

# 방직용 재생펄프 제조를 위한 면 린터의 자기가수분해 공정 개발

손하늘 · 박희정 · 서영범<sup>†</sup>

접수일(2015년 11월 9일), 수정일(2015년 12월 14일), 채택일(2015년 12월 16일)

## Development of Auto-hydrolysis Method for Preparing Cotton Linter Regenerated Fibers of Textile Fabrics

Ha Neul Sohn, Hee Jung Park and Yung Bum Seo<sup>†</sup>

Received November 9, 2015; Received in revised form December 14, 2015; Accepted December 16, 2015

### ABSTRACT

The molecular weight (MW) and crystallinity of cotton linter need to be controlled to be dissolved well in N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) solvent for manufacturing regenerated fibers of clothing fabrics. Electron beam irradiation or sulfuric acid pre-treatment followed by alkaline peroxide bleaching has been used to control MW effectively and to improve brightness of cotton linter. Auto-hydrolysis of cotton linter without electron beam irradiation or chemical pre-treatment was found to be effective as an alternative pre-treatment method. Removal of metal ions, that hampered dissolution of cotton linter by NMMO, was also investigated when the auto-hydrolysis was accompanied with ionic polymers and chelating agent.

**Keywords:** Auto-hydrolysis, electron beam irradiation, sulfuric acid, molecular weight, cotton linter, metal ions

### 1. 서론

다양한 식물체에 존재하는 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자이자 고등식물의 주 구성성분으로 현재 제지 및 방직 산업, 바이오에탄올을 비롯한 다

양한 분야에서 이용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 현재 셀룰로오스계 펄프를 대량으로 얻을 수 있는 주된 원천은 목재이며, 펄프제지산업의 근간을 이루고 있다. 또한 다양한 산업의 친환경 원천소재로 사용되고 있으며, 최근 방직용 섬유 산업에서 주목을 받고 있는 리오셀(Lyocell)의 주원료

• 충남대학교 환경소재공학과(Dept. of Bio-based Materials, Chungnam National University, Yousung-Gu, Gung-Dong, Daejeon, Republic of Korea)

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr, Fax: 82-42-821-6159

가 되기도 한다. 1997년 오스트리아 렌징사에서는 목재 펄프를 친환경 셀룰로오스 용제인 NMMO(N-methylmorpholine N-oxide)에 용해하여 제조한 리오셀 섬유를 전 세계에 독점적으로 공급하고 있다. 그러나 목재의 과도한 사용이 온실가스 제거에 어려움을 초래함으로써 환경적인 문제로 대두되면서, 이를 대체할 원료에 대해 다각도로 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 면(cotton)은 기계적 정선과정을 거치면 알파셀룰로오스 함량이 95% 이상이 되며, 목재와는 달리 매년 지속적인 수확을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 목재를 원료로 만드는 재생 섬유(regenerated fiber)인 리오셀은 강도가 우수하고, 생산과정이 친환경적인 장점이 있지만 옷감을 만들면 마찰이 가해질 때에 피브릴이 많이 발생하여 문제가 되고 있으며, 이를 극복하기 위한 연구들이 다양하게 진행되고 있다. 하지만 최근 면 린터를 NMMO에 용해하여 제조한 방직용 재생섬유가 목재펄프로 제조한 리오셀 섬유보다 피브릴 발생이 적다는 연구들이 발표되고 있다.<sup>5-7)</sup> 면 린터의 이러한 장점을 살려서 산업적으로 이용할 수 있다면 목재펄프로 제조되는 리오셀을 능가하는 고급 제품의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

면 린터 펄프를 NMMO에 효과적으로 용해시키기 위해서는 중합도 800-1500으로 조정하는 것이 필요한데, 이는 CED(cupriethylene diamine)점도로는 5-10 cPs로 나타나게 된다. 또한 고급 방직용 섬유로 제조하기 위해서는 알파셀룰로오스 함량과 펄프의 순도를 나타내는 백색도가 높아야 한다. 결정화도도 중요한데, 결정화도가 낮은 것이 NMMO의 용해에 있어서 유리하다. 하지만 결정화도가 옷감의 품질에 미치는 영향에 있어서는 다양한 의견이 존재하므로, 필요에 따라 결정화도를 조절할 수 있는 기술을 확보하는 것이 필요하다고 판단된다. 결정화도 측정방법에는 다양한 방법이 존재하지만 크게 XRD 방법과 NMR을 이용한 방법으로 분류할 수 있다.<sup>8-11)</sup> XRD는 결정화도를 측정할 때 각도별로 측정된 반사강도곡선에서 peak height 법, peak deconvolution 법, amorphous cellulose 부분의 제거법 등을 사용하여 결정화도를 측정하게 된다.<sup>9)</sup>

