

국산 잣나무 유래 리그노셀룰로오스 나노섬유 제조 및 이를 이용한 강화 폴리우레탄 나노복합재료¹

장 재 혁² · 이 승 환² · 김 남 훈^{2,†}

Preparation of Lignocellulose Nanofibers from Korean White Pine and Its Application to Polyurethane Nanocomposite¹

Jae-Hyuk Jang² · Seung-Hwan Lee² · Nam-Hun Kim^{2,†}

요 약

본 연구에서는 고온증기 및 오존처리 전처리 후, 습식 고전단 해섬하여 국내산 잣나무로부터 리그노셀룰로오스 나노섬유를 제조하였다. 고온증기 및 오존 전처리에 의해 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분은 각각 약 40%, 42%의 감소효과를 보였으며, 무처리 목본에 비교하여 습식 고전단 해섬처리 시간이 증가함에 따라 섬유의 직경이 더욱 크게 감소하였으며, 좁은 치수분포를 나타냈다. 두 전처리 후 얻어진 리그노셀룰로오스 나노섬유는 평균직경이 각각 19 nm 및 12 nm로 매우 가느다란 것으로 관찰되었다. 얻어진 리그노셀룰로오스 나노섬유를 폴리우레탄 폴리머의 강화필러로 첨가한 결과, 첨가량 및 해섬처리 시간이 증가함에 따라 복합재료의 인장강도와 탄성율이 증가하였다. 특히, 두 전처리 후 얻어진 리그노셀룰로오스 나노섬유의 경우가 전처리하지 않은 경우에 비해 복합재료의 인장강도 특성을 더 향상시키는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of steam and ozone pretreatments on fibrillation efficiency by wet disk-milling was investigated. Hemicellulose (40%) and lignin (42%) of Korean white pine were partially removed by steam and ozone pretreatments, respectively. With increasing wet disk-milling time, the diameter of fibers was significantly decreased and its size distribution became narrow. Especially, the average diameters of lignocellulose nanofibers after steam and ozone pretreatments were 19 nm and 12 nm, respectively. Thus-obtained lignocellulose nanofibers-reinforced polyurethane composite was prepared. Tensile strength and elastic modulus were drastically improved with increasing wet disk-milling time and lignocellulose nanofiber content. Nanocomposite reinforced by lignocellulose nanofibers after two pretreatments showed higher tensile properties, compared to that reinforced by lignocellulose nanofiber without pretreatment, at the similar wet disk-milling time.

Keywords : lignocellulose nanofiber, steam, ozone oxidation, wet disk-mill, Korean white pine

¹ Date Received June 10, 2014, Date Accepted July 08, 2014

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

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

1. 서 론

셀룰로오스 나노섬유(CNF)는 셀룰로오스 분자가 분자 내 및 분자 간 수소결합에 의하여 강고하게 응집된 긴 쇄상의 다발로(Li 등 2012), 각종 식물자원은 물론이고 명계껍질과 같은 동물류, 박테리아 셀룰로오스 등으로부터 단리할 수 있다. CNF는 그 잠재적 양이 막대할 뿐만 아니라 높은 비표면적과 기계적, 전기적, 열적 성질이 우수하기 때문에, 기존 석유화학을 기반으로 하는 합성나노섬유를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 또한, 각종 친환경 고기능성 재료로의 응용 가능한 첨단 소재로 알려져 있다(Roohani 등 2008; Seydibeyoğlu와 Oksman 2008; Chun 등 2012; Park 등 2014).

