

# 잣나무 유래 리그노셀룰로오스 나노섬유 및 나노종이 특성에 미치는 탈리그닌의 영향<sup>1</sup>

장 재 혁<sup>2</sup> · 이 승 환<sup>2</sup> · 김 남 훈<sup>2,†</sup>

## Delignification Effect on Properties of Lignocellulose Nanofibers from Korean White Pine and Their Nanopapers<sup>1</sup>

Jae-Hyuk Jang<sup>2</sup> · Seung-Hwan Lee<sup>2</sup> · Nam-Hun Kim<sup>2,†</sup>

### 요 약

본 연구에서는 고온증기 및 오존 전처리로 제조된 리그노셀룰로오스 나노섬유의 탈리그닌 처리가 나노섬유 및 나노종이의 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 형태학적 특성 관찰 결과, 탈리그닌 처리에 의해 평균 직경 35 nm 이하의 균일한 섬유가 얻어졌다. 또한 탈리그닌 처리는 리그노셀룰로오스 나노섬유의 비표면적을 크게 향상시켰으며, 특히 오존 전처리의 경우는 탈리그닌 처리에 의해 무처리에 비하여 1.5배 증가하였다. 나노종이 제조 과정 중의 여수시간 또한 탈리그닌 처리에 의해 크게 증가하여, 고온증기 전처리의 경우는 탈리그닌 처리에 의해 무처리와 비교하여 5.4배 증가하였다. 탈리그닌 처리는 나노종이의 백색도를 향상시켰으며, 고온증기 전처리의 경우는 탈리그닌 전과 비교하여 색상차가 41.9로 매우 높게 나타났다. 나노종이의 인장강도, 탄성율 및 신장율도 탈리그닌에 의하여 크게 향상되었으며, 고온증기 전처리 후의 탈리그닌에 의한 나노종이의 인장강도가 142 MPa로 가장 높게 나타났다.

### ABSTRACT

This study was carried out to investigate the effect of delignification on properties of lignocellulose nanofibers (LCNFs) prepared by wet disk-milling (WDM) after steam and ozone oxidation pre-treatments and their nanopaper sheets. Delignification treatment was effective to obtain fine morphology with uniform fiber diameter less than 35 nm without aggregation, and increased the specific surface area (SSA) and filtration time of LCNFs. In particular, SSA and filtration time of the LCNFs prepared by WDM after ozone pretreatment increased 1.5 and 5.4 times after further delignification. Delignification also increased whiteness and decreased the redness of nanopaper sheets. The highest color difference (41.9) before and after the delignification was obtained in LCNFs prepared by WDM after the steam pretreatment. Tensile properties of nanopaper sheets were also increased by further delignification. The highest tensile strength was found to be 142 MPa.

<sup>1</sup> Date Received August 11, 2014, Date Accepted September 11, 2014

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

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

**Keywords :** lignocellulose nanofiber, microfibrillated cellulose, delignification, wet disk-mill, steam, ozone oxidation; Korean white pine

## 1. 서 론

셀룰로오스는 단일 분자로 생태계에 존재하지 않으며, 분자 응집체인 마이크로피브릴을 형성하여 식물세포벽에 주로 존재한다. 이러한 마이크로피브릴은 셀룰로오스 나노섬유(CNF)라고도 불리우고 있으며, 직경은 약 20~50 나노미터, 길이는 수 마이크로미터로서 큰 종횡비(길이/직경)를 가지고 있다(Habibi 등 2010). 최근 이들이 갖는 우수한 강도적, 열적 성질에 주목하여 고분자 복합재료의 강화제 및 고기능 나노종이로의 응용에 대한 연구가 활발하다(Cho와 Park 2010; Sehaqui 등 2010; Lavoine 등 2012; Chun 등 2012; Jang 등 2013).

