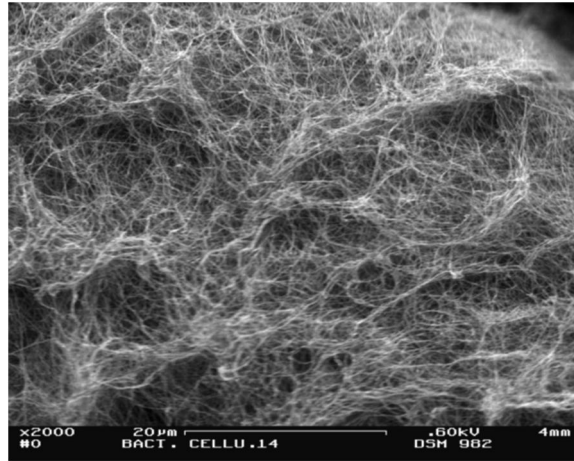
Selluloosananokiteiden kaupallista valmistusta rajoittaa sen valmistusprosessi. Rikkihappohydrolyysin saanto on matala, yleensä 10–50 %, ja kiteiden puhdistaminen työlästä. Valmistuksen aikana rikkihappoliuos joudutaan laimentamaan vedellä ja sen kierrättäminen on haasteellista.

Kuivattaessa nanokokoiset selluloosakiteet aggregoituvat johtuen kiteiden välistä voimakkaista vetysidoksista, ja näin ne muodostavat mikrokiteistä selluloosaa (microcrystalline cellulose, MCC). Mikrokiteistä selluloosaa esiintyy myös luonnostaan ja sitä voidaan lisäksi valmistaa happohydrolyysillä nanokiteisen selluloosan tapaan, kun jätetään kiteitä toisistaan erottava mekaaninen käsittely pois. Mikrokiteisellä selluloosalla sekä pituus että leveys ovat suurempia kuin 1

µm, eikä se ulkoisten mittojensa perusteella ole siis nanoselluloosaa. Mikrokiteisen selluloosan voidaan kuitenkin ajatella koostuvan nanokiteistä, sillä sen sisäiset mitat ovat nanoluokkaa. Mikrokiteinen selluloosa on osoittautunut vakaaksi ja fysiologisesti inertiksi tuotteeksi. Mikrokiteinen selluloosa on kaupallinen tuote, jota käytetään reologian apuaineena ja sideaineena elintarvike- ja lääketeollisuudessa. Markkinoilla mikrokiteinen selluloosa on ollut pitkään.

### 2.3 Bakteriselluloosa

Bakteriselluloosa eroaa selluloosananofibrilleistä ja -nanokiteistä eritoten valmistustapansa suhteen. Bakteriselluloosaa syntyy ns. bottom-up (pienemmästä suurempaan) -prosessina, kun taas muiden selluloosananomateriaalien valmistus tapahtuu top-down (suuremmasta pienempään) -prosessien avulla. Bakteriselluloosaa syntyy, kun lähtöaineesta, glukoosista, muodostuu selluloosaa polymeraation kautta. Bakteriselluloosaa pystyy valmistamaan joukko bakteereita, esim. *Acetobacter xylinum*, joka muodostaa selluloosaa biosynteesin avulla ja erittää sen soluseinänsä läpi solun ulkopuolelle. Tuloksena syntyy paksua, geelimäistä massaa, jolla on erittäin hienojakoinen verkostorakenne. Verkoston muodostavat nauhamaiset fibrillit, joiden leveys on noin 20–100 nm. Nämä koostuvat edelleen hienommista nanofibrilleistä, joiden leveydet ovat luokkaa 2–4 nm (kuva 5). Bakterinanoselluloosa on hyvin puhdasta selluloosaa, jolla on korkea moolimassa ja kiteisyys (60–80 %). Huokoisuutensa ja suuren spesifisen pinta-alansa ansiosta bakteriselluloosa on erittäin hydrofiilistä ja sen vedenpidätyskyky on korkea. Se on tyypillisesti mekaanisesti erittäin kestävää mutta myös elastista ja muovattavissa olevaa. Erilaisten muotojen, kuten onttojen putkien tai membraanien, tuottaminen bakteriselluloosasta on mahdollista jo kasvatusvaiheessa [15–18].



Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva bakteerinanoselluloosasta (näyte: Alexander Bismarck, Imperial College of London). Mittakaava 20  $\mu\text{m}$  (kuvan lähde: VTT).

Vaikkakin bakteeriselluloosa on yleensä ulkoisilta mitoiltaan (leveydeltään) nanokokoista jo kasvatuksen jälkeen, voidaan sen kokoa edelleen pienentää esimerkiksi mekaanisilla tai kemiallisilla käsittelyillä, kuten edellä on kuvattu muiden raaka-aineiden kohdalla.

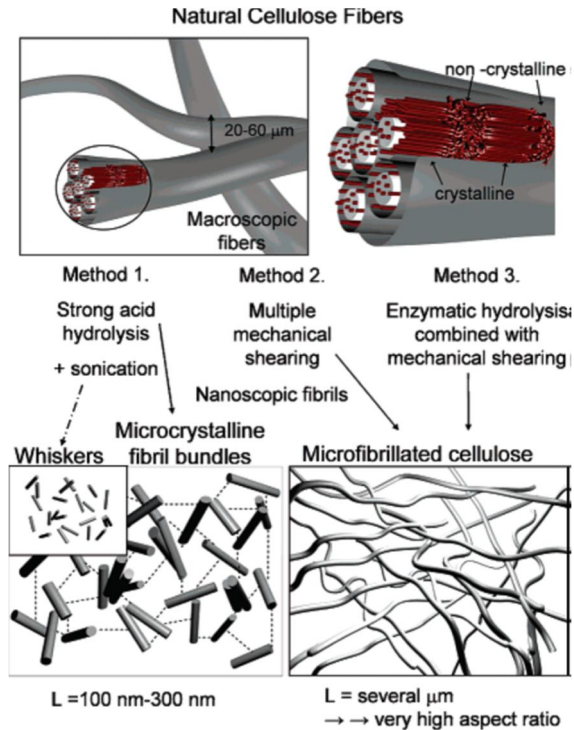
Bakteeriselluloosan fibrillit ovat rakenteeltaan erilaisia kuin puista tai kasveista eristetyt mikrofibrillit. Ainutlaatuisten ominaisuuksiensa, kuten puhtautensa, bioyhteensopivuutensa ja lujuusominaisuuksiensa, vuoksi bakteeriselluloosa soveltuu hyvin lääketieteellisiin sovelluksiin kuten haavasidoksiin, keinohoksi tai verisuoni-implanteiksi. Lisäksi sen käyttöä esimerkiksi akustisiin materiaaleihin sekä paperinvalmistuksen ja elintarvikkeiden lisäaineena on tutkittu. Elintarvikkeissa bakteeriselluloosaa voidaan käyttää paksuntimena tai vakauttamaan suspensioita. Bakteeriselluloosan sovelluskohteita on käsitelty tarkemmin kappaleissa 4.1 ja 5.2.

Bakteeriselluloosan valmistusta kaupallisiin tarkoituksiin rajoittavat korkeat tuotantokustannukset sekä selluloosan hidas tuotantonopeus. Kustannuksiin voidaan vaikuttaa esimerkiksi kasvatustekniikan kehityksellä sekä oikeiden raaka-aineiden valinnalla. Lisäksi on mietitty geenitekniikan mahdollisuuksia. On kuitenkin mahdollista, että bakteeriselluloosan valmistusmäärät tulevat jatkossakin olemaan muita selluloosananomateriaaleja selvästi pienempiä. Tällöin bakteeriselluloosan sovellukset täytyy valita siten, että sen ainutlaatuiset ominaisuudet ja tuotteelle aiheutuva etu mahdollistavat korkeammat kustannukset. Lääketieteelliset sovellukset ovat hyvä esimerkki sopivista sovelluksista.

### **3. Selluloosananomateriaalien valmistus**

Erilaisten selluloosananomateriaalien, nanofibrillien, nanokiteiden ja bakteeriselluloosan valmistusmenetelmät eroavat selkeästi toisistaan. Selluloosananofibrillit valmistetaan pääasiallisesti mekaanisilla käsittelyillä, joskin lisäksi voidaan käyttää erilaisia kemiallisia tai entsyymaattisia käsittelyjä sekä vähentämään mekaanisen käsittelyn energiankulutusta että tuomaan selluloosaan haluttuja ominaisuuksia tai toiminnallisuutta. Selluloosananokiteet puolestaan valmistetaan happohydrolyysin avulla. Mekaanisen käsittelyn ja happohydrolyysin vaikutusta muodostuvan selluloosananomateriaalin ominaisuuksiin on havainnollistettu kuvassa 6. Bakteeriselluloosan valmistusmenetelmä poikkeaa täysin sekä mekaaniseen että kemialliseen hajotukseen perustuvista menetelmistä, sillä sitä muodostuu glukoosiyhdistöistä polymeroinnin kautta.





Kuva 6. Kemiallinen vs. mekaaninen valmistus. Kuva uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla viitteestä [19]. © (2014) American Chemical Society.

Selluloosananofibrillien ja -nanokiteiden materiaaliominaisuudet ovat erilaiset ja yhteistä niille on oikeastaan vain kemiallinen alkurakenne: molemmat ovat selluloosaa ja koostuvat kuusihilisistä glukoosirenkaista. Kooltaan selluloosananokiteet ovat tyypillisesti selluloosananofibrillejä kapeampia ja lyhyempiä. Selluloosananofibrillit ovat haaroittuneita ja taipuisia, selluloosananokiteet puolestaan sauvamaisia ja jäykkiä. Myös käyttäytyminen vesiliuoksessa on erilaista: tyypillisesti selluloosananokiteet muodostavat vedessä kolloidisen vakaan dispersion, selluloosananofibrillit puolestaan geelin ja fibrillit aggregoituvat helposti.

Bakteeriselluloosa poikkeaa ominaisuuksiltaan täysin kasviperäisistä selluloosista. Sen etuina ovat korkea puhtaus (ei ligniiniä tai hemiselluloosaa), korkeampi polymerisaatioaste (selluloosaketjun pituus) sekä kiteisyys. Sillä on myös kasviselluloosaa parempi mekaaninen lujuus sekä vedenpidätyskyky.

### 3.1 Mekaaninen valmistus

Selluloosananofibrillien valmistamiseen mekaanisesti on kokeiltu lukuisia menetelmiä ja laitteita [20]: homogenoitinta [2,3], mikrofluidisaatiota [21], jauhatusta [22], hiontaa, kryomurskausta, kuulamylyä, ultrasonikointia, ekstruusiota [23] ja kavi-

taatiota. Nykyisellään yleisimmät menetelmät perustuvat homogointiin, mikrofluidisointiin tai jauhatukseen korkeilla leikkausvoimilla.

Homogointi, jonka kuvaus on julkaistu jo 1980-luvulla, on perinteinen tapa tuottaa selluloosananofibrillejä. Homogoinnissa laimeaa kuitu-vesisuspensiota ajetaan pienen suuttimen läpi korkeassa paineessa ja suuret paine-erot saavat aikaan fibrilloitumisen. Homogoinnissa materiaalille tarvitaan useampi läpimeno, jotta tulokseksi saadaan geelimäistä selluloosa nanofibrilliä, jolloin prosessin spesifinen energiankulutus on erittäin korkea.

Homogointi voidaan nykyisin suorittaa mikrofluidisaattorin avulla. Kuitususpensio ajetaan mikrofluidisaattorin läpi yleensä useita kertoja, jotta kuitujen fibrillaatioastetta saadaan kasvatettua. Lisättäessä sulpun homogointikertoja kasvaa tosin myös prosessin energiankulutuskin.

Toinen yleinen mekaaninen menetelmä homogoinnin ohella on jauhaminen (refining). Jauhimina on laboratoriomittakaavassa käytetty esimerkiksi PFI-jauhimia, ja yleisesti käytössä oleva jauhin on Masuko (kuva 7).

Jauhatusta ja homogointia yhdessä käytetään myös yleisesti selluloosananofibrillien valmistukseen. Kuitususpensio pakotetaan ensin levyjauhimen raon läpi, jolloin sille aiheutunut mekaaninen rasitus johtaa kuituseinämien kuoriutumiseen ja sisempien kerrosten paljastumiseen (nk. ulkoinen fibrillaatio) sekä kuitujen rakenteen löyhtymiseen (sisäinen fibrillaatio). Kuitujen jauhatuksessa kokemat rakenteelliset muutokset helpottavat nanokokoisten kuitujen muodostumista homogoinnin aikana.



Kuva 7. Masuko MKCA 6-2 supermasscolloider -jauhin (kuvan lähde: VTT).

Vertailtaessa selluloosananofibrillien valmistusta laboratoriomittakaavassa erilaisilla mekaanisilla käsittelyillä on havaittu, että homogointiin verrattuna mikrofluidisointi ja jauhatus Masukolla tuottavat pienemmällä energiankulutuksella fibrillejä, joista valmistetut kalvot ovat mekaanisilta ominaisuuksiltaan parempia (taulukot 1 ja 2) [24].

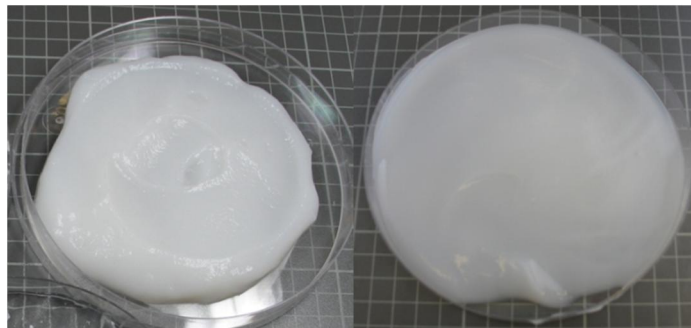
Taulukko 1. Selluloosananofibrillien mekaanisten valmistusmenetelmien vertailu (laboratoriomittakaava) [24].

Valmistusmenetelmä	Paine/nopeus	Läpiajojen lukumäärä	Energiankulutus, kWh/t
Homogenointi	55 MPa	20	21900
Masuko jauhatus	1500 rpm	9	3560
Mikrofluidisointi	69 MPa	5	2830

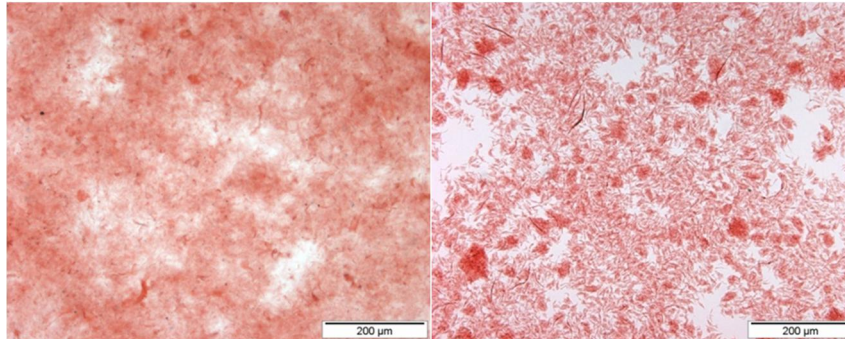
Taulukko 2. Erilaisilla mekaanisilla käsittelyillä laboratoriomittakaavassa valmistettujen selluloosananofibrillien ominaisuuksien vertailu [24].

Valmistusmenetelmä	Ominaispinta-ala, m <sup>2</sup> /g	Kalvon (30g/m <sup>2</sup> ) kimmokerroin	Vetoindeksi, Nm/g
Homogenointi	68±4	6310±630	92±25
Masuko jauhatus	44±4	4435±826	93±3
Mikrofluidisointi	35±4	4240±1790	135±22

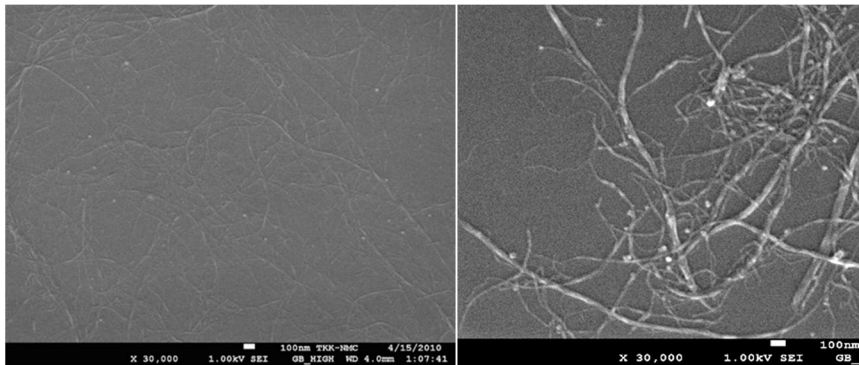
Mekaanisesti eri tavalla valmistetut selluloosananofibrillit eroavat toisistaan niin ulkomuodoltaan (kuva 8), makrorakenteeltaan (kuva 9) kuin mikro/nanorakenteeltaan (kuva 10).



Kuva 8. Masukolla (vasen) ja fluidisaattorilla (oikea) valmistetut selluloosananofibrilligeelit [14].



Kuva 9. Masukolla (vasen) ja fluidisaattorilla (oikea) valmistetuista selluloosanano-fibrilleistä otetut optiset mikroskooppikuvat [14].



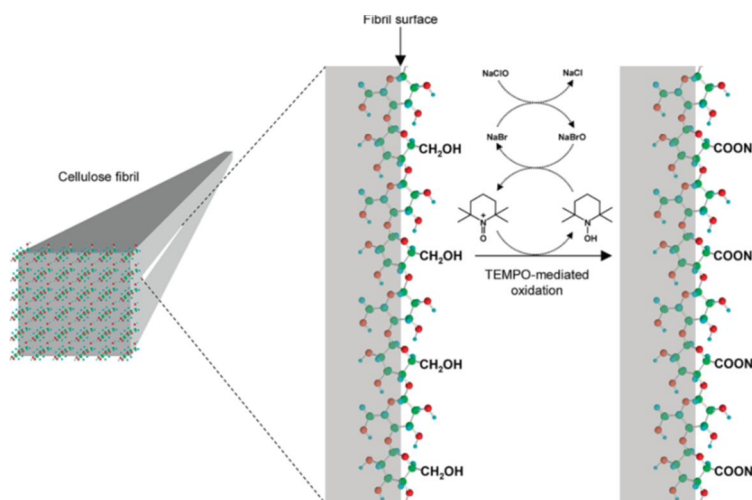
Kuva 10. Masukolla (vasen) ja fluidisaattorilla (oikea) valmistettujen selluloosanofibrilligeelien elektronimikroskooppikuvat [14].

### 3.2 Kemialliset ja entsyymaattiset esikäsittelyt

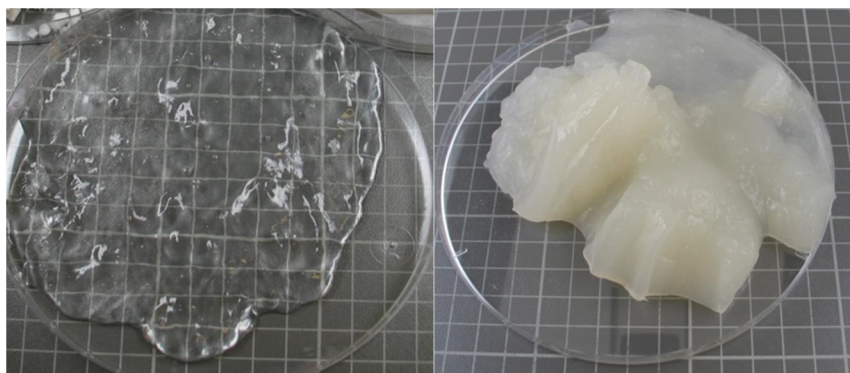
Selluloosanofibrillien valmistus puhtaasti mekaanisesti kuluttaa paljon energiaa, mikä luonnollisesti nostaa valmistusprosessin kustannuksia. Energiankulutuksen pienentämiseksi voidaan mekaaniseen kuidutukseen yhdistää kemiallisia tai entsyymaattisia esikäsittelyjä. Esikäsittelyjen vuoksi myös valmistettujen selluloosanofibrillien ominaisuudet poikkeavat puhtaasti mekaanisesti valmistettujen nanofibrillien ominaisuuksista. Ulkoisten mittojen lisäksi kemialliset esikäsittelyt vaikuttavat oleellisesti myös fibrillien pinnan varaustilaan.

Selluloosanofibrillien on valmistuksessa on tyypillisesti käytetty hyväksi esimerkiksi TEMPO (2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyli) -avusteista hapetusta (kuva 11) [25–28] tai karboksimeylointia [29]. Näissä käsittelyissä selluloosafibrillien pinnalla olevat vapaat hydroksyyliiryhmät (OH) hapetetaan karboksyyliiryhmiksi (COOH), jolloin voimakkaita vetysidoksia ei pääse muodostumaan fibrillien välille ja niiden välinen tartuntavoima vähenee. Kemiallisen käsittelyn jälkeen kuidut on

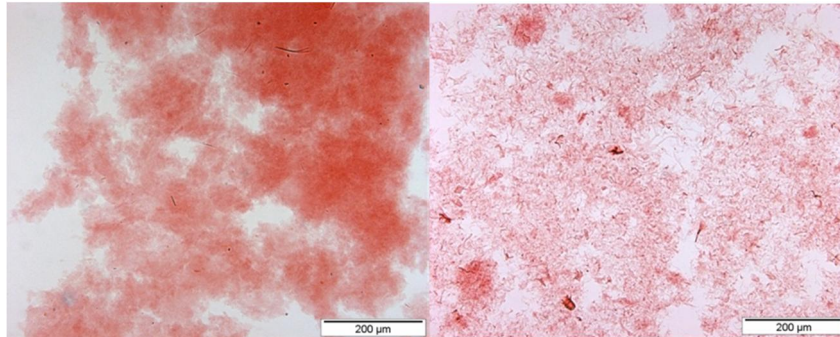
helppo hajottaa mekaanisesti ja saatava materiaali koostuu yksittäisistä nanokuiduista, joiden leveys on yleensä pienempi kuin puhtaasti mekaanisilla käsittelyillä valmistettujen selluloosananofibrillien (esimerkiksi TEMPO-hapetettujen 3–5 nm), pituuden ollessa kuitenkin samaa luokkaa ja muototekijän korkea. Erona puhtaasti mekaanisesti valmistettuihin selluloosananofibrilleihin on lisäksi se, että yksittäiset nanokuidut eivät ole haaroittuneita ja materiaali on yleensä homogeenisempää. Erot erilaisten kemiallisten esikäsittelyjen avulla valmistettujen selluloosananofibrilligeelien fibrillien koossa voidaan nähdä geelien väristä (kuva 14) tai niiden valo- (kuva 15) tai atomivoimamikroskooppikuvien (kuva 16) avulla.



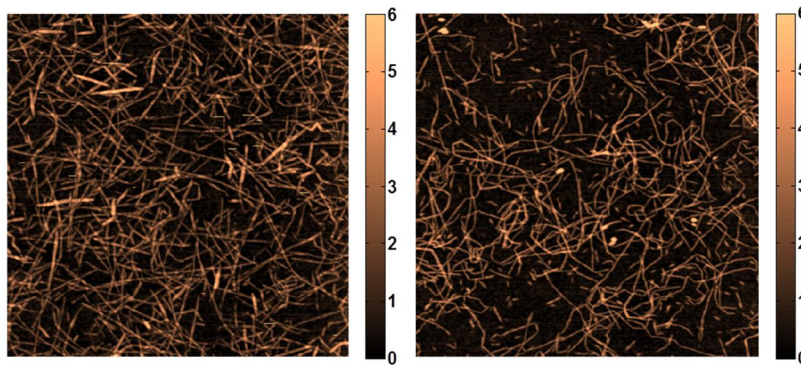
Kuva 11. TEMPO-avusteisen hapetuksen periaate. Kuva uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla viitteestä [30]. © (2014) American Chemical Society.



Kuva 12. TEMPO-esikäsitelty (vasen) ja karboksimeetyloitu (oikea) selluloosananofibrilligeeli [14].



Kuva 13. Valomikroskooppikuvat TEMPO- (vasen) ja karboksimeetyloiduista (oikea) selluloosananofibrilleeistä [14].



Kuva 14. Atomivoimamikroskooppikuvat TEMPO- (vasen) ja karboksimeetyloiduista (oikea) selluloosananofibrilleeistä [14].

Entsymaattisia käsittelyjä voidaan käyttää helpottamaan kuituuntumista ja säästämään energiaa. Usein käytetty entsyymi on endoglukanaasi, jonka uskotaan hajottavan selluloosaa erityisesti järjestäytymättömiltä (amorfisilta) alueilta. Endoglukanaasikäsittelyssä tehdään esijauhatus kuidun turpoamisen lisäämiseksi ja kuidunseinämän paljastamiseksi, minkä jälkeen suoritetaan entsyymikäsittely endoglukanaasilla, jauhatus ja homogenointi. Menetelmällä on tuotettu halkaisijaltaan 5–20 nm olevia selluloosananofibrillejä ja fibrilliagregaatteja [19,31].