일반적으로 CNF의 제조방법은 크게 화학적 및 기계적 해섬방법으로 나눌 수 있다. 대표적인 화학적 처리로는 산가수분해가 있으며, 산의 농도, 반응 온도 및 시간 등 적절한 반응조건으로 셀룰로오스의 비결정영역을 분해하여 고결정성의 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하는 것이 대표적이다(Rennekar 등 2006; Bondeson 등 2006). 기계적 해섬에는 건식 및 습식 grinder, 고압 homogenizer, 고강도 초음파를 사용하는 방법 등이 있다. 그 밖에 효소 가수분해, TEMPO 산화, 화학적 및 기계적 처리를 병행하는 방법 등이 가능하다(Jang 등 2012; 2013; Zimmermann 등 2010; Wang과 Cheng 2009; Pääkkö 등 2007; Saito 등 2007). 특히 화학 및 기계적 병행처리의 경우, 우선 화학적 처리로 식물 세포벽 내의 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 부분적 분해를 하여 구조적 특성을 완화한 후 기계적 해섬을 함으로서 해섬효율을 극대화할 수 있다. 이렇게 얻어지는 해섬물은 리그노셀룰로오스 나노섬유이며 순수 CNF와는 다른 표면 특성을 가지고 있다(Abe 등 2007; Lee 등 2010; Jang 등 2013)

고온증기 처리는 선택적으로 헤미셀룰로오스를 제거하여 세포벽 구조를 취약화하여, 후공정인 기계적 해섬처리 효율을 향상시키는데 효과적이라고 보고하고 있다(Jang 등 2013; Lee 등 2010). Cherian 등 (2010)은 파인애플 잎을 2% NaOH로 전처리한 후 1

시간 동안 고온증기 처리한 결과, 30% 이상의 헤미셀룰로오스 감소효과를 보였으며, Chang 등(2012)은 대나무를 각기 다른 온도에서 고온증기 처리하여 수용성 분획물의 양을 측정한 결과, 150℃에서는 15.4%, 170℃에서는 23.5%인 것으로 보고하고 있다. 또한 Lee 등(2010)은 유칼립투스를 180℃에서 30분간 고온증기 처리하고 습식 디스크밀을 이용하여 기계적으로 해섬한 결과, 평균 직경 20 nm 이하의 CNF가 제조되었다고 보고하고 있다. 한편, 오존처리하는 이중결합을 갖는 화합물이나 높은 전자밀도를 갖는 작용기에 용이하게 반응하기 때문에, 리그노셀룰로오스의 탈리그닌 및 표백에 효과적인 것으로 알려져 있다(Barros 등 2013). Barros 등(2013)은 사탕수수 바가스 및 잎을 오존처리한 결과, 처리시간이 증가함에 따라 리그닌 성분이 점차 감소하여 2시간 처리한 경우는 무처리에 비해 리그닌 성분이 약 36% 감소하였으며, 기계적인 해섬능력을 향상시켜 CNF의 비표면적 향상 및 직경 감소에 크게 기여한 것으로 보고하고 있다.

현재까지 발표된 대부분의 CNF 제조 관련 연구는 주로 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 제거한 순수한 CNF를 얻기 위한 노력에 초점을 맞추고 있으나, 본 연구에서는 국내 식재량이 비교적 높은 잣나무로부터 고온증기 및 오존 전처리를 사용하여 목재 구성성분을 부분적으로 분해한 후 리그노셀룰로오스 나노섬유(LCNF)를 제조하여 그 특성을 조사하였다. 또한 폴리우레탄 에멀전에 첨가하여 그 강화효과를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

강원대학교 학술림에서 채취한 잣나무(*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.)의 원목을 cutter-mill에서 150 mesh (0.2 mm)의 크기로 분쇄하여 공시재료로 이용하였다. 폴리우레탄 에멀전(UWS145)은 Sanyo Chemical Industries Ltd.로부터 구입하였으며 나노복합재료의 매트릭스 고분자로 사용하였다. 아염소산나트륨, 초

산 등과 같은 시약류는 더 이상의 정제없이 상업적 상품을 사용하였다.