목재를 비롯한 리그노셀룰로오스로부터 나노섬유의 고효율적 제조를 위해서는 헤미셀룰로오스 및 리그닌과 함께 매우 복잡하게 구성되어 있는 세포벽구조의 분해저항(recalcitrant)을 해결해야 한다(Xu 등 2007). 그 방안의 예로서, 고압열수(Lee 등 2010; Jang 등 2013), 알칼리 처리(Hasanjanzadeh 등 2014), 열수폭쇄 등의 전처리 방법으로 헤미셀룰로오스와 리그닌을 제거 후 해섬을 하는 방법이 시도되고 있다. 특히, 리그닌은 세포벽 내에서 다른 성분들과 상호 교착하여 조직을 강고히 하고 있으며, 화학적으로는 phenylpropane계의 구성 단위가 탄소-탄소 혹은 에테르 결합으로 축합한 매우 복잡한 구조를 이루고 있다. 또한 다당과 결합되어 있는 부분(lignin-carbohydrate complex)도 존재하며 세포벽의 부위에 그 농도가 달라 셀룰로오스 마이크로피브릴을 해섬하는데 큰 방해요소이다(Hwang 2011; Ragauskas 등 2014). 탈리그닌의 대표적 산업적 공정으로는 크라프트 펄핑법(Hubbell과 Ragauskas 2010)이 있으나, 실험실에서는 Wise법으로 불리는 아염소산나트륨-초산을 사용하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다(Sun 등 2004; Kumar 등 2013; Jungnikl 등 2008). 그중에서도 Wise법은 리그닌 성분의 선택

적 제거에 있어서 전통적이며 가장 대표적 방법이라 할 수 있으며, 나노섬유의 제조 및 응용 연구에도 널리 이용되고 있다. Okahisa 등(2011)은 대나무 섬유를 Wise법으로 탈리그닌 전처리 후 습식 고전단 해섬하여, 거의 완벽하게 탈리그닌된 나노섬유를 제조하였으며 투명도가 매우 높은 나노복합재료 및 나노종이로의 응용을 검토하고 있다.

전보(Jang 등 2014)에서는 고온증기 및 오존 전처리로 헤미셀룰로오스 및 리그닌 성분을 일부 제거한 후, 습식 고전단 해섬처리로 리그노셀룰로오스 나노섬유(LCNF)를 제조하여 그 특성을 평가하였다. 전처리로 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 부분적 분해에 따른 세포벽 구조의 취약화가 해섬효율을 향상시켰으며, 평균 직경 20 nm 이하의 균일한 LCNF를 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 제조된 LCNF로부터 리그닌을 추가 제거함으로써 CNF의 특성 및 나노종이의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

0.2 mm 크기로 분쇄한 잣나무 분말의 무처리 및 전처리(고온증기, ST 및 오존처리, OZ) 후, 습식 디스크밀(WDM)을 사용하여 얻어진 전보(Jang 등 2014)에서의 LCNF를 공시재료로 사용하였다. WDM 해섬 시간은 무처리, 고온증기, 오존처리 샘플에 있어서 각각 1.34, 0.97, 1.07 min/g이었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 탈리그닌 처리

LCNF 현탁액(1 wt%) 200 ml를 항온수조(80℃)에서 아염소산나트륨 0.8 g과 초산 0.16 ml를 투입한 후 60분간 반응시키고, 상기 과정을 4회 반복하였

다(Wise 등 1946). 이후 증류수 및 NaOH를 첨가하여 원심분리(회전속도 10,000 rpm, 회전시간 10분, 온도 25℃)하고 전술한 세척, 중화과정을 pH 5가 될 때 까지 반복하였다.