Sulfiittimassan karboksimeetyloinnin on havaittu vähentävän homogenoinnin energiankulutusta alkuperäisestä 27 000 kWh/t arvoon 500 kWh/t ja entsyymikäsittelyn arvoon 1500 kWh/t [19,32,33]. Vastaavasti sulfaattimassan energiankulutus vähenee karboksimeetyloinnin johdosta arvosta 12 000–70 000 kWh/t arvoon 500 kWh/t [32–34].

VTT on hiljattain hakenut patenttia korkeassa sakeudessa tapahtuvalle selluloosafibrillien valmistusmenetelmälle (kuva 15). Menetelmä perustuu neljään pääkohtaan: korkeaan sakeuteen (20–30 %), matalan energian mekaaniseen sekoi-

tukseen, sellulaasientsyymeihin sekä entsyymien aktiivisuuden säätämiseen prosessoinnin aikana lämpötilan avulla [35]. Kuitujen fibrillaatioastetta voidaan säätää prosessiolosuhteilla. Syntynyttä materiaalia voidaan hyödyntää pitkälle jauhettujen selluloosananofibrillien sijaan sovelluksissa, joihin tarvitaan halvempaa, vähemmän homogeenista mutta hyvin fibrilloitunutta kuitua, kuten paperin ja pakkausmateriaalien sekä biokomposiittien vahventimena, ilmansuodattimissa, kestävässä kalvoissa, uusissa selluloosarakenteissa (esimerkiksi 3D-tulostuksella valmistetut tukirakenteet kudosten korjausleikkauksille), valetuissa, muovivaikureissa korvaavissa kovia tuotteita sekä elektroniikan komponenteissa (esimerkiksi biopohjaiset paterit).



Kuva 15. Selluloosafibrillien valmistus korkeassa sakeudessa [36].

### 3.3 Selluloosananokiteiden valmistus

Selluloosananokiteiden valmistus tapahtuu happohydrolyysin avulla, jonka aikana selluloosan amorfiset osat hajoavat ja kiteiset osat vapautuvat. Hydrolyysin lopettamiseksi suspensio laimennetaan vedellä ja happo poistetaan kiteistä sentrifugoimalla ja dialyysin avulla. Happokäsittelyä seuraa mekaaninen käsittely kuten sonikointi, jonka tuloksena saadaan stabiili selluloosananokidesuspensio [9,13,37].

Prosessiolosuhteet, kuten happoväkevyys, hydrolyysi-aika, lämpötila ja materiaalien puhtaus, vaikuttavat käytettävän raaka-aineen lisäksi paitsi prosessin saantoon, myös muodostuvien nanokiteiden kokoon, muotoon ja pintavaraukseen [9,37]. Optimaaliseksi rikkihappokonsentraatioksi näyttää vakiintuneen 64 % [35]. Selluloosananokiteiden saanto on yleensä 20–45 % [34]. Pidemmän hydrolyysiajan ja korkeamman lämpötilan on havaittu johtavan lyhyempiin selluloosakiteisiin [38–40].

Selluloosananokiteiden valmistuksessa käytetyllä hapolla on suuri merkitys muodostuvien kiteiden ominaisuuksille. Yleisimmin käytössä oleva happo on rikkihappo, mutta myös suolahappoa käytetään yleisesti. Rikkihapon avulla suoritettavassa hydrolyysissä nanokiteiden pinnat varautuvat negatiivisesti ja näiden varauksen välisten hylkimisen ansiosta nanokiteet muodostavat liuokseen pysyvän kolloidin [9,13]. Mikäli happohydrolyysiin käytetään suolahappoa, kiteiden kol-

loidaalinen vakaus liuoksessa on huono ja ne muodostavat helposti aggregaatteja. Kemiallisella muokkauksella voidaan tässäkin tapauksessa lisätä pinnan varaustilaa. Suomessa on tutkittu nanokiteisen selluloosan valmistusta suolahappohöyryllä ja mekaanisella hajotuksella. Menetelmän etuina ovat lähes 100 %:n saanto, liuottimen kierrätettävyys sekä perinteiseen rikkihappohydrolyysiin verrattuna yksinkertaisempi prosessi [41].

### 3.4 Raaka-aineen vaikutus

Raaka-aineen koostumuksella on suuri merkitys materiaalin jauhautuvuuteen ja selluloosanofibrillien kokojakaamaan. Esimerkiksi on havaittu, että lähtöaineen korkeampi hemiselluloosapitoisuus helpottaa selluloosakuitujen fibrilloitumista ja pienentää muodostuvien fibrilliaggregaattien kokoa: ilmeisesti hemiselluloosan läsnäolo vähentää fibrillien välistä kontaktia ja niiden agglomeroitumista [42,43]. Valkaisemattoman, ligniinipitoisen sellumassan jauhautuvuuden on havaittu olevan parempi kuin valkaistun massan, mikä johtuu todennäköisesti sekä massojen ligniini- että hemiselluloosapitoisuuksista [44]. Valkaisemattomasta massasta valmistetut selluloosanofibrillit ovat myös rakenteeltaan hienompia ja tasalaatuisempia kuin valkaistusta massasta valmistetut [45,46]. Toisaalta korkean ligniinipitoisuuden omaavien mekaanisten massojen jauhaminen tuotti heterogeenista materiaalia [46]. Sellumassakuitujen jauhautuvuuden on ehdotettu olevan riippuvainen kuitujen varauksesta; korkeamman varauksen omaavat kuidut, kuten ne, jotka sisältävät paljon ksylaania, jauhautuvat helpommin kuin ne, joissa varaustila on alhaisempi [47]. Raaka-aineen hemiselluloosa-, ligniini- ja pektiinipitoisuuksilla saattaa olla merkitystä myös selluloosanofibrillien muihin ominaisuuksiin. Esimerkiksi ligniinipitoisista kemiallisista massoista valmistettujen nanofibrillikalvojen veden absorptio- ja pidätysominaisuudet havaittiin paremmiksi kuin valkaistusta massoista valmistettujen nanofibrillikalvojen, kun taas näillä vesibarrierominaisuudet olivat paremmat [48].

Selluloosanokiteiden morfologia ja ulkoiset mitat ovat riippuvaisia niiden selluloosalähteestä. Esimerkiksi raaka-aineiden kiteisyysasteen on todettu vaikuttavan nanokiteisen selluloosan ulkoisiin mittoihin; puun selluloosasta saadaan korkean kiteisyyden omaavia, kapeita (5–10 nm) ja lyhyitä (100–300 nm) sauvamaisia partikkeleita. Muista raaka-aineista, kuten vaippaeläimen kuoresta ja levästä, eristetyn nanokiteisen selluloosan mitat ovat lähellä mikrofibrilloidun selluloosan mittoja: leveys 5–60 nm ja pituus 100 nanometristä yli 1000 nanometriin [9,37].

### 3.5 Ominaisuuksien muokkaus

Suuren ominaispinta-alansa johdosta selluloosananomateriaalit ovat hyvin reaktiivisia ja niiden pinta helposti muokattavissa. Muokkauksen olosuhteet täytyy kuitenkin valita siten, että selluloosananomateriaalien morfologia tai potentiaaliset ominaisuudet, kuten lujuus, eivät kärsi käsittelyn takia.



Eräs tärkeimmistä selluloosananomateriaalien muokkauksen tavoitteista on niiden hydrofobisuuden lisääminen, jotta ne olisivat yhteensopivia hydrofobisten polymeerien kanssa esimerkiksi komposiitteja valmistettaessa [9,49,50]. Pinnan hydrofobointiin on käytettävissä muun muassa seuraavat käsittelyt:

- Asetylointi
- Silylointi
- Karboksylointi
- Kationisointi
- Kiinnitysaineiden (esim. silaani) lisääminen
- Graftaus eli vahvojen sidosten muodostaminen selluloosan ja haluttujen aineiden, kuten isosyanaattien, välille.

Muokkauksella voidaan myös lisätä selluloosananomateriaalien toiminnallisuutta. Esimerkiksi selluloosananofibrillien muokkaamisen graftaamalla tarkoitukseen sopivalla polymeerillä on havaittu antavan selluloosakalvolle antimikrobiaalisia ominaisuuksia [51].

Selluloosananokiteiden pinnan muokkauksella voidaan pyrkiä myös parantamaan kiteiden stabiiliteettia orgaanisissa liuottimissa.

Sulfonoinnilla voidaan vaikuttaa selluloosananomateriaalien pysyvyyteen vesiliuoksissa. Pinnan sulfonointi rikkihappokäsittelyllä lisää kuitujen välistä hylkimistä ja parantaa liuoksen vakautta. Olosuhteet täytyy kuitenkin valita tarkasti, ettei sulfonointi johda happohydrolyysiin ja nanokiteisen selluloosan muodostumiseen, jollei tämä ole käsittelyn perimmäinen tarkoitus.

Pinnan karboksyloinnilla, esimerkiksi karboksimeetyloinnin tai TEMPO-avusteisen hapetuksen keinoin, voidaan lisätä yksittäisten nanoselluloosakuitujen välistä hylkimistä ja vaikuttaa niiden vesiliuosten vakauteen. Samalla mekanismilla kyseiset käsittelyt helpottavat myös selluloosakuitujen fibrilloitumista mekaanisessa käsittelyssä.

## 4. Selluloosananomateriaalien tärkeimmät ominaisuudet

### 4.1 Luja materiaali

Selluloosananomateriaalien lujuuspotentiaali ja joustavuus on arvioitu suureksi. Yksittäisten mikro- tai nanokuitujen lujuusarvoja ei ole julkaistu laajalti, todennäköisesti suorien mittausten puutteesta johtuen. Käytössä olevat menetelmät antavat myös toisistaan poikkeavaa tietoa. Selluloosakiteen kimmokertoimen arvoksi on röntgendiffraktion avulla pystytty määrittämään 137 GPa [52]. Yksittäisen bakteeriselluloosakuidun kimmokertoimen arvoksi on puolestaan atomivoimamikroskoopin avulla mitattu  $78 \pm 17$  GPa [53] ja Raman spektroskopiolla 114 GPa [54]. Vaippaeläimestä peräisin olevan nanokokoisen selluloosakiteen kimmokertoimen arvoksi on mitattu atomivoimamikroskoopilla  $150.7 \pm 28.8$  GPa [55] ja Raman spektroskopiolla 143 GPa [56]. TEMPO-avusteisella hapetuksella valmistetun selluloosafibrillin kimmokertoimeksi on atomivoimamikroskoopilla mitattu  $145.2 \pm 31.3$  GPa [55]. Röntgendiffraktion, elektronimikroskopian sekä mallinnuksen avulla on selluloosananofibrillin akselin suuntaisen kimmokertoimen arvoksi arvioitu 65 GPa [57]. Vertailun vuoksi mainittakoon, että alumiinin kimmoerot on 69 GPa, teräksen 200 GPa ja lasin 69 GPa.

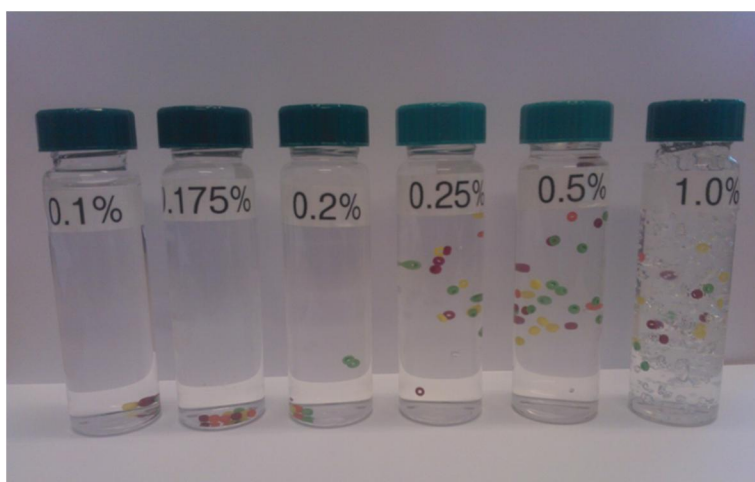
Selluloosananomateriaalien lujuuspotentiaalia on pyritty arvioimaan niistä valmistettujen kalvojen lujuuden perusteella. Selluloosananofibrilleistä valmistettujen kalvojen vetolujuudelle on mitattu arvoja välillä 129–312 MPa ja kimmokertoimen arvoiksi on saatu arvoja välillä 6–17 GPa [8,28,31,58,59]. Selluloosananomateriaaleista valmistettujen kalvojen lujuudet ovat riippuvaisia kalvojen valmistusmenetelmästä ja ominaisuuksista (neliömassa, paksuus, tiheys), joten materiaalien lujuusominaisuuksien vertailu on vaikeaa.

### 4.2 Reologiset ominaisuudet

Selluloosananofibrillit muodostavat vesiliuoksessa geelin jo hyvin alhaisissa pitoisuuksissa, jopa 0,125 %:ssa [19], mikä johtuu fibrillien välisistä voimakkaista vuorovaikutusvoimista (kuva 16). Pitoisuuden ylitettyä tietyn kriittisen konsentraation fibrillit muodostavat kimmoisan verkoston. Geelien viskositeetti laskee leikkaus-

voimien vaikutuksesta, ja leikkausohenevuutta on havaittu sekä alhaisilla että korkeilla leikkausvoimilla [60,61]. Leikkausohenevuudella on merkitystä, kun ajatellaan selluloosananomateriaalien käyttöä esimerkiksi päällysteissä.

Nanokiteinen selluloosa muodostaa vesiliuoksessa kolloidaalisen dispersioon, jonka pysyvyys riippuu kiteiden valmistukseen käytetystä haposta. Nanokiteisen selluloosan vesidisersioiden viskositeetti on matalampi kuin selluloosananofibrillidisersion, mutta liuokset ovat molemmissa tapauksissa leikkausohenevia.



Kuva 16. Geelinmuodostus selluloosananofibrillejä sisältävissä vesiliuoksissa pitoisuuden kasvaessa (kuvan lähde: VTT).

### 4.3 Suuri aktiivinen partikkelipinta ja verkostonmuodostus

Selluloosakuitujen mekaaninen käsittely aiheuttaa kuituseinämien halkeilua sekä ulkoista ja sisäistä fibrillaatiota, mikä johtaa materiaalin ominaispinta-alan kasvuun. Myös nanokiteisellä selluloosalla on suuri ominaispinta-ala tilavuuteensa suhteutettuna. Kasvanut ominaispinta-ala tekee selluloosananofibrilleistä ja -nanokiteistä reaktiivisen ja helposti kemiallisesti muokattavan. Selluloosananofibrillien spesifiseksi pinta-alaksi on yleisesti arvioitu  $100\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$  [20], mutta jopa niinkin korkeita arvoja kuin  $480\text{ m}^2/\text{g}$  on esitetty [62]. Selluloosananokiteille tyypillisesti esitetty arvo on luokkaa  $150\text{--}250\text{ m}^2/\text{g}$  [63,64]. Saadut arvot riippuvat sekä valmistus- että mittausmenetelmästä. Näytteen kuivaus ennen mittauksia on kriittinen vaihe.

Pinnalla olevien hydroksyyliyhmiensä ansiosta selluloosa on hydrofiilinen eli vettä suosiva materiaali. Selluloosananomateriaalien vedenadsorptioon ja veden pidätyskykyyn vaikuttaa lisäksi niiden suuri ominaispinta-ala ja siten suuri määrä vapaita hydroksyyliyhmiä. Sovelluksesta riippuen vesihakuisuus voi olla joko positiivinen tai negatiivinen ominaisuus.

Selluloosakuitujen muodostama verkostorakenne perustuu kuitujen pinnalla oleviin hydroksyyliiryhmiin (OH), joiden välille muodostuu vahvoja vetysidoksia. Nanokokoisten selluloosakuitujen ominaispinta-ala on suuri ja ne ovat joustavia ja pienikokoisia, joten niiden välille muodostuva verkosto on hyvin vahva mikrokoisten kuitujen verkostoihin verrattuna. Selluloosananofibrillien ja bakteeriselluloosan korkea muototekijä (pituus/leveys) vaikuttaa osaltaan vahvojen verkkorakenteiden syntyyn.

#### **4.4 Kalvonmuodostus ja korkea järjestyneisyys**

Selluloosananomateriaaleilla on kuivuessaan taipumus kalvonmuodostukseen [65]. Selluloosananofibrilleistä valmistetut kalvot ovat lujia, ohuita, sileitä ja tiheitä ja niiden lämpötilankesto on hyvä. Kalvojen läpinäkyvyys kasvaa mekaanisen käsittelyn intensiteetin lisääntyessä, eli mitä hienompaa ja fibrilloituneempaa materiaali on, sitä suurempi sen läpinäkyvyys.

Sauvamaiset partikkelit, kuten selluloosananokiteet, muodostavat liuoksessa kriittisen konsentraation ylitettyään spontaanisti järjestäytyneen rakenteen. Kriittistä konsentraatiota alhaisemmissa konsentraatioissa järjestäytynyt rakenne hajoaa. Järjestäytynyt rakenne on mahdollista säilyttää liuoksesta valmistetussa filmissä. Nanokiteiden itsekseen järjestäytyminen antaa selluloosananokiteitä sisältävälle liuokselle nestekideominaisuuksia. Muuttamalla nanokiteisten suspensioiden ionista vahvuutta voidaan valmistaa filmejä, jotka heijastavat värillistä valoa. Ulkoista magneettikenttää voidaan myös käyttää kiteiden orientoimiseen. Selluloosananokiteitä sisältävistä vesisuspensioista voidaan vettä haihduttamalla valmistaa selluloosafilmejä, joiden uudelleen dispergointi veteen on helppoa pinnan sulfaattiryhmien ansiosta.

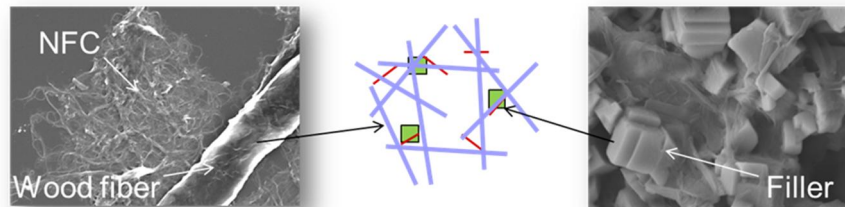
## **5. Selluloosananomateriaalien tekniset sovellusmahdollisuudet**

Ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta selluloosananomateriaaleilla on paljon potentiaalisia sovelluskohteita. Tässä luvussa tarkastellaan erilaisia sovellusmahdollisuuksia selluloosananomateriaalien ominaisuuksien kautta: minkälaiseen käyttötarkoitukseen tietty ominaisuus antaa mahdollisuuden.

### **5.1 Lisää lujuutta keveisiin materiaaleihin**

#### **5.1.1 Paperinvalmistus ja kuitupakkaukset**

Selluloosananofibrillejä voidaan hyödyntää kuiva- ja märkälajuuden lisäämiseen sekä paperin- että monikerroksisten pakkausmateriaalien valmistuksessa [12,34,66–72]. Paperinvalmistuksessa selluloosananofibrillit vahvistavat puukuitujen verkoston välisiä sidoksia (kuva 17). Selluloosananofibrillien hyvät lujuusominaisuudet mahdollistavat korkeamman täyteainepitoisuuden paperissa, jolloin tuotteelle saadaan paremmat optiset ominaisuudet sekä neliömassan laskiessa alhaisemmat kustannukset. Selluloosananofibrillien lisäyksen vaikutusta paperikoneen vedenpoistoon ja paperin ominaisuuksiin on tutkittu myös pilotmittakaavassa [73]. Tulokseksi saatiin, että selluloosananofibrillien lisäys parantaa paperin vetolujuutta huolimatta alhaisemmasta neliömassasta. Vedenpoistossa nähtiin lasku viiraosalla mutta puristusosan jälkeen kuiva-ainepitoisuus oli 1–3 % referenssiä korkeampi. Rainan kimmokerroin kasvoi selluloosananofibrillilisäyksen johdosta huomattavasti ja taivutusjäykkyys pysyi entisellä tasolla. Paperin huokoisuus pieneni 20–30 %. Selluloosananofibrillien negatiivinen vaikutus nähtiin alhaisempana opasiteettina.



Kuva 17. Puukuitu-selluloosananofibrilli-täyteaineverkosto [74].

Selluloosananofibrillit voivat tuoda paperi- ja kartonkituotteisiin paitsi lujuutta, myös niiden pinnalle lisättynä parannusta barrier-ominaisuuksiin (kappale 5.3.1) tai painettavuuteen sekä uusia toiminnallisia ominaisuuksia, kuten hydrofobisuutta, antimikrobiaalisuutta tai sähkön johtokykyä [75].

### 5.1.2 Polymeerikomposiitit

Selluloosananofibrillit soveltuvat käytettäväksi vahventimina komposiiteissa paitsi lujuus- ja kimmo-ominaisuuksiensa, myös pienen kokonsa takia [8,9,49]. Selluloosamassojen kuituihin verrattuna nanokokoiset kuidut sisältävät vähemmän amorfista selluloosaa, jonka vedenabsorptio on korkea ja omiaan aiheuttamaan ongelmia polymeerimatriisissa. Erään tutkimuksen mukaan selluloosananofibrillejä voidaan hyödyntää vahventimena, mikäli se täyttää tietyt kriteerit, joista tärkeimpänä ovat oikeat ulkoiset mitat eli leveys ja pituus tai näiden suhde eli muototekijä, jonka tulisi olla  $>60$  [76]. Toisena, vähemmän tärkeänä kriteerinä on jäykkyys, joka riippuu selluloosananofibrillien kiteisyydestä. Kiteisyyden tulisi olla enemmän kuin 20 %, mielellään enemmän kuin 70 %. Nanofibrillit eivät saisi myöskään aggregoitua.

Selluloosananokiteiden etuina verrattuna pidempiin selluloosakuituihin ovat korkean kimmokertoimen lisäksi hyvä dispergoituvuus ja alhaisempi kosteuden absorptio sekä suuri ominaispinta-ala [49,50]. Haittapuolena on nanokiteiden pieni koko, lähinnä pituus. Tietyistä raaka-aineista peräisin olevat nanokiteet ovat yksinkertaisesti liian lyhyitä, jotta niistä olisi hyötyä rasituksen jakajana komposiitissa. Vahventimena selluloosananokiteitä voidaankin käyttää, jos ne ovat pituudeltaan verrattavissa selluloosananofibrilleihin. Tämänkaltaista nanokiteistä selluloosaa saadaan esimerkiksi vaippaeläimen kuoresta ja maatalousjätteen (sokeriruoko ja perunamukulat) kuitujen seinämistä [9].

Komposiitin valmistaminen bakteeriselluloosasta onnistuu esimerkiksi lisäämällä matriisimateriaalia suoraan kasvatusliuokseen, jolloin bakteeriselluloosafibrillien kasvaessa muodostuu sen ympärille komposiittirakenne. Bakteeriselluloosan etuina komposiiteissa ovat sen luonnonkuituja korkeampi kimmokerroin ja suuri ominaispinta-ala tilavuuteen suhteutettuna, mikä on erityisen hyödyllinen ominaisuus komposiittien valmistusprosessia ajatellen. Korkea kiteisyysaste (~90 %) on

myös tärkeä ominaisuus komposiittien vahventimelle. Korkea hinta rajoittaa bakteeriselluloosan käyttöä komposiiteissa ja bakteeriselluloosa soveltuukin parhaiten korkean lisäarvon komposiitteihin [9,49].

Eräässä tutkimuksessa on havaittu, että selluloosananofibrillit antavat paremmat tulokset komposiittien vahventimena kuin selluloosananokiteet [77]. Selluloosananofibrillien käyttäminen lateksin vahventimena nosti vetolujuuden puhtaan lateksin arvosta 0,2 MPa:sta komposiitin arvoon 6,3 MPa. Vastaava arvo selluloosananokiteitä käytettäessä jäi alhaisemmaksi, 1,5 MPa. Selluloosananofibrilleillä pituus saattaa kuitenkin olla sen heikkous: dispergoitaessa kuidut voivat takertua toisiinsa muodostaen aggregaatteja ja tuloksena on rakenteeltaan epätasainen komposiitti.

Toisessa tutkimuksessa vertailtiin selluloosananofibrilleistä ja bakteeriselluloosasta valmistettujen nanopapereiden ominaisuuksia epoksihartsin vahventimena [78]. Molemmista tapauksissa epoksinanokomposiitin kimmokerroin saatiin arviolta 8 GPa ja vetolujuudeksi 100 MPa, eikä suuria eroja selluloosananofibrillien ja bakteeriselluloosan välillä nähty. Bakteeriselluloosa lisäsi kuitenkin komposiitin vetolujuutta hieman selluloosananofibrillejä enemmän, johtuen sen korkeammasta pintaenergiasta, joka parantaa nanokuitujen ja matriisin adheesiota. Bakteeriselluloosaa sisältävien nanokomposiittien murtovenymä oli myös jonkin verran parempi, johtuen nanopaperin korkeammasta vetomurtotyöstä.