2.2. 셀룰로오스 나노섬유 및 나노복합재료 제조

2.2.1. 고온증기(ST) 및 오존(OZ) 전처리

고온증기(ST)처리는 목분을 2 wt% 수현탁액으로 하여 24시간 수침한 후 150℃의 온도로 120분간 처리하였다. 오존(OZ)처리는 오존발생장치(ED-DG-R5, ECOD DESIGN Co., Ltd, Japan)를 이용하여 0.5 L/min의 속도로 오존을 주입하였으며, 40℃에서 180분간 반응시켰다.

2.2.2. 습식 고전단 해섬(WDM) 처리

전처리 및 무처리 목분을 고형분 2 wt%의 수현탁액으로 하여 디스크밀(MKCA6-2, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)을 이용하여 해섬하였다. 회전속도는 1,800 rpm으로 하여 2개의(GC6-120 type, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan) 디스크를 상호 역방향 고속 회전시켜 10회 반복 처리하였으며, 각 처리마다 단위중량(g)당 해섬에 소요되는 디스크 밀링 시간(min)을 기록하였다.

2.2.3. 나노복합재료 제조

35% 농도의 폴리우레탄에멀전에 제조된 LCNF 시료를 10 wt% 농도로 첨가하고, 자석교반기에서 60분간 교반 후, 60초간 초음파 발생장치(US-150T, Hinonseiki Kaisha Co., Ltd, Japan)로 처리하였다. 이후 실리콘으로 코팅된 샬레에 교반된 혼합액을 옮겨 담고, 내부에 존재하는 기포와 미세먼지를 진공제거하여 약 1주일간 50℃의 oven 내에서 건조하였다. 두께 약 0.1 mm의 캐스팅 필름 형태로 건조된 복합재료를 샬레로부터 분리하여 40℃에서 24시간 동안 진공건조하고, 항온항습실에서 보관하였다. 특히, 오존처리후 제조된 LCNF는 첨가농도를 0, 5, 10, 30 wt%로 변화시켜 복합재료의 인장특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2.3. 특성분석

2.3.1. 화학조성비 분석

홀로셀룰로오스의 양은 Wise 방법에 의한 탈리그닌 후의 잔사로 측정하였다(Wise 등 1946). 0.5 g의 시료에 NaClO₂ 0.2 g과 7.5% 초산 30 ml를 넣고 80℃의 항온수조에서 1시간 동안 반응시켰으며 이 과정을 총 4회 반복하였다. 탈리그닌 후의 시료는 증류수로 수 회 세척하고 40℃에서 24시간 동안 진공건조하여 무게를 측정하였다. α-셀룰로오스 양은 NaOH 수용액 처리에 의한 불용성 잔사의 양으로 측정하였다. 17.5%의 NaOH 5 ml와 0.2 g의 홀로셀룰로오스 혼합액에 5 ml의 증류수를 추가하고 여과하였다. 이후 10% 초산 5 ml를 추가하고 다시 여과하여 증류수로 수 회 세척한 후 전술한 조건으로 진공건조하여 무게를 측정하였다. 리그닌의 양은 Klason 방법에 의거하여 측정하였다. EtOH : 톨루엔 수용액으로 추출한 0.2 g의 시료에 72% 황산을 첨가하여 교반한 후, 112 ml의 증류수를 추가하여 4시간 동안 환류하였다. 이 후 이를 여과하고 증류수로 세척하여 105℃에서 24시간 동안 진공건조한 후 무게를 측정하였다.

2.3.2. 형태학적 특성 관찰

LCNF의 형태학적 특성 관찰을 위한 전자현미경 관찰용 샘플은 다음과 같은 과정으로 제조하였다. LCNF 수현탁액의 농도를 0.001 wt%로 하여 자석교반기에서 10분간 교반 후, 30초간 초음파 처리하여 균일분산시켰다. 현탁액을 감압여과장치로 여과한 후 필터위에 잔존하는 섬유를 t-BuOH에서 20분간 수차례 용매치환시켰다. 그 후 냉동시킨 후 24시간 동안 동결 건조하였다. 동결건조된 샘플을 오스미움 가스 증착기(Neo Osmium Coater, Meiwa Fosis Co., Ltd, Japan)를 사용하여 약 1 nm의 두께로 코팅하여 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi Co., Ltd, Japan)으로 관찰하였다. 최소 80개 이상의 섬유 직경을 이미지분석프로그램(ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA)으로 측정하여 해당크기별 출현빈도로 환산하였다.