### 2.2.2. 나노 종이 제조

지름 90 mm, 두께 0.1 mm의 시트를 만들기 위한 탈리그닌된 섬유 고형분량을 산출하여 각 조건별로 128 ml 현탁액을 제조하였다. 자석교반기에서 10분간 교반 후, 30초간 초음파 처리하고, 감압여과 장치로 PTFE 멤브레인 필터(pore size, 0.2 μm)를 통하여 여과하였으며, 이때 여수시간을 측정하였다. 여과 완료 후 유사겔 타입의 CNF를 멤브레인 필터와 함께 상부와 하부에 실리콘 코팅 여과지를 덮고 10 5℃에서 5 MPa의 압력으로 30초간 예비압제하였다. 이후 멤브레인 필터로부터 CNF 시트를 분리하고, 다시 실리콘 코팅 여과지를 덮어 15 MPa의 압력으로 60초간 최종압제 후, 40℃에서 24시간 진공건조하였다.

### 2.2.3. 형태학적 특성 관찰 및 비표면적 측정

전보(Jang 등 2014)에서 보고된 전자현미경 관찰용 시편제작 방법과 같이, 0.001 wt%의 섬유 현탁액을 감압여과하고, 필터위의 섬유를 약 1 nm 이하의 두께로 오스뮴 코팅하여 이를 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi Co., Ltd, Japan)으로 관찰하였다. 이후, 현미경사진 상에서 관찰된 50 개 이상의 섬유 직경을 이미지분석프로그램(ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA)으로 측정하고 평균하였다.

비표면적 측정에는 t-BuOH을 이용하여 수분을 제거하고 동결 후 24시간 동안 동결건조한 샘플을 사용하였다. 건조된 샘플을 BELSORP 18 (Bel Japan INC., Japan)을 이용하여 질소흡착법(BET 법)으로 측정하였다(Brunauer 등 1938).

### 2.2.4. 나노 종이의 색상 분석 및 인장강도 특성

나노 종이의 색상 분석은 색도색차계(NR-3000, Nippon denshoku, Japan)를 이용하여 측정하였다. 탈

리그닌 전후의 나노 종이의 색상 차이, 즉 색차( $\Delta E^*_{ab}$ )는 아래의 식에 의해 산출하였다(Han과 Cho 2005).

$$\Delta E^*_{ab} = \frac{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}{2}$$

$\Delta E^*_{ab}$  : 색차값,  $\Delta L^*$  : 백색도,

$\Delta a^*$  : 채도,  $\Delta b^*$  : 색상

색차계로 분석된 L 값은 백색도를 나타내며 0~100까지 표시한다. a, b 값은 일반적으로 xy 좌표계와 같은 평면 좌표계로써 가로축이 a 값, 세로축은 b 값으로 나타낸다. +a방향은 red, -a방향은 green, +b방향은 yellow, -b방향은 blue를 나타낸다.

나노 종이의 인장강도 특성은 플라스틱 필름 및 시트 인장강도 측정방법(Japanese Standards Association 1999)에 의거하여 측정하였다. dog-bone 형태의 시편을 5 × 0.1 × 50 mm 크기로 절단한 후, Shimadzu autograph (AG-1, 5 kN load cell, Shimadzu Ltd, Japan)를 사용하여 인장강도, 탄성율 및 신장율을 측정하였다. 이때 크로스헤드 속도는 분당 0.5 mm로 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 형태학적 특성, 여수시간 및 비표면적

Fig. 1은 탈리그닌 전후의 LCNF 전자현미경 관찰 사진이다. Table 1에 각 LCNF의 탈리그닌 전후의 평균 직경, 여수시간 및 비표면적을 정리하였다. 각 샘플의 화학적 조성분 비율은 전보에서 보고하고 있다(Jang 등 2014). 무처리 목분으로부터의 LCNF는 평균 직경 약 35 nm의 섬유가 관찰되었지만 리그닌 및 헤미셀룰로오스가 제거되지 않아 섬유끼리의 응집된 부분이 관찰되었다. 고온증기처리로 헤미셀룰로오스 성분을 일부를 제거한 샘플(ST-WDM)의 평균 직경은 약 19 nm이었으며 잔존 리그닌에 의한 섬유간 재응집 현상이 일부 관찰되었다. 그러나 오존 처리로 리그닌을 대부분 제거한 샘플(OZ-WDM)은 평균 직경 약 12 nm의 섬유가 양호하게 분산되어