Selluloosananofibrilleistä voidaan valmistaa komposiitteja yhdessä hydrofiilisten tai hydrofobisten matriisien kanssa. Esimerkkejä käytetyistä hydrofiilisistä matriiseista ovat akryylit, epoksit, lateksi, polyvinyylialkoholi (PVOH), polyuretaani sekä lukuisat luonnonpolymeerit: tärkkelys, amylopektiini ja kitosaani. Hydrofobisia matriiseja puolestaan on raportoitu ainakin polyetylenei (PE), polypropyleeni (PP) sekä polylaktidi (PLA). Johtuen selluloosan omasta hydrofiilisestä luonteesta komposiittien valmistus onnistuu parhaiten hydrofiilistä matriisia käytettäessä. Mikäli kuitenkin halutaan käyttää hydrofobisia matriiseja, tarvitsee selluloosananofibrillien pintaa yleensä muokata hydrofobisemmaksi, jotta saavutettaisiin optimaalinen yhteensopivuus (katso kohta 3.5) [8,9,49].

Esimerkiksi lisäämällä pieniä määriä (0,5–3 %) kemiallisesti muokattuja selluloosananofibrillejä vesiliukoisen polymeerin, polyvinyylialkoholin (PVOH), joukkoon on pystytty valmistamaan biopohjainen komposiitti, jolla on erinomaiset mekaaniset ominaisuudet ja esimerkiksi huomattavasti korkeampi kimmokerroin ja vetolujuus kuin puhtaalla PVOH-kalvolla [79,80]. Selluloosananofibrilliläisyyksensä ansiosta voidaan komposiitista valmistaa aiempaa ohuempaa ja täten saavuttaa merkittäviä materiaali- ja kustannussäästöjä (kuva 18). Näin aikaansaatu biokomposiittikalvo on läpinäkyvä ja biohajoava, ja sille sopivia sovelluskohteita ovat esimerkiksi pakkaukset, vesiliukoiset pussit (mm. pesuaineille tai pyykeille) ja kovan kulutuksen kohteeksi joutuvat päällysteet sekä polarisaattorikomponentit, kuten TV-ruudut ja aurinkolasit (katso myös kappale 5.3).



Kuva 18. Ohuemman PVOH-kalvon valmistaminen kemiallisesti muokatus selluloosananofibrillilisäyksen avulla [36].

Selluloosananofibrilleistä on mahdollista valmistaa myös luontoa jäljitteleviä, hyvin vahvoja ja kevyitä komposiitteja, joiden pääkomponenttina toimivat selluloosananofibrillit, väliaineenaan pehmeä polymeeri [81].

Selluloosananomateriaalien avulla vahvennettuja polymeerikomposiitteja voidaan käyttää korvaamaan perinteisestä muovista valmistettuja osia, esimerkiksi autoteollisuuden komposiitteja, kuten ajoneuvojen paineistetut renkaat, joissa selluloosananomateriaaleja voidaan hyödyntää parantamaan renkaiden rasituksen kestoa niiden paksuutta kuitenkin lisäämättä [82]. Myös lentoteollisuus on osoittanut kiinnostustaan selluloosananomateriaaleja sisältäviin komposiitteihin. Eräs merkittävä selluloosananomateriaalien käyttökohde ovat sotateollisuuden komposiitit, kuten kevyet ja läpinäkyvät panssarit ja ballistinen lasi. Selluloosananomateriaaleja sisältäviä komposiitteja voidaan hyödyntää myös elektroniikkateollisuuden sovelluksissa, kuten litium-akuissa, sekä johtavan materiaalin mekaanisen lujuuden lisääjänä [83] että akkulevyjen erottimen materiaalina [84]. Elektroniikkateollisuuden sovelluksien merkittävyys on kasvamassa.

Selluloosananokiteitä voidaan käyttää paitsi lisäämään komposiittien lujuutta ja keveyttä, myös tuomaan toiminnallisuutta komposiitteihin. Selluloosananokiteet voivat sitoa esimerkiksi epäorgaanisia nanopartikkeleita tai muita kemiallisia komponentteja pinoilleen tai verkostoonsa tuomaan haluttuja ominaisuuksia. Mahdollisia sovelluskohteita ovat erilaiset biosensorit, katalyysi, fotosähköiset laitteet, lääkeaineiden luovutus, suodattimet ja antimikrobiaaliset sovellukset [85,86].

### 5.1.3 Vahvat langat

Selluloosasta on jo pitkään valmistettu kuituja, kuten viskoosia, esimerkiksi tekstiiliteollisuuden tarpeisiin. Kuidun valmistus on perustunut selluloosan liuotukseen ja regenerointiin. Myös selluloosananofibrilleistä on valmistettu kuituja regeneroimalla ne liuottimien avulla [87,88]. Hiljattain on myös julkaistu menetelmä erittäin lujien kuitujen tai filamenttien valmistukseen selluloosananofibrilleistä ilman liuottimia [89]. Menetelmä perustuu siihen, että selluloosananofibrillit suunnataan virtauksen aikana samansuuntaiseksi ja rakenne tehdään pysyväksi muodostamalla suspensiosta geeli ennen kuin fibrillien orientaatio katoaa. Menetelmällä on saatu aikaiseksi selluloosafilamentteja, joiden lujuus on lähellä puusta eristetyn selluloosafibrillin lujuutta.



Jatkuvia selluloosananokidekomposiittikuituja voidaan valmistaa liuksesta perinteisten kuidunvalmistusmenetelmien, kuten sähkö-, kuiva tai märkäkehuun, avulla [90,91]. Valmistettuja kuituja voitaisiin hyödyntää esimerkiksi tekstiiliteollisuudessa.

## 5.2 Apuaine nesteiden koostumuksen hallintaan

Selluloosananomateriaaleja voidaan käyttää reologian apuaineena esimerkiksi paperiteollisuudessa, maaliteollisuudessa, elintarviketeollisuudessa, lääketeollisuudessa ja kosmetiikkateollisuudessa.

Selluloosananofibrillien käyttöä on tutkittu mm. maalien, painovärien, vernissan ja vesipitoisten liimojen paksuntimena [76], öljynporauksen porausnesteen reologian säätöön ja lämpötilankeston parantamiseen [92] sekä lisäaineena paperin päällysteessä [68,93–95]. Paperin päällysteeseen lisättyinä selluloosananofibrillien on väitetty parantavan paperin ominaisuuksia, erityisesti painettavuutta. Selluloosananofibrilleillä on erinomainen vedenpidätyskyky, ja sille ominainen leikkausohenevuus helpottaa päällysteen applikointia paperin pinnalle. Selluloosananofibrillien pienen koon ja niiden alhaisen pitoisuuden johdosta päällysteestä tulee tasainen ja painettavuus paranee. Selluloosananofibrillien lisäys parantaa pigmentin siirtymistä paperiin painatusprosessissa ja johtaa kirkkaampiin väreihin ja tarkempaan painojälkeen. Eräässä tutkimuksessa kuitenkin havaittiin, että selluloosananofibrillejä sisältävät päällysteet laskivat paperin kiiltoa [95]. Lisäksi selluloosananofibrillien lisäys päällysteeseen saattaa johtaa alhaisempaan kuiva-ainepitoisuuteen ja lisääntyneeseen energiantarpeeseen kuivauksen aikana. Päällystetyn inkjet-valokuvapaperin tuotannossa pienen selluloosananofibrillisisäyksen on kuitenkin havaittu parantavan sekä tuotantotehokkuutta että paperin laatua [96].

Elintarviketeollisuudessa selluloosananofibrillejä voidaan hyödyntää stabilointiaineina elintarvikkeissa, esimerkiksi täytekeksien täytteen leviämisen kontrollointiin [97] tai erilaisten elintarvikkeiden (juomat, keitot, kastikkeet, hillot, eläinten ruoat jne.) rakenteen säätämiseen sekä pysyvyyden parantamiseen [98]. Stabiloijana, paksuntajana ja reologian säätäjänä selluloosananofibrillejä on tutkittu myös monissa kosmetiikka- ja lääketeollisuuden tuotteissa [99–101].

Selluloosananokiteitä lisäämällä voidaan muuttaa monentyyppisten aineiden, kuten liusten, polymeerisulien ja partikkeliseosten, reologisia ominaisuuksia. Mahdollisia teollisia sovelluskohteita ovat esimerkiksi maalit, päällysteet, liimat, lakat, elintarvikkeet, kosmetiikka, lääkkeet ja betoni [13].

Bakteeriselluloosan on myös havaittu soveltuvan öljynporauksen fraktiointinesteen ja voiteluaineen reologian säätöön [102,103]. On kuitenkin todennäköistä, että materiaalina se on liian kallis kyseiseen käyttötarkoitukseen. Bakteeriselluloosaa voidaan myös käyttää elintarvikkeiden reologian säätöön, kuten paksuntajana ja stabiloijana [17]. Aasian maissa yleinen elintarvike nata de coco on bakteeriselluloosaa (kuva 19) [104].



Kuva 19. Nata de coco, jota valmistetaan fermentoimalla kookospähkinän mehua *A. xylinum* -bakteerin avulla. Nata de cocoa käytetään yleisesti makeutettuna, jälkiruokana tai makeisena tai yhdessä monien elintarvikkeiden kuten pikkelssien, jäätelöiden, juomien ja hedelmäsekoitusten kanssa (kuvan lähde: Wikipedia).

### 5.3 Sileät, läpinäkyvät kalvot

#### 5.3.1 Barriermateriaalit

Selluloosananofibrilleistä voidaan valmistaa lujia, joustavia ja tiheitä kalvoja, jotka paperin pintakerrokseksi levitettynä lisäävät niiden lujuutta ja vähentävät ilmanläpäisevyyttä [58,105]. Kalvoja voidaan käyttää vähentämään esimerkiksi rasvan ja hapen kulkeutuminen pakkauksen sisälle ja estämään tuotteen pilaantumista [106]. Selluloosananofibrillikalvo läpäisee kuitenkin kosteutta, ja pakkaussovelluksiin onkin kehitetty myös selluloosananofibrilleistä ja hyvin kosteutta kestävästä polymeereistä koostuvia monikerrosrakenteita. Esimerkiksi polyeteenitereftalaatista (PET), selluloosananofibrilleistä (CNF) ja polyeteenistä (LD-PE) koostuvan kolmikerrosrakenteen on havaittu omaavan tarvittavat kosteus- ja happibarrierominaisuudet, ja sitä voidaan käyttää kuivien elintarvikkeiden, kuten pähkinöiden, pakkaamiseen (kuva 20) [107]. Selluloosananofibrillien lisäyksellä kerrosrakenteeseen parannetaan sen happibarrierominaisuuksia.



Kuva 20. Läpinäkyvää PET/CNF/LDPE-kalvoa voidaan käyttää kuivien elintarvikkeiden, kuten pähkinöiden, kuivattujen hedelmien ja mausteiden, pakkaamiseen (kuvan lähde: VTT).

Myös vedelle herkempiä polymeerejä on mahdollista käyttää kerrosrakenteissa, mikäli kosteusbarrier saadaan aikaiseksi lisäainepigmenttejä lisäämällä tai kemiallisilla muokkauksilla. Esimerkiksi polyvinyylialkoholi (PVA)- / selluloosananofibrillikomposiitin kosteus- ja happibarrier-ominaisuudet paranivat huomattavasti, kun rakenteeseen lisättiin savea sekä ristosilloittumisen aikaansaamiseksi polyakryyliamidia [108]. Barrierimateriaaleina selluloosananofibrillikalvojen voidaan ajatella korvaavan esimerkiksi muovi- tai alumiinipohjaisia kalvoja. Filmien läpinäkyvyyttä voidaan käyttää lisäämään pakkauksen houkuttelevuutta, erityisesti elintarvikke-pakkauksissa. Selluloosananofibrillien pintaa muokkaamalla voidaan filmeille luoda lisäksi esimerkiksi antimikrobiaalisia ominaisuuksia [51]. VTT ja Aalto-yliopisto ovat yhteistyössä kehittäneet menetelmän muovimaisen selluloosananofibrillikalvon valmistamiseksi rullalta rullalle pilot-mittakaavassa (kuva 21) [109].

Kemiallisesti räätälöityjä selluloosananokiteitä sisältävien nanokomposiittien käyttö barrierikalvoina on herättänyt kiinnostusta. Mahdollisia sovelluskohteita olisivat suodatus, akut ja pakkaukset [49,85,86,110].



Kuva 21. Selluloosananofibrillikalvon valmistus rullalta rullalle VTT:n pilotmittakaavan Sutco-laitteella [36].

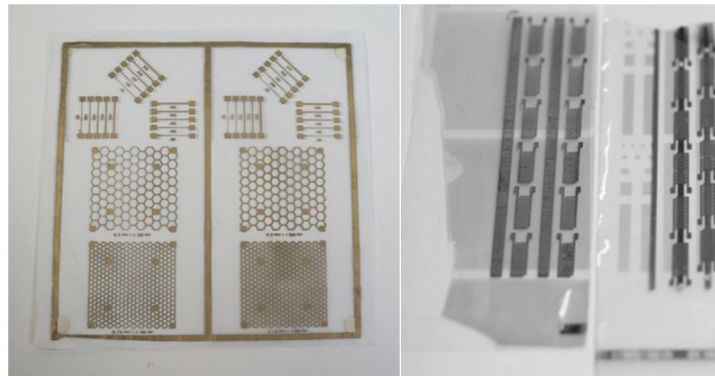
### 5.3.2 Painetun elektroniikan alustat

Selluloosananofibrillejä voidaan hyödyntää painetun elektroniikan alustoissa joko yhdessä täyteaineiden kanssa tai sellaisenaan. Selluloosananofibrillejä sisältävät korkean täyteaineen paperit tai komposiitit ovat osoittautuneet hyviksi alustoiksi painetulle elektroniikalle [111,112]. Korkean täyteaineen papereissa täyteainepitoisuus voi olla 40 %, kun taas komposiitit tyypillisesti koostuvat 80 % täyteaineesta ja 20 % selluloosananofibrilleistä. Komposiittien on havaittu kestävän lyhytaikaisesti jopa 270 asteen lämpötilaa ja 230 astetta yli 12 tuntia. Komposiiteille painetun elektroniikan, kuten LC-värähtelijän ja RFID-tunnisteen (kuva 22), toiminta on havaittu muoville painetun elektroniikan toimintaa vastaavaksi.



Kuva 22. Täyteaine-CNF-alustalle painettua elektroniikkaa. Vasemmalla LC-värähtelijä ja oikealla RFID-tunniste, joka on kuumalaminoitu muovitaskun sisälle. RFID-tunnisteen sisällön voi lukea matkapuhelimella [111,112].

Sileytensä, tiheydensä ja hyvän lämpötilankeston ansiosta selluloosananofibrillikalvot sopivat alustaksi tulostetulle elektronikalle, kuten elektrodeille ja transistoreille (kuva 23).



Kuva 23. Elektrodeja tulostettuna selluloosananofibrillikalvolle (vasen) ja TF (thin film) -transistoreja tulostettuna polymeerillä (PMMA) päällystetyille selluloosananofibrillikalvolle (oikea) (kuvan lähde: VTT).

### 5.3.3 Elektroniset näytöt

Selluloosananofibrillistä valmistettujen kalvojen matala lämpölaajeneminen, lujuus, taipuisuus ja jäykkyys sopivassa suhteessa sekä läpinäkyvyys tekevät siitä potentiaalisen materiaalin vahventamaan erilaisia rainamaisia elektronisia tuotteita, kuten taipuisia elektronisia näyttöjä (kuva 24), aurinkopaneeleita, elektronisia papereita ja sensoripaneeleita [8,113]. Selluloosananofibrillejä muokkaamalla on mahdollista lisätä tuotteisiin erilaisia toiminnallisuuksia. Esimerkiksi sähkön johtavuuden lisääminen tarvitsee selluloosan muokkauksen, sillä muokkaamaton selluloosakuitumateriaali on luonnostaan eriste.



Kuva 24. Läpinäkyvästä selluloosananokomposiitista valmistettu orgaaninen valodiode (light emitting diode, LED) -näyttö. Kuva uudelleenjulkaistu kustantajan luvalla viitteestä [113]. © (2014) Elsevier.

Nanokiteillä on liuoksessa taipumus järjestäytyä itsekseen. Tämä antaa suspensiolle nestekideominaisuuksia, joten selluloosananokiteitä voidaan hyödyntää myös elektronisten näyttöjen valmistuksessa. Nestekiteiden muodostuminen ja muuttuminen on kuitenkin hidasta, joten varsinaisiin nestekidenäyttöihin ne eivät ole sopivia.

Myös bakteeriselluloosasta valmistettuja kalvoja voidaan käyttää esimerkiksi e-kirjoissa ja -sanomalehdissä [114]. Bakteeriselluloosafilmistä saadaan sähköä johtava (tai puolijohde) lisäämällä ioneja mikrofibrillien muodostamaan verkkoon ja elektronisia värejä käytetään tuottamaan sisältöä näytölle. Bakteerinanoselluloosasta valmistettujen näyttöjen etuina voidaan pitää paperinomaisuutta, korkeaa heijastavuutta ja kontrasteja, taipuisuutta, kevytrakenteisuutta ja biohajoavuutta.

#### 5.3.4 Värilliset kalvot

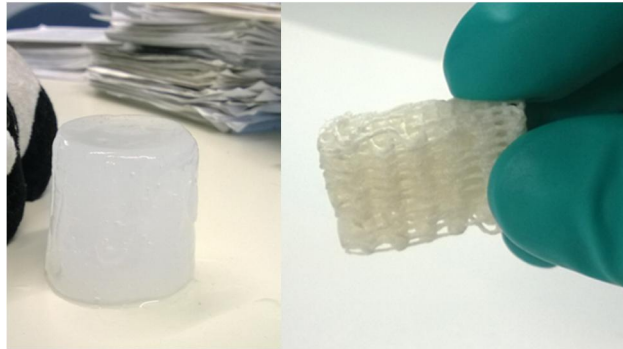
Selluloosananokiteistä valmistettuja kalvoja, joiden heijastama väri vaihtuu katsojaskulmasta riippuen, voidaan käyttää optisina merkitsijöinä esimerkiksi turvapereissa, henkilötodistuksissa tai luottokorteissa [115–118].

### 5.4 Vettä sitovat, pidättävät ja luovuttavat verkostorakenteet

Suuren spesifisen pinta-alansa ja hydrofiilisyytensä ansiosta selluloosananomateriaalit pystyvät jo pieninä pitoisuuksina sitomaan itseensä suuria määriä vettä. Tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää muun muassa lääketieteellisissä sovelluksissa, erilaisissa hygieniatuotteissa ja elintarvikkeissa.

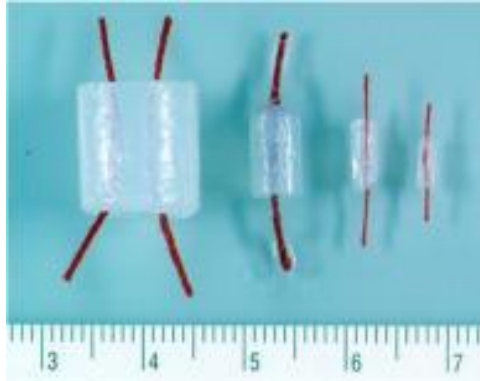
#### 5.4.1 Lääketieteelliset sovellukset

Selluloosananofibrilleistä ja vedestä tai kasvatusliuoksesta muodostunut hydrogeeli on osoittautunut hyväksi kasvatusalustaksi soluille [119]. 1–2 % selluloosananofibrillejä sisältävästä hydrogeelistä on mahdollista valmistaa runko kantasolujen kasvatukseen 3D-tulostuksella [120]. Runko voidaan tulostaa selluloosananofibrilligeelistä, kylmäkuivata ja lisätä solut aerogeeleihin tai vaihtoehtoisesti solut voidaan lisätä hydrogeeliin jo ennen tulostusta (kuva 25). Jälkimmäisessä tapauksessa soluja voidaan kasvattaa hydrogeelissä muodostamaan rungon rakenteen mukaisia kudosislantteja. Selluloosananofibrillikalvojen on myös osoitettu soveltuvan alustaksi lääketieteelliseen diagnostiikkaan ja immunoanalyyseille [121,122]. Selluloosananofibrillikalvoja, -partikkeleita ja aerogeelejä voidaan myös hyödyntää lääkkeiden kontrolloituun vapautumiseen ja luovutukseen [123–125].



**Kuva 25.** Stabiili selluloosananofibrillihydrogeelirakenne (1 % geeli, korkeus 7 cm, vasen) ja pakastekuivattu selluloosananofibrilliaerogeeeli (oikea) [121].

Bakteeriselluloosaa voidaan potentiaalisesti käyttää runkona rustokudoksen [126] ja pienten verisuonien [127] korjausleikkauksissa sekä tukena niiden uusiutumisessa sekä kudosislanttien, kuten verisuonten, materiaalina (kuva 26) [128]. Bakteeriselluloosan etuina muihin nanoselluloosiin verrattuna ovat sen puhtaus ja mahdollisesti parempi bioyhteensopivuus ihmisten kudosten kanssa. Bakteeriselluloosaa voidaan myös käyttää erilaisten haavasiteiden materiaalina (kuva 27) [128]. Sen käyttö haavasiteissä perustuu ainutlaatuihin nanorakenteeseen, joka mahdollistaa ideaalisen kosteat olosuhteet haavan parantumiselle ja ihon uudistumiselle. Keinotekoisiiin verisuoniin se soveltuu erittäin hienon nanorakenteensa, hydrofiilisyytensä ja muokkautuvuutensa ansiosta.



Kuva 26. Eri halkaisijan omaavia BASYC® -verisuonisiirteitä (kuvan lähde: <http://www.polymet-jena.de/en/nanocellulose/medical-application.html>).



Kuva 27. Suprasorb® X, bakteeriselluloosasta valmistettu haavaside, valmistaja Lohmann & Rauscher.

#### 5.4.2 Hygieniatuotteet

Hienojakoinen selluloosa pystyy paitsi adsorboimaan ja pidättämään suuria määriä vettä, myös luovuttamaan sitä hallitusti. Näitä ominaisuuksia voidaan ajatella hyödynnettävän erilaisissa hygieniatuotteissa, kuten kertakäyttöisissä vaipoissa ja siteissä [129], tai muissa adsorboiviin kuitukankaisiin perustuvissa tuotteissa, kuten haavasiteissä [130] ja puhdistusliinoissa [131]. Yleisesti selluloosananofibrillen pääasiallisena tehtävänä näissä tuotteissa on muodostaa adsorbentti matriisi, kuituverkosto, johon runsaasti vettä sitova polymeeri saadaan kiinnittymään. Tuotteissa runsaasti vettä sitovan polymeerin määrä on yleensä pieni, eikä se pysty sitomaan siihen tulevaa nestettä riittävällä nopeudella. Täten selluloosananofibrilleistä muodostunut matriisi pidättää suurimman osan nesteestä ja luovuttaa sen hallitusti runsaasti vettä sitovalle polymeerille. Selluloosananofibrillit tuovat myös tuotteeseen lujuutta.



### 5.4.3 Elintarvikkeet

Selluloosananofibrillien vedenpidätys ja -luovutuskykyä voidaan hyödyntää myös elintarvikkeissa, kuten apuaineena leivonnassa [132] sekä lisäaineena pakastettavissa ja dieettituotteissa [133].

## 5.5 Reaktiiviset verkostorakenteet

### 5.5.1 Membraanit

Selluloosananofibrilleistä muodostettujen kalvojen (nanopapereiden) huokokset ovat kooltaan nanometriluokkaa, joten niitä voidaan hyödyntää aineiden erotuksessa ja ne tarjoavat siis biopohjaisen vaihtoehdon synteettisille membraanimateriaaleille. Selluloosananofibrilleistä muodostettujen membraanien on havaittu soveltuvan orgaanisten liuottimien nanosuodatukseen [134]. Membraanien ominaisuuksia on myös mahdollista muokata kemiallisilla käsittelyillä, esimerkiksi lisätä niiden stabiilisuutta veden suhteen tai niiden lämpöherkkyyttä, jolloin suodatettavan nesteen lämpötilalla voidaan säädellä membraanin pintaominaisuuksia [135].

### 5.5.2 Huokoiset rakenteet

Selluloosananofibrilleistä voidaan valmistaa yhdessä luonnonkuitujen ja täyteainesten kanssa huokoisia rakenteita, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi lämmön- tai ääneneristeinä [136], pakkausmateriaaleina tai ilmansuodattimina [36]. Puukuiduista voidaan valmistaa huokoisia rakenteita vaahtorainauksen avulla ja kuivaamalla materiaali niin, että rakenne säilyy. Selluloosananofibrillien on havaittu lisäävän huokoisen puukuiturakenteen puristuslujuutta ja vaahton rakenteen palautumista puristuksen jälkeen [137].

Luonnon ilmiöiden inspiroimana on myös kehitetty hydrofobisia ja/tai oleofobisia selluloosananofibrilliaerogeelejä esimerkiksi kuljetustarkoitukseen nesteissä [138] tai keräämään orgaanisia epäpuhtauksia, kuten öljyä, vedestä [139].

Selluloosananokiteistä valmistetut vaahtot/aerogeeelit ovat hyvin huokoisia materiaaleja, tiheydeltään luokkaa 0,01–0,04 g/cm<sup>3</sup> ja pinta-alaltaan 30–600 m<sup>2</sup>/g [140–142].

