



## BIOKOMPOZITNI / BIONANOKOMPOZITNI FILMI NA OSNOVI POLIVINIL ALKOHOLNE MATRICE, OJAČANE S CELULOZNIMI NANOFIBRILAMI IN RAZLIČNIMI TIPI TANINOV

### BIOCOMPOSITE / BIONANOCOMPOSITE FILMS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL REINFORCED WITH CELLULOSE NANOFIBRILS AND DIFFERENT TYPES OF TANNINS

Urša Osolnik<sup>1</sup>, Viljem Vek<sup>1</sup>, Primož Oven<sup>1</sup>, Ida Poljanšek<sup>1\*</sup>

UDK članka: 630\*813.6

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 18.10.2023

Sprejeto / Accepted: 5.11.2023

#### Izvleček / Abstract

**Izvleček:** Cilj naše študije je bil razviti več različnih formulacij biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov na osnovi polivinil alkohola (PVA) z dodatkom ojačitvene komponente – celuloznih nanofibril (CNF) in različnih tipov biološko aktivnih taninov – taninske kisline (TA), galne kisline (GA) in kostanjevega tanina (KT). CNF smo dodali v utežnem deležu 2 %; TA, GA in KT pa v utežnem deležu 4 % glede na PVA. S 4 % dodatkom TA v PVA matrico smo pripravili biokompozitni film, ki je izkazoval več kot 25 % višjo natezno trdnost v primerjavi z osnovnim PVA filmom. Z dodatkom 2 % CNF in 4 % TA v PVA matrico smo pridobili bionanokompozitni film (P2C4T) z izboljšanim modulom elastičnosti in natezno trdnostjo, hkrati pa smo z omenjenima dodatkom povečali tudi fleksibilnost pripravljenega nanokompozita, saj je bila vrednost raztezka pri pretrgu za končni formulirani film (P2C4T) več kot 50 % višja od raztezka pri pretrgu za osnovni PVA film. Hidrofilnost površine dvokomponentnih PVA filmov je bila nižja, trikomponentnih pa višja.

**Ključne besede:** biokompozitni in bionanokompozitni filmi, polivinil alkohol, celulozne nanofibre, taninska kislina, galna kislina, kostanjev tanin

**Abstract:** The aim of our study was to develop biocomposite and bionanocomposite films based on polyvinyl alcohol (PVA) with the addition of a reinforcing component – cellulose nanofibrils (CNF) and different types of biologically active tannins – along with tannic acid (TA), gallic acid (GA) and chestnut tannin (KT). CNF was added in a weight percentage of 2%, while TA, GA and KT had a weight percentage of 4% in relation to PVA. The addition of 4% TA to the PVA matrix resulted in a biocomposite film with more than 25% higher tensile strength compared to the neat PVA film. By adding 2% CNF and 4% TA to the PVA matrix, a bionanocomposite film (P2C4T) with an improved elastic modulus and higher tensile strength was obtained. At the same time, the flexibility of this bionanocomposite was greatly increased, as the elongation at the breaking of the final formulated film (P2C4T) was more than 50% higher than the elongation at break of the neat PVA film. The surface hydrophilicity of the two-component PVA films was lower, while that of the three-component films was higher.

**Keywords:** biocomposite and bionanocomposite films, polyvinyl alcohol, cellulose nanofibrils CNF, tannic acid, gallic acid, chestnut tannin

## 1 UVOD

### 1 INTRODUCTION

Najbolj pogosto uporabljeni polimeri na področjih embalaranja hrane, farmacevtskih izdelkov, zdravil in prehranskih dopolnil so osnovani na polimerih, pridobljenih iz neobnovljivih naftnih virov,

kot so polivinil klorid (PVC), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS) in poliamid (PA). Le-te odlikuje nizka cena, razpoložljivost, dobre mehanske in barijerne lastnosti, kemijska inertnost in široko področje uporabe. Problem polimerov, osnovanih na naftnih derivatih, je

<sup>1</sup> Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenija

\* e-pošta: [ida.poljansek@bf.uni-lj.si](mailto:ida.poljansek@bf.uni-lj.si)

v njihovem dolgotrajnem postopku razgradnje in njihovih škodljivih vplivih na okolje ter ljudi (Epinosa et al., 2019; Nagalakshmaiah, 2019). V ta namen si v zadnjih letih številne raziskovalne skupine po svetu prizadevajo nadomestiti uporabo okoljsko spornih polimernih kompozitov, osnovanih na naftnih surovinskih virih, z razvojem in pripravo bio-osnovanih kompozitov, kjer se kot osnovna matrica uporabljajo biopolimeri.

Eden izmed najbolj zanimivih vodotopnih polimerov za izdelavo embalažnih filmov je polivinil alkohol (PVA). PVA je sintetičen, biorazgradljiv in biokompatibilen polimer. PVA je dobro topen v vodi, ni toksičen in ima odlične sposobnosti formiranja filmov in dobro kemijsko stabilnost (Espinosa et al., 2019; Kassab et al., 2019; Liu et al., 2022). Uporaba PVA materialov za pakiranje lahko zmanjša delež odpadkov in v določeni meri odpravi probleme okoljskega onesnaževanja (Li et al., 2022). PVA je zmožen formirati vodikove vezi s hidrofilnimi površinami biomaterialov, kar omogoča pripravo zelenih kompozitov (Espinosa et al., 2019). Uporabnost PVA materialov je lahko v okoljih z višjo vlažnostjo zaradi hidrofilnosti PVA zelo omejena. Molekule vode zlahka penetrirajo v PVA strukturo, delujejo kot neke vrste mehčalo in tako povzročijo nabrekanje PVA filmov. To nadalje vodi do poslabšanja mehanskih in bariernih lastnosti PVA materialov (Lee et al., 2019; Liu et al., 2022). Omenjeni problem raziskovalci rešujejo s pripravo PVA kompozitnih materialov, in sicer z dodatkom nanopolnil v PVA matrico, z mešanjem PVA polimera z drugimi polimeri, s kemijskim premreženjem PVA verig z dodatkom ustreznih spojin (npr. organskih kislin), kjer nastajajo nove kemijske vezi, ali pa se poslužijo kombinacij omenjenih metod (Liu et al., 2022).

Nanopolnila so torej nanomateriali, ki so lahko organske ali anorganske snovi. Slabost anorganskih nanopolnil, kot so npr. srebrovi nanodelci, v primerjavi z organskimi (nanoceluloza) je v njihovi omejeni biokompatibilnosti in biorazgradljivosti (El Achaby et al., 2017; Espinosa et al., 2019). Izredno zanimivo nanopolnilo, ki ga lahko vključimo v biorazgradljivo polimerno matrico PVA, predstavljajo celulozne nanofibrile (CNF). CNF, navadno pridobljene iz lesne celuloze, so zelo zanimive, saj jih odlikuje nizek termični raztezek, visoko presečno razmerje (dolžina proti širini fibril), dostopnost, dobre mehanske in optične lastnosti (Srithep et al., 2012; Dufresne,

2013). CNF, pridobljene iz rastlinskih virov, so zelo ozke, širin približno 4 nm, z visokimi presečnimi razmerji nad 250 (dolžina fibril > 1  $\mu\text{m}$ ) in visokimi vrednostmi elastičnega modula (od 140 GPa do 150 GPa) (Saito et al., 2011). Zaradi omenjenih prednosti je aplikativnost CNF lahko zelo široka; lahko se uporablja v nanokompozitih, v papirni industriji, v premazih, pri pakiranju hrane, pri plinskih barierah (Abdul Khalil et al., 2014). Vključitev biorazgradljive ojačitvene komponente CNF v polimere omogoča pripravo nanokompozitov z boljšimi mehanskimi, bariernimi in termičnimi lastnostmi (Spoljaric et al., 2013; Abdul Khalil et al., 2014; Espinosa et al., 2019; Sánchez-Gutiérrez et al., 2021).

