

국내 자생 식물자원을 이용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조 기술 개발*1

장재혁*2 · 권구중*2 · 김종호*2 · 권성민*3 · 윤승락*4 · 김남훈*2†

Preparation of Cellulose Nanofibers from Domestic Plantation Resources*1

Jae-Hyuk Jang*2 · Gu-Joong Kwon*2 · Jong-Ho Kim*2 · Sung-Min Kwon*3 ·
Seung-Lak Yoon*4 · Nam-Hun Kim*2†

요약

본 연구에서는 국내산 리그노셀룰로오스 자원을 이용하여 기계적 처리를 통해 나노섬유를 제조 후, 형태학적 특성 및 고강도 시트로의 응용 가능성을 평가하였다. 그 결과, 연속식 분쇄 처리는 세포벽의 구조를 느슨하게 하고 분쇄 소요 시간이 증가함에 따라 나노스케일에 가까운 섬유가 관찰되었다. 재료의 미립화 정도를 증명하는 여수시간은 모든 공시재료에서 분쇄 소요시간이 증가함에 따라 직선적인 증가 경향을 나타내었다. 셀룰로오스의 상대결정화는 기계적인 해섬처리 정도에 따른 차이를 보이지 않았으나 탈리그닌 처리에 의해 크게 증가하였다. 셀룰로오스 나노섬유 시트는 기계적인 분쇄 소요시간이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였고 옥수수줄기를 이용한 시트에서 특히 높은 인장강도가 측정되었다. 상기와 같은 결과는 국내 자생 식물자원을 활용한 셀룰로오스 나노섬유 제조 기술의 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

ABSTRACT

This research has been carried out to investigate the characteristics of cellulose nanofibers

*1 접수 2012년 1월 27일, 채택 2012년 5월 14일

*2 강원대학교 산림환경과학대학. College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*3 국립산림과학원. Korea Forest Research Institute, Seoul 130-172, Korea

*4 경남과학기술대학교 인테리어재료공학과. Department of Interior Materials Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

manufactured from domestic lignocellulosic materials by mechanical grinding method. The continuous grinding process was effective for loosening cell wall structure, with increasing grinding time, much smaller nanofibers were observed. Filtration time was linearly increased with increasing grinding time for all experimental materials. Relative crystallinity of cellulose was not changed by grinding process, but increased by delignification treatment. Tensile property of fiber sheets was drastically improved with increasing grinding time. Fibers sheets obtained from delignified cone stalks showed an excellent tensile strength. Consequently, it is considered that this study presented some effective information for manufacturing cellulose nanofibers with domestic plantation resources.

Keywords: cellulose nanofiber, lignocellulosic material, delignification, filtration time, fiber sheet, mechanical grinding

1. 서 론

각종 식물자원으로부터 얻어지는 셀룰로오스는 다계층 구조로 이루어진 섬유세포벽 층의 고강도 유기 고분자 물질로 식물체 세포 중 가장 유비쿼터스하며, 풍부하기 때문에 기존 고분자 재료보다 저렴하고, 친환경적이며 재생이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 셀룰로오스는 분자들이 수소결합에 의해 측면으로 안정화된 마이크로섬유의 다발들로 되어 있으며 마이크로섬유는 무정형 영역과 단결정 셀룰로오스 영역으로 구성되어 있다(Oksman *et al.*, 2006). 마이크로섬유는 산가수분해에 의해 무정형 부분을 따라 횡단으로 갈라져 결정성 나노셀룰로오스를 생성하며 거의 완전한 결정성 배열에 의해 높은 탄성률을 가진 나노셀룰로오스는 복합재료의 우수한 보강제로 사용될 수 있다(Bhatnagar and Sain, 2005). 나노복합재료는 매우 적은 양(~5 wt%)의 보강제 첨가에 의해서도 일반 복합재료에 비해 강인한 미세결정구조에 기인하여 강철의 5배에 가까운 비강도와 석영 유리에 필적하는 저열팽창성을 가지고 있기 때문에 고강도, 고탄성율, 열적, 기계적 특성이 우수하다(Herrick *et al.*, 1983; Lee *et al.*, 2009; Sturcova *et al.*, 2005). 이들은 또한 우수한 생분해성과 경량 특성을 가지는 천연 나노재료로써 그 잠재적 가능성이 연구 개발되고 있다(Berglund, 2005; Edgar *et al.*, 2003). 이에 따라 최근 전세계적으로 나무, 천연섬유

등의 바이오소재로부터 유도한 나노셀룰로오스 개발 기술과 이를 이용하여 다양한 산업재료로 활용할 수 있는 고성능, 고기능성 나노셀룰로오스 보강 복합재료 개발연구가 활발히 진행 중이다(Eichhorn *et al.*, 2010).