Bakteeriselluloosan on havaittu soveltuvan korkean tarkkuuden kaiuttimissa ja kuulokkeissa käytettävien akustisten kalvojen valmistukseen [104].

## 6. Selluloosananomateriaalien kaupalliset sovellusnäkömöt

### 6.1 Saatavuus

Selluloosananomateriaaleja on tällä hetkellä saatavissa muutamalta kaupalliselta toimittajalta. Lisäksi useat tahot valmistavat selluloosananomateriaaleja koe- tai esikaupallisena tuotantona tai pilot-mittakaavassa. Alla kuvataan tilannetta elokuussa 2014. Tiedot perustuvat pääasiassa lehdistötiedotteisiin sekä yritysten ja muiden organisaatioiden verkkosivuihin. Tässä yhteydessä listattujen lisäksi selluloosananomateriaaleja valmistetaan laboratoriomittakaavassa lukuisissa tutkimuslaitoksissa ja yliopistoissa ympäri maailman.

#### 6.1.1 Kaupalliset toimijat

- Daicel Corporation, Japani. Mekaanisella käsittelyllä valmistetut mikrofibriloidut selluloosat eri kokoluokissa. Kauppanimenä Celish tai nano-Celish. Lisätietoa: [www.daicel.com/en](http://www.daicel.com/en)
- JRS – J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG, Saksa. Useita selluloosakuitu- tai kide tuotteita, joista tuote kauppanimellä Arbocel® UFC-100 vastaa parhaiten selluloosananomateriaalia. Lisätietoa: [http://www.jrs.de/jrs\\_en/index.php](http://www.jrs.de/jrs_en/index.php)
- Chuetsu Pulp, Japani. Yhtiö on ilmoittanut keväällä 2013 aloittavansa selluloosananofibrillien myynnin. CNF:n valmistusmenetelmänä on ACC (aqueous counter collision). Valikoimassa on yhteensä 18 eri laatua, jotka eroavat toisistaan konsentraation (1 %/10 %), raaka-aineensa (valkaistu bambu, lehti- tai havupuu) ja jauhatusteensa (nanojauhautumisen) perusteella (matala, keski tai korkea), johtuen myös erilaisiin kuidunleveysjakaumiin (leveä, keski tai kapea). Lisätietoja: <http://www.chuetsu-pulp.co.jp/> (japaninkieliset sivut)
- Sugino Machine, Japani. Karboksimeyylliselluloosasta (CMC) valmistettu nanokuitu kauppanimellä BiNF-i-s. Valmistus tapahtuu ultra- korkeapaineisen vesisuihkun avulla, joka hajottaa CMC:n nanokoon kui-

duiksi ( $d < 20$  nm,  $l \sim 2000$  nm). Hinnaksi on ilmoitettu 25–35 €/kg. Lisätietoa: <http://www.sugino.com/site/biomass-nanofiber-e/>

- Daio Paper, Japani. Aloittanut CNF-toimituksensa joulukuussa 2013. Tuotannossa käytetään omien tehtaiden raaka-aineita: valkaistua kemiallista massaa (lehti- ja havupuu), valkaistua mekaanista massaa sekä kierrätyskuitua (valkaistu aikakauslehti ja aaltopahvi).
- Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Japani. Reologisten ominaisuuksien modifiointiin tarkoitettu RHEOCRISTA on ollut markkinoilla joulukuusta 2013. Tuote sisältää 2 % CNF:ää vedessä.
- Asahi Kasei, Japani. Kehittänyt selluloosanopartikkeleihin perustuvan tuotteen NanoAct™ diagnostiikkatarkoitukseen. Lisätietoja: <http://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/>
- Oji Holdings, Japani. Tuottaa yhteistyössä Mitsubishi Chemicalsin kanssa jatkuvatoimisesti CNF-arkkeja: läpinäkyviä tai huokoisia arkkeja sekä kalvoja hartsilisäyksellä. Tuotteiden ominaisuuksina mm. suuri spesifinen pinta-ala (40–150 kertaa suurempi kuin kopiopaperilla) ja pieni huokoskoko (1/100–1/500 kopiopaperin vastaavasta). Lisätietoja: <http://www.ojiholdings.co.jp/english/index.html>
- CelluComp, Iso-Britannia. Yhtiö on kehittänyt ja patentoinut menetelmän selluloosanokuitujen eristämiseksi juurivihanneksia käyttävän elintarviketeollisuuden jätevirroista. Tuotetta myydään kauppanimellä Curran® sekä lietteenä että jauheena. Lisätietoa: <http://cellucomp.com/>
- University of Maine, USA. Pilot-laitoksen selluloosanofibrillien tuotantokapasiteetti on tonni/päivä. Lisätietoa: <http://umaine.edu/pdc/process-and-product-development/selected-projects/nanocellulose-facility/>
- Blue Goose Biorefineries (BGB), Kanada. Selluloosanokiteiden tuotantoa perustuen hapettavaan, nanokatalyyttiseen prosessiin. Lisätietoa: <http://www.bluegoosebiorefineries.com/>

### 6.1.2 Koetutanto/esikaupallinen valmistus

- Stora Enso, Suomi. Aloitti mikroselluloosan (MC) esikaupallisen valmistuksen Imatran koelaitoksessa vuonna 2011. Vuoden 2013 keväällä yhtiö ilmoitti, että selluloosamikrofibrillejä sisältävät kartonkituotteet tulevat markkinoille vuoden loppuun mennessä. Lisätietoa: <http://biomaterials.storaenso.com/>
- UPM, Suomi. Aloitti selluloosabiofibrillien esikaupallisen valmistuksen Ota Niemessä syksyllä 2011. Yhtiöllä on kaksi kauppanimeä selluloosanofibrilleihin perustuville tuotteilleen: Biofibrils™ teollisiin applikaatioihin ja GrowDex® lääketieteellisiin sovelluksiin. Lisätietoa: <http://www.upm.com/EN/PRODUCTS/biofibrils/Pages/default.aspx>

- CelluForce, Kanada. Avasi maailman ensimmäisen selluloosananokiteiden (CNC) koetuantolaitoksen tammikuussa 2012. Lisätietoa: [www.celluforce.com/en](http://www.celluforce.com/en)
- American Process Inc., USA. Valmistaa maaliskuussa 2013 käynnistyneessä koetuantolaitoksessaan sekä selluloosananofibrillejä että -nanokiteitä patentoidulla AVAP® -teknologialla. Molempia laatuja saa myös ligniinillä päällystettynä. Lisätietoja: <http://www.avapco.com/>
- Nippon Paper Group, Japan. Lokakuussa 2013 käynnistyi Japanin ensimmäinen täyden kapasiteetin esikaupallinen tuotantolaitos, joka valmistaa selluloosananofibrillejä tuotenimellä CELLENPIA kemiallisilla menetelmillä (TEMPO-hapetus ja karboksimeitylöinti). Laitoksen ilmoitettu vuosikapasiteetti ylittää 30 tonnia. Lisätietoja: <http://www.nipponpapergroup.com/english/>

### 6.1.3 Pilot-mittakaavan laitokset

- Innventia, Ruotsi. Pilot-mittakaavan nanoselluloosaa (CMF) valmistava tuotantolaitos käynnistyi helmikuussa 2011. Laitos on suunniteltu 100 kg päivätuotannolle. Kesäkuussa 2014 tutkimuslaitos ilmoitti kehittävänsä yhteistyössä BillerudKorsnäsän kanssa liikkuvan nanoselluloosan koetuantolaitoksen. Lisätietoa: [www.innventia.com](http://www.innventia.com)
- Melodea, Israel. Kehittänyt ja patentoinut menetelmän selluloosananokiteiden eristämiseksi massa- ja paperitehtaiden lietteestä. Suunnitteilla kapasiteetiltaan 100 kg/päivä tuotantolaitos, jonka arvioitu valmistusajankohhta on 2015. Lisätietoa: [www.melodea.eu](http://www.melodea.eu)
- Borregaard Chemcell, Norja. Selluloosamikrofibrillien valmistusta biojalostamon yhteydessä. Lisätietoa: <http://www.borregaard.com/Business-Areas/Borregaard-ChemCell>
- Forest Products Laboratory (FPL), USA. Kesällä 2012 käynnistynyt pilot-laitos pystyy tuottamaan arviolta 25 kg eriä selluloosa nanokiteitä ja 2 kg eriä selluloosa nanofibrillejä. Lisätietoa: <http://www.fpl.fs.fed.us/>
- AkzoNobel, Hollanti. Tuottaa selluloosananofibrillejä tehdasmittakaavassa paperitehtaan yhteydessä. Lisätietoa: <https://www.akzonobel.com/>
- CTP/FCBA, Ranska. Pilot-laitos (NaMiCell) selluloosamikro/nanofibrillien valmistukseen. Lisätietoa: <http://www.webctp.com/gb/default.cfm>
- Krueger ja FPIInnovation, Kanada. Suuri pilot-tuotantolaitos selluloosafilamenttien (CF) valmistukseen mekaanisella menetelmällä ilman kemikaaleja. Laitos käynnistyi kesäkuussa 2014 ja sen kapasiteetti on 5 t/päivä. Lisätietoa: <http://www.krueger.com/>

- GL&V, USA. Yhtiö on kehittänyt selluloosamikrofibrillien tuotantomenetelmän, joka perustuu olemassa olevien kaupallisten massajauhimien käyttöön. Pilot-laitos käynnistyi 2013. Lisätietoa: <http://www.glv.com/>

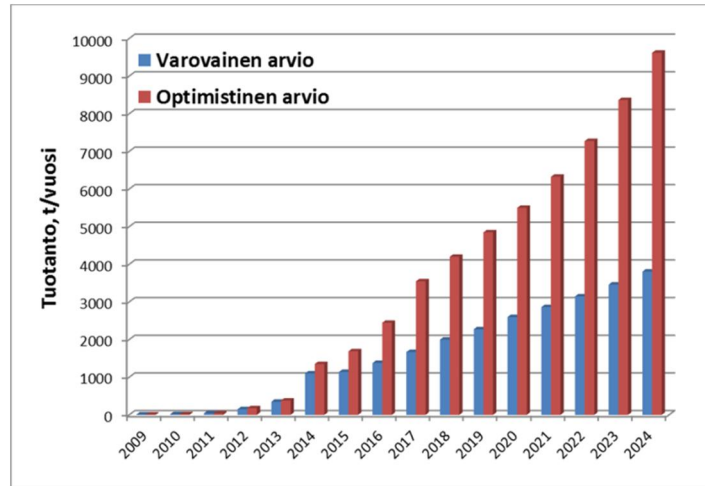
#### 6.1.4 Suunnitteilla olevat tuotantolaitokset

- Norske Skog, Norja. Yhtiö sai joulukuussa 2013 apurahan CMF-pilot-laitoksen pystyttämiseksi. Tuleva laitos käyttäisi raaka-aineenaan TMP-massaa. Lisätietoa: <http://www.norskeskog.com/Default.aspx>
- Krueger ja FPInnovation, Kanada. Suunnitteilla on koetuotantolaitos selluloosafilamenttien (CF) valmistukseen mekaanisella menetelmällä ilman kemikaaleja. Laitoksen kapasiteetti on 5 t/päivä. Lisätietoa: <http://www.krueger.com/>
- Alberta Innovates – Technology Futures, Kanada. Vuonna 2014 aloittava pilot-laitos tuottaa selluloosa nanokiteitä 100 kg viikossa ja käyttää raaka-aineenaan puuta ja olkea. Lisätietoja: <http://www.albertatechfutures.ca/Home.aspx>
- BASF ja Zelfo Technology, Saksa. Yritykset ilmoittivat tammikuussa oikeuksien Zelfon kehittämään menetelmään selluloosamikrofibrillien valmistamiseksi siirtyvän BASFillle. Yhteistyö menetelmän kehittämiseksi ja prosessin ylöskaalaamiseksi on suunnitteilla. Lisätietoa: <https://www.paperchemicals.basf.com/portal/basf/en/dt.jsp>; <http://www.zelfo-technology.com/>
- InoFib, Ranska. Start up -yritys, jonka perustaja on kehittänyt ja patentoinut menetelmän, jonka avulla selluloosamikrofibrillit voidaan pakastekuivata jauheeksi ja ottaa jälleen käyttöön vesilisäyksellä ja mekaanisella käsittelyllä. Tuotteita odotetaan markkinoille vuoden 2014 aikana.
- Seiko PMC (DIC Corp. Tytäryhtiö), Japani. Koetehdas rakenteilla Ryugasakiin, Japaniin. Käynnistymistä odotellaan vuodelle 2016.

#### 6.1.5 Tuotantomäärät

Konsulttitoimisto Future Markets, Inc. on hiljattain päivitettyssä, nanoselluloosamarkkinoita kuvaavassa raportissaan ennustanut nanoselluloosan tuotantomäärärien kehittyvän seuraavan kymmenen vuoden aikana kuvan 28 esittämällä tavalla. Tällä hetkellä tuotanto koostuu pääasiassa selluloosananofibrilleistä ja -nanokiteistä, bakteeriselluloosan osuus on marginaalinen [143].

FPInnovation on ennustanut Pohjois-Amerikan selluloosananomateriaalien markkinoiden arvon olevan \$250 M vuoteen 2020 mennessä [143].

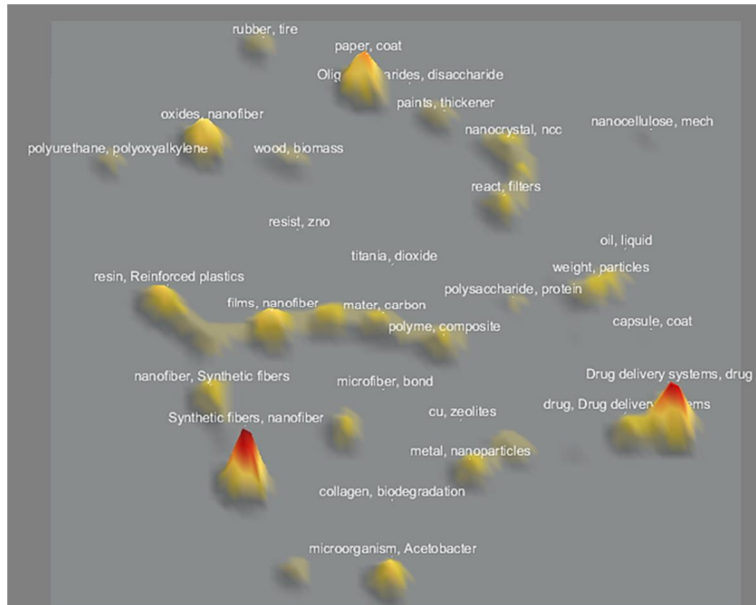


Kuva 28. Nanoselluloosan tuotantomäärät, ennuste vuoteen 2024 saakka (lukujen lähde: Future Markets Inc. [143]).

## 6.2 Kaupallisia sovellusmahdollisuuksia

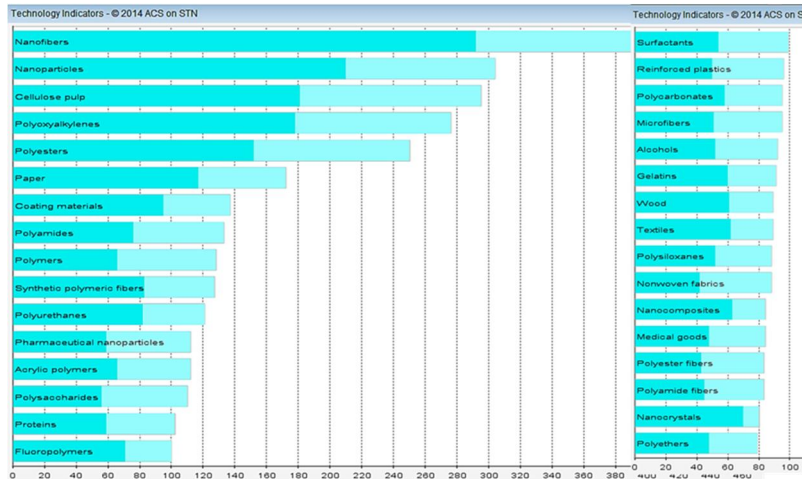
Tässä luvussa luodaan katsaus niihin sovelluksiin, joita näyttäisi olevan kehitymässä selluloosananomateriaaleille. Tietoa nykyisistä ja tulevista sovelluksista voidaan hakea ensinnäkin patenttimaisemasta, sillä sen katsotaan heijastavan sitä, mitä yritykset aikovat tulevaisuudessa tehdä. Yritykset patentoivat pääsääntöisesti vain niitä teknologioita, joilla ne näkevät olevan liiketoiminnallista potentiaalia ja joista ne katsovat hyötyvänsä taloudellisesti.

Kuvassa 29 on esitetty nanoselluloosan patenttimaiseman topografinen yleiskartta, joka perustuu 2082 patenttidokumenttiin. Patenttidokumentit on kerätty ajanjaksolta 2007–16.6.2014, sisältäen siten dokumentit, joita on haettu joulukuuhun 2012 mennessä (patenttihakemukset tulevat julkisiksi 18 kuukautta hakemuksen jättämisen jälkeen). Samankaltaiset patenttidokumentit on kerätty yhteen klustereiksi. Dokumenttien samankaltaisuus perustuu dokumenteissa käytettyihin samanlaisten termien lukumäärään. Klustereiden vieressä olevat kaksi sanaa ovat sanoja, joita on käytetty dokumenteissa yleisimmin. Mitä lähempänä kaksi klusteria tai dokumenttia on toisiaan, sitä samankaltaisempi niiden sisältö on. Värien avulla ilmaistaan klusterien kokoa; mitä punaisempi väri on, sitä suurempi on klusterin koko ja siihen liittyvien dokumenttien lukumäärä.



Kuva 29. Nanoselluloosan patenttimaiseman yleiskartta. STN AnaVistin visualisointi 2082 patenttiodokumentista (CPlus ja WPIIndex tietokanta 2007–16.6.2014, kuvan lähde: VTT).

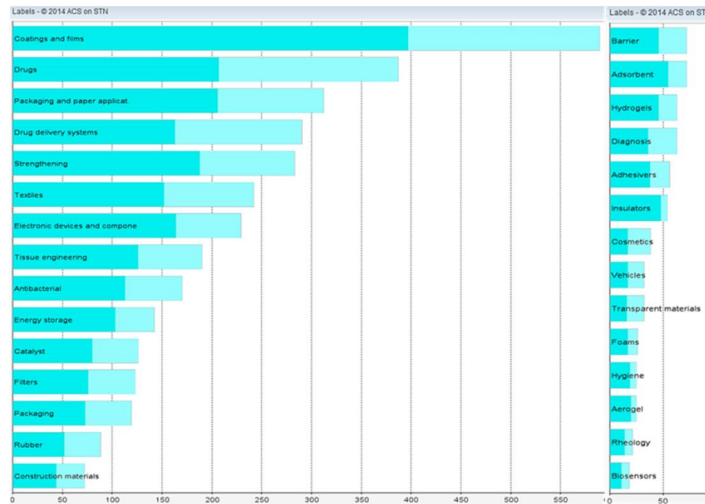
Patenttimaisemaa vastaavat tärkeimmät teknologiaindikaattorit ja niitä vastaavat patenttiodokumenttien lukumäärät on esitetty kuvassa 30. Teknologiaindikaattori on CAS-tietokannan antama indeksointitermi, joka kuvaa parhaiten julkaisun sisältöä. Teknologiaindikaattoreiden mukaan arvioituna nanoselluloosan pääsovellusalueet ovat paperi, lääketuotteet, vahvistetut muovit, tekstiilit ja kuitukankaat. Suurin kasvu vuosina 2010–2012 verrattuna vuosiin 2007–2009 voidaan nähdä synteettisillä polymeerikuiduilla, päällystemateriaaleilla, nanokomposiiteilla, fluoropolymeereillä, akuilla ja tekstiileillä.



Kuva 30. Nanoselluloosa patenttimaiseman yleisimmät teknologiaindikaattorit järjestettynä patenttidokumenttien lukumäärän mukaan. Tummempi väri kuvaa vuosia 2010–2012 ja vaaleampi väri vuosia 2007–2009. STN AnaVistin visualisointi 2082 patenttidokumentista (CAplus ja WPIIndex tietokanta 2007–16.6.2014, kuvan lähde: VTT).

Nanoselluloosan huippusovellukset ja niitä vastaavat patenttidokumenttien lukumäärät on esitetty kuvassa 31. Huippusovellukset on määritelty klusterikonseptien, teknologiaindikaattoreiden ja patenttiluokittelun perusteella. Huippusovellusten mukaan arvioituna nanoselluloosan pääsovellusalueet ovat päällysteet ja kalvot, paperisovellukset ja pakkaukset, lääkkeet ja lääkkeiden luovutus. Verrattuna vuosiin 2007–2009 eniten vuosina 2010–2012 ovat kasvaneet päällysteet ja kalvot, paperi ja pakkaukset, elektroniset laitteet ja komponentit, energian varastointi ja kudosten muokkaus.





Kuva 31. Nanoselluloosan patenttimaiseman huippusovellukset järjestettynä patenttidokumenttien lukumäärän mukaan. Tummempi väri kuvaa vuosia 2010–2012 ja vaalempi väri vuosia 2007–2009. STN AnaVistin visualisointi 2082 patenttidokumentista (CAplus ja WPIIndex tietokanta 2007–16.6.2014, kuvan lähde: VTT).

Patenttikatsauksen perusteella nanoselluloosan kiinnostavimmat sovelluskohteet tällä hetkellä ovat paperi, päällysteet, lääkkeet, lääkeaineiden luovutus, vahvistetut muovit, tekstiilit, kuitukankaat ja elektroniset laitteet. Eniten kasvaneet sovellusalueet vuosina 2010–2012, verrattuna vuosiin 2007–2009, ovat olleet synteettiset polymeerikuidut, nanokomposiitit, fluoropolymeerit, akut, päällysteet, tekstiilit, siteet ja kirurgiset tarvikkeet.

Tietoa nanoselluloosien sovelluksista saadaan myös markkina-analyyseistä. Future Markets Inc. on tuoreessa markkinaennusteraportissaan listannut selluloosananomateriaalien todennäköisimmät sovellukset jaoteltuna suuren ja matalan volyymin sovelluksiin sekä uusiin sovelluksiin (taulukko 3).

Taulukko 3. Selluloosananomateriaalien todennäköiset sovellukset [143].

Suuri volyymi	Matala volyymi	Uudet
Autoteollisuuden komposiitit: lasikuidun korvaaminen	Rakennuseristeet: ääni ja lämpö	Rasitussensorit
Betoni: lisäaine	Avaruustekniikan komposiitit	Veden ja ilman suodatus
Pakkausten päällysteet ja kalvot: määrän pään lisäaine, retention parantaminen	Aerogeelit öljylle ja kaasulle	Taipuisat elektroniset näytöt
Läpinäkyvät kalvot elintarvikkepakkauksissa: barrier-ominaisuudet ja kulutuksen kesto	Arkkitehtuuriset pigmentit: dispergointi, päällysteen kulutuskesto ja viskositeetti	Taipuisat virtapiirit, tulostettava elektroniikka, johtava alusta
Pakkauskomposiitit	Rakennusmateriaalit: rakennekomposiitit	Taipuisat aurinkopanelit
Painopaperit: painovärien adheesion ja optisten ominaisuuksien parantaminen	Hydrofobiset ja itsepuhdistuvat pinnat	(Älykkäät) pakkaukset
Elektroniset pakkaukset: vahvennin		Optoelektroniikka
Lääketuotteet: täyteaine		
Paperikomposiitit: paremmat lujuusominaisuudet		
Hygieniatuotteet ja absorbentit		
Tekstiilit		
Kosmetiikka: täyteaine		

Patenttikatsauksen ja markkinaraportin perusteella selluloosananomateriaalien kiinnostavimpia sovelluskohteita nyt ja lähitulevaisuudessa ovat erilaiset paperisovellukset ja pakkaukset, päällysteet, lääketuotteet, komposiitit ja elektroniikka.

Esimerkkejä eri sovelluskohteiden markkinoista ja tuotteista sekä arvioita niiden markkinapotentiaalista ja markkinoille tuloajasta on esitetty taulukossa 4. Raportista ei selviä, viitataan kaupallisilla tuotteilla tuotteisiin, jotka sisältävät mikrokiteistä selluloosaa (MCC), joka on hyväksytty lisäaine elintarvikkeissa, kosmetiikassa ja lääkkeissä. Ainakaan yleisesti tiedossa ei ole, että selluloosananofibrillit tai -kiteet olisivat saaneet vastaavan hyväksynnän. Taulukossa annettuihin tietoihin kannattaa siis suhtautua kriittisesti.

Taulukko 4. Selluloosananomateriaalien sovelluskohteita ja esimerkkejä niiden markkinoista ja tuotteista sekä arviot markkinapotentiaalista ja tuotteiden ajasta markkinoille [143].