Z dodatkom primernih lesnih ekstraktivov v polimerno matrico lahko pripravimo biološko aktivne nanokompozitne filme (Hong, 2016; Missio et al., 2019). K biološko aktivnim ekstraktivnim spojinam prištevamo nizko- in visokomolekularne polifenolne spojine, ki imajo lahko antioksidativno, antibakterijsko, antivirusno, antitumorno, antialergijsko, protivnetno in antidiabetično aktivnost (Papuc et al., 2017; Guo et al., 2019; Vek et al., 2021; Vek et al., 2023). Dodatek polifenolnih spojin, natančneje taninov (galna kislina, taninska kislina, industrijski tanin), je bil tudi del naše raziskave, in sicer v smislu vpliva različnih vrst taninov na končne lastnosti PVA biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov.

Namen naše študije je bil pripraviti več di- in trikomponentnih formulacij bio(nano)kompozitnih filmov na osnovi biorazgradljive polimerne matrice PVA z dodatkom ojačitvene komponente CNF in različnih tipov taninov (galna kislina, taninska kislina, kostanjev tanin). Pri tem je bil glavni cilj uspešna vključitev CNF in taninov v PVA matrico, saj le z enakomerno porazdelitvijo gradnikov lahko dosežemo želene izboljšane mehanske lastnosti, kot so natezna trdnost, modul elastičnosti in raztezek. Poleg izboljšanih mehanskih lastnosti je pomemben cilj tudi zmanjšanje hidrofilnosti kompozitnega PVA filma zaradi vključitve gradnikov. To smo spremljali z merjenjem stičnega kota vodne kaplice na površini pripravljenih biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov. Ciljno področje uporabe na tak način razvitih bio(nano)kompozitnih filmov je embaliranje hrane.

## 2 MATERIAL IN METODE

## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 MATERIAL

#### 2.1 MATERIAL

Kot polimerno matrico smo uporabili polivinil alkohol PVA s povprečno molekulsko maso 47000 g/mol proizvajalca Sigma Aldrich.

Celulozne nanofibrile (CNF) smo pridobili v obliki vodne suspenzije z vsebnostjo suhe snovi 1,40 % iz Centre for Biocomposite and Biomaterial Processing, Univerze v Torontu, Kanada. Premer CNF je znašal med 20 nm in 60 nm. CNF so bile pripravljene z mehansko homogenizacijo sulfitne celuloze (Žepič et al., 2014). Uporabili smo tudi taninsko kislino (M = 1701,19 g/mol) in galno kislino (M = 170,12 g/mol) proizvajalca Sigma Aldrich ter industrijski kostanjev tanin (M = od 500 g/mol do 3000 g/mol), pridobljen iz tovarne Tanin, Sevnica.

### 2.2 PRIPRAVA PVA BIONANOKOMPOZITNIH FILMOV

#### 2.2 PRODUCTION OF PVA BIONANOCOMPOSITE FILMS

Za pripravo PVA biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov smo najprej pripravili 10 % raztopino PVA v destilirani vodi. 80 g granul PVA smo raztopili v 720 g destilirane vode pri temperaturi 90 °C. Raztapljanje polimera v vodi je potekalo približno 6 ur. Pred uporabo 10 % PVA raztopine smo počakali, da se je pripravljena raztopina ohladila do sobne temperature.

Pripravili smo več suspenzij za pripravo PVA biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov. Prav tako smo dodali taninsko kislino (TA), galno kislino (GA) in kostanjev tanin (KT) glede na suho snov PVA, in sicer z utežnim odstotkom 4 %. CNF smo v 10 % raztopino PVA dodajali v obliki vodne suspenzije z deležem suhe snovi 1,40 %, in sicer 2 % glede na suho snov PVA. Nastale suspenzije PVA + 2 % CNF, PVA + 4 % TA, PVA + 4 % GA, PVA + 4 % KT, PVA + 2 % CNF + 4 % TA, PVA + 2 % CNF + 4 % GA in PVA + 2 % CNF + 4 % KT smo mešali na magnetnem mešalu približno 48 h. Z metodo tehnike vlivanja in odhlapevanja topila smo pripravili filme, in sicer tako, da smo suspenzije vlili v polistirenske petrijevke in jih sušili približno 1 teden pri sobnih pogojih. Ko so se filmi posušili, smo jih lahko uporabili za nadaljnje analize. Pripravili smo tudi referenčni, osnovni PVA film, tako da smo v polistirensko petrijevko vlili 10 % osnovno raztopino PVA. Suspenzija PVA + 4 % GA je med mešanjem želirala, nastal je hidrogel, tako nismo uspeli pridobiti filma PVA + 4 % GA. Podatki o sestavi formiranih PVA biokompozitnih filmov so zbrani v preglednici 1.

### 2.3 FT-IR SPEKTROSKOPIJA

#### 2.3 FT-IR SPECTROSCOPY

Vključitev CNF ter GA, TA in KT v polimerno matrico PVA in interakcije med komponentami PVA biokompozitnih in bionanokompozitnih filmov smo spremljali s FT-IR spektroskopijo v ATR tehniki s pomočjo naprave Spectrum Two UATR FT-IR (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). FTIR spektre osnovne-

Preglednica 1. Sestava PVA biokompozitnih filmov.

Table 1. Compositions of PVA biocomposite films.

| Film<br>Film           | Oznaka filma<br>Film code | % CNF *<br>% CNF * | % GA*<br>% GA* | % TA*<br>% TA* | % KT*<br>% CT* |
|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| PVA                    | PVA                       | 0                  | 0              | 0              | 0              |
| PVA + 2 % CNF          | P2C                       | 2                  | 0              | 0              | 0              |
| PVA + 4 % GA           | P4G                       | 0                  | 4              | 0              | 0              |
| PVA + 4 % TA           | P4T                       | 0                  | 0              | 4              | 0              |
| PVA + 4 % KT           | P4KT                      | 0                  | 0              | 0              | 4              |
| PVA + 2 % CNF + 4 % GA | P2C4G                     | 2                  | 4              | 0              | 0              |
| PVA + 2 % CNF + 4 % TA | P2C4T                     | 2                  | 0              | 4              | 0              |
| PVA + 2 % CNF + 4 % KT | P2C4KT                    | 2                  | 0              | 0              | 4              |

\* delež CNF, GA, TA in KT na suho snov PVA v %

\* percentage of CNF, GA, TA and CT to the dry mass of PVA

ga PVA filma in PVA biokompozitnih filmov smo posneli na spodnji strani filma v spektralnem območju med  $4000\text{ cm}^{-1}$  in  $400\text{ cm}^{-1}$ . Za vsak film je bilo narejenih 16 ponovitev pri ločljivosti  $4\text{ cm}^{-1}$ . Vsem spektrom smo naredili ATR korekcijo in korekcijo bazne linije.