셀룰로오스 나노섬유는 목재펄프 및 산가수분해 처리를 통해 얻어진 셀룰로오스를 재료로하여 기계적으로 분쇄시키는 방법으로 각종 해섬장치에서 수차례 통과시키는 방법으로 주로 제조되고 있다(Chakraborty *et al.*, 2005; Taniguchi, 1996). 이외에도 황산을 이용한 화학적 처리(Bondeson *et al.*, 2009), 초음파 처리(Wang *et al.*, 2009), 액체질소를 이용한 동결파쇄(Wang *et al.*, 2006), 효소처리를 통한 방법(Henriksson *et al.*, 2007) 등으로 나노스케일의 셀룰로오스 섬유를 제조하고 있다. 그러나 지금까지 셀룰로오스 나노섬유의 제조비용은 상당한 고가로 인식되고 있고, 실제로 전술한 해섬처리 공정은 수율이 낮아 대량 생산이 어려워 산업화 단계까지는 많은 연구개발의 필요성이 요구되고 있다. 여기에는 각종 재료가 갖는 고유의 특성에 따른 나노섬유화 제조 최적 조건을 찾기 위한 연구가 수반되어야 할 것이다.

따라서 본 연구는 우수한 물성을 갖는 셀룰로오스 나노섬유의 효율적인 제조 기술을 모색하기 위해 각종 국내산 식물자원으로부터 기계적 해섬처리를 통해 제조된 셀룰로오스 나노섬유의 특성을 조사·검토하였다.

Table 1. Sample plants

Species	Locality
<i>Salix pseudolasiogyne</i> LÉv.	Campus forest of Kangwon Nat'l Univ., Chuncheon-si, Gangwon-do
<i>Populus tomentiglandulosa</i> T. Lee	
<i>Hibiscus cannabinus</i> L.	Gyehwa-myeon, Buan-gun, Jeollabuk-do
<i>Zea mays</i> L.	Namsan-myeon, Chuncheon-si, Gangwon-do

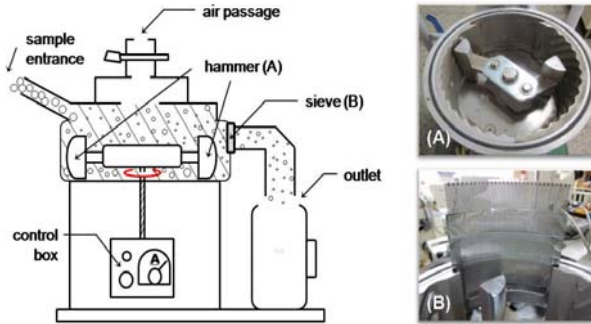


Fig. 1. Schematic diagram and photos of continuous grinding machine. (A) inner part of grinder, (B) sieve of outlet part

Table 2. Grinding time per unit weight of each sample during continuous grinding

Sample	(unit : min/g)					
	Control	1 pass	2 pass	3 pass	5 pass	10 pass
<i>S. pseudolasiogyne</i>		0.010	0.017	0.023	0.033	0.056
<i>P. tomentiglandulosa</i>	0.000	0.002	0.036	0.050	0.074	0.115
<i>H. cannabinus</i>		0.008	0.015	0.020	0.030	0.049
<i>Z. mays</i>		0.007	0.014	0.021	0.033	0.052

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 실험에서는 Table 1과 같이 능수버들, 은사시나무, 케나프, 옥수수줄기를 공시재료로 이용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 조 분쇄

미세분쇄용 시료를 제조하기 위하여 Cutting mill (SM 100, Retsch Co., Ltd., Germany)을 이용하여

120 mesh에서 2회 반복 통과 후, Food Mixer (FM 909T(C), Handi Co., Ltd., Korea)에서 120초간 조 분쇄하였다.