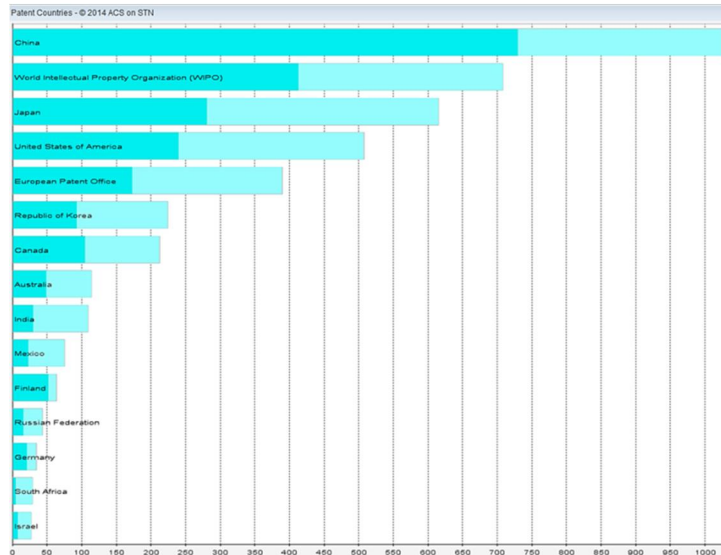
Sovelluskohde	Markkina (potentiaali /5)	Tuote (aika markkinoille, a)
Komposiitit	Autoteollisuus (4) Elintarviketeollisuus (4) Pakkausteollisuus (4) Lääketiede Sotateollisuus Rakennusteollisuus	Lääketieteelliset komposiitit, BC (7) Pakkauskomposiitit, paperi ja kartonki (1-2) Vahvistetut kalvot termoplasteissa (2-4) Sideaine kuituaihoissa (2-4) KaasubARRIER pigmentti komposiittikalvot (2-4) Ballistinen lasi (2-4) Vaahtorakenteet (2-4)
Paperi ja sellu	Paperin päällysteet (4) Kartonki (4) Pakkaukset (4)	Lateksia korvaava sideaine (2-3) Turvapaperi (4-5) Korkean täyteaineen lujat ja bulkkiset paperit ja kartongit (2-3) Muovinomaiset paperit (4-5)
Biolääketiede	Lääkeaineiden luovutus (4) Haavasiteet (4) Kudosten runkorakenteet (4) Lääketieteelliset implantit Kosmetiikka	Sideaine lääketuotteisiin (kaupallinen) Lääkeaineiden luovutus (6-7) Sideaine kosmetiikassa (kaupallinen) Entsyymien/proteiinien immobilisointi (>5) Biomolekulaarinen NMR kontrastiaine (>7-8) Tukirakenne kudosten korjaukseen (>6-7) Haavasiteet (>3-4)
Päällysteet ja kalvot	Maalit (3.5) KaasubARRIERit (4) Turvakalvot (3.5) Vettä hylkivät ja itsepuhdistuvat pinnat	Barrierikalvot elintarvikepakkausihin (2-3) Painopapereiden päällysteet (2-3) Ympäristöystävälliset lisäaineet puumaaleihin (2-3) Optiset turvakalvot (>5) Puun päällysteet sään vaikutusten torjumiseksi (2-3) Kulutusta kestävä maali (2-3)
Reologian muokkaus	Elintarvikkeet (4) Lääketeollisuus (4) Kosmetiikka (4)	Nykyisiä hiilihydraatti lisäaineita korvaava, alhaisen kalorimäärän omaava reologian säätö elintarvikkeissa; paksunnin, stabiloija (kaupallinen) Paksuntaja kosmetiikassa (kaupallinen) Sideaine lääketableteissa (kaupallinen) Stabiloija emulsioissa ja vaahdoissa (kaupallinen) Öljyn talteenotto (2-3)
Sensorit		Diagnostiikka sensorit (7-10) Rasitusensorit (8-11)
Aerogeelit		Lämpöeristeet (2-4) Puhdistustekniikka, vesi/öljy (5-7)
Öljyteollisuus		Aerogeelit öljyvuotoihin (4-5)

		Öljyn talteenotto, murtonesteet (3-4) Suspensiot hiekan, kivihiilen ja porauslietteen pumppaamiseen (3-4)
Suodattaminen		Vedensuodattimet (>5) Imansuodattimet (>5)
Elektroniikka		Taipuisat pigmentti-nanokomposiitit painetun elektroniikan alustana (>5) Johtava täyteaine taipuisassa elektroniikassa (>5) Johtavat ja taipuisat johtimet (>5)

### 6.3 Tärkeimmät sidosryhmät

Patenttimaat ovat maita, joissa patenttia on haettu. Niiden tarkastelua voidaan hyödyntää selvitetessä, missä maassa keksintöä aiotaan käyttää. Selluloosanomateriaaleihin liittyvistä patenttimaista haettujen patenttien määrän perusteella kärjessä ovat Aasian maat Kiina ja Japani, ja myös Korea kuuluu kärkiviisikkoon (kuva 32). USA ja Kanada ovat myös viiden eniten patenteja hakeneen maan joukossa. Suomi on yksittäisistä maista sijalla yhdeksän ja on siis tärkein Euroopan maa tässä suhteessa.

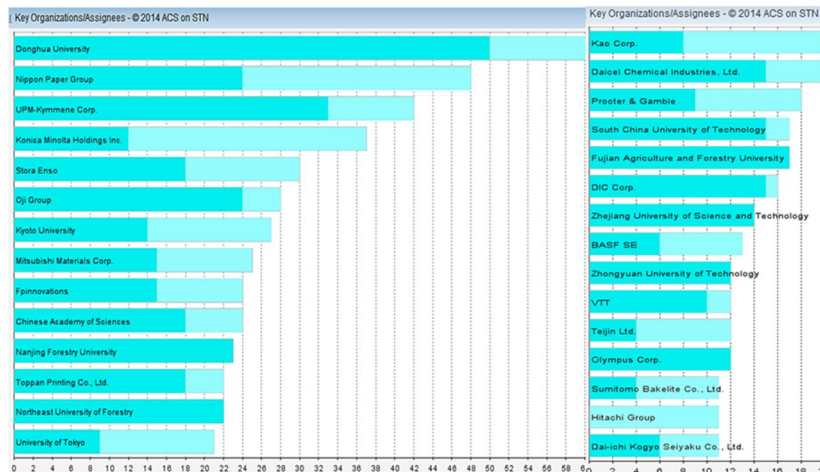
Kiinan patenttimäärät ovat lisääntyneet vuosina 2010–2012 verrattuna vuosiin 2007–2009, kun taas Japanin ja Korean patenttimäärät ovat hieman laskeneet. Japanissa haettuja patenteja tarkasteltaessa voidaan nähdä, että haettujen patenttien määrä alkoi lisääntyä vuonna 2008, hidastui hieman vuonna 2012, mutta kääntyi taas kasvuun vuonna 2014. Suomi on lisännyt patentointiaan tuntuvasti vuosina 2010–2012.



Kuva 32. Nanoselluloosan patenttimaiseman patenttimaat järjestettynä patenttiodokumenttien lukumäärän mukaan. Tummempi väri kuvaa vuosia 2010–2012 ja vaaleampi väri vuosia 2007–2009. STN AnaVist -visualisointi 2082 patenttiodokumentista (CAplus ja WPIIndex tietokanta 2007–16.6.2014, kuvan lähde: VTT).

Organisaatiotasolla tarkasteltuna lukumääräisesti eniten patenteja on hakenut kiinalainen Donghuan yliopisto (kuva 33). Lisäksi Chinese Academy of Science on patenteja hakeneiden määrässä 10. sijalla. Japanilaisia yrityksiä tai yliopistoja on 10 kärjessä useita; Nippon Paper Group, Konica Minolta, Oji Group, Kyoton yliopisto ja Mitsubishi. Suomalaisia yrityksiä on kärkipäässä kaksi; UPM ja Stora Enso. Myös kanadalainen tutkimuslaitos FPInnovations yltää patenttien määrässä 9. sijalle.

Vuosina 2010–2012 patenttien määrää ovat kasvattaneet erityisesti japanilaiset, kuten Oji Group, Mitsubishi, Toppan, Daicel, DIC ja Olympus, sekä kiinalaiset organisaatiot, kuten Donghuan yliopisto, Chinese Academy of Science, Northeast University of Forestry, Zhejiang University of Science and Technology ja Zhongyuan University of Technology. Myös suomalaisten organisaatioiden, kuten UPM ja VTT, patenttien määrä on kasvanut vuosina 2010–2012 voimakkaasti verrattuna vuosiin 2007–2009.



Kuva 33. Nanoselluloosan patenttimaiseman organisaatiot järjestettynä patenttiodokumenttien lukumäärän mukaan. Tummempi väri kuvaa vuosia 2010–2012 ja vaaleampi väri vuosia 2007–2009. STN AnaVist -visualisointi 2082 patenttiodokumentista (CAplus ja WPIIndex tietokanta 2007–16.6.2014, kuvan lähde: VTT).

### 6.3.1 Yritykset

Suomessa UPM valmistaa tuotenimellä Biofibrils™ selluloosamikro- ja nanofibrillituotteita, joita voidaan hyödyntää reologian apuaineina suspensioissa sekä vahventimena ja barriermateriaalina. Tuotenimellä Growdex® valmistettavaa selluloosanofibrillituotetta voidaan käyttää biolääketieteellisissä sovelluksissa. Stora Enso testaa mikrofibrillidun selluloosan käyttöä joissakin pakkaus- ja mediatuotteissaan, ja tulevaisuudessa sen käyttö on mahdollista valikoimassa kokonaan uudenlaisia tuotteita.

Kanadalaisen tutkimuslaitoksen FPInnovationin pitkään jatkunut tutkimustyö selluloosananokiteiden parissa huipentui, kun CelluForce avasi koetuantolaitoksensa Domtar-yhtymän tehdasalueella Kanadassa tammikuussa 2012. Yhtiö listaa tuotenimellä NCC™ markkinoitavalle tuotteelleen lukusia käyttökohteita paperista, komposiiteista ja tekstiileistä aina lääketuotteisiin ja luukudosimplantteihin asti. Selluloosananokiteille ominainen käyttökohde ovat myös helmiäisväriset kalvot, joiden ominaisuuksia voidaan muunnella tarkasti, mikä antaa mahdollisuuden erilaisten turvapapereiden, kennojen ja päällysteiden valmistukseen.

Japanissa Nippon Paper on ilmoittanut tuottamansa selluloosananofibrillien tavoiteapplikaatioiksi funktionaaliset lisäaineet kuten reologian muokkaajat, funktionaaliset kalvot kuten suodattimet, kaasubarrierit ja läpinäkyvät kalvot sekä nanokomposiitit. Patenteja se on hakenut liittyen aiheisiin valmistusmenetelmä sekä painopaperi. Erään tuoreen patenttihakemuksen aiheena on happibarrierina toimivan kalvon valmistus. Sugino Machine ilmoittaa selluloosananokuitujensa käyttöalueiksi reologisten ominaisuuksien modifioinnin, kuten emulsioaineena lääkkeis-

sä, kosmetiikassa ja elintarvikkeissa sekä vahventimena toimimisen teollisissa sovelluksissa. Seiko PMC on ilmoittanut rakenteilla olevan koetuotantolaitoksen tuotteiden käyttökohteeksi autoteollisuuden komposiitit. Sen laskelmien mukaan auton painoa pystyttäisiin keventämään 20 kg, mikäli hartsikomposiitit (9 % auton kokonaispainosta) korvattaisiin CNF-komposiittimateriaaleilla. Daio Paper ilmoittaa CNF-tuotteensa käyttökohteeksi vesiretentioaineet, vahventimet, akkujen osat, kosmetiikan, elintarvikkeet ja lääketieteelliset sovellukset. Kao Corporation ja Toppan Printing tutkivat CNF:n applikointia päällysteenä pakkausten kaasubarrier ominaisuuksien parantamiseksi. Oji Holdingsilla on monia CNF:ää sisältäviin vaippoihin liittyviä patenteja. Olympus nousi johtavaan asemaan Japanissa haetuissa patenteissa vuonna 2013. Sen patenttien aihe liittyy komposiittimateriaaleihin ja viimeisin käsitteli selluloosananofibrillejä, joilla on korkea termostabiilitteetti ja kyky toimia vahventimena [144].

### **6.3.2 Tutkimuslaitokset ja yliopistot**

Kohdassa 6.1 lueteltujen organisaatioiden lisäksi selluloosananomateriaaleja valmistetaan pilot- tai laboratoriomittakaavassa myös useissa tutkimuslaitoksissa ja yliopistoissa ympäri maailman. Joidenkin keskeisten tutkimusryhmien kiinnostuksen kohteina olevia sovelluksia on listattu taulukkoon 5.

Taulukko 5. Selluloosananomateriaalien tutkimuksessa ja pienimittakaavaisessa valmistuksessa mukana olevat keskeiset tutkimuslaitokset ja yliopistot.

	Tuotanto	Tutkimuskohteet	Muuta
Aalto-yliopisto, Suomi	CNF, laboratorio	Paperinvalmistus, biomimeettiset (luontoa jäljittelevät) rakenteet, kalvot	Menetelmäkehitystä CNF kalvojen valmistukseen, myös yhdessä VTT:n kanssa [106,145]
AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), Japani		Komposiitit	
EMPA, Sveitsi	CNF, laboratorio, mikrofluidisointi	Valmistus, huokoiset materiaalit, nanopaperit	
FPIInnovation, Kanada	CNC, pilot		Mukana selluloosafilamenttien koetuotantolaitoksen suunnittelussa yhdessä Kruegerin kanssa
Grenoble INP Pagora, Ranska	CNF, laboratorio	Antimikrobiaaliset materiaalit	
Oulun yliopisto	CNF	Valmistus, komposiitit	
PFI, Norja	CNF, laboratorio	Nanopaperit, lääketieteelliset sovellukset	
Kioton yliopisto		Komposiitit, rakennusmateriaalit	Yhteistyö Seiko PMC:n kanssa; yhteistyö Rohmin, Mitsubishi Chemicalsin, Hitachin, Pioneerin ja NTT:n kanssa
Tokion yliopisto	CNF, Tempo hapetus	Pakkaukset	Yhteistyö Dai-ichi Kogyo Seiyakun kanssa; yhteistyö Kao Corp., Toppan Printing ja Nippon Paperin kanssa
Kyushun yliopisto	CNF, ACC menetelmä		Yhteistyö Chuetsu Pulpin kanssa
VTT	CNF, laboratorio/semi-pilot	Kalvot, vaahdot, komposiitit	Menetelmäkehitystä CNF kalvojen valmistukseen, myös suuressa mittakaavassa yhdessä Aalto-yliopiston kanssa [106,109,145]

### 6.3.3 Tutkimusverkotot

Suomeen perustettiin maaliskuussa 2008 Suomen Nanoselluloosakeskus, jonka muodostivat VTT, UPM ja Aalto-yliopisto. Keskuksen tavoitteena oli luoda sellu-

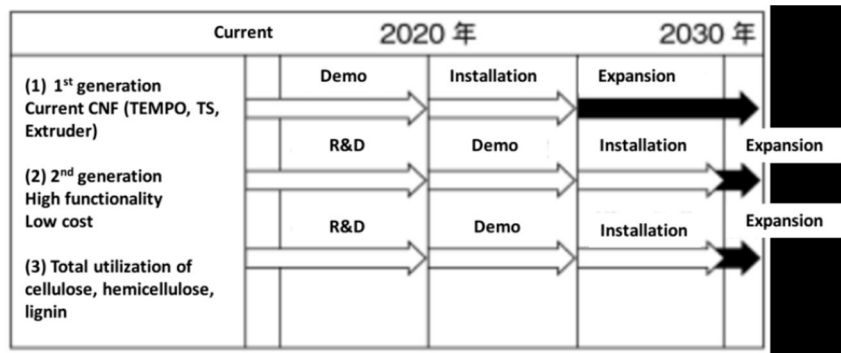


loosalle uusia käyttömahdollisuuksia raaka-aineena ja materiaalina. Lähtöajatuksena oli, että selluloosapohjaisilla nanokuiduilla voidaan muuttaa materiaalin rakennetta ja luoda siten täysin uudenlaisia sovelluksia ja tuotteita markkinoiden tarpeisiin. Virtuaalisen yhteistyökeskuksen toiminta päättyi toiminnan alussa laadittujen sopimusten mukaisesti 31.12.2013, jolloin keskuksen toiminnalle asetetut tavoitteet myös todettiin saavutetuiksi. Yhteistyötahojen tutkimus aihepiirissä jatkuu sekä julkisrahoitteisissa että toimeksiantohankkeissa.

Yhdysvalloissa National Nanotechnology Initiative (NNI) mahdollistaa valtion ja yritysten tutkimusyhteistyön, tuoden yhteen kansallisia virastoja ja ministeriöitä. Yhdysvaltojen maatalousministeriön metsäyksikkö on NNI:ssä metsäbiomassoista peräisin olevien selluloosananomateriaalien puolestapuhuja. Lisätietoa: <http://www.nano.gov/>.

ArboraNano oli kanadalainen metsään perustuvien nanomateriaalien verkosto, joka toi yhteen tutkijoita eri teollisuudenaloilta tarkoituksenaan tutkia ja kehittää selluloosananomateriaaleihin perustuvia tuotteita. ArboraNanon jäseniä olivat muun muassa Alberta Innovates, Bell Helicopter, CelluForce, FPInnovations, Kruger, Omya, Ontario BioAuto Council sekä useat kanadalaiset yliopistot. Verkoston toiminta päättyi maaliskuussa 2014. Lisätietoa: <http://www.arboranano.ca/>.

Japaniin perustettiin kesäkuussa 2014 Nanoselluloosafoorumi selluloosananomateriaalien teollisten sovellusten eteenpäinviemiseksi. Konsortioon kuuluu tällä hetkellä 173 jäsentä, joista yli 100 yrityksiä, ja mukana ovat kaikki Japanin nanosellulokentän keskeiset sidosryhmät (Liite A). Konsortion tavoitteena on ottaa osaa nanoselluloosan kansainväliseen standardointityöhön. Työn alla on myös linjaus nanoselluloosan tiestä applikaatioihin (kuva 34). Lisätietoa: <https://unit.aist.go.jp/brrc/ncf/eng/index.html>.



Kuva 34. Japanin Nanoselluloosafoorumin luonnos nanoselluloosan tiestä sovel-  
luksiin.

## **7. Selluloosananomateriaalien ominaisuuksien luonnehtiminen**

Selluloosananofibrillien tärkeimpien ominaisuuksien karakterisoimiseksi yleisesti käytettyjä mittausmenetelmiä on koottu taulukkoon 6. Tutkimukset ovat osoittaneet, että ilmiöt selluloosananofibrillien käyttäytymisen takana ovat monimutkaisia, eikä mikään yksittäinen mittausmenetelmä tällä hetkellä riitä luonnehtimaan niitä yksiselitteisesti, vaan materiaalien karakterisoimiseksi on syytä käyttää useampaa menetelmää, jotka perustuvat eri mittausperiaatteisiin. Mekaanisesti valmistettujen selluloosananofibrillien perusominaisuuksien luonnehtimiseksi voidaan käyttää taulukossa luetelluista menetelmistä neljän menetelmän yhdistelmää, joiden avulla saadaan tietoa materiaalien tasalaatuisuudesta, ulkoisista mitoista ja kokoja-kaumasta sekä reologisista ominaisuuksista [146]. Menetelmät perustuvat optiseen mikroskopiaan, elektronimikroskopiaan, viskositeettimittaukseen ja läpinäkyvyysmittaukseen (transmittanssi).

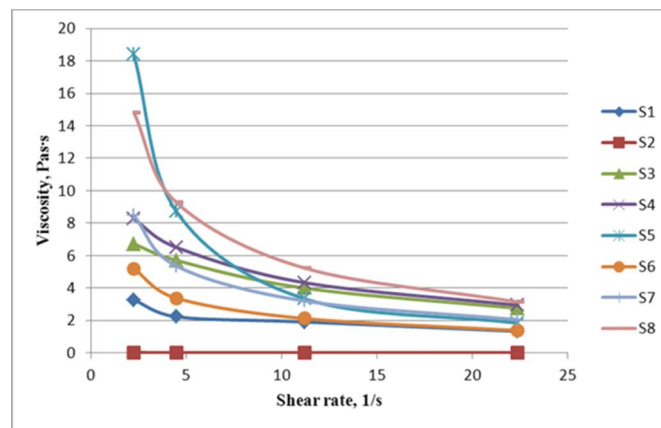
Taulukko 6. Selluloosananofibrillien tärkeimmät ominaisuudet ja niiden analysoimiseen käytettävissä olevat mittausten menetelmät [146]. Taulukossa annettu kirjallisuus viittaa menetelmän ensimmäiseen tai tärkeimpään julkaisuun.

Ominaisuus	Mittausmenetelmä
Nanomateriaalin määrä	Mekaaninen fraktiointi [147] Fraktiointi sentrifugoimalla [148] Putkivirtaus fraktiointi [149]
Partikkelikoko ja kokojakauma	Valonsirontaan perustuvat menetelmät (alhaisen muototekijän materiaaleille) Transmittanssi (UV-vis-spektroskopia) [26] Kuituanalysointimetodit Fraktionaattimetodit Turbiditeettimittaukset Mikroskopia; pyyhkäisyelektronimikroskoopit (SEM), transmissioelektronimikroskoopit (TEM), atomivoimamikroskoopit (AFM) [150,151]
Reologiset ominaisuudet	Viskositeetti alhaisilla leikkausvoimilla [61] Geelin vahvuus, viskoelastiset ominaisuudet [19]
Fibrillien ulkomuoto; dimensiot, haaroittuneisuus, muototekijä (pituus/leveys)	Mikroskopia; optinen mikroskopia (OM) ja SEM/TEM/AFM [19,148]
Kiteisyys	Röntgendiffraktio (XRD) [152]
Spesifinen pinta-ala	Röntgensironta, pienen kulman (SAXS) [153] Typpiabsorptio, Brunauer-Emmett- Teller (BET) isotermi [19]
Pintavarauksen ja -kemian (kemiallisesti muokatuille laaduille)	Konduktometrinen titraus [25] Polyelektrolyyttititraus [154] Zeta-potentiaali [155] Röntgen fotoelektroni spektroskopia (XPS) [10] Fourier-muunneltu infrapunaspektroskopia (FT-IR) [26]
Mekaaniset ominaisuudet	Selluloosakalvojen lujuusominaisuudet [31]
Liuenneet ja kolloidaaliset aineet (määrä ja laatu)	Geelikromatografia (GPC) Kokoeksklusiokromatografia (SEC) Korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC) Mikroskopia; SEM/TEM/AFM

Mikroskooppilla kuvantamalla saadaan usein paras käsitys esimerkiksi näytteen partikkelikoosta ja sen jakaumasta sekä tasalaatuisuudesta. Tavallisten valomikroskooppien herkkyys ei kuitenkaan riitä nanokokoisten partikkeleiden havaitsemiseen. Elektronimikroskooppikuvien avulla saadaan jo tietoa selluloosananomateriaalien mitoista, kuten fibrillien leveydestä. Selluloosananofibrillien haaroittuneisuuden takia fibrillien pituuden määrittäminen on kuitenkin haastavaa. Elektronimikroskooppien käyttö on varsin työlästä; näytteenvalmistus ja mittaukset ovat aikaa vieviä ja menetelmä soveltuukin paremmin tutkimuskäyttöön kuin rutiinimittaukseen. Elektronimikroskopiaa varten näyte myös yleensä kuivataan ja kuivauk-

sen aiheuttamat muutokset fibrillien rakenteeseen on otettava huomioon. Kuvantamiseen perustuvaa on-line-analytiikkaa on suunnitteilla.

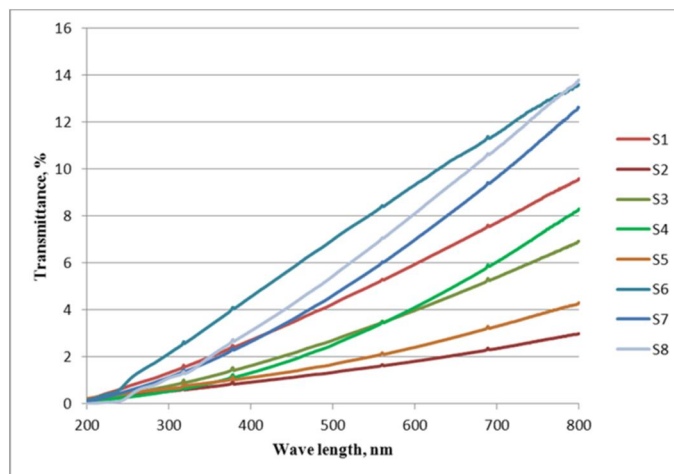
Viskositeettimittausten avulla voidaan tutkia paitsi selluloosananomateriaalien reologisia ominaisuuksia, myös saada arvio niiden partikkelikoosta ja kokojakaumasta sekä partikkelien muodosta ja varauksesta. Viskositeettimittaukset sopivat hyvin selluloosananofibrillien luonnehtimiseen. Selluloosananofibrillien viskositeettimittauksiin kannattaa käyttää siipimäistä karaa (vane spindle) ja alhaisia leikkausnopeuksia. Näytteet tulee sekoittaa hyvin ennen mittauksia. Viskositeettimittauksilla voidaan erottaa toisistaan erilaiset nanoselluloosalajit ja jopa jauhatustason vaikutus voidaan saada esille (kuva 35). Kuvasta nähdään, että hyvin hienorakenteisen, selluloosananokiteitä muistuttavan näytteen (S2) viskositeetti on hyvin matala. Jauhatusenergian lisääntyessä viskositeetti yleensä kasvaa [156]. Jauhatusenergiaa lisättäessä saavutetaan jossakin vaiheessa jauhatusta kuitenkin viskositeetin maksimitaso, jonka jälkeen viskositeetti kääntyy laskuun jauhatuksen alkaessa katkoa kuituja [146].