## 2.4 NATEZNI PREIZKUS

### 2.4 TENSILE TEST

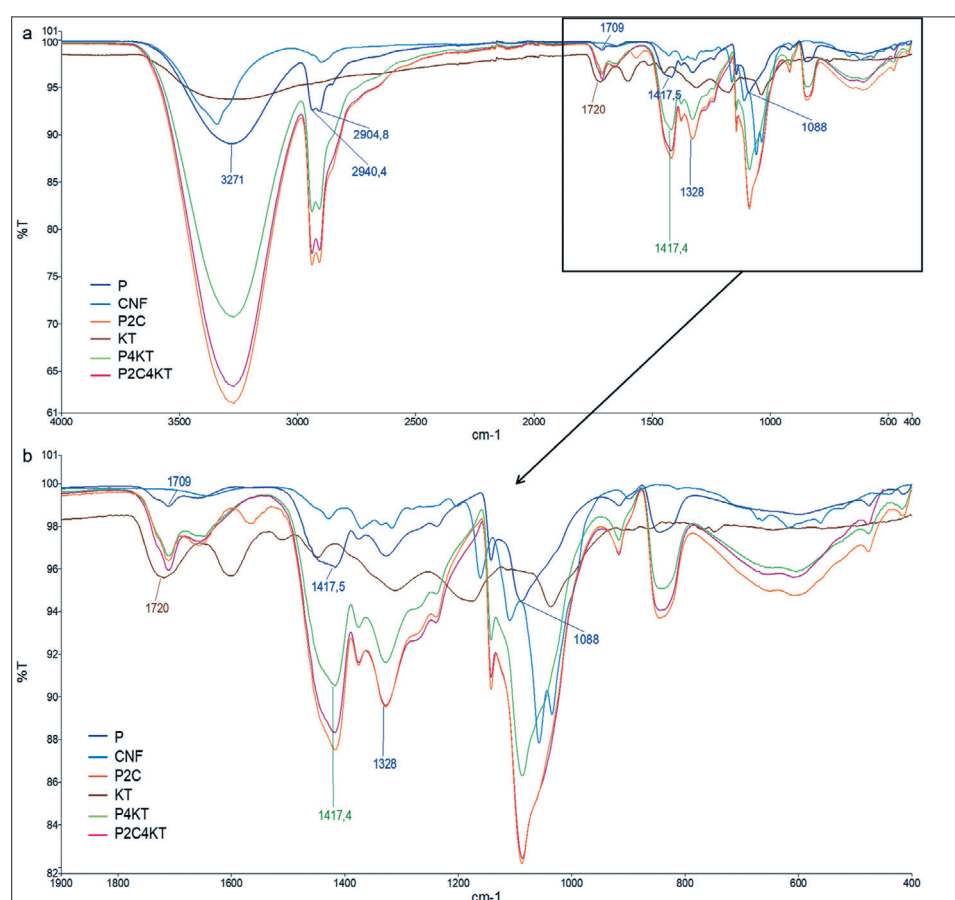
Natezne lastnosti osnovnega PVA filma in PVA biokompozitnih ter bionanokompozitnih filmov z dodatkom CNF in taninov (GA, TA, KT), kot so modul elastičnosti ( $E_t$ ), natezna trdnost ( $\sigma_M$ ) in raztezek pri pretrgu ( $\epsilon_{tb}$ ), smo določili na trgalnem stroju Zwick/Roell Z005 (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) pri sobnih pogojih. Natezni preizkus na preizkušancih posameznega filma smo izvedli v skladu z metodo ASTM D882-02 (Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting). Preizkušance smo narezali z laserjem, in sicer v obliki veselc (dolžina 100 mm, širina 10 mm, širina preizkušanca na najožjem delu 5 mm). Pred testiranjem

smo preizkušance kondicionirali v komori pri temperaturi  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  in relativni zračni vlažnosti  $(50 \pm 5)\%$ . Hitrost obremenjevanja je bila konstantna, in sicer  $25\text{ mm/min}$ . Za vsak PVA biokompozitni film smo pripravili 10 preizkušancev.

## 2.5 DOLOČITEV STIČNIH KOTOV VODNE KAPLJICE NA POVRŠINI PVA BIOKOMPOZITNIH FILMOV

### 2.5 DETERMINATION OF THE CONTACT ANGLE OF A WATER DROP ON THE SURFACE OF PVA BIOCOMPOSITE FILMS

Z merjenjem stičnega kota vodne kapljice ( $5\text{ }\mu\text{L}$ ) na zgornji površini osnovnega PVA in PVA biokompozitnih ter bionanokompozitnih filmov v časovnem intervalu od 0 s do 60 s smo ocenili vpliv dodatka CNF in GA, TA, KT na zvišanje oziroma znižanje hidrofilnosti površine kompozitnega materiala. Le-to smo določali z uporabo optičnega gonimetra Theta (Biolin Scientific Oy, Espoo, Finland), opremljenega s programsko opremo OneAttension version (Biolin Scientific). Uporabili smo metodo sedeče kapljice in izvedli 10 ponovitev za vsak film.



Slika 1. FT-IR spektri osnovnega PVA (P) filma, CNF, KT in pripravljenih biokompozitnih filmov P2C, P4KT in P2C4KT v celotnem spektralnem območju (a) in v ožjem spektralnem območju (b).

Figure 1. FT-IR Spectra of the neat PVA (P) film, CNF, KT and the produced biocomposite films P2C, P4KT, P2C4KT over the whole spectral range (a) and in the narrow spectral range (b).

### 3 REZULTATI Z RAZPRAVO

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 FT-IR SPEKTROSKOPIJA

#### 3.1 FT-IR SPECTROSCOPY

Na sliki 1 so prikazani FT-IR spektri osnovnega PVA filma, CNF, KT in pripravljenih kompozitnih filmov P2C, P4KT in P2C4KT. V spektru osnovnega filma PVA opazimo karakteristične signale (slika 1, 2 in 3), značilne za vezi v strukturi PVA, in sicer valenčno nihanje vezi – OH pri  $3271\text{ cm}^{-1}$ , –  $\text{CH}_2$  pri  $2940\text{ cm}^{-1}$  in  $2904\text{ cm}^{-1}$ , deformacijska nihanja –  $\text{CH}_2$  pri  $1418\text{ cm}^{-1}$ , C – H (wagging) od  $\text{CH}_2$  pri  $1328\text{ cm}^{-1}$  in C – O pri  $1088\text{ cm}^{-1}$  (Hong, 2017; Judawisastra et al., 2017; Singh et al., 2018). Signal pri  $1709\text{ cm}^{-1}$  v spektru osnovnega filma pa lahko pripišemo nihanju C=O vezi v acetatni skupini, ki je lahko v strukturi PVA ostala kot posledica priprave polimera, in sicer nepopolne hidrolize polivinil acetata (Mansur et al., 2008).

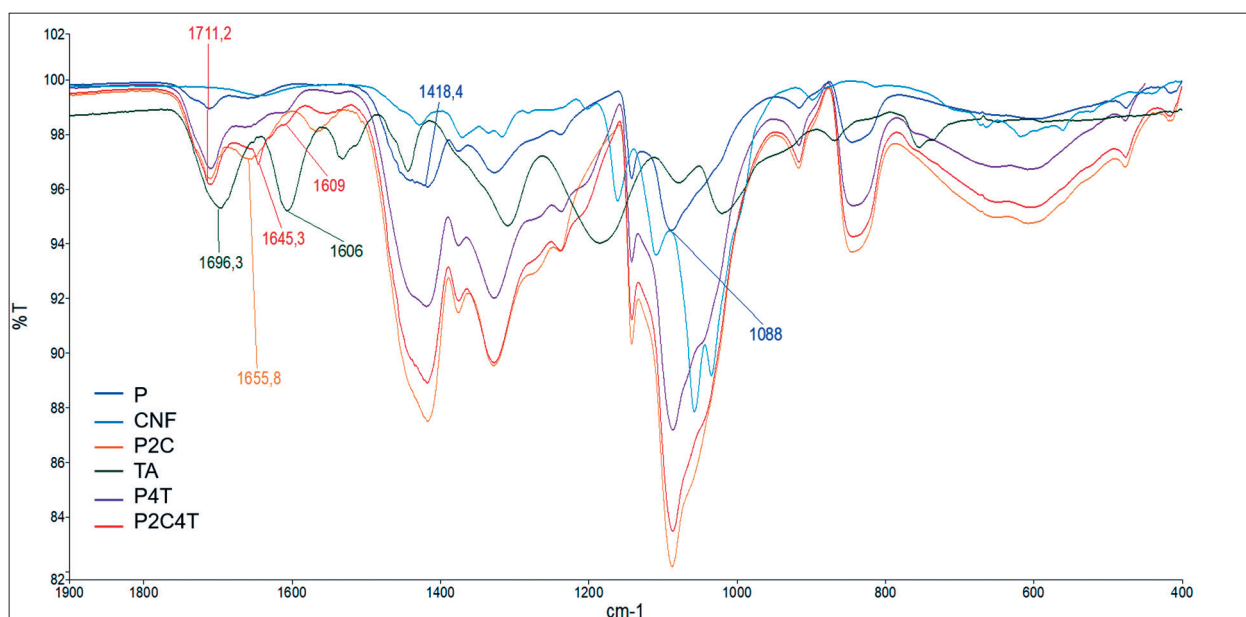
Signale, karakteristične za osnovni PVA film, opazimo tudi v FT-IR spektrih pripravljenih biokompozitnih filmov – P2C, P4KT, P2C4KT in tudi v FT-IR spektrih biokompozitnih filmov, pripravljenih z drugo vrsto taninov – P4T, P2C4T, P2C4G (slika 2 in 3).