본 연구의 선행연구에서는 전자빔 조사(electron beam irradiation)와 황산처리의 전처리를 면 린터에 실시하는 경우 면 린터 펄프를 NMMO에 용해 가능한 점도로 쉽게 조절할 수 있다는 것을 확인하였다.<sup>4)</sup> 전자빔공정은 물의 사용량을 현저히 줄이며, 면 린터의 분자량을 조절하였으며, 황산은 적은양의 사용으로도 중합도를 효과적으로

떨어뜨리며, 백색도 향상을 가져왔다.<sup>4,12-14)</sup> 두 가지 전처리 방법은 기존의 가성소다와 과산화수소를 이용한 공정의약품 사용량을 현저히 줄일 수 있는 결과를 가져왔다.

한편 자기가수분해(autohydrolysis)는 목재 칩에서 펄프이외에 헤미셀룰로오스나 아세트산을 저렴하고, 환경친화적으로 얻기 위하여 연구되고 있는 기술이다.<sup>15)</sup> 이 과정에서 헤미셀룰로오스는 다시 바이오에탄올과 같은 바이오연료 혹은 바이오제품을 만드는 원료로 사용될 수 있다. 목재 칩에 자기가수분해의 온도나 시간을 증가시키는 경우 카르복시산과 같은 유기산들이 형성되어 산성에 의한 유기물들의 분해가 촉진되고, 추출되는 당류의 분자량이 크게 저하되지만 목재 칩 자체에 잔존하는 셀룰로오스의 분자량 저하는 상대적으로 적은 것으로 보고된바 있다.<sup>16,17)</sup> 하지만 Garrote 등은 자기가수분해 후에 잔존하는 목재 칩에서는 효소처리나 펄핑이 매우 효과적인 것으로 보고하였다.<sup>17,18)</sup> 본 연구에서는 이러한 자기가수분해를 면 린터의 분자량 조절 및 물리화학적 성질의 변화에 사용하여 그 효과를 분석하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

면섬유는 목화로부터 채취되며 크게 씨앗과 씨앗에 붙어있는 면 린터(linter), 씨앗에 분리되어있는 스테이플(staple)로 구분된다. 씨앗에서 린터섬유를 분리되는 과정(de-linting 공정) 시 첫 번째 컷팅을 하여 얻어진 린터를 1<sup>st</sup> cut linter라 하며, 두 번째 컷팅으로 얻어진 섬유를 2<sup>nd</sup> cut linter 라고 한다. 본 연구에서는 한국조폐공사에서 제공받은 중국산 1<sup>st</sup> cut linter 섬유를 이용하였다.

### 2.2 면 린터 펄프 제조

현재까지 면 린터는 세척 후에 바로 수산화나트륨과 과산화수소를 이용한 알칼리상태에서 과산화수소 표백처리공정을 실시하여 중합도를 조절하며 백색도를 높이는 방식을 사용하여 왔다. 본 연구에서는 과산화수소 표백의 전처리로서 자기가수분해를 100℃ 물에서 실시하였다. 면 린터의 전처리로서 황산을 이용한 전처리가 면 린터의 분자량 저하와 백색도 향상에 매우 효과적인 점이 있었으나<sup>4)</sup> 산을 대량으로 높은 온도에서 처리하는 경

우 설비를 상당 부분 바꾸어야 하는 문제가 있을 수 있다. 이렇게 산의 전처리를 사용할 수 없는 환경에서는 약품을 사용하지 않는 유효한 전처리 공정이 있다면 고려할 필요가 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 자기가수분해방식, 즉 약품의 사용이 없이 또한 압력용기가 필요 없는 100℃ 물속에서 면 린터에 열처리를 실시함으로써 분자량의 변화를 유도하였다. 실제로 자기가수분해가 끝나면 용액의 pH가 4-5에 이르렀다.