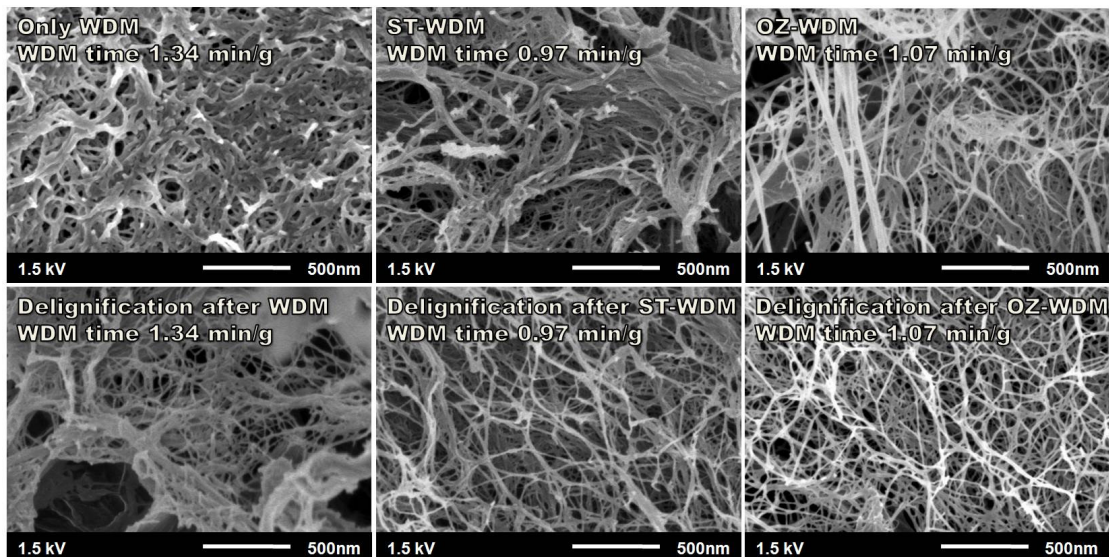
**Table 1.** Effect of delignification on the average diameter, filtration time and specific surface area of the LCNFs

LCNFs	WDM time (min/g)	Average diameter (nm)		Filtration time (min.)		Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	
		Before DL <sup>***</sup>	After DL	Before DL	After DL	Before DL	After DL
Only WDM	1.34	34.6 ± 11.9	12.9 ± 4.1	13.5	59.6	149	183
ST-WDM <sup>*</sup>	0.97	19.1 ± 07.2	11.0 ± 2.6	15.2	81.7	189	257
OZ-WDM <sup>**</sup>	1.07	11.8 ± 03.0	09.6 ± 3.3	14.6	62.7	167	244

<sup>\*</sup> ST-WDM : wet-disk milled sample after steam treatment;

<sup>\*\*</sup> OZ-WDM : after ozone treatment;

<sup>\*\*\*</sup> DL : delignification



<sup>\*</sup>ST-WDM : wet-disk mill after steam treatment; <sup>\*\*</sup>OZ-WDM : wet-disk mill after ozone treatment

**Fig. 1.** Effect of delignification on the nanoscopic morphology of LCNFs obtained-raw materials and after steam and ozone treatments.

있는 것을 알 수 있었다(Jang 등 2013). Hubbell과 Ragauskas (2010)는 순수한 셀룰로오스 여과지(Whatman #4)에 미송으로부터의 크라프트 리그닌을 30% 농도로 첨가하여 이를 전자현미경으로 관찰한 결과, 리그닌 구체들이 섬유 표면을 피복하였을 뿐만 아니라 섬유간 공간에 침투하여 이들을 응집화하는 현상을 보고하고 있다. 각종 전처리로 세포벽의 구조를 완화시켜 해섬효율을 향상시킬 수 있더라도, 잔존하는 리그닌 성분이 섬유간 재응집을 일으킬 수 있