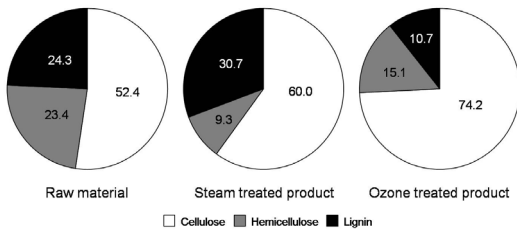


Fig. 1. Chemical composition of raw material and products after steam and ozone treatments.

2.3.3. 나노복합재료의 인장강도 측정

인장특성은 플라스틱 필름 및 시트 인장강도 측정 방법(JIS K7127)에 의거하여 측정하였다. 복합재료를 dog-bone 형태(5 × 0.1 × 50 mm)로 절단한 후, Shimadzu autograph (AG-1, 5 kN load cell, Shimadzu Ltd, Japan)로 인장강도 및 탄성률을 측정하였다. 이때 크로스헤드 속도는 10 mm/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

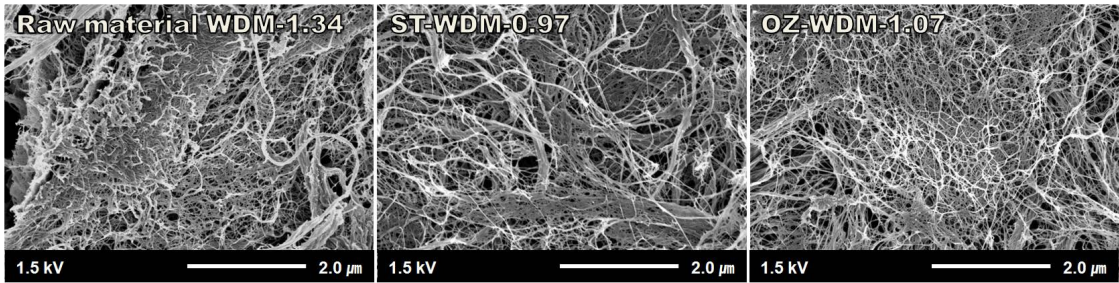
3.1. 화학조성비

Fig. 1은 무처리와 고온증기 및 오존 전처리에 의한 잣나무 목분의 화학조성비를 비교한 결과이다. 무처리 목분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 조성비율이 각각 52.4%, 23.4%, 24.3%로 나타났다. 그러나 고온증기 처리에 의해서 헤미셀룰로오스의 비율이 크게 감소하여 전체 목분 중 9.3%를 나타냈고, 헤미셀룰로오스 비율의 큰 저하에 의하여 상대적으로 리그닌의 비율이 높아졌다. 일반적으로 고온증기처리는 탈리그닌에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있으며, Lee 등(2010)은 약 2% 이내의 리그닌이 분해되는 것으로 보고하고 있다. Cherian 등(2010)은 파인애플 잎을 2% NaOH로 전처리한 후 1시간 동안 고온증기 처리한 결과, 약 30%의 헤미셀룰로오스 성분이 감소하였으며, Deepa 등(2011)은 바나나 잎을 120℃에서 1시간 동안 증기처리하여 약 26%의 헤미셀룰로오스 감소효과를 나타내었다고 보고하고 있어, 본 연구결과는 이들과 유사하거나 다소