이러한 자기가수분해의 전처리를 위해 먼저 적정 전처리 시간을 알아볼 필요가 있었고 이를 위한 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 또한 상기와 같은 자기가수분해에 의한 분자량 조절공정의 효과를 살펴보기 위해 자기

가수분해를 하지 않은 면 린터와 비교실험을 실시하였으며, 그 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 이와 같은 자기가수분해의 효과가 매우 우수하여도 실제로 공장에서 사용되기 위해서는 금속이온 제거에 대한 효과가 높을수록 더 유리하게 된다. 분자량이 조절된 면 린터를 NMMO에 쉽게 용해시키기 위해서는 구리와 같은 금속이온의 농도가 최소로 되어야 하는데, 양이온성 금속이온을 최소로 만들기 위하여 음이온성 폴리머들의 첨가를 실시하였다. 금속이온을 잡아주는 기존제품인 EDTA도 사용함으로써 상호간의 효과도 비교해보았으며, 이러한 실험조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions for investigating auto-hydrolysis duration effect

	Pre-treatment			Peroxide bleaching			
	Time (min)	Temp. (°C)	Liquid ratio	Time (min)	Temp. (°C)	Liquid ratio	NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
Auto-hydrolysis	0	100	10:1	60	100	10:1	20-10 20-15
	60						
	120						

Table 2. Auto-hydrolysis and alkaline bleaching conditions

	Pre-treatment			Peroxide bleaching			
	Time (min)	Temp. (°C)	Liquid ratio	Time (min)	Temp. (°C)	Liquid ratio	NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
No pretreatment	-	-	-	60	100	10:1	15-10
Auto-hydrolysis	60	100	10:1				20-10
							20-15

Table 3. Experimental conditions for investigation of metal ion reduction

Pre-treatment	Pre-treatment condition				Peroxide bleaching process			
	Temp. (°C)	Time (min)	Amount (%)	Liquid ratio	Temp. (°C)	Time (min)	Liquid ratio	NaOH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
No pre-treatment	-	-	-	-	100	60	10:1	15-10 20-10
Micro polymer*	100	60	0.2	10:1				
Anionic PAM**	100	60	0.2	10:1				
EDTA***	100	60	0.2	10:1				
Auto-hydrolysis	100	60	-	10:1				15-10 20-10 20-15

\* Molecular weight 500,000, -3.0 ~ -5.0 meq/g, Hercules, USA.

\*\* Molecular weight 15,000,000, -0.35 meq/g, solid content 40%, EKA Chemicals.

\*\*\* EDTA: 1 M EDTA, pH adjusted to 8.0 with sodium hydroxide.

### 2.3 면 린터 펄프의 품질 분석

결정화도 측정을 위해 PANalytical(Almelo, Netherlands)사의 X'pert pro MPD를 사용하였으며, tension 40 KV, current 20 mA, 시작점은 3.0525도(2θ), 끝점은 39.9075도(2θ)로 하였으며, offset은 0.1도(2θ), scan step time은 186.66 초로 측정하였다. XRD를 이용한 결정화도의 측정은 표백공정까지 마친 면 린터를 평량 300 g/m<sup>2</sup> 이상의 패드형 샘플을 만들어 1-2 mm 크기로 잘라서 측정하였다. 본 연구에서는 결정화도는 peak height법을 사용하였다.

면 펄프의 알파셀룰로오스 함량은 KS M 7044에 의거하여 측정하였으며, Eq. 1을 이용하여 알파셀룰로오스 함량을 계산하였다.

$$\text{Alpha cellulose (\%)} = \frac{W}{S \times R} \times 100 \quad [1]$$

W : 잔류 섬유 건조중량 (g)

S : 시료 (g)

R : 함수율

각 시료의 분자량을 측정하기 위해 CED(cupriethylene diamine) 방법을 이용하여 점도를 평가하였으며 전건중량 0.25 g의 시료를 0.5% CED 용액에 용해 후 캐논-펜스케 점도계(Cannon-Fenske)를 이용하여 25 ± 0.1°C의 온도하에 측정하였다. 유하시간을 측정하여 Eq. 2에 대입하여 점도 값을 산출하였다.

$$V = Ctd \quad [2]$$

V : 용액의 점도 (cPs)

C : 점도계 정수

t : 유하시간

d : 용액의 밀도

처리된 최종 면 린터의 백색도 측정은 ISO 2470에 의거하여 측정하였다. 면 펄프의 손상을 최소화하여 펄프 상태인 원료의 백색도를 측정하기 위하여 KS M ISO 3688에 의거하여 깔대기 시험방법을 통해 시트를 제조하여 백색도를 측정하였다.