2.2.2. 미세 분쇄

조분쇄를 마친 시료는 연속식 분쇄기(KF-20, Korea Medi Co., Ltd., Korea)를 이용하여 180 mesh로 분쇄하였다. 약 2,800 rpm의 속도로 고속 회전하였을 때 발생하는 회전력에 의해 회전날의 양 끝에 달린 해머가 좌우로 벽면을 기계적으로 부딪치면서 발생하는 강력한 전단력에 의해 시료가 미립화되는 것이 본 장치의 원리이며, 각 시료별로 1회부터 10회까지

통과횟수를 다양하게 부여하여 분쇄하였다. 이때 각 시료별로 분쇄에 소요된 시간이 각각 다르기 때문에, 실험 결과의 비교를 위하여 단위중량당 분쇄에 소요된 시간(min/g)을 Table 2에 명시하였다.

2.2.3. 탈리그닌

리그노셀룰로오스 섬유로부터 리그닌 성분을 제거하였을 때의 각종 성질을 규명하기 위하여 탈리그닌 처리를 실시하였다. 2 ℓ의 비커에 목분 50 g과 증류수 1,000 ml의 혼합액을 제조 후 자석교반기에서 48 시간동안 교반하였다. 이후 80°C의 항온수조에서 아세트산 10 ml와 아염소산나트륨 30 g을 첨가한 후 60 분간 가열하였으며, 이와 같은 과정을 총 4회 반복하였다(Japan Wood Research Society, 2000). 전술한 과정으로 얻어진 증류수 혼합 목분을 상온에서 24시간 동안 냉각하고, 진공펌프(B-169, BUCHI Labor-technik, Switzerland)를 이용하여 여과하였으며 여과 종료 후에는 목분에 증류수를 1 ℓ 추가하여 다시 여수하였으며, 상기 과정을 총 4회 반복하였다. 증류수 세척이 완료된 시료는 동결건조기(EYELA FDU-1200, Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Japan)에서 24시간 동안 건조하였으며, 250 μm의 시험용 체를 이용하여 분말 형태로 제조하였다.

2.2.4. 여수시간 측정

여수시간이 길다는 것은 물이 빠져나갈 수 있는 공간의 분포와 그 크기가 작다는 것을 의미하기 때문에 미세입자의 형성 및 분산성 검증에 이용될 수 있는 연구방법이다. 자석교반기를 이용하여 0.5 wt%의 증류수 혼합액을 100 ml를 60분간 교반하였다. 진공펌프와 1 ℓ 감압플라스크를 연결하여 교반된 혼합액을 정성여과지(Filter paper, Advantec Co. Ltd., Japan, 지름 110 mm, Pore크기 5 μm)로 여과하였으며, 물이 완벽히 여과되었을 때의 시간을 기록하였다.

2.2.5. 형태학적 특성 분석

여수시간 측정 후, 정성 여과지에 남아있는 순수한 목분을 상온에서 24시간 건조하여 실체 현미경(MM-40, Nikon Co. Ltd., Japan)으로 관찰하였다. 또한,

동일한 시료를 이온증착기(Cressington, Sputter Coater 108)로 Au 증착 후, 강원대학교 창강제지연구소에 설치되어 있는 주사전자현미경(JSM-5510, JEOL, Japan)으로 20 kV의 가속 전압 하에서 관찰하였다. 또한, 나노 광학현미경(High Resolution Adapter (HRA), CytoViva Co., Ltd., USA)을 이용하여 추가적인 관찰을 실시하였다.

2.2.6. X선 회절 실험

분말 형태의 시편을 X선 회절장치(DMAX 2100V, RIGAKU Co. Ltd., Japan)로 40 kV, 40 mA 조건하에서 Ni filter로 단색화한 CuKα선을 사용하여 측정하였다. 상대결정화도는 Segal (1959)법에 의해 다음과 같은 식에 의해서 계산하였다.