높았다. 이는 고온증기에 의한 헤미셀룰로오스의 탈아세틸 그룹에 의한 산촉매 자동가수분해(acid-catalyzed autohydrolysis)에 기인하는 것으로 헤미셀룰로오스의 분해를 촉진 시킨 것으로 알려져 있다(Ando 등 2000). 한편, 오존처리에 의해서는 리그닌 성분의 감소와 함께 헤미셀룰로오스도 부분적으로 분해되어 무처리 목분에 비해 각각 약 36%, 56%의 감소율을 나타냈다. 본 실험에서는 180분이라고 하는 긴 시간의 처리로 비교적 분해되기 쉬운 헤미셀룰로오스도 영향을 받은 것으로 고려된다. Jang 등(2013)은 잣나무 목분을 고온증기 처리한 결과, 무처리에 비해 헤미셀룰로오스 성분이 약 60% 감소하였으며, 오존 처리에 의해서는 리그닌 성분이 약 58% 감소한 것으로 보고하고 있다. Barros 등(2013)은 사탕수수 바가스 및 잎을 2시간 동안 오존 처리한 결과, 리그닌 성분이 약 36% 감소한 것으로 보고하고 있어 본 연구결과와 일치하였다. 이러한 부분적인 헤미셀룰로오스와 리그닌의 분해는 세포벽구조를 완화시키는 것으로 보고되고 있으며, 취약화된 세포벽의 형성은 기계적 해섬처리의 효율을 향상시키는 것으로 보고되고 있다(Lee 등 2010).

3.2. 형태학적 특성

Figs. 2~3은 무처리 및 전처리 후 LCNF의 전자현미경사진과 최소 3장 이상의 전자현미경 사진상에서 관찰된 80개 이상의 섬유 직경을 크기별 출현빈도로 나타낸 것이다. 고온증기 및 오존 전처리 후의 LCNF는 무처리 목분의 해섬물보다 짧은 해섬처리 시간으로 해섬효율이 향상된 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 3에서 명확하게 나타난 것처럼, 두 전처리 후의 LCNF가 무처리에 비해 짧은 해섬처리시간에도 불구하고 작은 직경의 섬유 부분이 증가한 것을 알 수 있었다. 평균 직경은 두 전처리 후 LCNF에 있어서 각각 19 nm와 12 nm이었다. Chang 등(2012)은 대나무 섬유를 170℃에서 고압열수로 전처리한 후 세포벽구조를 관찰한 결과, 헤미셀룰로오스의 부분 분해에 의한 나노스케일의 셀룰로오스 마이크로피브



*NOTE: number means WDM time (min/g)

Fig. 2. FE-SEM images of LCNFs with different WDM time and pre-treatments.

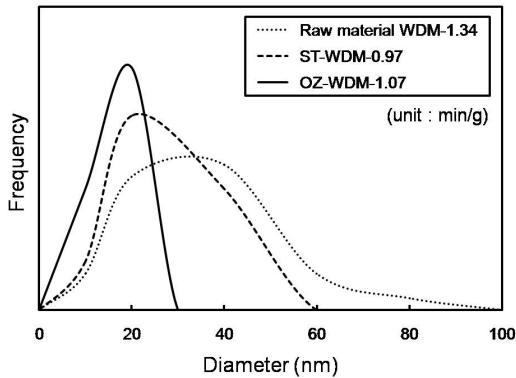
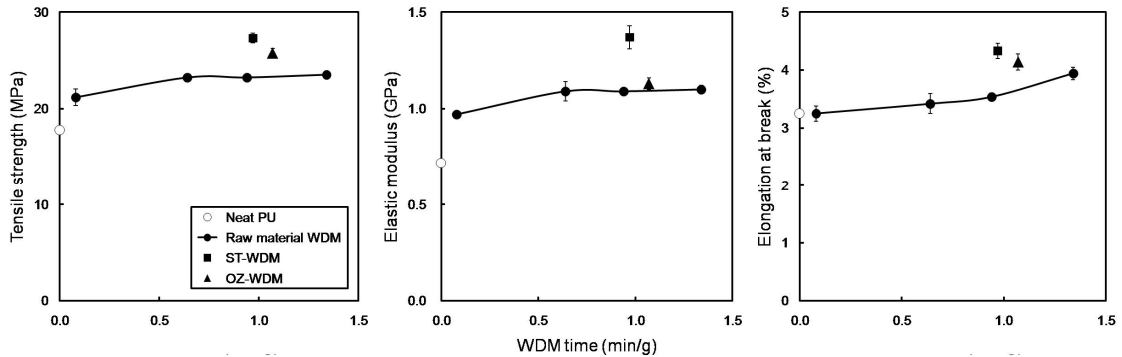