### 2.4 ICP 분석

전처리 후 표백을 실시한 면 린터 펄프 내 금속이온의

함량을 측정하기 위해 105°C하에 시료 1 g에 질산 15 mL를 넣고 MDS(마이크로파 시료용해장치, Microwave Digestion System)를 이용하여 5시간 동안 분해를 실시하였다. 분해된 시료를 유도결합플라즈마 방출 분광기(ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer)를 이용하여 Cu, Fe, Mg, Mn, Cr 등 5가지 금속이온 항목에 대해 측정하였다. 데이터의 정확성을 위해 3회 이상 반복 실험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 자기가수분해 지속시간의 효과

현재까지 면 린터를 이용한 방직용 섬유의 재생펄프 제조를 위해서는 가성소다와 과산화수소의 첨가량을 조절하여 알칼리상태에서 표백을 실시함으로써 면 린터의 분자량과 결정화도 등을 조절하여왔다. 분자량이 조절된 면 린터는 NMMO를 이용하여 용해시켜 산 용액 속에 실 형태로 뽑아냄으로서 방직용 섬유를 제조하였다. 본 연구에서는 Table 1에 나타난 것처럼 100°C의 물속에서 처리시간을 무처리인 0시간과 1시간 및 2시간으로 자기

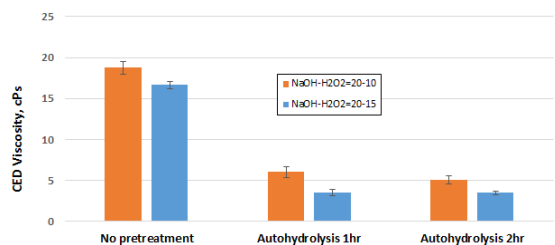


Fig. 1. Effect of auto-hydrolysis duration time on CED viscosity.

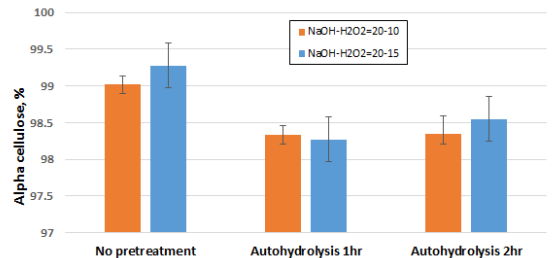


Fig. 2. Effect of auto-hydrolysis duration time on alpha cellulose content.

가수분해를 실시함으로써 분자량 저하효과를 알아보고자 하였다. Fig. 1은 처리시간에 따른 CED 점도의 변화를 나타내고 있다. CED 점도는 셀룰로오스의 분자량과 비례관계가 있는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>19)</sup> 그래프에서 보면 1시간 이후에는 분자량의 큰 변화가 없는 것으로 나타나고 있었다. 즉 1시간의 자기가수분해시간이며 그 이상의 처리가 큰 효과를 나타내기 어려울 것이라는 것을 보여주고 있었다. 참고적으로 알파셀룰로오스의 변화도 Fig. 2에 나타내었으며 자기가수분해를 하지 않은 경우에 비해서는 분명한 큰 차이를 나타내었지만 자기가수분해 1시간 이후에는 큰 변화가 없음을 보여주고 있었다.

### 3.2 자기가수분해의 효과

Table 2에 따라 자기가수분해의 효과를 실험한 결과를 Fig. 3에서 보이고 있는데 자기가수분해 처리가 먼 린터의 CED 점도를 현저히 떨어뜨림을 보이고 있었다. Morton에 의하면 본 논문에서 측정되는 CED 점도 범위인 3-20 cPs에서는 레이저 광산란법에 의한 중합도

측정값과 CED 점도값사이에 직선적인 비례관계가 있으므로 본 논문에서는 CED 점도로 중합도를 표현하였다.<sup>19)</sup> 알칼리 표백(NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에서 20-10% 경우와 20-15%의 경우 CED 점도가 10 cPs 이하로 떨어져서, NMMO를 이용한 셀룰로오스 용해에 문제가 없는 정도로 나타났다. CED 점도가 10 cPs 이상인 경우 NMMO에 셀룰로오스가 원활하게 충분히 녹지 않음으로서 재생 섬유 제조공정상 문제가 될 수 있다. 반면에 자기가수분해처리를 하지 않는 무처리의 경우 점도가 20 cPs 이상으로 나타났다.