$$Cr.(%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100$$

I_{200} : (200)의 회절강도,

I_{am} : 비결정부분의 회절강도

2.2.7. 섬유 시트 제조 및 인장강도 측정

목분 2 g과 증류수 40 ml의 혼합액을 30분간 자석교반기에서 교반하였다. 이후 혼합액을 폴리우레탄 재질의 살레(지름 8 cm)에 담아 건조기(105°C)에 넣고 3시간 동안 건조하였다. 핫프레스 건조 후 섬유 시트의 분리를 용이하게 하기 위해 건조시료의 상부와 하부에 실리콘 코팅지(Silicone treated filter paper, 125 mm, Whatman Co., Ltd., Japan)를 덮어 핫프레스(SJ-5009, So Jung Measunig Instrument Company, Korea)에서 105°C의 온도, 10 MPa의 압제압력 조건하에서 60초간 압제하였다. 이후 항온항습 조건에서 약 5 MPa의 압력으로 냉각하였다. 건조가 완료된 섬유 시트의 역학적 성질을 조사하기 위하여 인장강도 측정기(M350-5kN, Testometric Co. Ltd., UK)를 이용하였다. 이때의 크로스헤드 속도는 분당 0.5 mm였으며, 총 3개의 샘플 측정 후 평균하였다.

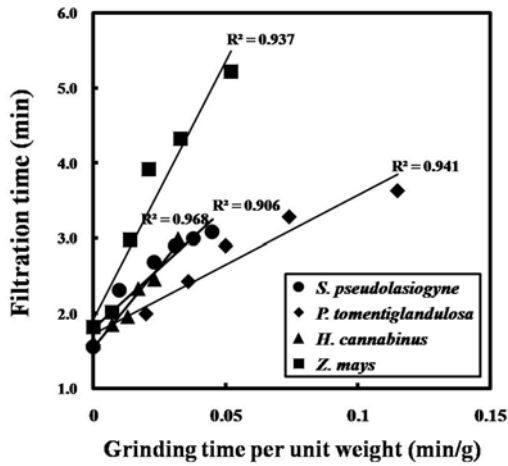


Fig. 2. Filtration time of each sample at different grinding time.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여수시간

Fig. 2는 기계적 분쇄 소요 시간에 따른 각 수종의 여수시간(filtration time) 측정 결과이다. 여수시간이 오래 소요된다는 것은 섬유 미립화 정도를 반증하는 수치가 될 수 있는데, 이는 미세입자가 형성되고 분산성이 향상될수록 물이 여과될 수 있는 공간이 적어지는 것을 의미하기 때문에 해석할 수 있다. Chang 등(2011)은 대나무로부터 기계적으로 나노섬유를 제조한 결과, 여수시간이 증가함에 따라 보다 더 나노스케일에 가까운 섬유가 형성되었다고 보고하고 있다. 이를 나노스케일화의 결과로 설명하고 있다. 본 실험의 공시재료 모두, 분쇄 소요 시간이 증가함에 따라 직선적인 여수시간 증가율을 보였다. 특히 옥수수줄기가 크게 증가하였는데, 0.05 min/g의 분쇄 소요시간 상에서 옥수수줄기는 약 5.5분이 소요되었고 은사시나무는 약 2.5분의 짧은 시간이 소요되었다. 따라서 본 실험에서 이용된 식물자원 중 옥수수줄기는 비교적 짧은 분쇄에도 미립화가 쉽게 진행될 수 있는 것으로 사료된다.

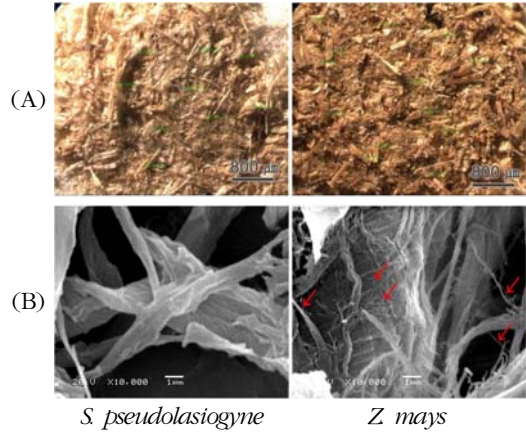


Fig. 3. Morphological characteristics of each sample. (A) neat fibers, (B) mechanically fibrillated fibers.