V najbolj značilnem območju za nihanje C – O vezi v molekuli celuloze od približno  $1100\text{ cm}^{-1}$  do  $1000\text{ cm}^{-1}$  se v primeru biokompozitnih filmov P2C, P2C4KT, P2C4T, P2C4G skrivajo signali CNF (slika 1, 2 in 3). Prav tako lahko opazimo, da se v območju

pri približno  $1720\text{ cm}^{-1}$  v primeru filmov P4KT in P2C4KT skrivajo signali za nihanje C=O skupin polifenolnih molekul, značilnih za kostanjev tanin (slika 1). Iz pridobljenih FT-IR spektrov sklepamo, da so CNF in KT uspešno vključeni v PVA matrico.

Na sliki 2 opazimo signala za nihanje C=O skupine in vezi C=C pri  $1696\text{ cm}^{-1}$  in  $1606\text{ cm}^{-1}$ , značilni za molekulo TA (Dai et al., 2018). Le-ta signala se v primeru biokompozitnih filmov P4T in P2C4T pomakneta k višjim valovnim številom ( $1711\text{ cm}^{-1}$  in  $1609\text{ cm}^{-1}$ ), zato sklepamo, da je TA vključena v interakcijo s PVA oz. s PVA in CNF.

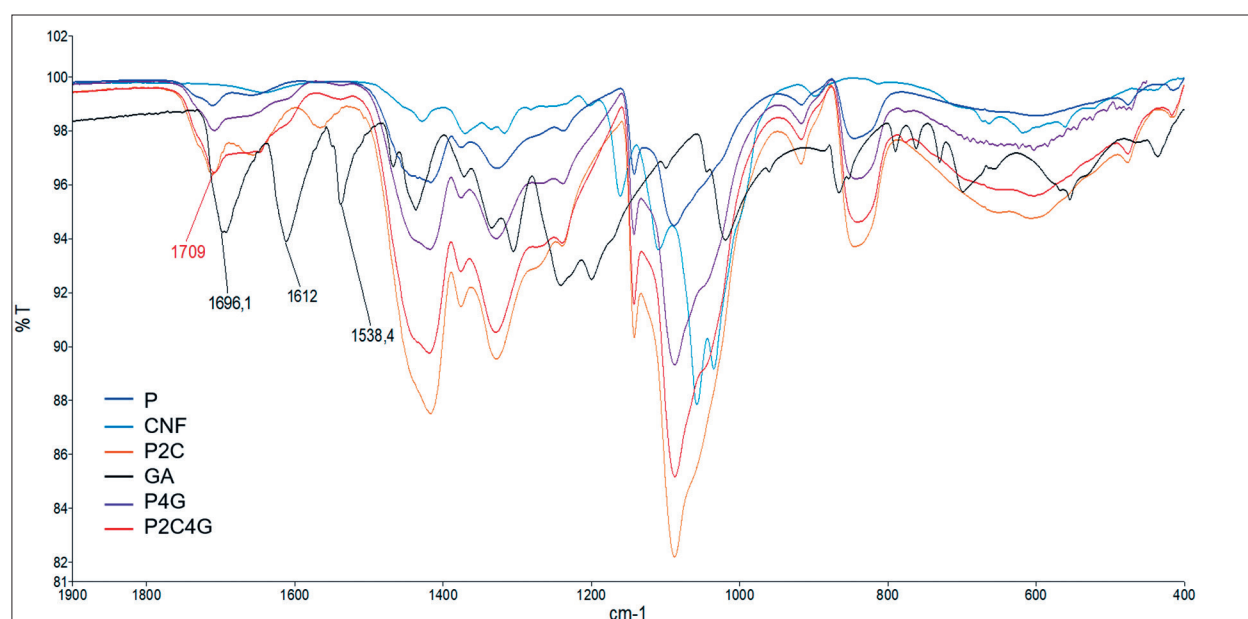
Na sliki 3 opazimo tri karakteristične signale za nihanje vezi v molekuli GA, in sicer pri  $1696\text{ cm}^{-1}$ ,  $1612\text{ cm}^{-1}$  in  $1538\text{ cm}^{-1}$ . Prvi signal je značilen za nihanje vezi v karboksilni skupini GA, medtem ko drugi in tretji signal pripisujemo nihanju dvojne vezi (C=C) v aromatskem obroču (Luzi et al., 2019). Ti trije signali so vidni tudi v spektru bionanokompozitnega filma P2C4G, malenkostno tudi v spektru biokompozita P4G. Pri FT-IR spektrih obeh filmov z dodano GA se trak pri  $1696\text{ cm}^{-1}$  pomakne k višji vrednosti valovnega števila, in sicer sovpada s trakom pri  $1709\text{ cm}^{-1}$ , ki pripada nihanju C=O vezi v acetatni skupini v PVA strukturi. Tako sklepamo, da tudi GA formira interakcije s PVA oz. s PVA in CNF v primeru trikomponentnega bionanokompozitnega filma (Limaye et al., 2019). Kot smo že omenili, se je pri formulaciji kompozita PVA + 4 % GA tekom me-



Slika 2. FT-IR spektri osnovnega PVA (P) filma, CNF, TA in biokompozitnih filmov P2C, P4T in P2C4T.

Figure 2. FT-IR spectra of the neat PVA (P) film, CNF, TA and biocomposite films P2C, P4T and P2C4T.





Slika 3. FT-IR spektri osnovnega PVA (P) filma, CNF, GA in pripravljenih biokompozitov P2C, P4G in P2C4G.  
Figure 3. FT-IR spectra of the neat PVA (P) film, CNF, GA and produced biocomposites P2C, P4G in P2C4G.

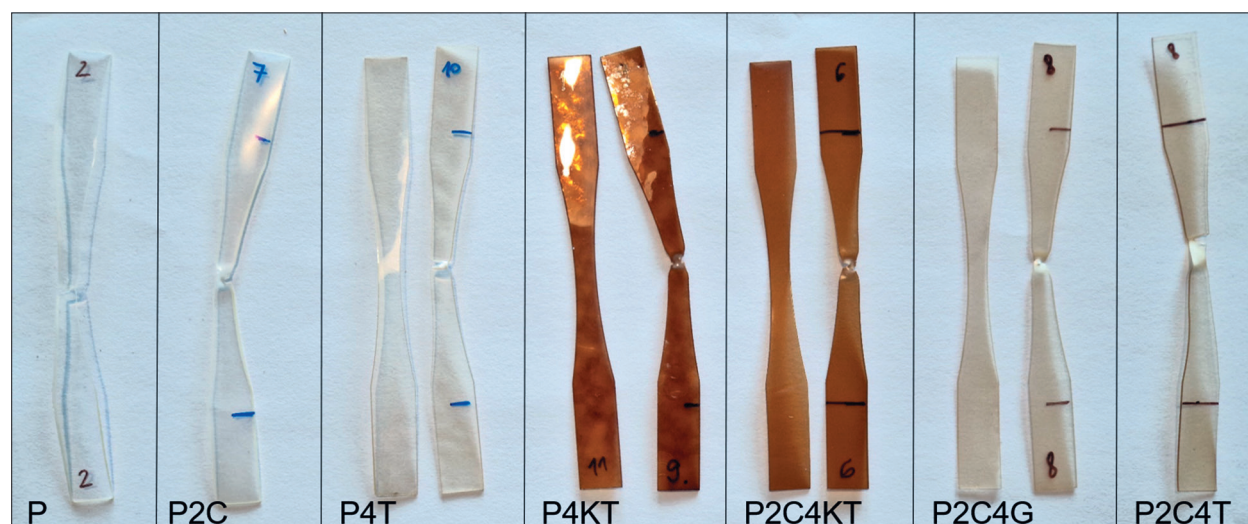
šanja suspenzije formiral hidrogel, tako smo posneli FT-IR spekter posušenega hidrogela.