Figs. 4-6은 자기가수분해 처리시, 백색도, 알파셀룰로오스 함량, 결정화도를 나타내고 있다. 약품의 처리량이 증가할수록 백색도의 증가가 두드러졌지만 자기가수분해 처리는 무처리에 비해 백색도의 현저한 차이를 드러내지 못하였다. 하지만 알파셀룰로오스 함량(Fig. 5)이나 결정화도(Fig. 6)에 있어서는 현저히 차이로 낮아지는 경향을 보였다. 즉 자기가수분해에 의해 발생하는 유기산들이 먼 린터의 백색도를 높이지는 못했으나 고분

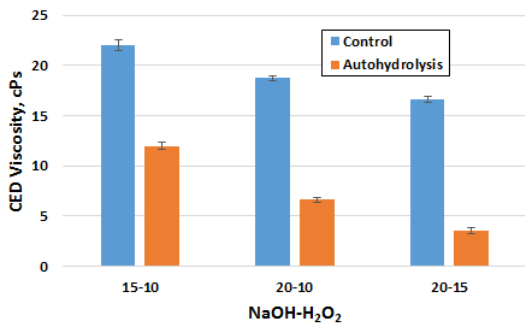


Fig. 3. Effect of 1 hr auto-hydrolysis on cotton linter viscosity.

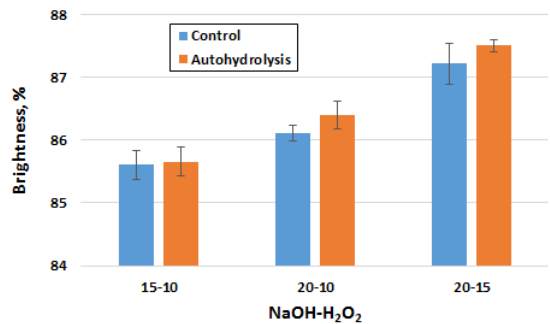


Fig. 4. Effect of 1 hr auto-hydrolysis on cotton linter brightness.

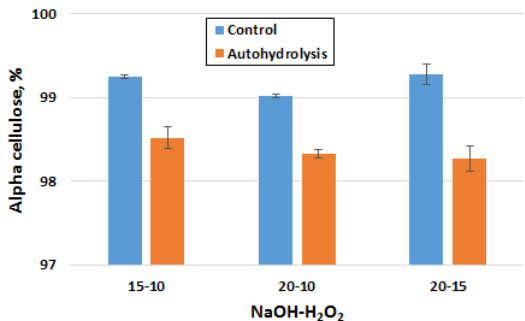


Fig. 5. Effect of 1 hr auto-hydrolysis on cotton linter alpha cellulose.

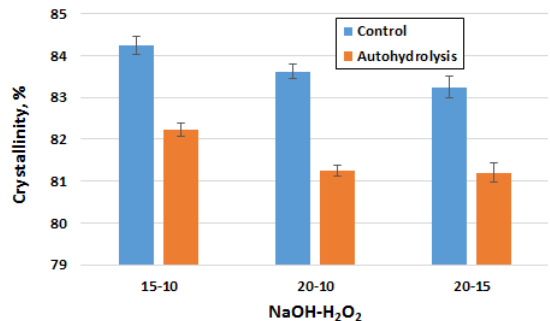


Fig. 6. Effect of 1 hr auto-hydrolysis on cotton linter crystallinity.

자량 셀룰로오스들과 결정성 셀룰로오스들도 어느 정도 분해하고 있음을 분명하게 나타내고 있었다.

### 3.3 자기가수분해의 금속이온 저하 효과

면 린터를 NMMO 용액에 용해시키기 위해서는 Cu나 Fe 등의 금속이온이 철저히 배제되어야 한다. 특히 Cu 이온은 검출이 되어서는 적절한 용해펄프 원료가 될 수 없다. 이러한 금속이온들이 언제 유입되는지 본 논문에서는 다루고 있지 않지만 실제 면 린터처리 공정 현장에서 문제가 되고 있으므로 이러한 금속이온을 제거하는 공정의 개발이 필요한 것으로 파악되고 있다. 금속이온을 제거하기 위해서는 킬레이트제를 사용하는 것이 우선 생각할 수 있는 바이지만 금속이온들이 양이온을 띠고 있으므로 음이온성 고분자를 자기가수분해 시 동시에 사용함으로써 그 효과를 알아보고자 하였다. 사용된 고분자들의 종류와 그 성질은 Table 3에 나타내었다.