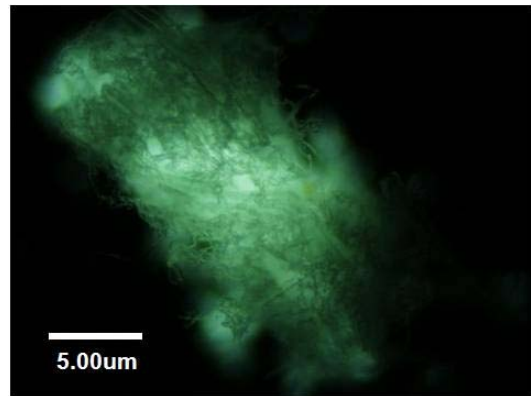


Fig. 4. Nano optical micrographs of delignified *Z. mays* fibers.

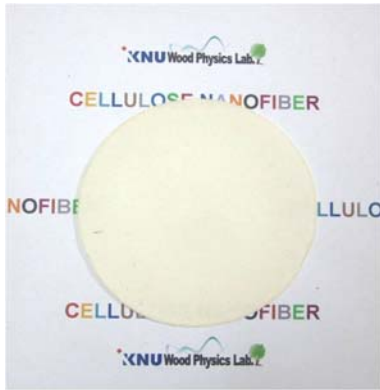
3.2. 형태학적 특성

본 연구에서 선택한 연속식 분쇄기의 성능을 평가하기 위하여 실체현미경과 주사전자현미경, 나노광학현미경을 이용하여 형태학적 특성을 관찰하였다. Fig. 3은 각 시료를 cutter mill에서 120 mesh로 2회 반복 조분쇄한 섬유(A)와 연속식 분쇄기에서 180 mesh로 10회 반복 미세분쇄한 섬유(B)의 현미경 사진이다. 조분쇄 시료는 평균 200 μm 이상의 직경을

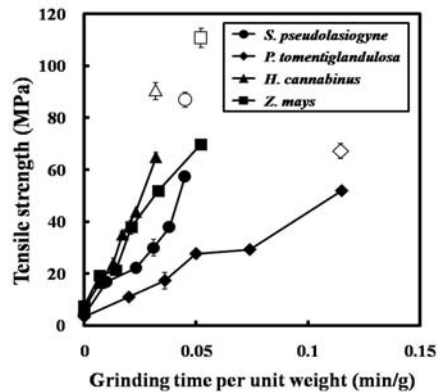
Table 3. Relative crystallinity of each grinding sample

(unit : %)

Passed cycles	<i>S. pseudolasiogyne</i>	<i>P. tomentiglandulosa</i>	<i>H. cannabinus</i>	<i>Z. mays</i>
0	50.5	54.8	44.1	49.5
1	51.7	55.3	46.8	50.7
5	52.9	57.6	50.0	49.4
10	53.1	58.1	49.4	55.1
Delignification	72.2	74.7	71.8	69.5



(A)



(B)

Fig. 5. Appearance of fiber sheet (A) from delignified Kenaf fibers and tensile strength (B) of fiber sheets from each sample. *note : white symbols in (B) mean delignified fiber sheets.

나타냈으나 연속식 분쇄기의 기계적인 전단력에 의해 파티클의 사이즈가 점차 감소하였으며 특히, 옥수수줄기는 다른 시료에 비해 10회 반복 분쇄하였을 때 섬유표면으로부터 나노스케일의 피브릴이 다수 관찰되었다. 일반적으로 활엽수는 침엽수 및 초본류에 비하여 구성세포의 종류가 다양하고 복잡하며 높은 Runkel 비율에 의해 그 조직 또한 단단한 것으로 알려져있다(Fengel과 Wegner, 1983). 능수버들과 은사시나무는 이와 같은 단단하고 복잡한 세포벽 구조를 갖고 있기 때문에 상대적으로 케나프 및 옥수수줄기에 비하여 섬유 유연성에 제한을 받을 수 있는 것으로 생각된다. Fig. 4는 옥수수줄기를 10회 반복 분쇄 후 탈리그닌 처리한 섬유의 관찰 결과로 그 크기는 더욱 더 감소하여 나노스케일의 섬유가 고르게 분산되어 있었다. 각종 물리·화학적인 처리 후에는 물질이 갖는 고유의 섬유 특성이 변화하기 때문에 개별

적인 섬유를 관찰하기 위해서는 완전한 표백 공정이 수반되기도 하는데, Mustatá (1997)는 섬유-섬유간 분산성을 높이기 위하여 본 연구에서 이용된 NaClO_2 용액을 이용하여 비셀룰로오스 화합물을 제거하여 물리 및 역학적 성질이 유지된 나노섬유를 관찰한 바 있다.