### 3.2 NATEZNI PREIZKUS

#### 3.2 TENSILE TEST

Mehanske lastnosti, predvsem mehanska trdnost in fleksibilnost sta pomembni karakteristiki

polimernih kompozitov za uporabo le-teh kot materialov na področjih pakiranja različnih produktov (Lee et al., 2020). Na sliki 5 so prikazani lasersko pripravljeni preizkušanci za potrebe meritev nateznega testa. V preglednici 2 so zbrane povprečne vrednosti mehanskih parametrov za osnovni PVA film (P) in PVA biokompozite. Vrednosti mehanskih



Slika 4. Preizkušanci osnovnega PVA (P) filma in pripravljenih biokompozitnih ter bionanokompozitnih filmov pred in po meritvah natezne trdnosti. Od leve proti desni: P, P2C, P4T, P4KT, P2C4KT, P2C4G in P2C4T.  
Figure 4. Specimens of the neat PVA (P) film and prepared biocomposite and bionanocomposite films for tensile test measurements in order from left to right: P, P2C, P4T, P4KT, P2C4KT, P2C4G, and P2C4T.



Slika 5. Preizkušanca filma P2C4KT (spodaj) in filma P4KT (zgoraj) – primerjava porazdelitve KT v PVA/CNF sistemu oziroma v PVA matrici.

Figure 5. Test specimens of P2C4KT film (bottom) and P4KT film (top) – a comparison of KT distribution in the PVA/CNF system and in the PVA matrix.

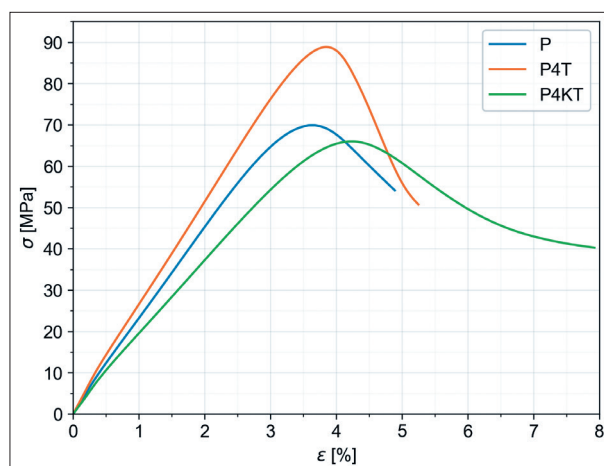
Preglednica 2. Mehanske lastnosti (elastični modul ( $E_t$ ), natezna trdnost ( $\sigma_M$ ) in raztezek pri pretrgu ( $\epsilon_{tb}$ )) osnovnega PVA filma in PVA biokompozitnih filmov.

Table 2. Mechanical properties (elastic modulus ( $E_t$ ), tensile strength ( $\sigma_M$ ) and elongation at break ( $\epsilon_{tb}$ )) of the neat PVA film and PVA biocomposite films.

| Film   | $E_t$ [MPa]    | $\sigma_M$ [MPa] | $\epsilon_{tb}$ [%] |
|--------|----------------|------------------|---------------------|
| PVA    | $2553 \pm 246$ | $69.9 \pm 5.1$   | $8.5 \pm 2.6$       |
| P2C    | $3232 \pm 294$ | $79.7 \pm 4.2$   | $10.5 \pm 1.8$      |
| P4T    | $3074 \pm 299$ | $88.8 \pm 7.3$   | $8.1 \pm 2.1$       |
| P4KT   | $2274 \pm 103$ | $66.0 \pm 3.8$   | $11.4 \pm 1.4$      |
| P2C4G  | $2898 \pm 203$ | $75.3 \pm 3.1$   | $11.6 \pm 1.2$      |
| P2C4T  | $3572 \pm 445$ | $78.8 \pm 6.9$   | $12.8 \pm 2.4$      |
| P2C4KT | $2837 \pm 205$ | $70.9 \pm 3.0$   | $10.0 \pm 0.6$      |

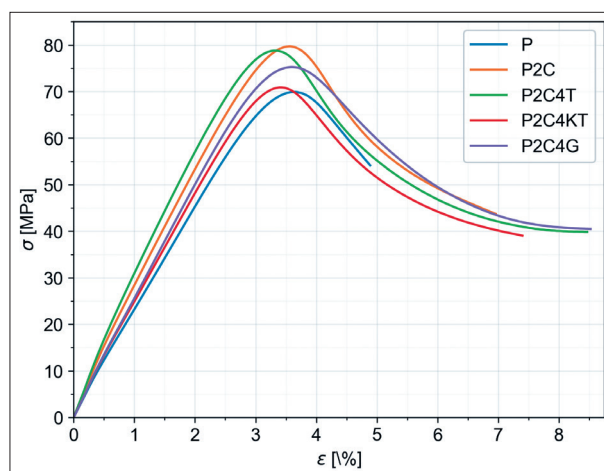
parametrov ( $E_t$ ,  $\sigma_M$  in  $\epsilon_{tb}$ ) smo določili na osnovi nateznega preizkusa. Na sliki 6 in 7 so prikazane povprečne napetostno-deformacijske krivulje.

Z vključitvijo ojačitvene komponente CNF v polimerne matrice lahko zaradi izjemnih mehanskih lastnosti CNF pridobimo polimerne nanokompozite z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi (Zimmermann et al., 2004; Lee et al., 2009; Isogai, 2013). Za izboljšanje mehanskih lastnosti formiranih nanokompozitov je v primerjavi z osnovno polimerno matrico ključna dobra porazdelitev CNF v matrici in tudi močne medfazne interakcije med CNF in polimerno matrico (Oksman et al., 2016).



Slika 6. Napetostno-deformacijske krivulje za osnovni PVA (P) film in za biokompozitna filma P4T in P4KT.

Figure 6. Stress – strain curves for the neat PVA (P) film and for biocomposite films P4T and P4KT.



Slika 7. Napetostno-deformacijske krivulje za osnovni PVA (P) film, P2C film in trikomponentne biokompozitne filme P2C4G, P2C4T, P2C4KT.

Figure 7. Stress – strain curves for the neat PVA (P) film, P2C film and three-component biocomposite films P2C4G, P2C4T, P2C4KT.

Iz poteka napetostno – deformacijskih krivulj na sliki 6 in 7 je razvidno, da sta elastični modul in natezna trdnost za vse PVA biokompozitne filme višja kot za osnovni P film, le v primeru filma P4KT to ne drži, saj sta omenjena mehanska parametra tu nižja. Z 2 % dodatkom CNF v matrico PVA smo izboljšali vse 3 mehanske parametre – modul elastičnosti, natezno trdnost in raztezek pri pretrgu.

Izboljšano natezno trdnost P2C nanokompozitnega filma v primerjavi z osnovnim PVA filmom lahko pripišemo prepletu CNF in formirani 3 D mrežasti strukturi v biokompozitu, pri čemer gre za učinkovit prenos napetosti od matrice do vlakna (Zhou et al., 2012; Han et al., 2018; Lee et al., 2020). Prav tako lahko sklepamo, da so CNF v primeru P2C nanokompozita dobro porazdeljene v PVA matrici. Vrednost raztezka pri pretrgu je bila za P2C nanokompozitni film višja od vrednosti raztezka pri pretrgu za osnovni PVA film. Le-to lahko pripišemo dejstvu, da smo v osnovno raztopino PVA CNF dodajali v obliki vodne suspenzije. Tako je lahko vnesena voda delovala kot neke vrste mehčalo za polimer PVA (Tan et al., 2021).