실험결과 무처리 샘플과 자기가수분해 샘플의 경우 Cu 이온이 1 ppm 이상으로 검출됨으로서 사실상 무처리 플과 자기가수분해만 사용한 샘플은 반드시 금속이온을 제거하는 처리가 사전에 꼭 필요함을 알 수 있었다. 하지만 자기가수분해와 금속이온제거용 약품을 함께 사용한 경우에는 모두 Cu 이온이 1 ppm 이하로 나타났다. 따라서 Cu 이온의 경우 따로 분석할 필요가 없었다. 칼슘이온의 경우 Fig. 7, 철이온의 경우 Fig. 8, 마그네슘의 경우 Fig. 9에 나타내었다. 킬레이트제로 일반적으로 사용되는 EDTA에 비해 음이온을 띠는 작은 분자량의 micro polymer와 anionic PAM을 같은 양으로 자기가수분해에 첨가하여 사용하는 경우 칼슘, 철, 마그네슘 이온이 현저히 적어지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 반드시 EDTA를 킬레이트제로 사용할 필요는 없었으며, 강한 음이온의 micro polymer나 분자량이 큰 음이온성 PAM을 사용해도 금속이온 제거에 문제가 없음을 보이고 있었다.

이들 금속제거용 약품들이 금속이온의 제거에 효과적이라 할지라도 다음 공정인 과산화수소 표백 공정에 의해 야기되는 분자량 감소나 백색도의 상승에 장애가 되어서는 아니 될 것이다. Fig. 10와 Fig. 11은 자기가수분해에 첨가되었던 약품들이 CED 점도와 알파셀룰로오스 함량의 변화에 있어서 약품을 사용하지 않은 자기가수분해 결과들과 차이가 없음을 각각 보이고 있었다. 하지만 Fig. 12에서 백색도는 자기가수분해를 실시한 것이나 실

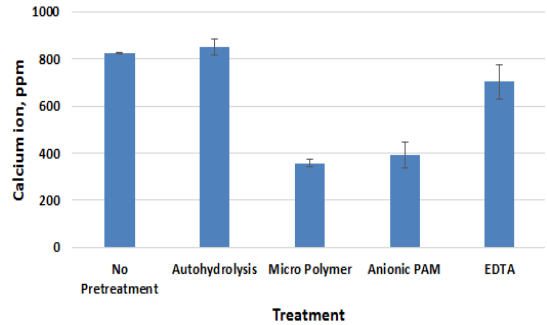


Fig. 7. Concentration of calcium ions after auto-hydrolysis with polymers.

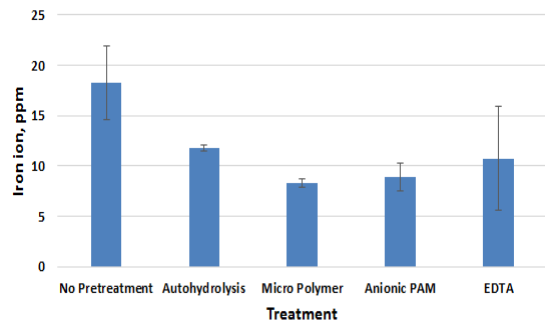


Fig. 8. Concentration of iron ions after auto-hydrolysis with polymers.

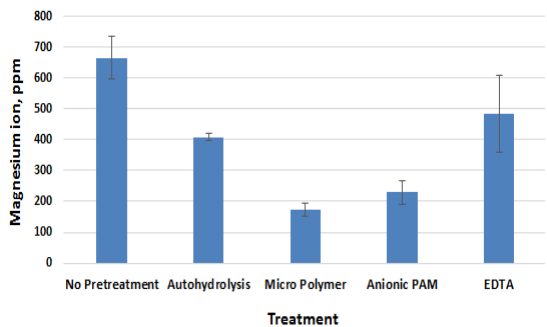


Fig. 9. Concentration of magnesium ions after auto-hydrolysis with polymers.