Fig. 3. Diameter distribution of LCNFs with different WDM time (A) and pre-treatments (B).

릴의 노출과 이들 사이의 미세 공극이 발생되어 세포벽 구조가 취약화되는 것을 보고하고 있다. Lee 등 (2010)은 유칼립투스 목분을 고압열수 처리함으로써 해섬도가 향상되어 LCNF의 비표면적이 증가하였다고 보고하고 있다. 또한 Barros 등(2013)은 사탕수수 바가스 및 잎을 오존처리하여 1.18 min/g 동안 해섬 처리한 LCNF의 전자현미경관찰 결과, 직경 약 50 nm 이하의 LCNF 제조가 가능한 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서도 마찬가지로 고온증기 및 오존 전처리에 의한 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 부분 분해에 의하여 기계적 해섬효율이 증가한 것을 알 수 있었다.

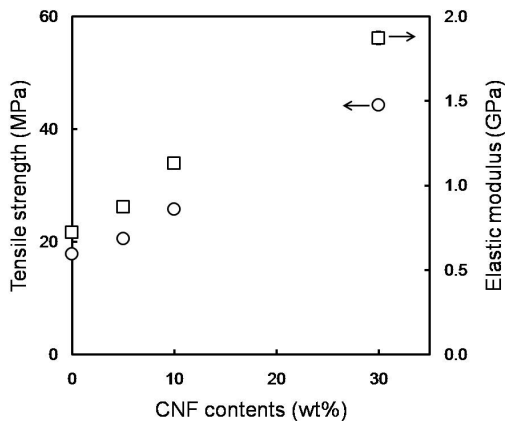
3.3. 나노복합재료의 인장강도 특성

Fig. 4는 각 처리조건별 LCNF를 강화필러로서 첨가한 폴리우레탄 복합재료의 인장특성을 나타낸 그래프이다. LCNF를 첨가하지 않은 폴리우레탄 에멀전 필름의 인장강도와 탄성률은 각각 18 MPa, 0.72 GPa였으나, 10 wt%의 LCNF를 첨가함에 따라 약 1.2~2.0배까지 증가하였다. 또한, 무처리 목분의 경우 습식 고전단 해섬 처리시간이 증가함에 따라 인장강도 및 탄성률 모두 증가하는 경향을 보였다. 특히 두 전처리 후 제조된 LCNF는 무처리 목분으로부터의 해섬물과 비교하여, 비슷한 해섬 처리시간에서 인장강도 및 탄성률이 우수한 것을 알 수 있었다. 또한 고온증기 전처리가 오존전처리보다 더 효과적인 것을 알 수 있었다. 오존 전처리 LCNF를 첨가한 복합재의 인장특성이 고온증기의 것보다 낮은 이유는 오존의 강력한 산화작용에 의해 셀룰로오스의 중합도(DP)가 감소하였기 때문으로 설명할 수 있다 (Gratzl 1992; Zhang 등 1997). Chang 등(2012)은 고압열수 전처리 후, 습식 고전단 해섬을 2.74 min/g 동안 처리한 대나무 LCNF를 폴리우레탄 에멀전에 10 wt% 첨가한 경우, 인장강도와 탄성률이 각각 19 MPa, 0.9 GPa로 보고하고 있다. 본 연구의 고온증기 처리 후 제조된 잣나무 LCNF는 이보다 짧은 해섬 처리시간임에도 불구하고 인장특성이 다소 높은 것으로 나타났다. 한편, Seydibeyoğlu와 Oksman (2008)은 활엽수 목분을 증류수와 함께 고압 호모게나이저로 해섬하여 제조한 LCNF를 폴리우레탄에 16.5