V naši študiji smo uspeli dobro dispergirati CNF v osnovnem polimeru PVA, prav tako smo dosegli dobro porazdelitev uporabljenih taninov (GA in TA) v PVA matrici. Izjema tu je KT, ki ni bil enakomerno porazdeljen v osnovnem polimeru PVA. KT verjetno tvori skupke, agregate v PVA matrici in ti agregati nadalje lahko povzročajo defekte v strukturi P4KT kompozitnega filma, zato sta verjetno natezna trdnost in modul elastičnosti tu nižja v primerjavi z osnovnim P filmom. Nehomogenost filma P4KT in neenakomernost porazdelitve KT v PVA matrici sta razvidni iz slike 5 (zgoraj), kjer je prikazan preizkušane P4KT filma. Izgled preizkušanca P2C4KT (slika 5 spodaj) je popolnoma drugačen, saj P2C4KT film v nasprotju s P4KT filmom izkazuje zelo homogeno strukturo. Tako sklepamo, da se KT v prisotnosti CNF boljše in bolj enakomerno razporedi v PVA matrici. Dodatek KT v PVA matrico pa je prispeval k višji fleksibilnosti P4KT filma v primerjavi z osnovno matrico (P film) (preglednica 2).

Z dodatkom 4 % TA v PVA matrico (P4T) smo pridobili film z največjo natezno trdnostjo, ki je v primerjavi z osnovnim P filmom večja za več kot 25 %. Kljub veliko večji natezni trdnosti je vrednost raztezka pri pretrgu za P4T film ostala podobna vrednosti raztezka pri pretrgu za osnovni P film. Tako lahko sklepamo, da je TA v tem utežnem deležu tudi primerna za ojačitev PVA matrice, saj poveča natezno trdnost kompozita in ne vpliva na njegovo fleksibilnost.

Med trikomponentnimi PVA bionanokompozitnimi filmi (P2C4G, P2C4T in P2C4KT) je imel najboljše mehanske lastnosti P2C4T film. P2C4T je presegel vse merjene mehanske parametre v primerjavi

z osnovnim P filmom. Menimo, da je P2C4T film zanimiv kandidat za embalažni film, saj smo mu z ustreznim dodatkom CNF in TA izboljšali trdnost in fleksibilnost, kar sta ključni karakteristiki materialov za pakiranje raznih produktov. P2C4T film ima v primerjavi s P4T filmom slabšo natezno trdnost, a boljši elastični modul in raztezek pri pretrgu. Kot že omenjeno, biokompozitni oziroma bionanokompozitni film lahko preseže lastnosti polimerne matrice, kadar so polnila v matrici dobro porazdeljena. Ko slednji pogoj ni zadoščen, lahko prihaja do tvorbe agregatov polnil, ki lahko povzročajo defekte v strukturi biokompozitnega filma in s tem slabše mehanske lastnosti končnega kompozita. Poleg izboljšanih mehanskih lastnosti pa smo z dodatkom TA pripravili film z antioksidativno aktivnostjo (Hong, 2016).

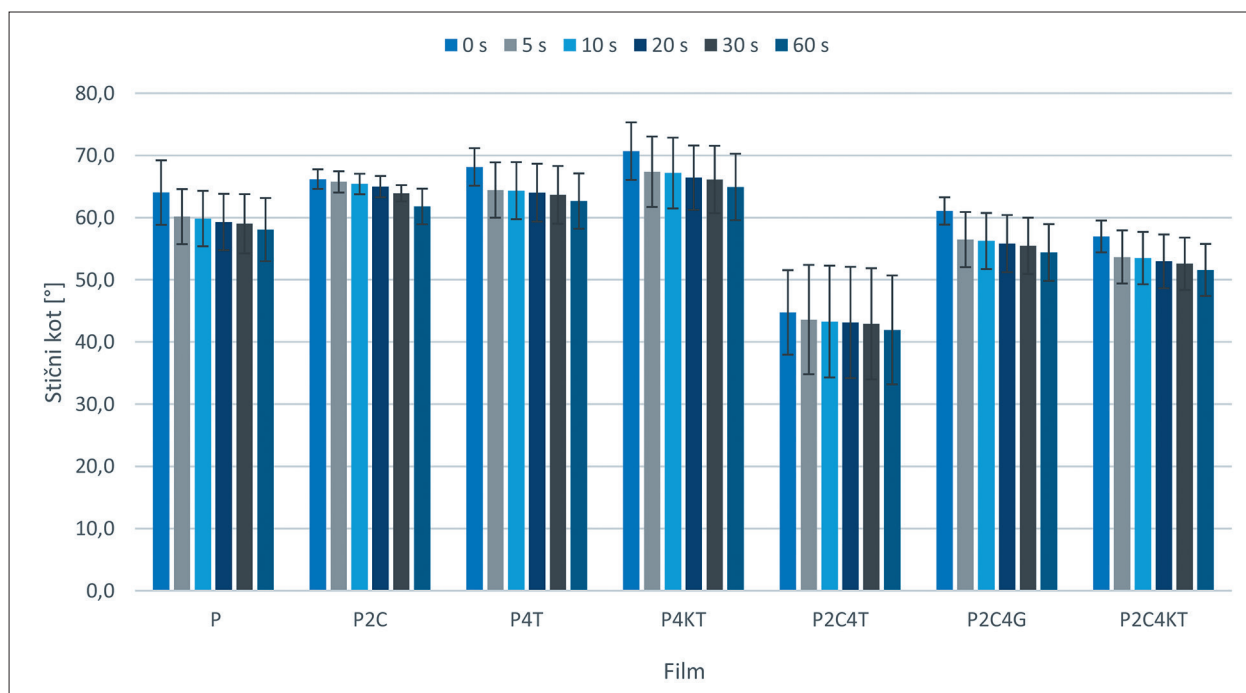
### 3.3 STIČNI KOT VODNE KAPLJICE NA POVRŠINI PVA IN PVA BIOKOMPOZITNIH FILMOV

#### 3.3 CONTACT ANGLE OF A WATER DROP ON THE SURFACE OF PVA AND PVA BIOCOMPOSITE FILMS

Aplikativnost PVA filmov velikokrat omejuje hidrofilnost PVA, saj v vlažnih okoljih voda penetrira v PVA strukturo in s tem poslabša mehanske in barijerne lastnosti PVA materialov. Na sliki 8 so prikazani stični koti vodne kapljice na površini osnovnega PVA filma in različnih PVA biokompozitnih filmov v časovnem intervalu od 0 s do 60 s. Z nobeno sestavo biokompozitnega filma nismo znatno znižali hidrofilnosti površine kompozita. S 4 % dodatkom KT v PVA matrico smo malenkostno zmanjšali hidrofilnost površine P4KT filma, saj je P4KT film na začetku meritev izkazoval za približno 6° višji stični kot v primerjavi z osnovnim P filmom. Malenkostno zmanjšanje hidrofilnosti smo opazili tudi pri filmih P2C in P4T. Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je KT zaradi svoje sestave manj polaren v primerjavi z GA in TA in tako biokompozitni film P4KT izkazuje najnižjo hidrofilnost med proučevanimi filmi. Le-to se sklada tudi z neenakomerno porazdelitvijo KT v polarni matrici PVA (slika 5). GA in TA se zaradi bolj polarnega značaja v primerjavi s KT boljše dispergirata v PVA matrici.

Med trikomponentnimi PVA bionanokompozitnimi filmi pa smo na površini P2C4T filma izmerili najnižje stične kote. Z enakim deležem GA kot TA v PVA/CNF sistemu smo pridobili P2C4G film, ki je bil





Slika 8. Stični kot vodne kapljice skozi čas (od 0 s do 60 s) na površini osnovnega PVA filma in PVA biokompozitnih filmov.

Figure 8. Contact angle over time (from 0 s to 60 s) for the neat PVA film and PVA biocomposite films.

veliko manj hidrofilen kot P2C4T film (slika 8). Masa GA in TA, ki smo jo dodali v PVA/CNF suspenzijo med pripravo biokompozitnih filmov, je bila enaka. Tako smo z enako maso GA v sistem vnesli veliko več hidroksilnih skupin kot v primeru dodatka TA. GA se je tako lahko povezala s PVA verigami preko več hidroksilnih skupin, tako je bilo število prostih OH skupin na PVA verigi nižje za P2C4G film in posledično smo pridobili manj hidrofilno površino P2C4G filma v primerjavi s P2C4T. Tudi v literaturi (Lee et al., 2020) navajajo, da se znižanje števila prostih OH skupin v PVA strukturi zaradi vzpostavljenih interakcij s komponentami kompozita kaže v povečanju stičnih kotov vodne kapljice na površini kompozitnih filmov. V naši študiji smo med pripravo suspenzij za izdelavo PVA biokompozitnih filmov opazili, da PVA z GA veliko bolj zamrežuje oziroma tvori več interakcij kot s TA in KT. Izdelava P4G filma nam ni uspela, saj je suspenzija za izdelavo omenjenega filma želirala in pridobili smo drugo vrsto kompozita – hidrogele. Verjetno bi z večjim dodatkom TA in KT dosegli več interakcij s PVA, morda tudi s CNF in tako uspeli zmanjšati hidrofilnost končnih biokompozitnih filmov v primerjavi z osnovnim P filmom.