시하지 않은 것의 차이가 매우 적었고, 약품을 첨가한 자기가수분해 반응과도 차이가 없었다. 이는 Fig. 4에서 백색도에 있어서는 무처리와 자기가수분해의 차이가 없음을 보인 것과 같은 결과를 만들어 낸 것을 알 수 있었다. 자기가수분해에서 금속이온 농도를 낮추기 위해 사용된 약품들은 다음 공정인 과산화수소 표백 공정에 전혀 해가 되지 않음을 보여준 것이라고 판단되었다.

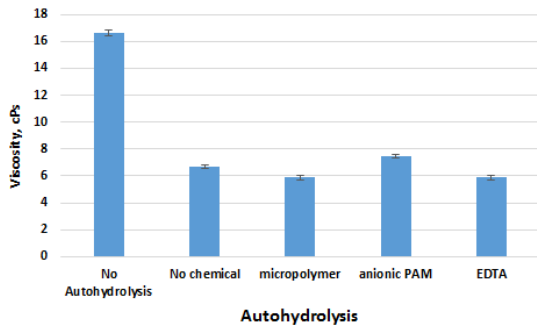


Fig. 10. Effect of added chemicals in auto-hydrolysis on CED viscosity.

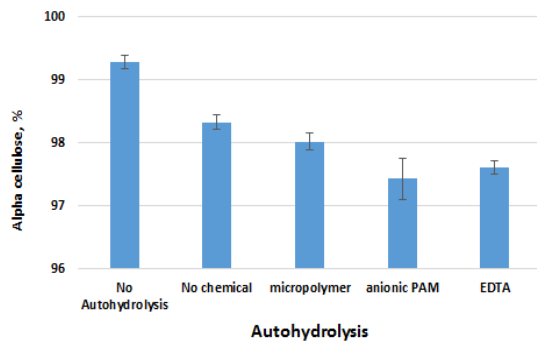


Fig. 11. Effect of added chemicals in auto-hydrolysis on alpha cellulose content.

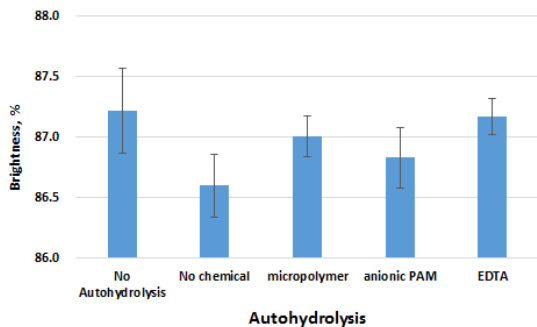


Fig. 12. Effect of added chemicals in auto-hydrolysis on brightness.

## 4. 결론

면 린터로 방직용 재생섬유를 제조하는데 있어서 환경 친화적인 셀룰로오스 용해용 용매인 NMMO를 사용하는 산업이 최근 매우 발달하고 있다. 이 공정을 원활하게 하기 위해서는 우선적으로 면 린터가 NMMO에 효과적으

로 용해되어야 하며, 이를 위해서는 면 린터의 분자량, 백색도, 결정화도, 알파셀룰로오스가 적절히 조절되는 것이 필요하였다. 면 린터의 분자량 조절과 백색도 향상을 위해 현재까지는 알칼리상태에서 과산화수소 표백이 사용되었으며, 이를 대체할 수 있고 약품 사용량을 현저히 줄일 수 있는 효과적인 면 린터처리 방법이 요구되었다. 본 연구에서는 약품을 쓰지 않고 단순히 100°C 물속에서 면 린터의 자기가수분해를 야기시키는 전처리를 사용하면 다음 공정인 과산화수소 표백에 있어서 유용한 결과를 얻을 수 있을 것이라고 판단하여 연구를 진행하였으며 그 결과는 다음과 같았다.

- 전처리로서 자기가수분해는 면린터의 분자량을 현저히 떨어뜨리며, 알파셀룰로오스 함량과 결정화도를 현저히 저하시켰다. 이는 다음공정인 과산화수소 표백 공정의 약품을 현저히 줄일 수 있음을 나타내었다.
- 전처리로서 자기가수분해는 면 린터의 백색도 증대에는 영향을 주지 못하였다. 백색도는 과산화수소 표백공정의 약품사용량에 비례하였다.
- 자기가수분해 공정에서 음이온성 고분자를 함께 처리하는 경우 상업용 킬레이트제인 EDTA 이상의 효과를 나타내었다. 또한 이러한 고분자들은 과산화수소 표백 공정에 저해요인이 되지 않았다.