Kuva 35. Selluloosananofibrillien viskositeetti leikkausnopeuden funktiona. Näytteet: S1 = kaupallinen CNF (Rettenmaier NFC-100-5), S2 = kaupallinen ultrahieno selluloosa (Rettenmaier UFC-100), S3 = kaupallinen selluloosananofibrilli (Daicel KY-100S), S4 = kaupallinen selluloosananofibrilli (Daicel KY-100G), S5 = kaupallinen selluloosananofibrilli (EFTec L010-4), S6 = selluloosananofibrilli, valmistettu VTT:llä Masuko-jauhimella, 1 läpiajo, S7 = selluloosananofibrilli, valmistettu VTT:llä Masuko-jauhimella, 3 läpiajoa, S8 = selluloosananofibrilli, valmistettu VTT:llä Masuko-jauhimella, 6 läpiajoa [156].

Selluloosananomateriaalien laimeiden vesilietteiden läpinäkyvyyttä voidaan käyttää niiden partikkelikoon arviointiin. Läpinäkyvyys voidaan määrittää spektrofotometrisesti, mittaamalla UV-näkyvän valon lietteen läpäisykyky (transmittanssi) (kuva 36). Mitä suurempi on valon läpäisykyky, sitä pienempi on näytteen partikkelikoko. Myös lietteen väri sellaisenaan antaa tietoa näytteen partikkelikoosta ja -muodosta: mikäli liete on läpinäkyvä tai lasimainen, sisältää se todennäköisesti

kolloidaalisia partikkeleita, kuten selluloosananokiteitä. Yksittäisiä nanokuituja sisältävät lietteet ovat väriltään läpinäkyviä, mutta niillä on hento värisävy, ja haa-roittuneita selluloosananofibrillejä sisältävät lietteet ovat väriltään valkoisia ja lä-pinäkymättömiä (kuva 37).



Kuva 36. Erityyppisten selluloosananomateriaalien valon läpäisykyky (transmittanssi) valon aallonpituuden funktiona. Näytekodit kuten kuvassa 35 [156].



Kuva 37. Selluloosananomateriaalilietteiden väri vaihtelee partikkelikoon mukaan (kuvan lähde: Wikipedia).

Selluloosananomateriaalien luonne tai käyttötarkoitus saattaa vaatia muidenkin kuin perusominaisuuksien luonnehtimista. Esimerkiksi kemiallisesti muokatuilta laaduilta määritetään yleensä myös pintavarauus, joka säätelee pitkälti sen käyttäy-

tymistä liuoksessa sekä muiden aineiden kanssa. Myös tieto selluloosananofibrillien ominaispinta-alasta tai kiteisyydestä voi olla tarpeellinen.

Selluloosananokiteille voidaan käyttää osittain samoja luonnehtimismenetelmiä kuin selluloosananofibrilleille, mutta jotkin menetelmät eivät sovi molemmille lajeille. Esimerkiksi selluloosananokiteille käytetään partikkelikoon määrittämiseen usein valonsirontaan perustuvia mittaamenetelmiä, jotka eivät sovi selluloosananofibrilleille sen kuitumaisen muodon takia. Kanadalainen CSA Group julkaisi kesäkuussa 2014 ensimmäisen kansallisen standardin selluloosananomateriaalien karakterisointimenetelmistä [157]. Taulukossa 7 on esitetty standardissa mainitut selluloosananokiteiden ominaisuudet ja niiden karakterisointimenetelmät. Osaa karakterisointimenetelmistä on suositeltu myös selluloosananofibrilleille. Kuitenkin esimerkiksi morfologian karakterisoinnista todetaan, että CNF:lle ei pystytä esittämään mitään standardoitua menetelmää.

**Taulukko 7.** Kanadalaisessa kansallisessa standardissa esitetyt menetelmät selluloosananomateriaalien karakterisoimiseksi [157].

Ominaisuus		Menetelmä	CNC/CNF
Puhtaus	Hiilihydraattipitoisuus	aasu-nestekromatografia (GLC), TAPPI T249 cm Anionivaihtokromatografia (AES)	CNC, CNF
	Ligniinipitoisuus	PAPTAC menetelmät G.8, G.9 tai G.18	CNC, CNF
	Uuteainepitoisuus	Soxhlet uutto, TAPPI T204 cm tai PAPTAC G.13 ja G.20	CNC, CNF
	Metallipitoisuus	Induktiivisesti kytketty massaspektrometri (ICP-MS)	CNC, CNF
Kiteisyysaste, -indeksi		XRD, ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR)	CNC, CNF
Vapaat sulfaattiryhmät		ICP-AES	CNC
Kuiva-ainepitoisuus		Uunikuivaus ja punnitus	CNC, CNF
ISO vaaleus, väri (CIELAB)		ISO 2469, ISO 2470-1, ISO 5631-1	CNC, CNF
Morfologia	Pituus- ja halkaisijajakauma	SEM, TEM, AFM	CNC
	Kokojakauma	Dynaaminen valonsironta (DLS)	CNC
	Agglemeroituminen ja aggregoituminen	Turbiditeetti (valonsironta tai läpimeneminen), Turbiscan	CNC
pH		PAPTAC H.4P	CNC, CNF

Viskositeetti		TAPPI T 648 (ISO 12058-1; ISO 3105; ISO 2884-2; ISO 1628-3; ISO/TR 3666)	CNC, CNF
Kokonaisrikkipitoisuus		ICP-AES	CNC
Sulfaattiestripitoisuus		Konduktometrinen titraus	CNC
Karboksyylipitoisuus		Konduktometrinen titraus	CNC
Polymerisaatioastejakauma (DP)		Koko-eksklusiokromatografia valonsironta (SEC-MALS)	CNC, CNF
Zeta potentiaali			CNC, CNF
Spesifinen pinta-ala		BET (ISO 9277); NMR	CNC
Lämpötilastabiilisuus		Termogravimetria	CNC, CNF
Dispergoituminen veteen		kahtaistattavuus sekoituksessa, turbiditeetti, dynaaminen valonsironta (CNC); visuaalinen tarkastelu, filmien lujuus, kuituanalysointilaitteet, turbiditeetti (CNF)	CNC, CNF

## 8. Yleisohjeita selluloosananomateriaalien käyttöön

### 8.1 Säilyvyys

Yleisesti selluloosananomateriaalien säilymiseen pätevät samat lainalaisuudet kuin muille biomassoille, eli ne ovat herkkiä pilaantumaan, mutta säilyvyyttä voi parantaa oikealla säilytyksellä. Pilaantuminen voidaan havaita paitsi mikrobikasvustona, myös muutoksina selluloosananofibrillien ominaisuuksissa. Selluloosananofibrillien pilaantumisella on havaittu olevan merkitystä esimerkiksi niiden käyttöön paperisovelluksissa: pilaantuminen vaikutti vedenpoistoon ja sitoutumiseen, huonontaa viskositeettia ja lujuutta [112].

Selluloosananomateriaalien säilyvyys riippuu ennen kaikkea niiden säilytyslämpötilasta. Nopea jäädyttäminen heti valmistuksen jälkeen on suotavaa. Paras säilyvyys taataan varastoimalla materiaalia jääkaappilämpötilassa, myös kuljetuksen aikana. Lisäksi tulisi pyrkiä minimoimaan mikrobisaastumisen lähteet, esimerkiksi välttämään käsin koskettelemista. Biosideja tai UV-käsittelyä voidaan myös käyttää selluloosananomateriaalien säilyvyyden pidentämiseen [37].

Selluloosananokiteiden stabiilisuutta vuoden kestäneen varastoinnin aikana on arvioitu hiljattain [158]. Tutkimuksessa havaittiin, että nanokiteiden ominaisuuksien huononemisen laajuus riippuu varastointiolosuhteista, kiteiden varaustilasta (happoryhmiä vs. neutraloitu) ja kiteiden säilytysolomuodosta (vesisuspensio vs. pakastekuivattu). Parhaiten ominaisuutensa säilyttivät neutraloidut selluloosananokiteet. Happoryhmiä sisältäviä selluloosananokiteitä ei tulisi säilyttää kuivattuina, ja vesisuspensioina säilytettyinäkin niiden käyttöikä on rajoitettu, erityisesti vaativiin käyttökohteisiin kuten optisiin sovelluksiin, jolloin tulisi pyrkiä alle kolmen kuukauden säilytykseen.



## 8.2 Prosessointi

### 8.2.1 Komposiitit

Komposiittisovelluksissa prosessointi on eräs avainkysymyksistä. Yleisesti seuraavanlaisia haasteita on tullut esille selluloosananomateriaalien komposiittisovelluksissa [8,9,49,50]:

- selluloosan kemiallinen yhteensopimattomuus komposiittimatriisien kanssa
- selluloosan korkea vedensitomiskyky ja siitä johtuva turpoaminen
- selluloosan epätasainen jakautuminen komposiittiin, johtuen fibrillien soteutumisen toisiinsa ja/tai epäsovivista lisäys- ja sekoitusmenetelmistä
- selluloosan alhainen lämpötilankestä

Komposiittien valmistukseen on olemassa useita erilaisia menetelmiä, joilla jokaisella on omat prosessihaasteensa. Selluloosananomateriaaleja sisältäviä komposiitteja voidaan valmistaa esimerkiksi valamalla liuoksesta, seostamisen ja ekstruusion, alipainesuodatuksen ja kuumapuristuksen, polyelektrolyyttien kerrosrakentamisen tai sähkökehuun (electrospinning) avulla.

Selluloosananofibrillien valu vesiliuoksista onnistuu hyvin ja yhteensopivuuskaan ei ole ongelma, mikäli matriisi on myös vesiliukoinen, kuten tärkkelys. Hydrofobiseen matriisiin dispergoitaessa voidaan lateksia käyttää apuaineena. Hyvän dispersion aikaansaamiseksi joudutaan selluloosananofibrillejä usein muokkaamaan kemiallisesti (katso kohta 3.5). Lisäksi ongelmaksi voi muodostua selluloosananofibrillidisersion alhainen konsentraatio: suuria määriä vettä joudutaan poistamaan. Veden poistoon voidaan käyttää esimerkiksi haihdutusta tai kylmäkuivausta.

Polymeerimatriisi ja vahventimena toimiva selluloosananomateriaali voidaan myös sekoittaa "kuivina" ja yhdistää komposiitiksi seostamisen, lämmityksen ja ekstruusion kautta. Ekstruusion jälkeen muodostunut komposiittimateriaali voidaan puristaa muottiin. Ongelmia ekstruusiiossa voivat aiheuttaa liian korkea lämpötila ja suuret leikkausvoimat prosessoinnin aikana, jotka johtavat selluloosafibrillien vahingoittumiseen ja komposiittien lujuusominaisuuksien laskuun.

Ongelmia voi aiheuttaa myös hydrofiilisen selluloosan kemiallinen yhteensopimattomuus matriisipolymeerien kanssa, jotka tyypillisesti ovat hydrofobisia termoplasteja. Seurauksena on epätasainen täyteaineen jakautuminen matriisissa, mikä johtaa komposiitin riittämättömiin lujuusominaisuuksiin.

Selluloosan korkea vedensitomiskyky voi myös aiheuttaa ongelmia komposiitin valmistuksessa. Veden adsorption johdosta kuidut turpoavat ja kuitujen ja matriisin välinen adheesio heikkenee. Ratkaisuna saattaa olla juuri oikean selluloosananomateriaalimäärän lisääminen: lisätään niin paljon, että saadaan selvät lujuusvaikutukset komposiittiin, mutta ei niin paljon, että veden adsorptio pääsee pilaamaan komposiitin rakenteen.

Selluloosakuiduilla on huono lämmönsietokyky, ne hajoavat 230 °C lämpötilassa, mikä rajoittaa komposiitin valmistuksessa käytettävän lämpötilan käytännössä 200 °C:seen. Selluloosananomateriaalien lämpötilankestoa voidaan parantaa kemiallisella muokkauksella, esimerkiksi asetyloimalla tai rikkihappokäsittelyllä.

Selluloosananofibrillien taipumus aggregaatioon voi myös aiheuttaa ongelmia komposiittien valmistuksessa. Pitkien kuitujen dispergoitumista vaikeuttaa kuitujen toisiinsa sotkeutuminen, joka voi johtaa aggregaatioon.

Selluloosananofibrillien tasainen sekoittuminen matriisimateriaalin kanssa on lujuusominaisuuksien muodostumisen kannalta tärkeää. Mikäli fibrillit ovat jakautuneet epätasaisesti matriisiin joukkoon komposiitissa, niiden tehtävä lujuusominaisuuksien lisääjänä jää täyttämättä. Hyvän sekoittumisen aikaansaamiseksi on syytä kiinnittää huomiota nanoselluloosan ja matriisiin yhteensopivuuteen sekä tarkoituksen sopivan sekoitustekniikan valintaan. Sonikoimalla voidaan edistää komponenttien sekoittumista toisiinsa. Myös pintajännitettä alentavilla aineilla on mahdollista parantaa sekoittumista.

Selluloosananofibrilleistä on mahdollista valmistaa komposiitteja myös nk. polyelektrolyyttien kerrosrakenteiden kautta. Tässä menetelmässä vastakkaisen varauksen omaavia kerroksia kootaan rakenteeseen vuorotellen, esimerkkinä positiivisesti varautunut polyelektrolyytti ja negatiivisen varauksen omaava karboksyloitu selluloosananofibrilli. Kerrosten lisääminen toistensa päälle onnistuu esimerkiksi liuokseen kastamalla tai spray-päällystyksellä. Kerrosten paksuus riippuu lisättävien polyelektrolyyttien rakenteesta: lineaarisesta polymeeriä käytettäessä muodostui ohuita filmejä, kun taas 3-dimensionaalisen polymeerin kanssa saatiin paksumpia filmejä [29].

Selluloosananokiteitä sisältävästä liuoksesta on myös mahdollista valmistaa komposiittikuituja nk. sähkökehruun (electrospinning) avulla. Sähkökehruussa korkean varauksen omaavasta polymeeriliuoksesta tai -sulasta muodostetaan nano- tai mikrokokoisia kuituja ohuena suihkuna suurella nopeudella.

### 8.2.2 Vesisuspensiot

Tällä hetkellä selluloosananofibrillit toimitetaan pääasiassa vesisuspensiona, jonka prosessoitavuuteen liittyvät omat haasteensa, kuten vedenpoisto ja pumppaus [112].

Selluloosananofibrillisuspensiot ovat pienillä virtausnopeuksilla voimakkaasti leikkausohenevia. Tällaiset virtaavat aineet ovat alttiita virtauksen sisäsyntyisille häiriöille, jotka ilmenevät ei-toivottuina virtaamavaihteluina ja niiden aiheuttamina painevaihteluina. Virtaushäiriöitä voidaan ehkäistä pumpun valinnalla sekä virtausputkiston mitoituksella.

Sakeiden nanoselluloosaseosten pumppaaminen saattaa olla haasteellista materiaalin voimakkaan geelitymisen takia. Sakeiden seosten pumppaamiseen kannattaakin valita suursakeuspumppu tai ruuvipumppu. Sakeiden nanoselluloosaseosten tasaisen sekoittaminen, erityisesti vedellä laimentamisen jälkeen, vaatii suursakeussekoittimen.

### 8.2.3 Kuivaus ja uudelleendispergointi

Kuivatun selluloosan uudelleen dispergointi voi olla vaikeaa kuitujen sarveistumisen takia. Kuivan tuotteen toimituksessa on kuitenkin etuna se, että kuljetettavat määrät ovat pienempiä. Kuivan, uudelleen dispergoituvan selluloosajauheen valmistus voidaan toteuttaa esimerkiksi siten, että selluloosan mukaan lisätään veteen liukenevaa polymeeriä, kuten karboksimeetylliselluloosaa tai ksantaania, ja/tai hydrofiilistä ainetta, kuten dekstriiniä tai vesiliukoista sokeria, esimerkiksi 10–35 % jauheen kuivapainosta [159–161]. Sarveistumista voidaan myös ehkäistä fibrillien pinnan kemiallisella muokkauksella, kuten karboksimeetyloinnilla ja asetyloinnilla [162]. Uusia, yksinkertaisempia menetelmiä uudelleendispergointiin on tutkittu viime vuosina aktiivisesti. Esimerkiksi NaCl-lisäyksen on todettu mahdollistavan selluloosananofibrillien uudelleendispergointi pakastekuivauksen jälkeen, suolan toimiessa fibrillien välille normaalisti muodostuvien vetysidosten estäjänä [163].

Selluloosananokiteiden uudelleendispergointi veteen onnistuu, mikäli niiden kuiva-ainepitoisuus on alle 96 % [164]. Korkeammista kuiva-ainepitoisuuksista dispergointi on mahdollista, mikäli happoryhmiä pinnallaan sisältävät kiteet on ionivaihdon avulla muokattu Na-ioneja sisältäviksi neutraaleiksi nanokiteiksi.

## 9. Selluloosananomateriaalien ympäristö-, terveys- ja turvallisuusasiat

### 9.1 Julkaistua tietoa selluloosananomateriaalien turvallisuudesta

Tähänastisissa tutkimuksissa selluloosananomateriaalien ei ole todettu aiheuttavan välitöntä vaaraa ihmisille tai ympäristölle [165]. Tulokset ovat kuitenkin hyvin riippuvaisia selluloosananomateriaalien raaka-aineista, valmistusmenetelmästä sekä käytetyistä tutkimusmenetelmistä, joten tällä hetkellä tulokset eivät ole yleistettävissä koskemaan kaikkia selluloosananomateriaaleja, vaan turvallisuusarviointi on aina tehtävä tapauskohtaisesti. Yhteenveto selluloosananomateriaalien turvallisuudesta julkaistusta kirjallisuudesta on esitetty taulukossa 8.

**Taulukko 8.** Yhteenveto selluloosananomateriaalien turvallisuudesta julkaistusta kirjallisuudesta.

Materiaali	Ihmisen terveys	Työterveys	Ympäristö
CNF, nanokoinen fraktio [166]	Pieniä indikaatioita solumyrkyllisyydestä yhdessä testissä kahdesta <i>in vitro</i> . Ei perimämyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i> . Ei systeemisiä vaikutuksia <i>in vivo</i> .		
CNF, modifioimaton, anioninen ja kationinen [167]	Ei solumyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i>		
CNF [168]	Korkeissa pitoisuuksissa (> 2 mg/ml) <i>in vitro</i> pienensi solujen elinkelpoisuutta ja vaikutti stressiin ja solu-kuolemaan liitettyjen markerien ilmaisuun		
CNF [169]	Ei akuutteja solumyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i>		
CNF [120]	Ei solumyrkyllisiä vaikutuksia		

	sia tai vaikutusta solujen elinkelpoisuuteen <i>in vivo</i>		
CNF [96]	Ei solu- tai immunotoksisia vaikutuksia <i>in vitro</i> . Vähäisiä perimämyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i> . Vähäisiä tulehdusreaktioita <i>in vivo</i>	Kokonaisriski arvioitu alhaiseksi / kohtuulliseksi control band (CB)-menetelmällä	
CNF [150]	Ei solumyrkyllisiä vaikutuksia tai tulehdusreaktioita <i>in vivo</i>	Altistumisen riski on pieni pilot tuotannon aikana	Ei akuuttia ympäristömyrkyllisyyttä
CNF [170]	Ei solu- tai perimämyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i>		
CNC [171]	Ei solumyrkyllisiä vaikutuksia		
CNC [172]	Lieviä solumyrkyllisiä vaikutuksia, konsentraatio-riippuvainen		
CNC [173]	Selkeitä perimämyrkyllisiä vaikutuksia		
CNC [174]	Lieviä annoksesta riippuvaisia solumyrkyllisiä ja tulehdusreaktioita <i>in vitro</i>		
CNC [175-177]	Ei akuuttia ihoärsytystä tai toksisuutta suun kautta nautittuna tai hengitettynä <i>in vivo</i> . Ei geenimutaatioita tai kromosomivaurioita <i>in vitro, in vivo</i> .	Riski CB-menetelmällä arvioituna alhainen	Biohajoavuus 42 % (28 vrk, OECD menetelmä). Alhainen toksisuusvaikutus vesiorganismeihin. Ei viitteitä vuorovaikutuksista elävien organismien kanssa. Ei kulkeudu seuraavaan sukupolveen.
CNC [178]			Biohajoavuus 54 % (28 vrk, OECD menetelmä). Ei toksinen happea vastaanottaville mikroorganismeille.
BC [179]	Ei immunoreaktiivisia vaikutuksia <i>in vitro, in vivo</i>		
BC [180]	Bioyhteensopiva implanttina: lieviä ja hyvänlaatuisia, ajan myötä helpottavia tulehdusreaktioita. Ei reaktiota vierasesineeseen, ei myrkyllisiä vaikutuksia.		
BC [181]	Ei solumyrkyllisyyttä <i>in vitro, in vivo</i>		
BC [182]	Ei solumyrkyllisiä vaikutuksia <i>in vitro</i> . Lievä hidastava vaikutus solujen lisääntymisnopeuteen <i>in vitro</i> .		

Suurimmassa osassa tutkimuksia myrkyllisyyttä ei ole havaittu, mutta joissakin on saatu viitteitä lievästä myrkyllisyydestä tai tulehdusreaktioista. Vaikutusten aiheuttaja ei kuitenkaan aina itsestään selvästi ole itse selluloosananomateriaali, vaan se voi johtua myös käytetystä biosidistä [166], testimenetelmästä [150] tai näytteessä olevista bakteereista [96].

Selluloosananokiteiden ympäristö-, terveys- ja turvallisuustutkimuksia ovat vauhdittaneet tuotteen rekisteröintiin liittyvät vaatimukset. Uusille tuotteille on Kanadassa asetettu tarkat tietovaatimukset ennen niiden pääsyä markkinoille. Vaatimukset sisältävät tiedon materiaalin kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, käyttöturvatiedotteet sekä tulokset materiaalin ihmisen terveydelle ja ympäristölle aiheuttamien vaarojen testaamisesta. Tutkimusten perusteella nanokiteinen selluloosa ei ole myrkyllistä luonnossa esiintyville eliöille tai haitallinen ympäristölle. Tuotannon häiriöiden eli suurten päästöjen ympäristövaikutukset jäivät myös pieniksi [175–177].

UPM ja Stora Enso selvittävät parhaillaan tuotteidensa turvallisuutta ihmisille EU FP7 -rahoitteisessa projektissa NanoReg yhteistyössä Turvallisuus- ja kemikaaliviraston (Tukes) sekä Työterveyslaitoksen kanssa [183]. Myös jo päättyneissä, EU-rahoitteisissa projekteissa SUNPAP [184] ja NanoSustain [185] on tutkittu selluloosananomateriaalien turvallisuutta ihmisille ja ympäristölle.

## 9.2 Viranomaismääräykset

Selluloosananomateriaalien yleisimmän raaka-aineen, puusta valmistetun sellumassan, katsotaan yleisesti olevan turvallinen materiaali, jota voidaan käyttää raaka-aineena esimerkiksi ruoan kanssa kosketuksiin joutuviin pakkausmateriaaleissa. Mikrokiteinen selluloosa (MCC) ja selluloosajauhe ovat myös hyväksytyjä elintarvikkeiden lisäaineita (E-koodilla E460). Selluloosananomateriaalit erottavat kuitenkin sellumassoista ja mikrokiteisestä selluloosasta niiden pieni partikkelikoko ja muut erityisominaisuudet, eikä johtopäätöksiä selluloosananomateriaalien turvallisuudesta voida tehdä pelkästään niiden kemiallisen koostumuksen perusteella. Nanokokoiset partikkelit saattavat reagoida biologisen ympäristön kanssa aivan eri tavalla kuin sama materiaali suuremmassa partikkelikoossa, joten niiden turvallisuus on tutkittava erikseen.

EU:ssa kemikaalien valmistusta ja käyttöä säätelevät REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) ja CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures). Selluloosamassa (CAS 65996-61-4) on saanut vapautuksen REACH-rekisteröintivelvoitteesta. Tällä hetkellä REACH ei myöskään anna erillisiä ohjeita nanomateriaalien rekisteröinnille, joten selluloosananomateriaalit eivät tarvitse REACH-rekisteröintiä.