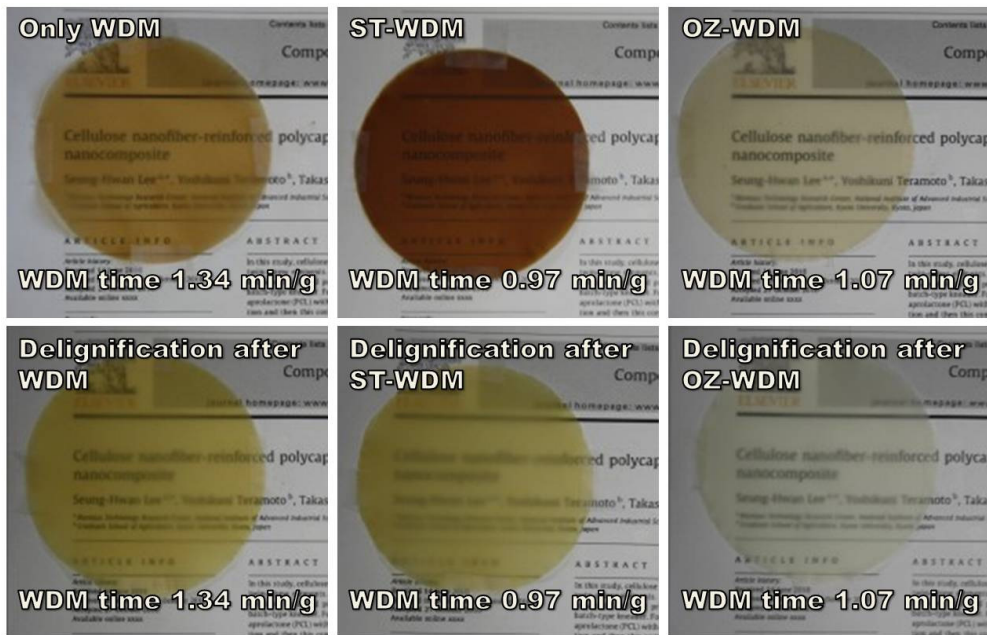
는 것을 알 수 있다. 한편, 각 샘플을 탈리그닌 처리한 결과 평균 직경의 감소와 분산성이 크게 향상된 것을 관찰할 수 있었다. 탈리그닌 처리가 개별적 나노섬유의 해리를 향상시킨 것을 알 수 있다. 특히, 오존 전처리 후 얻어진 나노섬유의 탈리그닌 샘플은 직경이 11.8 nm에서 9.6 nm로 감소하였으며 나노섬유의 개별적 해리에 의한 균일한 형태학적 성질을 보였다. Chang 등(2012)은 대나무 섬유를 170℃에서 고압열수 전처리하여 헤미셀룰로오스 성분을 일부

잣나무 유래 리그노셀룰로오스 나노섬유 및 나노 종이 특성에 미치는 탈리그닌의 영향

**Table 2.** Color properties of nanopapers before and after delignification

CNFs	Before delignification			After delignification			$\Delta E^*ab^{****}$
	L**	a**	b***	L*	a*	b*	
WDM	43.0 ± 1.6	6.4 ± 0.9	35.1 ± 1.0	44.8 ± 2.2	-2.1 ± 0.2	34.5 ± 1.9	8.1
ST-WDM	20.2 ± 1.0	19.3 ± 1.1	24.6 ± 2.1	55.2 ± 3.6	-3.0 ± 0.1	31.4 ± 2.2	41.9
OZ-WDM	92.1 ± 0.4	-1.0 ± 0.1	6.5 ± 0.1	93.5 ± 0.8	-2.2 ± 0.1	6.4 ± 0.3	1.4

\*L\*: brightness; \*\*a\*: red(+) - green(-); \*\*\*b\*: yellow(+) - blue(-); \*\*\*\*color differences between before and after delignification