## 4 SKLEP

### 4 CONCLUSION

V naši študiji smo pripravili PVA biokompozitne filme z dodatkom ojačitvene komponente CNF in različnih vrst taninov (GA, TA in KT). Izdelali smo dvokomponentne PVA biokompozitne sisteme (P2C, P4T in P4KT) in trikomponentne PVA bionanokompozitne sisteme (P2C4G, P2C4T in P2C4KT). Med pripravo suspenzije za PVA biokompozitni film s 4 % dodatkom GA je suspenzija želirala in tako nismo uspeli pridobiti filma, temveč smo pridobili hidrogele. S pomočjo FT-IR spektroskopije smo potrdili vključitev CNF in vseh vrst dodanih taninov v osnovno matrico PVA.

Z dodatkom 2 % CNF v PVA matrico smo pridobili PVA bionanokompozitni film, ki je presegel vse merjene mehanske parametre osnovnega PVA filma. CNF predstavljajo primerno nanopolnilo za PVA matrico. Za izboljšanje lastnosti končnega kompozitnega filma je pomembna dobra porazdelitev (nano)polnila v PVA matrici in močne medfazne interakcije med PVA in (nano)polnilom. GA in TA smo uspešno dispergirali v PVA matrici, saj smo pridobili filme P4T, P2C4T in P2C4G homogene in enakomerne sestave. Z dodatkom KT v PVA matrico

nismo uspeli pridobiti homogenega filma, temveč so bili v filmu prisotni skupki KT in neenakomerna porazdelitev le-teh. Ko pa smo KT dodali v PVA/CNF sistem, smo uspeli pridobiti trikomponentni biokompozitni film z enakomerno in homogeno porazdelitvijo KT v PVA/CNF sistemu. S tem se skladajo tudi pridobljeni rezultati mehanskih testov. Modul elastičnosti in natezna trdnost se v primeru P4KT filma nista izboljšali glede na osnovni P film, vrednosti za omenjena parametra sta bili nižji. Pri vseh ostalih formulacijah pa smo pridobili PVA biokompozitne filme z večjimi vrednostmi elastičnega modula in natezne trdnosti v primerjavi z osnovnim P filmom. Med trikomponentnimi PVA biokompozitnimi filmi je P2C4T izkazoval najboljše mehanske lastnosti, in sicer je bila vrednost natezne trdnosti več kot 12 % višja glede na osnovni P film. Med vsemi pripravljenimi filmi pa je biokompozitni film P4T izkazoval najvišjo natezno trdnost, ki je bila več kot 25 % višja glede na vrednost natezne trdnosti za osnovni P film. Na področju pakiranja raznih živil je nujno potrebna tako trdnost kot tudi fleksibilnost uporabljenih embalažnih filmov. Raztezek pri pretrgu je tako tudi zelo pomemben mehanski parameter, saj narekuje fleksibilnost kompozita. V primeru P4T filma se je le-ta malenkostno zmanjšal glede na referenčni P film, medtem ko je pri vseh ostalih filmih vrednost razteзка pri pretrgu višja glede na referenčni film. P2C4T je imel najvišji raztezek pri pretrgu, bil je 50 % večji kot za osnovni P film.

Polimer PVA je hidrofilen, kar pogosto omejuje njegovo uporabo v vodnem okolju in okolju z višjo vlažnostjo. Poleg izboljšanja mehanskih lastnosti PVA kompozitov je bil eden od ciljev naše študije tudi zmanjšati hidrofilnost končnih PVA biokompozitnih filmov v primerjavi z osnovnim P filmom. Znatnih izboljšav oziroma zmanjšanja hidrofilnosti površin PVA biokompozitnih filmov nismo dosegli. PVA biokompozitni film P4KT je imel med preiskovanimi filmi najmanj hidrofilen značaj. Verjetno bi bilo v prihodnje za doseg bolj hidrofobne površine PVA biokompozitnih filmov smiselno dodati večjo količino dodanih taninov oziroma poiskati bolj ustrezno razmerje med vsemi komponentami kompozitnega materiala – PVA, CNF in tanini.

Na osnovi izsledkov pričujoče študije smo osnovali nadaljnje raziskovalne aktivnosti, ki že potekajo v laboratorijih Katedre za kemijo lesa in drugih lignoceluloznih materialov Oddelka za lesarstvo.

Raziskave so usmerjenе na področje preverjanja bioaktivnih lastnosti bio(nano)kompozitnih filmov. Glavni cilj je razviti aplikativni potencial naših biokompozitnih formulacij na področju naprednih/funkcionalnih okolju prijaznih embalaž.

## 5 POVZETEK

## 5 SUMMARY

In our study, we prepared PVA biocomposite films with the addition of the reinforcing component CNF and different types of tannins (GA, TA and CT). We prepared two-component PVA biocomposite systems (P2C, P4T, and P4CT) and three-component PVA bionanocomposite systems (P2C4G, P2C4T, and P2C4CT). When preparing the suspension for the PVA-bionanocomposite film with 4% GA addition, the suspension gelled, so we did not obtain a film but a hydrogel. Using FT-IR spectroscopy, we confirmed the incorporation of CNF and all types of added tannins into the PVA base matrix.

By adding 2% CNF to the PVA matrix, we obtained a PVA bionanocomposite film that exceeded all measured mechanical parameters of the PVA base film. CNFs are a suitable nanofiller for the PVA matrix. Good distribution of the (nano)filler in the PVA matrix and strong interactions between PVA and (nano)filler are important to improve the properties of the final composite film. GA and TA were successfully dispersed in the PVA matrix to obtain P4T, P2C4T and P2C4G films with homogeneous and uniform composition. With the addition of CT to the PVA matrix, we could not obtain a homogeneous film; instead, clusters of CT and a non-uniform distribution of only these were present in the film. However, by adding CT to the PVA/CNF system, we were able to obtain a three-component biocomposite film with a uniform and homogeneous distribution of KT in the PVA/CNF system. Only in this way are the results of the mechanical tests consistent. The modulus of elasticity and tensile strength did not improve for the P4CT film compared to the P base film, and the values for the above parameters were lower. For all other formulations, we obtained PVA biocomposite films with higher values for the elastic modulus and tensile strength compared to the P base film. Among the three-component PVA biocomposite films, P2C4T exhibited the best mechanical properties, and the value for tensile strength was more than 12% high-

er than that of the P base film. Among all the films produced, P4T biocomposite film had the highest tensile strength, which was more than 25% higher than the tensile strength of the P base film. In the field of packaging various food products, both the strength and flexibility of the packaging films used are absolutely essential. Elongation at break is also a very important mechanical parameter, as it determines the flexibility of the composite. In the case of the P4T film this decreased slightly compared to the P reference film, while for all other films the elongation at break was higher compared to the reference film. The P2C4T film exhibited the highest elongation at break, which was 50% higher than that of the P base film.

The PVA polymer is hydrophilic, which often limits its use in aqueous and humid environments. In addition to improving the mechanical properties of PVA composite films, one of the objectives of our study was to reduce the hydrophilicity of the final PVA biocomposite films compared to the P base film. We were unable to obtain significant improvements or reductions in the hydrophilicity of the surfaces of the PVA biocomposite films. The PVA biocomposite film P4CT had the lowest hydrophilicity among the films studied. In order to achieve a more hydrophobic surface of PVA biocomposite films in the future, it would probably be useful to add a larger amount of tannins or to find a more suitable ratio between all components of the composite material – PVA, CNF and tannins.