3.3. X선 회절 실험

Table 3은 물리 및 화학적 처리에 따른 상대결정화도 측정 결과로 연속식 분쇄 공정에 따른 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 국내에서 생산한 케나프의 상대결정화도는 김 등(2006)이 보고한 약 43~53%와 유사하였으며 식물자원간의 차이도 거의 없었다. 그러나 탈리그닌 처리에 의해서는 평균 20%까지 상대결정화도가 증가하였는데, Wang 등(2007)은 대마

섬유를 산가수분해 및 알칼리 처리하여 기계적으로 분쇄한 결과, 리그닌 함량이 감소함에 따라 셀룰로오스의 상대결정화도가 큰 폭으로 증가하는 것으로 보고하고 있다.

3.4. 섬유 시트의 인장강도

Fig. 5는 연속식 분쇄와 탈리그닌 처리 등으로 제조한 셀룰로오스 섬유 시트(A) 및 이들의 인장강도 측정결과(B)이다. 섬유 시트는 불투명하지만 표면이 매끄럽게 관찰되었다. 특히, 기계적 분쇄 소요 시간이 증가함에 따라 시트의 인장강도가 증가하는 경향을 나타내었는데, 실험실 단위의 작고 간단한 분쇄 조작만으로도 일반 복사용지에 준하는 시트가 제조되었다. 이 등(2011)은 순수한 셀룰로오스 분말을 고압 호모지나이저를 통해 기계적으로 분쇄한 뒤 이로부터 나노종이를 제조하여 인장강도를 측정한 결과, 해섬 장치 통과횟수가 증가함에 따라 약 205%까지 직선적으로 증가하는 것으로 보고하고 있어 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 옥수수 줄기 시트는 비교적 짧은 분쇄시간을 소요했음에도 불구하고 인장강도가 69 MPa로 가장 높게 나타난 반면, 분쇄 소요시간이 가장 길었던 은사시나무 시트의 인장강도가 가장 낮게 나타났다. 이는 앞서 설명한 형태학적 관찰 결과에 상응하는 것으로서 섬유 입자의 크기가 작을수록 인장강도가 향상되는 것으로 설명할 수 있다. 탈리그닌 처리에 의해서는 평균적으로 약 1.5배 향상된 것으로 조사되었는데, Chang 등(2010)은 대나무 섬유를 기계적으로 해섬하여 이를 폴리우레탄 복합재료의 강화제로 이용한 결과, 화학 조성에 따라 인장강도가 크게 영향을 받았으며 특히 탈리그닌 처리에 의해 인장강도가 1.5배 이상 증가하였다고 보고하고 있어 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

4. 결 론

셀룰로오스 나노섬유의 고기능성 그린재료 및 고분자 복합재료로의 활용에 대한 기반 기술 구축을 위해 국내에서 자생하는 여러 식물자원을 기계적으로

분쇄하여 나노섬유의 제조 기술을 모색한 결과는 다음과 같다.

측정현미경과 주사전자현미경을 이용한 형태학적 특성 관찰 결과, 화학적인 전처리를 거치지 않고, 기계적 분쇄 공정에 섬유 표면으로부터 최소 약 10 nm 두께의 피브릴이 분리되는 것이 관찰되었다. 또한 분쇄 소요 시간이 증가함에 따라 보다 작은 나노스케일의 섬유가 균일하게 해섬되었다. 특히, 옥수수 줄기로부터 제조된 섬유에서 계면이 활성화되고 피브릴이 점차 분리되는 과정이 뚜렷하게 관찰되었다. 또한, 기계적 분쇄 처리로 얻어진 리그노셀룰로오스 섬유에서 리그닌을 제거하여 관찰한 결과, 나노스케일의 개별적인 섬유가 보다 뚜렷하게 관찰되었으며, 셀룰로오스의 상대결정화도도 크게 증가하였다. 여수 시간도 분쇄 시간이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며, 옥수수줄기의 여수시간이 가장 길게 나타나 공시재료 중 미립화의 가능성이 가장 높게 시사되었다. 섬유 시트의 인장강도는 분쇄 소요 시간이 증가함에 따라 직선적인 강도 증가율을 나타내었고, 탈리그닌 처리 시료의 섬유시트 중에서도 옥수수줄기가 가장 높았다.