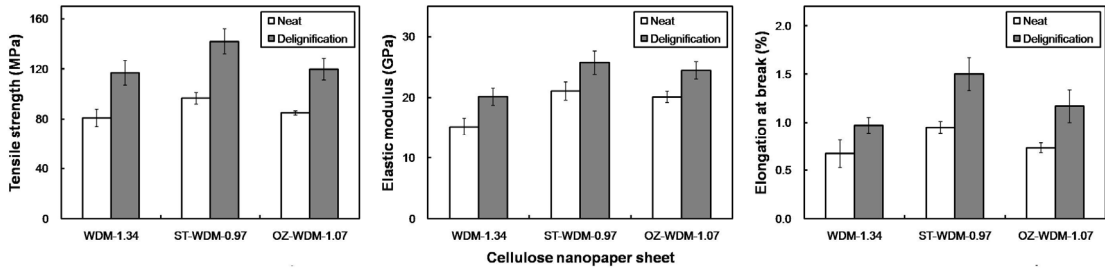
\*ST-WDM : wet-disk mill after steam treatment; \*\*OZ-WDM : wet-disk mill after ozone treatment

**Fig. 2.** Effect of delignification on the color change of nanopapers.

제거한 후 해섬하여 제조한 LCNF을 Wise법으로 2 회 탈리그닌 한 섬유유의 평균직경은 약 50 nm 이하로 보고하고 있다.

Table 1에서 보는 것과 같이, 탈리그닌 처리에 의한 섬유 직경의 감소율은 무처리 목분으로부터의 LCNF가 약 63%로 가장 높았으며, 오존 처리 후 얻어진 LCNF의 경우가 가장 낮았으나 평균 직경은 9.6 nm로 가장 작았다. 한편, 탈리그닌 처리 전의 세 종류의 LCNF간에 있어서, 여수시간의 차이는 크지 않았으나, 탈리그닌 처리에 의하여 여수시간이 4배 이상 크게 증가한 것을 알 수 있다. 특히 고온증기처

리 후 얻어진 LCNF는 탈리그닌 후 80분 이상의 긴 여수시간이 소요되었다. 긴 여수시간은 섬유의 미세화 정도의 간접적 평가지표가 될 수 있는데, 이는 미세섬유가 형성되고 분산성이 향상될수록 비표면적이 증가하여 친수성 표면에서의 물의 보유능력이 향상된 것을 의미한다(Chang 등 2012; Jang 등 2012; 2013). 비표면적 또한 탈리그닌 처리에 의해 크게 향상되어 두 전처리에 의하여 얻어진 나노섬유의 경우 240 m<sup>2</sup>/g 이상의 큰 비표면적을 나타냈다. 이전의 연구들을 살펴보면, 사탕수수 바가스를 150℃에서 열수 전처리하고 1.20 min/g 동안 고전단 해섬한 나노섬유



**Fig. 3.** Comparison of tensile properties of nanopapers before and after delignification. NOTE : number means wet-disk milling time; ST-WDM : wet-disk mill after steam treatment; OZ-WDM : wet-disk mill after ozone treatment.

의 비표면적은 145 m<sup>2</sup>/g, 대나무를 170℃에서 고압 열수 전처리하고 2.74 min/g 동안 해섬한 나노섬유의 비표면적은 112 m<sup>2</sup>/g로 보고되고 있다(Miura 등 2012; Chang 등 2012). 이러한 값은 본 연구의 탈리그닌 전 LCNF와 유사한 범위를 나타내고 있으며, 탈리그닌 처리에 의하여 비표면적이 더욱 커지는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 나노종이의 색상