Erillisiä määräyksiä nanokokoisten materiaalien turvallisuuden toteamisesta ei ole, joten nanomateriaaliin pätevät samat säädökset kuin vastaavaan suuremman partikkelikoon materiaaliin. Niiden täytyy siis täyttää voimassa olevat säädökset kuten REACHIN asettamat vaatimukset, työturvallisuuteen liittyvät määräykset

sekä materiaalin käyttötarkoitukseen liittyvät vaatimukset. Viimeksi mainittujen säädösten tiukkuus riippuu luonnollisesti siitä, aiotaanko materiaalia käyttää esimerkiksi ruoan kanssa kosketuksissa olevissa materiaaleissa, elintarvikkeiden valmistuksessa tai kosmetiikassa vai jossakin tuotteessa tai teollisessa prosessissa, joissa riskin materiaalin kulkeutumiselle ihmisen kehoon voidaan ajatella olevan pienempi. Tilanne säädösten suhteen voi kuitenkin muuttua, sillä kansalliset viranomaiset Euroopassa ja USA:ssa sekä Euroopan unionissa arvioivat parhailaan nykyisten säädösten soveltuvuutta nanomateriaaleille. Joitakin suosituksia aiheeseen liittyen onkin jo ilmestynyt, kuten OECD:n julkaisema opas valmistettujen nanomateriaalien testaamiseksi [186], Euroopan elintarvikeviranomaisten (EFSA) opas riskinarvioinnista liittyen nanoteknologian käyttöön elintarviketeollisuudessa [187] sekä raportti nanomateriaalien säätelyn toimeenpanosta REACH-asetuksessa [188]. Myös Euroopan kemikaalivirasto (European Chemicals Agency, ECHA) on antanut omat suosituksensa nanomateriaalien tietovaatimuksista ja niiden kemiallisen turvallisuuden toteamisesta [189].

### 9.3 Standardointi

TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials -konferenssien yhteydessä on vuodesta 2011 järjestetty työpajoja, joiden tavoitteena on ollut edistää selluloosananomateriaalien kansainvälistä standardointia. Työpajat ovat keränneet yhteen standardoinnista kiinnostuneita asiantuntijoita ja työ on jatkunut epävirallisissa työryhmissä.

Selluloosananokiteiden karakterisointimenetelmien – partikkelien morfologia, puhtaus ja pintaominaisuudet – teknisestä raportista on tehty ehdotus kansainvälisen standardointiliiton (ISO) nanoteknologiakomitealle (TC229), joka on järjestänyt asiasta äänestyksen keväällä 2014.

Pohjois-Amerikkalaiset järjestöt, kanadalainen CSA Group ja yhdysvaltalainen Tappi, kehittävät samanaikaisesti omia kansallisia standardejaan. Kanadan ensimmäinen kansallinen standardi, CSA Z5100-14 Selluloosananomateriaalit – Testimenetelmiä karakterisointiin, julkaistiin kesäkuussa 2014 [157]. Tappi on kehittänyt omaa standardiaan selluloosananomateriaalien nimeämiseen, jota tullaan julkaisun jälkeen hyödyntämään myös kansainvälisessä standardoinnissa.

Suomessa selluloosananomateriaalien kansainvälisen standardoinnin edistymistä seuraavat Kemesta ry (metsä- ja kemiateollisuus) ja METSTA (nanoteknologia).

## 10. Yhteenveto

Selluloosananomateriaalien tekniset ominaisuudet antavat mahdollisuuden lukuisiin kaupallisiin sovelluksiin. Öljypohjaisiin materiaaleihin verrattuna niiden etuna voidaan lisäksi pitää ympäristöystävällisyyttä. Julkaistujen tutkimustulosten ja patenttien perusteella selluloosananomateriaalien kiinnostavimmiksi sovelluksiksi ovat nousseet lujat ja kevyet, mahdollisesti lisättyä funktionaalisuutta sisältävät kuitupakkaukset ja komposiitit, nesteiden reologisten ominaisuuksien säätö eri teollisuudenaloilla, barriermateriaaleiksi tai elektronisiksi näytöiksi soveltuvat läpinäkyvät kalvot, hydrogeelit lääketieteellisiin sovelluksiin sekä aerogeelit suodattukseen ja eristykseen. Valmistusmenetelmänsä perusteella selluloosananomateriaalit voidaan karkeasti jakaa selluloosananofibrilleihin, selluloosananokiteisiin sekä bakteeriselluloosaan, joista jokaisella on kaikille tyypillisten materiaaliominaisuuksien lisäksi omat erikoispiirteensä, jotka mahdollistavat niiden optimaalisen käytön hyvin erilaisissa spesifisissä sovelluksissa.

Prosessitekninen kehitys on antanut mahdollisuuden selluloosananomateriaalien valmistukseen teollisessa mittakaavassa, mikä johtaa yhä uusien tuotantolaitosten avaamiseen nyt ja tulevaisuudessa. Selluloosananomateriaalien ominaisuuksien luonnehtimisessa ja turvallisuuden toteamisessa on vielä haasteita, mutta työ standardimenetelmien löytämiseksi on jo aloitettu.

Yhteenvetona taulukossa 9 on esitetty selluloosananomateriaalien vahvuudet, heikkoudet, mahdollisuudet ja uhat matriisimuodossa.



Taulukko 9. Selluloosananomateriaalien SWOT-matriisi.

<b>Vahvuudet</b>	<b>Heikkoudet</b>
Uusiutuvista luonnonvaroista valmistettu Biopohjainen materiaali Turvallinen Ainutlaatuiset ominaisuudet	Materiaalien heterogeenisyys Kuivaus ja uudelleendispergointi Prosessointiongelmat
<b>Mahdollisuudet</b>	<b>Uhat</b>
Paljon sovelluskohteita Öljypohjaisten tuotteiden korvaus Uudet, innovatiiviset tuotteet Lisätty toiminnallisuus Teollisen tuotannon kehitys Uusia tuotteita metsäteollisuudelle Resurssitehokkuus Suuren volyymin markkinat	Valmistusprosessien ylöskaalaus Liian kallis sovelluksiin Saavutettava etu oltava ylivertainen perinteiseen verrattuna Teollisen tuotannon ja tuotteiden kannattavuus Lainsäädännön ja standardoinnin hitaus

## Lähdeluettelo

1. European Commission. 2011. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1409558975674&uri=CELEX:32011H0696>
2. Turbak, A.F., Snyder, F.W. & Sandberg, K.R. 1983. Microfibrillated cellulose. Patentti US4,374,702.
3. Herrick, F.W. 1984. Process for preparing microfibrillated cellulose. Patentti US4,481,077.
4. Kawai, K. & Sugawara, K. 1983. Redispersion of dried microfibrils of cellulose. Patentti JPS58206601.
5. Okumura, Y. & Moriyama, T. 1985. Microfibrillated cellulose composition that can be redispersed and suspended in water. Patentti JPS6044537.
6. Suomen biotalousstrategia. 2014. [www.biotalous.fi](http://www.biotalous.fi)
7. Linturi, R. Kuusi, O. & Ahlqvist, T. 2013. Suomen sata uutta mahdollisuutta: Radikaalit teknologiset ratkaisut. Eduskunnan Tulevaisuusvaliokunta, Helsinki. ISBN 978-951-53-3514-2 (nid.), ISBN 978-951-53-3515-9 (PDF).  
[http://www.eduskunta.fi/triphome/bin/thw.cgi/trip?\\${APPL}=ereki&\\${BASE}=ereki&\\${THWIDS}=0.1/1409661001\\_258895&\\${TRIPPIFE}=PDF.pdf](http://www.eduskunta.fi/triphome/bin/thw.cgi/trip?${APPL}=ereki&${BASE}=ereki&${THWIDS}=0.1/1409661001_258895&${TRIPPIFE}=PDF.pdf)
8. Siró, I. & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17, 459–494.
9. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. & Dorris, A. 2011. Nanocelluloses: A new family of Nature-based Materials. *Angew. Chem. Ind. Ed.* 50, 5438-5466.
10. Johansson, L.-S., Tammelin, T., Campbell, J., Setälä, H. & Österberg, M. 2011. Experimental evidence on medium driven cellulose surface adaptation demonstrated using nanofibrillated cellulose. *Soft Matter* 7, 10917–10924.
11. Fengel, D. & Wegener, G. (1984) *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, ch. 2, pp. 6–25.
12. Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J. & Laine, J. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17, 1005–1020.

13. Moon, R., Beck, S. & Rudie, A. 2013. Cellulose nanocrystals – a material with unique properties and many potential applications. Production and Applications of cellulose nanomaterials. Toim. M.J. Postek, R.J. Moon, A.W. Rudie ja M. A. Bilodeau,. Tappi Press, USA. S. 9–12.
14. Pöhler, T., Lappalainen, T., Tammelin, T., Eronen, P., Hiekkataipale, P., Vehniäinen, A. & Koskinen, T.K. 2010. Influence of fibrillation method on the character of nanofibrillated cellulose (NFC). 2010 TAPPI International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry. 27.–29.9., Espoo, Suomi.
15. Klemm, D. Schumann, D., Udhardt, U. & Marsch, S. 2001. Bacterial synthesized cellulose – artificial blood vessels for microsurgery. Progress in Polymer Science 26, 1561–1603.
16. Czaja, W., Krystynowicz, A., Bielecki, S. & Brown Jr., M. 2006. Microbial cellulose – the natural power to heal wounds. Biomaterials 27, 145–151.
17. Chawla, P. R., Bajaj, I.B., Survase, S.A. & Singhal, R.S. 2009. Microbial cellulose: Fermentative production and applications. Food Technol. Biotechnol. 47, 107–124.
18. Shoda, M. & Sugano, Y. 2005. Recent advances in bacterial cellulose production. Biotechnol. Bioproc. Eng. 10, 1–8.
19. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O. & Lindström, T. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules 8, 1934–1941.
20. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. & Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose, their barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. Carbohydrate Res. 90, 735–764.
21. Zimmermann, T., Pöhler, E. & Geiger, T. 2004. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Adv. Eng. Mater. 6, 754–761.
22. Abe, K., Iwamoto, S. & Yano, H. 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. Biomacromolecules 8, 3276–3278.
23. Heiskanen, I., Harlin, A., Backfolk, K. & Laitinen, R. 2011. Process for production of microfibrillated cellulose in an extruder and microfibrillated cellulose produced according to the process. Patentti WO2011/051882A1.

24. Spence, K., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. & Pawlak, J.J. 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* 18, 1097–1111.
25. Saito, T. and Isogai, A. 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* 5, 1983–1989.
26. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M. & Isogai, A. 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7, 1687–1691.
27. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8, 2485–2491.
28. Saito, T., Hirota, M., Tamura, N. Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L. & Isogai, A. 2009. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules* 10, 1992–1996.
29. Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M. & Axnäs, K. 2008. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24, 784–795.
30. Okita, Y., Saito, T. & Isogai, A. 2010. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 11, 1696–1700.
31. Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T. & Nishino, T. 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules* 9, 1579–1585.
32. Lindström, T. & Ankerfors, M. 2009. NanoCellulose developments in Scandinavia. 7th International Paper and Coating Chemistry Symposium, 10.–12.6., Hamilton, Kanada.
33. Wågberg, L., Winter, L., Ödberg, L. & Lindström, T. 1987. On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids Surf.* 27, 163–173.
34. Eriksen, Ø, Syverud, K. & Gregersen, Ø. 2008. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 23, 299–304.

35. Pere, J. (2013) Patentihakemus FI2013/6282.
36. Qvintus, P., Tammelin, T., Peresin, M.S., Pere, J. & Torvinen, K. 2014. Nanocellulose – towards applications. 13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining (ISBBB), 19.–24.5., Guelph, Kanada.
37. Chauve, G. & Bras, J. 2014. Separation of cellulose nanocrystals. In: Handbook of Green Materials. Vol. 1. Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties. Ch. 6, 73–87.
38. Dong, X.M., Revol, J.-F. & Gray, D.G. 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5, 19–32.
39. Beck-Candanedo, S., Roman, M. & Gray, D.G. 2005. Effect of reactions conditions on the properties and behaviour of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6, 1048–1054.
40. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F. & Rochas, C. 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65.
41. Kontturi, E. (2011) Process for preparing micro- and nanocrystalline cellulose. Patentti WO2011/114005.
42. Iwamoto, S., Abe, K. & Yano, H. 2008. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules* 9, 1022–1026.
43. Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Rei Vilar, M. & Boufi, S. 2013. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose* 20, 2863–2875.
44. Solala, I., Volperts, A., Andersone, A., Dizhbite, T., Mironova-Ulmane, N., Vehniäinen, A., Pere, J. & Vuorinen, T. 2011. Mechanoradical formation and its effects on birch kraft pulp during the preparation of nanofibrillated cellulose with Masuko refining. *Holzforschung* 66, 477–483.
45. Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J. & Rojas, O.J. 2012. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose* 19, 2179–2193.

46. Lahtinen, P., Liukkonen, S., Pere, J., Sneek, A. & Kangas, H. 2014. A comparative study of fibrillated fibers from different mechanical and chemical pulps. *Bioresources* 9(2), 2115–2127.
47. Fall, A.B., Burman, A. & Wågberg, L. 2014. Cellulosic nanofibers from eucalyptus, acacia and pine fibers. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 29, 176–184.
48. Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. & Pawlak, J.J. 2010. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose* 17, 835–848.
49. Hubbe, M., Rojas, O.J., Lucia, L.A. & Sain, M. 2008. Cellulosic nanocomposites: A review. *Bioresources* 3, 929–980.
50. Eichhorn, S.J. 2011. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter* 7, 303–315.
51. Andresen, M., Stenstad, P., Møretrø, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L.-S. & Stenius, P. 2007. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules* 8, 2149–2155.
52. Sakurada, I., Nukushina, Y. & Ito, T. 1962. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *J. Polymer Sci.* 57, 651–660.
53. Guhadós, G., Wan, W. & Hutter, J.L. 2005. Measurement of the elastic modulus of single bacterial cellulose fibers using atomic force microscopy. *Langmuir* 21, 6642–6646.
54. Hsieh, Y.-C., Yano, H., Nogi, M. & Eichhorn, S.J. 2008. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. *Cellulose* 15, 507–513.
55. Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A. & Iwata, T. 2009. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* 10, 2571–2576.
56. Šturcova, A., Davies, G.R. & Eichhorn, S.J. 2005. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* 6, 1055–1061.
57. Josefsson, G., Tanem, B.S., Li, Y., Vullum, P.E. & Gamstedt, E.K. 2013. Prediction of elastic properties of nanofibrillated cellulose from microme-

chanical modelling and nano-structure characterization by transmission electron microscopy. *Cellulose* 20, 761–770.

58. Syverud, K. & Stenius, P. 2009. Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose* 16, 75–85.
59. Dufresne, A. 2012. Nanocellulose: From Nature to high performance tailored materials, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 43–75.
60. Karppinen, A., Saarinen, T., Salmela, J., Laukkanen, A., Nuopponen, M. & Seppälä, J. 2012. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. *Cellulose* 19, 1807–1819.
61. Iotti, M., Gregersen, Ø.W., Moe, S. & Lenes, M. 2011. Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. *J. Polym. Environ.* 19, 137–145.
62. Sehaqui, H., Zhou, Q., Ikkala, O. & Berglund, L.A. 2011. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity. *Biomacromolecules* 12, 3638–3644.
63. Terech, P., Chazeau, L. & Cavaille, J.Y. 1999. A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecules* 32, 1872–1875.
64. Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A. & Peijs, T. 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33.
65. Tammelin, T. ja Vartiainen, J. 2014. Nanocellulose films and barriers. Teoksessa: *Handbook of green materials, Vol.3: Self- and Direct-Assembling of Bionanomaterials*, Chapter 13.
66. Ahola, S., Österberg, M. & Laine, J. 2008. Cellulose nanofibrils – adsorption with poly(amidamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as paper strength additive. *Cellulose* 15, 303–314.
67. Torvinen, K., Helin, T., Kiiskinen, H., Hellén, E., Hohenthal, C. & Ketoja, J. 2011. Nano fibrillated cellulose as a strength additive in filler-rich SC paper. 2011 Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable materials, 6.–8.6., Washington D.C, USA.

68. Brodin, F.W., Gregersen, Ø.W. & Syverud, K. 2014. Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – a review. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 29, 156–166.
69. Lahtinen, P., Torvinen, K., Kangas, H., Liukkonen, S., Sneck, A., Peresin, M.S., Pere, J., Hänninen, T., Tammelin, T. & Meyer, V. 2014. Effect of fibrillated cellulosic additives on paper strength properties. *PaperCon*, 27.–30.4., Nashville, USA.
70. Wildlock, Y. et ja Hejnesson-Hulten, A. 2008. Method of producing a paper product. Patentti WO2008/076056.
71. Heiskanen, I., Axrup, L. & Laitinen, R. 2011. Process for the production of a paper or board product and a paper or board produced according to the process. Patentti WO2011/056135A1.
72. Svagan, A.J., Azizi Samir, M.A.S. & Berglund, L.A. 2008. Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. *Adv. Mater.* 20, 1263–1269.
73. Kajanto, I. ja Kosonen, M. 2012. The potential use of micro- and nano fibrillated cellulose as a reinforcing element in paper and board based packaging. 2012 Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials. 4.–6.6., Montreal, Kanada.
74. Hentze, H.-P. 2010. From Nanocellulose Science towards applications. *PulPaper 2010*, 3.–5.6., Helsinki, Suomi.
75. Bardet, R. ja Bras, J. 2014. Cellulose nanofibers and their use in paper industry. Teoksessa: *Handbook of green materials*, Vol. 1, Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties, Chapter 13, 207–232.
76. Cavaille, J.-Y., Chanzy, H., Favier, V. & Ernst, B. 2000. Cellulose microfibril-reinforced polymers and their applications. Patentti US6,103,790.
77. Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Paillet, M. & Dufresne, A. 2004. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced composites. *Macromolecules* 37, 4313–4316.
78. Lee, K.-Y., Tammelin, T., Schulfte, K., Kiiskinen, H., Salmela, J. & Bismarck, A. 2012. High performance cellulose nanocomposites: comparing the reinforcing ability of bacterial cellulose and nanofibrillated cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4078–4086.



79. Virtanen, S., Vartiainen, J., Setälä, H., Tammelin, T. & Vuoti, S. 2014. Modified nanofibrillated cellulose – polyvinyl alcohol films with improved mechanical performance. *RCS Adv.* 4, 11343–11350.
80. Virtanen, S. et al. 2013. Patentihakemus FI2013/5900.
81. Wang, M., Olszewska, A., Walther, A., Malho, J.-M., Schacher, F.H., Ruokolainen, J., Ankerfors, M., Laine, J., Berglund, L.A., Österberg, M. & Ikkala, O. 2011. Colloidal ionic assembly between anionic native cellulose nanofibrils and cationic block copolymer micelles into biomimetic nanocomposites. *Biomacromolecules* 12, 2074–2081.
82. Katenari, D. & Takeyama, H. 2007. Rubber/short fiber master batch and production method thereof and pneumatic tires using such master batch. Patentti US2007/0241480.
83. Cavaille, J.-Y., Dufresne, A., Paillet, M., Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F. & Sanchez, J.-Y. 2006. Reinforced ionic conducting material, use of thereof in electrodes and electrolytes. Patentti US2006/0102869.
84. Tsukuda, T. & Funae, H. 2003. Separator for nonaqueous electrolyte batteries, nonaqueous battery using it, and method for manufacturing separator for nonaqueous electrolyte batteries. Patentti US6,511,774.
85. Lin, N., Huang, J. & Dufresne, A. 2012. Preparation, properties and application of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale* 4, 3274–3294.
86. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties, and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941–3994.
87. Iwamoto, S., Isogai, A. & Iwata, T. 2011. Structure and mechanical properties of wet-spun fibers made from natural cellulose nanofibers. *Biomacromolecules* 12, 831–836.
88. Walther, A., Timonen, J.V.I., Díez, I., Laukkanen, A. & Ikkala, O. 2011. Multifunctional high-performance biofibers based on wet-extrusion of renewable native cellulose nanofibrils. *Adv. Mater.* 23, 2924–2928.
89. Håkansson, K.M.O., Fall, A.B., Lundell, F., Yu, S., Krywka, C., Roth, S.V., Santoro, G., Kvick, M., Wittberg, L.P., Wågberg, L. & Söderberg, L.D. 2014. Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments. *Nature Comm.* 5, 4018.

90. Dong, H., Strawhecker, K.E., Snyder, J.F., Orlicki, J.A., Reiner, R.S. & Rudie, A. 2012. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: formation, properties, and nanomechanical characterization. *Carbohydrate Polym.* 87, 2488–2495.
91. Peresin, M.S., Habibi, Y., Zoppe, J.O., Pawlak, J.J. & Rojas, O.J. 2010. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. *Biomacromolecules* 11, 674–681.
92. Langlois, B., Benchimol, J., Guerin, G., Vincent, I., Senechal, A. & Cantiani, R. 2002. Fluid comprising cellulose nanofibrils and its use for oil mining. Patentti US6,348,436.
93. Matsuda, Y., Hirose, M. & Ueno, K. 2001. Super microfibrillated cellulose, process for producing the same and tinted paper using the same. Patentti US6,183,596.
94. Hamada, H., Tahara, K. & Uchida, A. 2012. The effects of nano-fibrillated cellulose as a coating agent for screen printing. 12th TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium, 10.–12.9., Atlanta, USA.
95. Pajari, H., Rautkoski, H. & Moilanen, P. 2012. Replacement of synthetic binders with nanofibrillated cellulose in board coating: Pilot scale studies. TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 4.–7.6., Montreal, Kanada.
96. SUNPAP (2012) Final summary report. [http://sunpap.vtt.fi/pdf/Final\\_report\\_M39\\_VTT\\_20121126.pdf](http://sunpap.vtt.fi/pdf/Final_report_M39_VTT_20121126.pdf)
97. Kleinschmidt, D., Roberts, B.A., Fuqua, D.L. & Melchion, J.R. 1988. Filling-containing, dough-based products containing cellulose fibrils and microfibrils. Patentti US4,774,095.
98. Yaginuma, Y., Mochihara, N., Tanaka, Y., Ootani, T., Enatsu, K., Akimoto, M. & Sakamoto, A. 2005. Water-dispersible cellulose and process for producing the same. Patentti US2005/272836.
99. Turbak, A.F., Snyder, F.W. & Sandberg, K.R. 1985. Suspensions containing microfibrillated cellulose Patentti US4,500,546.
100. Mondet, J. 1999. Cosmetic use of natural microfibrils and a film-forming polymer as a composite coating agent for hair, eyelashes, eyebrows and nails. Patentti US6,001,338.
101. Akimoto, M. 2008. Composition composed of highly dispersible cellulose complex and polysaccharide. Patent US2008/0107789.

102. Westland, J.A., Penny, G.S., Stephens, R.S. & Winslow, A.R. 1994. Method of supporting fractures in geological formations and hydraulic fluid composition for same. Patentti US5,350,528.
103. Westland, J.A., Penny, G.S. & Lenk, D.A. 1994. Drilling mud compositions. Patentti US5,362,713.
104. Iguchi, M., Yamanaka, S. & Budhiono, A. 2000. Bacterial cellulose – A masterpiece of nature's arts. *J. Mater. Sci.* 35, 261–270.
105. Aulin, C., Gällstedt, M. & Lindström, T. 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 17, 559–574.
106. Österberg, M., Vartiainen, J., Lucenius, J., Hippi, U., Seppälä, J., Serimaa, R. & Laine, J. 2013. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 4640–4647.
107. Vartiainen, J., Kaljunen, T., Nykänen, H., Malm, T. & Tammelin, T. 2014. Improving multilayer packaging performance with nanocellulose barrier layer. 2014 TAPPI Place Conference, 12.–14.5., Ponte Vedra, FL, USA.
108. Spoljaric, S., Salminen, A., Luong N.D., Lahtinen, P., Vartiainen, J., Tammelin, T. & Seppälä, J. 2014. Nanofibrillated cellulose, Poly(vinyl alcohol), montmorillonite clay hybrid nanocomposites with superior barrier and thermomechanical properties. *Polym. Compos.* 35, 1117–1131.
109. Tammelin, T., Hippi, U. & Salminen, A. 2013. Method for the preparation of NFC films on supports. Patentti WO 2013/060934A2.
110. Siqueira, G., Bras, J. & Dufresne, A. 2010. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties, and applications. *Polymers* 2, 728–765.
111. Torvinen, K., Sievänen, J., Hjelt, T. & Hellén, E. 2012. Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications. *Cellulose* 19, 821–829.
112. Finnish Bioeconomy Cluster FIBIC. 2013. Efficient Networking Towards Novel Products and Processes. EFFNET Programme Report 2010–2013.
113. Okahisa, Y. et al. (2009). Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Comp. Sci. Technol.* 69, 1958–1961.