본 실험 결과, 목재뿐만 아니라 1년생 케나프, 농폐잔물인 옥수수줄기를 활용한 셀룰로오스 나노섬유의 제조 가능성이 시사되었다. 향후 목재, 식물자원 등 여러 다양한 종류의 그린재료를 활용하기 위한 기초 연구는 물론, 고강도 나노 복합재료로의 응용과 재료의 물성을 비롯한 각종 성질 규명에 대한 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2010-0023185).

참 고 문 헌

1. 김남훈, 황원중, 권구중, 권성민, 이명구, 조준형. 2006. 국내에서 생산한 Kenaf (양마)의 해부 및 물리적 특성. 목재공학 34(3): 1~7.

2. 이선영, 전상진, 도금현, 이수, 김병훈, 민경선, 김승찬, 허윤석. 2011. 셀룰로오스 나노섬유의 제조 및 응용: 고강도 나노종이와 고분자복합필름. 목재공학 39(3): 197~205.
3. Berglund, L. 2005. Cellulose-based nanocomposites. In A.K. Mohanty, M. Misra, and L. Drzal (Eds). Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Boca Raton, Florida: CRC Press. pp. 807~832.
4. Bhatnagar, A. and M. Sain. 2005. Processing of Cellulose-Nanofiber Reinforced Composites, J. Reinf. Plast. Comp. 24: 1259~1268.
5. Bondeson, D., A. Mathew, and K. Oksman. 2009. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. Cellulose 13: 171~180.
6. Chakraborty, A., M. Sain, and M. Kortschot. 2005. Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. Holzforschung 59: 102~107.
7. Chang, F., S. H. Lee, K. Toba, A. Nagatani, and T. Endo. 2011. Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite. Wood Sci Technol. DOI 10.1007/s00226-011-0416-0.
8. Edgar, C. D. and D. G. Gray. 2003. Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystalline cellulose. Cellulose 10: 299~306.
9. Eichhorn, S. J., A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A. S. Benight, A. Bismarck, L. A. Berglund, and T. Peijs. 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Materials Science 45: 1~33.
10. Fengel, D. and G. Wegner. 1983. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Verlag Kessel: Remagen, Germany.
11. Henriksson, M., G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström. 2007. An environmentally friendly method for enzyme assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European Polymer Journal 43: 3434~3441.
12. Herrick, F. M., R. L. Casebier, J. Hamilton, and K. R. Sandberg. 1983. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37: 797~813.
13. Lee, S.-Y., D. J. Mohan, I.-A. Kagn, G.-H. Doh, S. Lee, S.-O. Han. 2009. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effect of acid treatment and filler loading. Fibers and Polymers 10(1): 77~82.
14. Mustată, A. 1997. Factors influencing fiber-fiber friction in the case of bleached flax. Cellulose Chemistry Technology 31: 405~413.
15. Oksman, K., A. P. Mathew, D. Bondeson, and I. Kvien. 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. Composites Science and Technology 66: 2776~2784.
16. Segal, L., J. J. Creely, A. E. Jr. Martin, and C. M. Conrad. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Tex Res J. 29: 786~794.
17. Sturcova, A., G. R. Davies, and S. J. Eichhorn. 2005. The elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. Biomacromolecules 6(2): 1055~1061.
18. Wang, B. and M. Sain. 2006. Cellulose nanocomposites: processing, characterization and properties, Oksman K., Sain M. Ed., ACS Symposium Series 938, Washington DC. pp 187~208.
19. Wang, B., M. Sain, and K. Oksman. 2007. Study of structural morphology of Hemp fiber from the micro to the nanoscale. Appl Compos Mater. 14: 89~103.
20. Wang, S. and Q. Cheng. 2009. A Novel Process to Isolate Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication. Part I. Process optimization. Journal of Applied Polymer Science 113 (2): 1270~1275.