Based on the results of the present study we have initiated further research activities, which are already being carried out in the laboratories of the Chair of Wood Chemistry and Other Lignocellulosic Materials in the Department of Wood. The research aims to test the bioactive properties of bio(nano)composite films. The main objective is to develop the application potential of our biocomposite formulations in the field of advanced/functional eco-friendly packaging.

## ZAHVALA

## ACKNOWLEDGEMENT

Avtorji se zahvaljujemo za finančno podporo Javni agenciji za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost RS (ARIS) v okviru raziskovalnega programa P4-0015 (Les in lignocelulozni kompoziti), aplikativnega projekta L4-2623 (ArsAlbi), razisko-

valnih projektov V4-2017 (Izboljšanje konkurenčnosti slovenske gozdno-lesne verige v kontekstu podnebnih sprememb in prehoda v nizkoogljično družbo) in J2-1723 (CaLiBration). Posebna zahvala Juretu Žigonu za pripravo preskušancev za meritve mehanskih lastnosti.

## LITERATURA

## LITERATURE

- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Suresh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Dai, H., Huang, Y., & Huang, H. (2018). Enhanced performances of polyvinyl alcohol films by introducing tannic acid and pineapple peel-derived cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 25, 4623–4637. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1873-5>
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16, 220–227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
- Espinosa, E., Bascon-Villegas, I., Rosal, A., Perez-Rodriguez, F., Chinga-Carrasco, G., & Rodriguez, A. (2019). PVA/(ligno)nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 197–206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.262>
- Guo, J., Suma, T., Richardson, J. J., & Ejima, H. (2019). Modular assembly of biomaterials using polyphenols as building blocks. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5, 5578–5596. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.8b01507>
- Han, S., Yao, Q., Jin, C., Fan, B., Zheng, H., & Sun, Q. (2018). Cellulose nanofibers from bamboo and their nanocomposites with polyvinyl alcohol: Preparation and characterization. *Polymer Composites*, 39, 2611–2619. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24249>
- Hong, K. H. (2016). Preparation and properties of polyvinyl alcohol/tannic acid composite film for topical treatment application. *Fibers and Polymers*, 17, 1963–1968. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-016-6886-9>
- Isogai, A. (2013). Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of Wood Science*, 59, 449–459. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-013-1365-z>
- Judawisastra, H., Sitohang, R., Marta, L., & Mardiyati, Y. (2017). Water absorption and its effect on the tensile properties of tapioca starch/polyvinyl alcohol bioplastics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 223, 012066. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012066>
- Kassab, Z., Boujemaoui, A., Ben Youcef, H., Hajlane, A., Hannache, H., & El Achaby, M. (2019). Production of cellulose nanofibrils from alfa fibers and its nanoreinforcement potential in polymer nanocomposites. *Cellulose*, 26, 9567–9581. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02767-5>

- Lee, H., You, J., Jin, H.J., & Kwak, H.W. (2020). Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115771>
- Lee, S. Y., Mohan, D.J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., & Han, S. O. (2009). Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, 10, 77–82. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0077-x>
- Li, Y., Chen, Y., Wu, Q., Huang, J., Zhao, Y., Li, Q., & Wang, S. (2022). Improved hydrophobic, UV barrier and antibacterial properties of multifunctional PVA nanocomposite films reinforced with modified lignin contained cellulose nanofibers. *Polymers*, 14 (9), 1705. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14091705>
- Limaye, M. V., Schutz, C., Kriechbaum, K., Wohler, J., Bacsik, Z., Wohler, M., & Bergstrom, L. (2019). Functionalization and patterning of nanocellulose films by surface-bound nanoparticles of hydrolyzable tannins and multivalent metal ions. *Nanoscale*, 11, 19278–19284. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NR04142G>
- Liu, B., Zhang, J., & Guo, H. (2022). Research progress of polyvinyl alcohol water-resistant film materials. *Membranes*, 12 (3), 347. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12030347>
- Luzi, F., Pannucci, E., Santi, L., Kenny, J. M. Torre, L., Bernini, R., & Puglia, D. (2019). Gallic acid and quercetin as intelligent and active ingredients in poly(vinyl alcohol) films for food packaging. *Polymers*, 11, 1999. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11121999>
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. P. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering*, 28, 539–548. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>
- Missio, A. L., Gatto, D. A., & Tondi, G. (2019). Exploring tannin extracts: Introduction to new bio-based materials. *Revista Ciência da Madeira-RCM*, 10, 88–102. DOI: <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n1p88-102>
- Nagalakshmaiah, M., Afrin, S., Maladi, R. P., Elkoun, S., Ansari, M. A., Robert, M., & Karim, Z. (2019). Biocomposites: Present trends and challenges for the future. In: Koronis G., Silva, A. (ed.) *Green composites for automotive applications* (197–215). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00009-4>
- Oksman, K., Aitomäki, Y., Mathew, A. P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., & Hooshmand, S. (2016). Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 2–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.041>
- Papuc, C., Goran, G. V., Predescu, C. N., Nicorescu, V., & Stefan, G. (2017). Plant polyphenols as antioxidant and antibacterial agents for shelf-life extension of meat and meat products: Classification, structures, sources, and action mechanisms. *Comprehensive Review of Food Science and Food Safety*, 16 (6), 1243–1268. DOI: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12298>
- Saito, T., Uematsu, T., Kimura, S., Enomae, T., & Isogai, A. (2011). Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter*, 7, 8804–8809. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1SM06050C>
- Sánchez-Gutiérrez, M., Bascón-Villegas, I., Espinosa, E., Carrasco, E., Pérez-Rodríguez, F., & Rodríguez, A. (2021). Cellulose nanofibers from olive tree pruning as food packaging additive of a biodegradable film. *Foods*, 10 (7), 1584. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10071584>
- Singh, S., Gaikwad, K. K., & Lee, Y. S. (2018). Antimicrobial and antioxidant properties of polyvinyl alcohol bio composite films containing seaweed extracted cellulose nano-crystal and basil leaves extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1879–1887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.057>
- Spoljaric, S., Salminen, A., Luong, N. D., & Seppälä, J. (2013). Cross-linked nanofibrillated cellulose: poly(acrylic acid) nanocomposite films; enhanced mechanical performance in aqueous environments. *Cellulose*, 20, 2991–3005. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0061-x>
- Srithep, Y., Turng, L. S., Sabo, R., & Clemons, C. (2012). Nanofibrillated cellulose (NFC) reinforced polyvinyl alcohol (PVOH) nanocomposites: properties, solubility of carbon dioxide, and foaming. *Cellulose*, 19, 1209–1223. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9726-0>
- Tan, R., Li, F., Zhang, Y., Yuan, Z., Feng, X., Zhang, W., & Huang, X. (2021). High-performance biocomposite polyvinyl alcohol (PVA) films modified with cellulose nanocrystals (CNCs), tannic acid (TA), and chitosan (CS) for food packaging. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 4821717. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/4821717>
- Vek, V., Šmidovnik, T., Humar, M., Poljanšek, I., & Oven, P. (2023). Comparison of the content of extractives in the bark of the trunk and the bark of the branches of Silver fir (*Abies alba* Mill.). *Molecules*, 28, 225. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28010225>
- Vek, V., Keržič, E., Poljanšek, I., Eklund, P., Humar, M., & Oven, P. (2021). Wood extractives of Silver fir and their antioxidant and antifungal properties. *Molecules*, 26, 6412. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26216412>
- Žepič, V., Fabjan, E., Počkaj, M., Cerc Korošec, R., Hančič, A., Oven, P., & Poljanšek, I. (2014). Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforschung*, 68, 657–667. DOI: <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0132>
- Zhou, Y.M., Fu, S.Y., Zheng, L.M., & Zhan, H.Y. (2012). Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Express Polymer Letters*, 6, 794–804. DOI: <https://doi.org/10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2012.85>
- Zimmermann, T., Pöhler, E., & Geiger, T. (2004). Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials*, 6, 754–761. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200400097>