114. Shah, J. & Brown Jr., R.M. et al. 2004. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66, 352–355.
115. Revol, J.-F., Godbout, D.L & Gray, D.G. 1997. Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties. Patentti US5,629,055.
116. Habibi, Y., Lucia, L.A. & Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500.
117. de Souza Lima, M.M. ja Borsali, R. 2004. Rod-like cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromol. Rapid Comm.* 25, 771–787.
118. Beck, S., Bouchard, J., Chauve, G. & Berry, R. 2013. Controlled production of patterns in iridescent solid films of cellulose nanocrystals. *Cellulose* 20, 1401–1411.
119. Bhattacharya, M., Malinen, M.M., Lauren, P., Lou, Y.-R., Kuisma, S.W., Kanninen, L., Lille, M., Corlu, A., GuGuen-Guillouzo, C., Ikkala, O., Laukkanen, A., Urtti, A. & Yliperttula, M. 2012. Nanofibrillar cellulose hydrogel promotes three-dimensional liver cell culture. *J. Contr. Release* 164, 291–298.
120. Hänninen, T., Roozeman, R., Pelto, J., Kupiainen, V., Löjja, M. & Metsä-Kortelainen, S. 2013. 3D-printed scaffolds for generative medicine from ceramics and cellulose. *MiMe – Materials in Medicine. International Conference, 8.–11.10., Faenza, Italia.*
121. Orelma, H., Filpponen, I., Johansson, L.-S., Österberg, M., Rojas, O.J. & Laine, J. 2012. Surface functionalized nanofibrillar cellulose (NFC) film as a platform for immunoassays and diagnostics. *Biointerphases* 7, 61.
122. Orelma, H., Johansson, L.-S., Filpponen, I., Rojas, O.J. & Laine, J. 2012. Genetic method for attaching biomolecules via avidin-biotin complexes immobilized on films of regenerated and nanofibrillar cellulose. *Biomacromolecules* 13, 2802–2810.
123. Kolakovic, R., Peltonen, L., Laukkanen, A., Hirvonen, J. & Laaksonen, T. 2012. Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery. *Eur. J. Pharma. Biopharma.* 82, 308–315.
124. Kolakovic, R., Laaksonen, T., Peltonen, L., Laukkanen, A. & Hirvonen, J. 2012. Spray-dried nanofibrillar cellulose microparticles for sustained drug release. *Int. J. Pharma.* 430, 47–55.

125. Valo, H., Arola, S., Laaksonen, P., Torkkeli, M., Peltonen, L., Linder, M.B., Serimaa, R., Kuga, S., Hirvonen, J. & Laaksonen, T. 2013. Drug release from nanoparticles embedded in four different nanofibrillar cellulose aerogels. *Eur. J. Pharma. Sci.* 50, 69–77.
126. Svensson, A., Nicklasson, E., Harrah, T., Panilaitis, B., Kaplan, D.L., Brittberg, M. & Gatenholm, P. 2005. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage. *Biomaterials* 26, 419–431.
127. Bäckdahl, H., Helenius, G., Bodin, A., Nannmark, U., Johansson, B.R., Risberg, B & Gatenholm, P. 2006. Mechanical properties of bacterial cellulose and interactions with smooth muscle cells. *Biomaterials* 27, 2141–2149.
128. Hoenich, N. 2006. Cellulose for medical applications: Past, present and future. *Bioresources* 1, 270–280.
129. Klemp, W. V., Ducker, P.M., Sneed, S.W. & Suzuki, M. 2004. Disposable absorbent article employing an absorbent composite and method of making the same. Patentti US6,794,557.
130. Suzuki, M. ja Mori, S. 2003. Highly absorbent composite sheets and methods for manufacturing the same. Patentti US2003/0114059.
131. Takai, H. & Konishi, T. 2003. Water-disintegratable sheet and manufacturing method thereof. Patentti US2003/0000665.
132. Weibel, M.K. 2001. Use of structurally expended cellulose to enhance the softness and retard staling of baked products. Patentti US6,251,458.
133. Koh, H-S. ja Hayama, I. 1997. Whipping cream compositions processing a lowered fat content and improved acid resistance and freeze resistance, and process for producing the same. Patentti US5,609,904.
134. Mautner, A., Lee, K.-Y., Lahtinen, P., Hakalahti, M., Tammelin, T., Li, K. & Bismarck, A. 2014. Nanopapers for organic solvent nanofiltration. *Chem. Commun.* 50, 5778–5781.
135. Hakalahti, M., Hänninen, T., Setälä, H., Mautner, A., Bismarck, A., Karim, Z., Mathew, A. & Tammelin, T. 2014. Surface modification of nanocellulose membranes using thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide). *Nano 4 Water. 4th Joint Workshop*, 23.–24.4., Tukholma, Ruotsi.
136. Pöhler, T., Pääkkönen, E. & Jetsu, P. 2013. New high volume fibre products by foam forming, European Paper Week, CEPI and EFPRO Open

Seminar "New ideas for the paper industry – Young researchers presentations, 27.11., Bryssel, Belgia.

137. Pääkkönen, E., Grönqvist, S., Pere, J. & Kangas, H. 2013. Porous wood fibre structures for tomorrow markets. 17th International Symposium on Fibre, Wood and Pulping Chemistry (ISFWPC), 12.–14.6., Vancouver, Kanada.
138. Jin, H., Kettunen, M., Laiho, A., Pynnönen, H., Paltakari, J., Marmur, A., Ikkala, O. & Ras, R.H.A. 2011. Superhydrophobic and superoleophobic nanocellulose aerogel membranes as bioinspired cargo carriers on water and oil. *Langmuir* 27, 1930–1934.
139. Korhonen, J.T., Kettunen, M., Ras, R.H.A. & Ikkala, O. 2011. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1813–1816.
140. Capadona, J.R., Van den Berg, O., Capadona, L.A., Schroeter, M., Rowan, S.J., Tyler, D.J. & Weder, C. 2007. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofiber templates. *Nature Nanotech.* 2, 765–769.
141. Kelley, J., Taylor, M. & Simonsen, J. 2010. Decrystallization of cellulose nanocrystal aerogels in organic solvents. 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, USA. s. CELL-276.
142. Heath, L. & Thielemans, W. (2010) Cellulose nanowhisker aerogels. *Green Chem.* 12, 1448–1453.
143. Future Markets Inc. The Global Market for Nanocellulose to 2024.
144. Valuenex (2014) Research report <http://so-ti.com/report/detail173.html> (japaniksi).
145. Peresin, M.S., Vartiainen, J., Kunnari, V., Kaljunen, T., Tammelin, T. & Qvintus, P. 2012. Large-scale nanofibrillated cellulose film: an overview on its production, properties, and potential applications. 4th International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology (ICPPB'12), Nanjing, Kiina, pp. 891–895.
146. Kangas, H., Lahtinen, P., Sneck, A., Hellén, E., Saariaho, A.-M. & Laitinen, O. 2014. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 29, 129–143.

147. Tanaka, A., Seppänen, V., Houni, J., Sneek, A. & Pirkonen, P. 2012. Nanocellulose characterization with mechanical fractionation. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 27, 689–694.
148. Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L.-S., Laine, J. & Österberg, M. 2008. Model films from native cellulose nanofibrils. Preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules* 9, 1273–1282.
149. Haapala, A., Laitinen, O., Karinkanta, P., Liimatainen, H. & Niinimäki, J. 2013. Optical characterization of size, shape and fibrillarity from microfibrillar and microcrystalline cellulose, and fine ground wood powder fractions. *Appita J.* 66, 331–339.
150. Vartiainen, J., Pöhler, T., Sirola, K., Pylkkänen, L., Alenius, H., Hokkinen, J., Tapper, U., Lahtinen, P., Kapanen, A., Putkisto, K., Hiekkataipale, P., Eronen, P., Ruokolainen, J. & Laukkanen, A. 2011. Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray grinding of microfibrillated cellulose. *Cellulose* 18, 775–786.
151. Wang, Q.Q., Zhu, J.Y., Gleisner, R., Kuster, T.A., Baxa, U. & McNeil, S.E. 2012. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. *Cellulose* 19, 1631–1643.
152. Iwamoto, S., Nakagaito, A.N. & Yano, H. 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys. A* 89, 461–466.
153. Leppänen, K., Pirkkalainen, K., Penttilä, P., Sievänen, J., Kotelnikova, N. & Serimaa, R. 2010. Small-angle x-ray scattering study on the structure of microcrystalline and nanofibrillated cellulose. *J. Phys.: Conf. Ser.* 247, 012030.
154. Junka, K., Filpponen, I., Lindström, T. & Laine, J. 2013. Titrimetric methods for the determination of surface and total charge of functionalized nanofibrillated/microfibrillated cellulose (NFC/MFC). *Cellulose* 20, 2887–2895.
155. Eronen, P., Laine, J., Ruokolainen, J. & Österberg, M. 2012. Comparison of multilayer formation between different cellulose nanofibrils and cationic polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 373, 84–93.
156. Sneek, A., Pitkänen, M., Kangas, H., Tammelin, T. & Hellén, E. 2011. New approach to classification of cellulose fibrils and suitable methods for their characterization. 2011 Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable raw materials, 6.–8.6., Washington D.C., USA.

157. CSA Group 2014. Cellulosic nanomaterials – Test methods for characterization. Standard Z5100-14.
158. Beck, S. ja Bouchard, J. 2014. Effect of storage conditions on cellulose nanocrystal stability. *Tappi J.* 13, 53–61.
159. Tuason, Jr., D.C., Ruskay, T.A. & Heese, S. 2004. Fat-like agents for low calorie food compositions. Patentti US6,689,405.
160. Yaginuma, Y., Mochihara, N., Tanaka, Y., Ootani, T., Enatsu, K., Akimoto, M. & Sakamoto, A. 2010. Water-dispersible cellulose and process for producing the same. Patentti US7,838,666.
161. Akimoto, M. 2008. Composition composed of of highly dispersible cellulose complex and polysaccharide. Patentihakemus US2008/010779.
162. Zimmermann, T., Tingaut, P., Eyholzer, Ch. & Richter, K. 2010. Applications of nanofibrillated cellulose in polymer composites. *Tappi International Conference on Nanotechnology for Forest Products Industry*, 27.–29.9., Espoo, Suomi.
163. Missoum, K., Bras, J. & Belgacem, M.N. 2012. Water redispersible dried nanofibrillated cellulose by adding sodium chloride. *Biomacromolecules* 13, 4118–4125.
164. Beck, S., Bouchard, J. & Berry, R. 2012. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* 13, 1486–1494.
165. Pitkänen, M., Kangas, H. & Vartiainen, J. 2014. Toxicity and Health Issues. In: *Handbook of Green Materials. Processing Technologies, Properties and Applications*, Vol. 1. Chapter 12. World Scientific Publishing, 188–205.
166. Pitkänen, M., Kangas, H., Laitinen, O., Sneek, A., Lahtinen, P., Peresin, M.S. & Niinimäki, J. 2014. Characteristics and safety of nano-scale cellulose fibrils. *Cellulose* 21, 3871–3886.
167. Hua, K., Carlsson, D.O., Ålander, E., Lindström, T., Strømme, M., Mhiranyan, A. & Ferraz, N. 2014. Translational study between between structure and biological response of nanocellulose from wood and green algae. *RCS Adv.* 4, 2892–2903.
168. Pereira, M.M., Raposo, N.R.B., Brayner, R., Teixeira, E.M., Oliveira, V., Quintão, C.C.R., Camargo, L.S.A., Mattoso, L.H.C. & Brandão, H.M. 2013. Cytotoxicity and expression of genes involved in the cellular stress



- response and apoptosis in mammalian fibroblast exposed to cotton cellulose nanofibers. *Nanotechnol.* 24, 075103.
169. Alexandrescu, L., Syverud, K., Gatti, A. & Chinga-Carrasco, G. 2013. Cytotoxicity tests of cellulose nanofibril-based structures. *Cellulose* 20: 1765–1775.
170. Pitkänen, M., Sneck, A., Hentze, H.-P., Sievänen, J., Hiltunen, J., Hellén, E., Honkalampi, U. & von Wright, A. 2010. Nanofibrillar cellulose – Assessment of cytotoxic and genotoxic properties in vitro. Tappi International Conference on Nanotechnology for the forest products industry, 27.–29.9., Espoo, Suomi.
171. Dong, S., Hirani, A.A., Colacino, K.R., Lee, Y.W. & Roman, M. 2012. Cytotoxicity and cellular uptake of cellulose nanocrystals. *Nano LIFE* 2, 1241006.
172. Ni, H., Zeng, S., Wu, J., Cheng, X., Luo, T., Wang, W., Zeng, W. & Chen, Y. 2012. Cellulose nanowhiskers: preparation, characterization and cytotoxicity evaluation. *Bio-Medical Mater. Eng.* 22, 121–127.
173. De Lima, R., Feitosa, L.O., Maruyama, C.R., Barga, M.A., Yamawaki, P.C., Vieira, I.J., Teixeira, E.M., Corrêa, A.C., Mattoso, L.H.C. & Frateo, L.F. 2012. Evaluation of the genotoxicity of cellulose nanofibers. *Int. J. Nanomedicine* 7, 3555–3565.
174. Clift, M.J.D., Foster, E.J., Vanhecke, D., Studer, D., Wick, P., Gehr, P., Rothen-Rutishauser, B. & Weder, C. 2011. Investigating the interaction of cellulose nanofibers derived from cotton with a sophisticated 3D human lung cell coculture. *Biomacromolecules* 12, 3666–3673.
175. Kovacs, T., Naish, V., O'Connor, B., Blaise, C., Gagné, F., Hall, L., Trudeau, F. & Martel, P. 2010. An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose. *Nanotoxicology* 4, 255–270.
176. O'Connor, B. 2011. Ensuring safety of manufactured nanocrystalline cellulose. A risk assessment under Canada's new substances notification regulation. Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 6.–8.6., Washington D.C., USA
177. O'Connor, B. 2012. NCC: Environmental health and safety update. Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, 5.–7.6., Montreal, Kanada.

178. Kümmerer, K., Menz, J., Schubert, T. & Thielemans, W. 2011. Biodegradability of organic nanoparticles in the aqueous environment. *Chemosphere* 82, 1387–1392.
179. Kim, G.-D., Yang, H., Park, H.R., Park, C.-S., Park, Y.S. & Lee, S.L. 2013. Evaluation of immunoreactivity of in vitro and in vivo models against bacterial synthesized cellulose to be used as a prosthetic biomaterial. *BioChip J.* 7, 201–209.
180. Pertile, R.A.N., Moreira, S., Gil da Costa, R.M., Correia, A., Guãrdao, L., Gartner, F., Vilanova, M. & Gama, M. 2012. Bacterial cellulose: long-term biocompatibility studies. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 23, 1339–1354.
181. Jeong, S.I., Lee, S.E., Yang, H., Jin, Y.-H., Park, C.-S. & Park, Y.S. 2010. Toxicologic evaluation of bacterial synthesized cellulose in endothelial cells and animals. *Mol. Cell. Toxicol.* 6, 373–380.
182. Moreira, S., Silva, N.B., Almeida-Lima, J., Rocha, H.A.O., Medeiros, S.R.B., Alves, Jr., C. & Gama, F.M. 2009. BC nanofibres: In vitro study of genotoxicity and cell proliferation. *Toxicol. Letters* 189, 235–241.
183. <http://www.nanoreg.eu/>
184. <http://sunpap.vtt.fi/sunpap.htm>
185. <http://www.nanosustain.eu/>
186. OECD. 2010. Guidance Manual for the Testing of Manufactured Nanomaterials: OECD's Sponsorship Programme. First Revision, 02-Jun-2010, Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials 25 (2012). [http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2009\)20/rev&doclanguage=en](http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2009)20/rev&doclanguage=en)
187. European Food Safety Authority (EFSA). 2011. Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain. *EFSA J.*, 2140.
188. REACH Implementation Project on Nanomaterials (RIPoN) final reports (RIPON2 and RIPON3). 2012. <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>
189. European Chemical Agency (ECHA). 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>



## Liite A: Japanin Nanoselluloosafoorumin yritysjäsenet

- Aikawatekko Co., Ltd.
- Arakawa Chemical Industry Co., Ltd.
- Asahi Kasei Fibers Corp.
- Azumi filter paper
- Awa Paper Co., Ltd.
- Bridgestone
- Chuetsu Pulp & Paper Co., Ltd.
- Daicel
- Daiken Co., Ltd.
- Dainichiseika Color & Chemicals Mfg Co., Ltd.
- Daio Paper Co., Ltd.
- DENSO
- DIC
- Environmental Management Research Institute
- Fuji Xerox Co., Ltd.
- Fujifilm Co., Ltd.
- Furukawa Electric Co., Ltd.
- Gengen Chemical Industry Co., Ltd.
- Gunze Ltd.
- Hitachi
- Hokuetsu Kishu Paper Co., Ltd.
- Honda Technical Research Institute
- i-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.
- Idemitsu Kosan Co., Ltd.
- Idemitsu Lion Composite Co., Ltd.
- Japan Filcon Co.,Ltd.
- Japan Polyethylene Co., Ltd.
- Japan Pulp And Paper Company Limited
- Japan Steel Works
- Jokoh
- JSR
- Kaneka
- Kao Co.,Ltd.
- KCK Applied Technology Institute
- Kirihara container Industries
- Koito manufacturing co.,Ltd.
- Koizumiseima
- KRI
- Kurimoto
- Kyoisha Chemical Co., Ltd.
- Maniwa Biomass Refinery Business Promotion Council
- Marugogomukogyo Co., Ltd.
- Marusumiseishi Co., Ltd.
- Meisei Chemical Industry Co., Ltd.
- Misawa Homes Co., Ltd.
- Mitsubishi Chemical Co., Ltd.

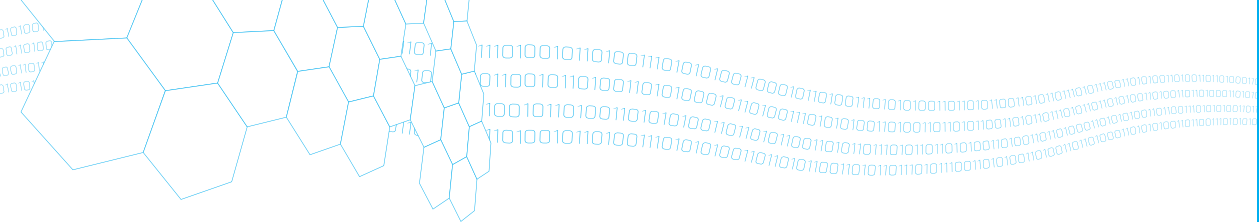
- Mitsubishi Engineering Plastics Co., Ltd.
- Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.
- Mitsubishi Motors Corp.
- Mitsubishi Paper Mills Ltd.
- Mitsuboshi Belting Co., Ltd.
- Mitsui Chemicals Co., Ltd.
- Mizuno Corp.
- Mori Machinery Co., Ltd.
- Motoyama Alloy Works
- Nagase & Co., Ltd.
- Nagase Chemtex Co., Ltd.
- Nice Co., Ltd.
- Nichiha Corporation
- Nihon Spindle Manufacturing Co., Ltd.
- Nippon Beet Sugar Manufacturing Co., Ltd.
- Nippon Donaldson Ltd.
- Nippon Felt Co., Ltd.
- Nippon Kodoshi Co., Ltd.
- Nippon Nozzle Co., Ltd.
- Nippon Paper Crecia Co., Ltd.
- Nippon Paper Industries Co., Ltd.
- Nippon Soda Co., Ltd.
- NishiKuni Sangyo Co., Ltd.
- Nishinippon Eizai
- Nissei
- Nitta Co., Ltd.
- NOF corporation
- Olympus Corp.
- Omikenshi Co., Ltd. Co., Ltd.
- Osaka Gas Co., Ltd.
- Oyashima
- Paper Association
- Prince Holdings, Inc.
- Rengo Co., Ltd.
- Ricoh
- SANGETSU
- Sanwa Chemical Co., Ltd.
- Sanyo Chemical Industries, Ltd.
- Seiko PMC
- Sekiso
- Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
- Shinon corporation.
- Shinsei Pulp and Paper Shoji Co., Ltd.
- Shiraishi Central Research Institute
- Shouwa Jyushi Co.,Ltd
- Showa Denko Co., Ltd.
- Sugino Machine
- Suminoe Textile Co., Ltd.
- Sumitomo Forestry Co., Ltd.
- Sumitomo Heavy Industries Co., Ltd.
- Sumitomo Rubber Industries Co., Ltd.
- Suruga Engineering
- Suzuyo Materials Co., Ltd.

- Taiyo Holdings Co., Ltd.
- Taiyokogyo Co., Ltd.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry
- Toclas corporation
- Toho Chemical Industry Co., Ltd.
- Tokai Rubber Industries, Ltd.
- Tokushu Tokai Paper Co., Ltd.
- Tomoegawa
- Toppan Printing Co., Ltd.
- Toshiba Machine Co., Ltd.
- Toyo Seikan Group Holdings Co., Ltd.
- Toyota Auto Body Co., Ltd.
- Toyota Boshoku Corp.
- Toyota Industries
- Ube Industries, Ltd.
- Unitika Ltd.
- Yoshida Kikai

Nimeke	<b>Opas selluloosananomateriaaleihin</b>
Tekijä(t)	Heli Kangas
Tiivistelmä	<p>Selluloosananomateriaaleilla on paljon ainutlaatuisia ominaisuuksia, jotka tekevät niistä potentiaalisia materiaaleja useisiin tulevaisuuden sovelluksiin.</p> <p>Valmistusmenetelmänsä ja ominaisuuksiensa perusteella selluloosananomateriaalit voidaan jakaa kolmeen eri pääluokkaan: selluloosananofibrillit, selluloosananokiteet ja bakteeriselluloosa.</p> <p>Selluloosananomateriaalien tärkeimpinä ominaisuuksina voidaan pitää niiden lujuutta, reologisia ominaisuuksia, reaktiivisuutta ja kalvonmuodostuskykyä. Ne ovat lisäksi ehtymättömistä luonnonvaroista valmistettuja materiaaleja ja tämänhetkisen tutkimustiedon perusteella turvallisia valmistaa ja käyttää.</p> <p>Lupaavimpina selluloosananomateriaalien käyttökohteina voidaan pitää kevyitä ja lujia, mahdollisesti lisättyä toiminnallisuutta sisältäviä kuitupakkauksia ja eri teollisuudenalojen komposiitteja, nesteiden ja liuosten reologian säätöä eri käyttökohteissa, barriermateriaaleina, painetun elektroniikan alustana ja elektronisina näyttöinä käytettäviä läpinäkyviä kalvoja, hydrogeelejä lääketieteellisiin sovelluksiin ja suodatuksen ja eristykseen soveltuvia huokoisia arogeelejä.</p> <p>Tulevaisuudessa kiinnostavimpia sovelluskohteita ovat patenttien ja markkinaraportin avulla arvioituna erilaiset paperisovellukset ja pakkaukset, päällysteet, lääketuotteet, komposiitit ja elektroniikka.</p> <p>Selluloosananomateriaalien kaupallinen saatavuus on lisääntynyt viime vuosina huomattavasti. Lisäksi lukuisat yritykset ovat aloittaneet tai ilmoittaneet aloittavansa niiden esikaupallisen valmistuksen.</p> <p>Haasteina selluloosananomateriaalien yleistymiselle teollisissa sovelluksissa voidaan nähdä ainakin ominaisuuksien toistettavuus ja luonnehtiminen, prosessointi, valmistusmenetelmien ylöskaalaus, standardoinnin ja lainsäädännön hidas edistyminen sekä materiaaleilla saavutettava etu perinteiseen verrattuna, suhteutettuna kustannuksiin.</p>
ISBN, ISSN	ISBN 978-951-38-8194-8 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> ) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)
Julkaisu aika	Joulukuu 2014
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	89 s. + liitt. 3 s.
Projektin nimi	
Rahoittajat	
Avainsanat	Selluloosananomateriaalit, nanoselluloosa, selluloosananofibrillit, selluloosananokiteet, bakteeriselluloosa, ominaisuudet, sovellukset, tuotanto
Julkaisija	VTT PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111

Title	<b>Guide to cellulose nanomaterials</b>
Author(s)	Heli Kangas
Abstract	<p>Cellulose nanomaterials have many unique properties making them potential for numerous applications.</p> <p>Based on their manufacturing method and properties, cellulose nanomaterials are generally divided into three different classes: cellulose nanofibrils, cellulose nanocrystals and bacterial cellulose.</p> <p>The most important properties of cellulose nanomaterials are their strength, rheological properties, reactivity and tendency for film formation. In addition, they are produced from renewable natural resources and according to the present knowledge, are safe to produce and use.</p> <p>The most promising applications of cellulose nanomaterials include light-weight fibre-based packages and composites with excellent strength properties and potentially some added functionality, modification of rheological properties of liquids and suspensions in various industrial fields, transparent films as barrier materials, substrates for printed electronics and electronic displays, hydrogels for medical applications and aerogels for filtration and insulation.</p> <p>Based on patents and market analysis, applications that have gathered the most industrial interest are various applications related to paper and packaging, coatings, pharmaceuticals, composites and electronics.</p> <p>Cellulose nanomaterials are already commercially available by a number of producers and also produced at pre-commercial or demonstration scale. Several companies have announced the start of their production in the near future.</p> <p>Challenges related to the development of industrial applications for cellulose nanomaterials are for example reproducibility in manufacturing, up-scaling of manufacturing and processing at large scale, characterization of properties, the slow progress of standardization and regulations and the added value of the product, compared to the related costs.</p>
ISBN, ISSN	ISBN 978-951-38-8194-8 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> ) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Online)
Date	December 2014
Language	Finnish, English abstract
Pages	89 p. + app. 3 p.
Name of the project	
Commissioned by	
Keywords	Cellulose nanomaterials, nanocellulose, cellulose nanofibrils, cellulose nanocrystals, bacterial cellulose, properties, applications, availability
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111





## **Opas selluloosa- nanomateriaaleihin**

ISBN 978-951-38-8194-8 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)  
ISSN-L 2242-1211  
ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)