## 사 사

본 연구는 산업통상부 한국산업기술평가원의 지원을 받아 산업원천기술개발과제(과제명: 셀룰로오스 재생섬유용 면 펄프 개발, 과제번호 10035477)로 수행되었습니다.

## Literature Cited

1. Kim, G. S. and Cha, J. Y., Cellulose and lyocell fibers, Tech. Trend Report, Korea Institute of Science and Technology Information (2003).
2. Gang, T. J. and Cha, J. Y., Characterization and utilization of cellulose, BioWave 9(7):1-11 (2007).

3. Park, Y. C. and Kim, G. J., Cotton cellulose regenerated fiber, *Fiber Technology and Industry* 14(2):71-77 (2010).
4. Park, H. J., Han, J. S., Son, H. N., and Seo, Y. B., Study of cotton linter pre-treatment process for producing high quality regenerated fibers for fabrics, *Journal of Korea TAPPI* 45(3):27-35 (2013).
5. Zhang, W., Okubayashi, S., and Thomas, B., Fibrillation tendency of cellulosic fibers: Part 3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber, *Carbohydrate Polymers* 59(2):173-179 (2005).
6. Lee, S., Kim, J. W., and Jin, S. H., The Effect of chemical crosslinking in alkaline solution on fibrillation tendency and dyeability of lyocell fiber, *Journal of the Korean Oil Chemists' Society* 27(2):168-174 (2010).
7. Huong, M. B., Anelise, E., and Thomas, B., Pilling in cellulosic fabrics, Part 2: A study on kinetics of pilling in alkali-treated lyocell fabrics, *Journal of Applied Polymer Science* 109(6):3696-3703 (2008).
8. Yue, Y., A Comparative study of cellulose I and II fibers and nano-crystals, Master's Thesis, School of Renewable Natural Resources, Louisiana State Univ. (2011).
9. Park, S. K., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., and Johnson, D. K., Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance, *Biotechnology for Biofuels* 12:3-10 (2010).
10. Kumar, A., Negil, Y. S., Choudhary, V., and Bhardwaj, N. K., Characterization of cellulose nano-crystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, *Journal of Materials Physics and Chemistry* 2(1):1-8 (2014).
11. Liu, Y. and Hu, H., X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH, *Fibers and Polymers* 9(6):735-739 (2008).
12. Park, D. H., Lee, M. W., Jung, S. Y., and Seo, Y. B., Study of variations of cotton linter pulp characteristics by electron-beam treatment, *Proceeding of Spring Conference of Korea TAPPI*, pp. 157-167 (2011).
13. Seo, Y. B., Lee, M. W., Park, D. H., and Park, H. J., Use of a low-energy electron beam for degree of polymerization control of cotton linter, *Industrial Engineering Chemistry Research* 52(2):692-695 (2013).
14. Park, J. S., Development of electron beam radiation technology to regulate the molecular weight of cellulose materials, Master's Thesis, Chungnam National University (2011).
15. Chen, X., Lawoko, M., and van Heiningen, A. R. P., Kinetics and mechanism of autohydrolysis of hardwoods, *Bioresource Technology* 101:7812-7819 (2010).
16. Tunc, M. S. and van Heiningen, A. R. P., Characterization and molecular weight distribution of carbohydrates isolated from the autohydrolysis extract of mixed southern hardwoods, *Carbohydrate Polymers* 83:8-13 (2011).
17. Garrote, G., Dominguez, H., and Parajo, J., Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *European Journal of Wood and Wood Products* 57(3):191-202 (1999).
18. Han, Q., Autohydrolysis pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production, Doctorial Thesis, NC State Univ., Raleigh, North Carolina (2014).
19. Morton, J. H., Viscosity/DP relationships for cellulose dissolved in cuprammonium and cupriethylene diamine solvents, In *The Chemistry and Processing of Wood Plant Fibrous Materials*, Kennedy, J. F., Phillips, G. O., and Williams, P. A. (ed), Woodhead Publishing Ltd., England, pp. 151-158 (1996).