Fig. 2는 각 샘플의 탈리그닌 전과 후의 LCNF로 제조한 나노종이의 사진이다. 탈리그닌 처리 전의 각 LCNF로 제조한 종이 간에는 리그닌 함유량에 따른 뚜렷한 색상차이를 보이고 있다. 국제조명위원회(International Commission on Illumination)에서 제안한 색측정 표준 분석기준을 사용하여 명도(L\*), red-green (a\*), yellow-blue (b\*) 영역에서의 색상을 정량 수치화한 결과를 Table 2에 정리하였다. 탈리그닌 전의 고온증기 처리 후 샘플은 명도가 +20으로 어둡게 나타났으며, 이는 증기처리에 의한 헤미셀룰로오스 성분의 감소에 의한 리그닌량의 상대적 증가에 기인하는 것으로 고려된다. 한편 오존처리후 샘플은 리그닌 성분의 분해에 의하여 명도가 +92로 밝게 나타났다. 모든 나노종이에 있어서, 탈리그닌 처리에 의하여 백색도는 증가하고, 적색도는 크게 감소하였으며, 황색-청색도의 차이는 거의 없었다. 탈리그닌 전과 후의 나노종이의 색차( $\Delta E^* ab$ )를 Han과 Cho

(2005)의 색차계 기준을 통하여 정리하면, 무처리의 경우는 6.1~12.0(색차가 많음), 고온증기는 12.1 이상(매우 많음), 오존처리는 0.6~1.5(근소함)으로 분류할 수 있다.

### 3.3. 나노종이의 인장특성

Fig. 3은 각 처리별로 얻어진 LCNF로부터의 나노종이의 인장특성에 미치는 탈리그닌의 영향을 나타낸다. 무처리, 고온증기, 오존처리 후 LCNF로부터 제조한 나노종이의 인장강도는 각각 81, 97, 85 MPa이었으며, 탈리그닌로 각각 117, 142, 120 MPa로 크게 증가하였다. 또한 탄성을 및 신장율도 탈리그닌 전에 비하여 모두 1.5배 이상 증가하였다. 이러한 인장강도 특성은 침엽수 아황산펄프의 효소분해 후 고압 호모지나이저로 해섬된 나노섬유로부터의 나노종이(인장강도 및 탄성을, 178 MPa 및 10.3 GPa)(Schaqui 등 2010)와 고결정성 셀룰로오스의 고압 호모지나이저로 해섬된 나노섬유로부터의 나노종이(인장강도 205 MPa)(Lee 등 2011)와 필적하는 것을 알 수 있다. 이러한 탈리그닌에 의한 나노종이의 인장강도 특성 향상은 리그닌량의 감소에 따른 셀룰로오스의 비표면적의 향상과 이에 따른 섬유간 수소결합의 증가에 기인하는 것으로 고려된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 국내산 잣나무로부터 고온증기 및 오존 전처리로 제조된 LCNF의 특성 및 나노종이의 색상차 및 인장강도 특성에 미치는 탈리그닌의 영향을 조사하였다. 나노섬유 간에 존재하는 리그닌을 제거함에 따라 섬유직경이 더욱 감소되었으며 여수시간 및 비표면적도 크게 향상되었다. 또한 탈리그닌 처리에 의하여 나노종이의 백색도는 증가하였으며 적색도는 크게 감소하였다. 나노종이의 인장강도 특성도 탈리그닌 처리에 의하여 모든 샘플에 있어서 약 1.5배 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 세 종류의 LCNF는 목재로부터 직접 비교적 간단하고 대량생산이 가능한 방법으로 제조되었으며 모든 화학조성분을 포함하고 있으나, 응용분야별 용도에 따른 특성조절이 필요한 경우 탈리그닌 처리에 의하여 가능한 것을 보여주고 있다.

## 사 사

이 논문은 2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(과제번호-C1010204-01-01).