(LCNF content, 10 wt%)

Fig. 4. Tensile strength and elastic modulus of LCNF-reinforced polyurethane nanocomposite with different WDM time.



(LCNF obtained after OZ treatment was used. WDM time, 1.07 min/g)

Fig. 5. Effect of LCNF contents on the tensile strength and elastic modulus of PU nanocomposite.

wt% 농도로 첨가한 결과, 인장강도와 탄성률이 각각 28 MPa, 0.7 GPa라 보고하고 있다.

Fig. 5는 오존 전처리 후 얻어진 LCNF의 함량이 폴리우레탄 복합재의 인장강도 및 탄성률에 미치는 영향을 나타낸다. 전처리 후 해섬 처리시간은 1.07 min/g이었으며, 5, 10, 30 wt%까지 LCNF의 양을 증가시켰다. LCNF의 첨가량이 증가함에 따라 비례적으로 인장특성이 증가하였으며, 30 wt%의 첨가량에

서는 인장강도와 탄성률이 각각 44 MPa, 1.9 GPa로 높게 나타났다. Chang 등(2012)도 대나무 LCNF 강화 폴리우레탄 복합재료의 연구에서, 인장특성이 LCNF의 첨가량과 비례적으로 증가하는 같은 경향과, 30 wt%의 첨가량에서 인장강도와 탄성률이 각각 33 MPa, 1.5 GPa인 것으로 보고하고 있다. 이러한 복합재의 인장특성 차이는 제조된 LCNF의 화학적 조성비 및 표면성질, 치수 등 형태학적 성질, 셀룰로오스의 결정성 및 중합도 등 복합적인 이유에 기인할 것으로 고려된다. 또한, 리그노셀룰로오스 나노섬유의 경우는 표면 화학적 성질의 변화에 따른 매트릭스 폴리머에의 분산성 및 계면접착성에 큰 영향을 끼칠 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 비교적 처리 공정이 단순한 고온증기 및 오존 전처리로 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분을 일부 제거하여 세포벽 구조를 완화시킨 후, 습식 디스크밀로 해섬한 잣나무 LCNF의 특성 및 이를 강화필러로 첨가한 폴리우레탄 복합재료의 강도적 성질을 연구하였다. 고온증기 전처리에 의해서는 헤미셀룰로오스가, 오존 전처리에 의해서는 헤미셀룰로오스 및 리그닌이 선택적 분해되었다. 부분적으로

헤미셀룰로오스 및 리그닌이 분해된 리그노셀룰로오스 나노섬유를 성공적으로 나노스케일의 치수로 제조할 수 있었으며, 고분자의 강화필러로서의 활용 가능성이 시사되었다. 현재까지 CNF의 제조비용은 상당한 고가로 인식되고 있고, 대량 생산이 어려워 산업화 단계까지는 많은 연구 개발이 필요한 실정이나, 본 연구로부터 획득한 자료는 향후 고효율적 리그노셀룰로오스 나노섬유의 제조 및 응용 분야에 기초적이며 유용한 자료로 활용될 수 있을 것이라 기대한다.