## REFERENCES

- Ahlgren, P.A., Goring, D.A.I. 1971. Removal of wood components during chlorite delignification of black spruce. *Canadian Journal of Chemistry*. 49(8): 1272-1275.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60(2): 309-319.
- Chang, F., Lee, S.H., Toba, K., Nagatani, A., Endo, T. 2012. Bamboo nanofiber preparation by HCV and grinding treatment and its application for nanocomposite. *Wood Science and Technology*. 46: 393-403.
- Cho, M.J., Park, B.D. 2010. Current research on nanocellulose-reinforced nanocomposites. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 38(6): 587-601.
- 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.
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*. 110(6): 3479-3500.
- Han, E.J., Cho, J.Y. 2005. Color analysis of printed silk with digital textile printing method. *Journal of the Korean Society of Design Culture*. 11(2): 126-134.
- Hasanzadeh, H., Hedjazi, S., Ashori, A., Mahdavi, S., Yousefi, H. 2014. Effects of hemicellulose pre-extraction and cellulose nanofiber on the properties of rice straw pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*. 68: 198-204.
- Hubbell, C.A., Ragauskas, A.J. 2010. Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. *Bioresources Technology*. 101: 7410-7415.
- Hwang, B.H. 2011. Chemistry of lignin -Synthesis, degradation, utilizations-. Kangwon National University Press. Chuncheon, Republic of Korea. pp. 7-8.
- 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 plantation resources. *Journal of The Korean Wood Science 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., Febrianto, F., Endo, T., Kim, N.H. 2013. Preparation and characterization of cellulose nanofiber from Betung bamboo obtained by delignification treatment. Daejeon, Republic of Korea, Proceeding of 2013 the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting. pp. 102-103.
- Jang, J.H., Lee, S.H., Kim, N.H. 2014. Preparation of lignocellulose nanofibers from Korean white pine and its applications to polyurethane nanocomposite. *Journal of The Korean Wood Science and Technology* 42(6): 700-707.
- Japanese Standards Association. 1999. Testing method for tensile properties of plastic films & sheets. JIS K 7127 : 1999 (ISO 527-3 : 1995).
- Jungnikl, K., Paris, O., Fratzl, P., Burgert, I. 2008. The implication of chemical extraction treatments on the cell wall nanostructure of softwood. *Cellulose*. 15(3): 407-418.
- Kumar, R., Hu, F., Hubbell, C.A., Ragauskas, A.J., Wyman, C.E. 2013. Comparison of laboratory delignification methods, their selectivity, and impacts on physicochemical characteristics of cellulosic biomass. *Bioresources Technology*. 130: 372-381.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 90: 735-764.
- Lee, S.H., Chang, F., Inoue, S., Endo, T. 2010. Increase in enzyme accessibility by generation of nanospace in cell wall supramolecular structure. *Bioresource Technology*. 101: 7218-7223.
- Lee, S.Y., Chun, S.J., Doh, G.H., Lee, S., Kim, B.H., Min, K.S., Kim, S.C., Huh, Y.S. 2011. Preparation of cellulose nanofibrils and their applications: High strength nanopapers and polymer composite films. *Journal of The Korean Wood Science and Technology*. 39(3): 197-205.
- Miura, T., Lee, S.H., Inoue, S., Endo, T. 2012. Improvement of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse by dilute-alkali-catalyzed hydrothermal treatment and subsequent disk milling. *Bioresources Technology*. 105: 95-99.
- Okahisa, Y., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Nakatani, T., Yano, H. 2011. Effects of delignification in the production of plant-based cellulose nanofibers for optically transparent nanocomposites. *composites Science and Technology*. 71: 1342-1347.
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A., Wyman, C.E. 2014. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. *Science*.
- Sehaqui, H., Liu, A., Zhou, Q., Berglund, L. A. 2010. Fast preparation procedure for large, flat cellulose and cellulose/inorganic nanopaper structure. *Biomacromolecules*. 11: 2195-2198.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Sun, R.C., Su, Y.Q. 2004. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 56: 195-204.
- Wise, L.E., Murphy, M., Addieco, A.A. 1946. Isolation of holocellulose from wood. *Paper Trade Journal*. 122: 35-43.
- Xu, P., Donaldson, L., Gergely, Z.R., Staehelin, L.A. 2007. Dual-axis electron tomography: a new approach for investigating the spatial organization of wood cellulose microfibrils. *Wood Science and Technology*. 41: 101-116.