사 사

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

REFERENCES

- Abe, K., Sasaki, T., Kokusho T., Shibata M., Uemura, Y., Hatate, Y. 2007. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*. 8: 3276-3278.
- Ando, H., Sakaki, T., Kokusho, T., Shibata, M., Uemura, Y., Hatate, Y. 2000. Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 39: 3688-3693.
- Barros, R.R.O., Paredes, R.S., Endo, T., Bon, E.P.S., Lee, S.H. 2013. Association of wet disk milling and ozonolysis as pretreatment for enzymatic saccharification of sugarcane bagasse and straw. *Bioresources Technology*. 136: 288-294.
- Bondeson, D., Mathew, A., Oksman, K. 2009. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 13: 171-180.
- Chang, F., Lee, S.H., Toba, K., Nagatani, A., Endo, T. 2012. Bamboo nanofiber preparation by HCW and grinding treatment and its application for nanocomposite. *Wood Science and Technology* 46: 393-403.
- Cherian, B.M., Leão, A.L., Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A., Kottaisamy, M. 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibers by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*. 81: 720-725.
- Chun, S.J., Choi, E.S., Lee, E.H., Kim, J.H., Lee, S.Y., Lee, S.Y. 2012. Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*. 22: 16618-16626.
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., Souza, S.F., Kottaisamy, M. 2011. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresources Technology*. 102: 1988-1997.
- Gratzl, J.S. 1992. Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon-ein kurzer Überblick. *Das Papier* 46(10A): V1-V8.
- Jang, J.H., Kwon, G.J., Kim, J.H., Kwon, S.M., Yoon, S.L., Kim, N.H. 2012. Preparation of cellulose nanofibers from domestic platation resources. *Journal of the Korean Wood Sciences and Technology*. 40(3): 156-163.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Endo, T., Kim, N.H. 2013. Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. *Wood Science and Technology*. 47: 925-937.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Kim, N.H. 2014. Effect of pMDI as coupling agent on the properties of microfibrillated cellulose-reinforced PBS nanocomposite. *Journal of the Korean Wood Sciences and Technology*. in press.
- Japanese Standards Association. 1999. Testing method for tensile properties of plastic films & sheets. JIS K 7127: 1999 (ISO 527-3: 1995).

- Lee, S.H., Chang, F., Inoue, S., Endo, T. 2010. Increase in enzyme accessibility by generation of nanospace in cell wall supramolecular structure. *Bioresources Technology*. 101(19): 7218-7223.
- Lemeune, S., Jameel, H., Chang, H.M., Kadla, J.F. 2004. Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 93: 1219-1223.
- Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., Su, J., Liu, Y. 2012. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenizer. *Carbohydrate Polymers*. 90: 1609-1613.
- Park, B.D., Um, I.C., Lee, S.Y., Dufresne, A. 2014. Preparation and characterization of cellulose nanofibril/polyvinyl alcohol composite nanofibers by electrospinning. *Journal of the Korean Wood Sciences and Technology*. 42(2): 119-129.
- 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.
- Rennekar, S., Zink-sharp, A., Esker, A.R., Johnson, R.K., Glasser, W.G. 2006. *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization and Properties*, ACS Symposium Series 938, Ed. by Oksman, K. Sain, M., American Chemical Society, Washington DC, USA. pp. 78-96.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N.M., Ebrahim, G., Karimi, A.N., Dufresne, A. 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *European Polymer Journal*. 44: 2489-2498.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. Isogai, A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 8: 2485-2491.
- Seydibeyoğlu, M. Ö., Oksman, K. 2008. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*. 68: 908-914.
- Wang, S., Cheng, Q. 2009. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. Part 1. Process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*. 113(2): 1270-1275.
- Wise, L.E., Murphy, M., Addieco, A.A. 1946. Isolation of holocellulose from wood. *Paper Trade Journal*. 122: 35-43.
- Zhang, Y., Kang, G., Ni, Y., van Heiningen, A.R.P. 1997. Degradation of carbohydrate model compounds during ozone treatment. *Journal of Pulp and Paper Science*. 23(1): J23-J27.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., Sturb, E. 2010. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*. 79: 1086-1093.