

# 각종 셀룰로오스 나노섬유의 첨가가 닥나무 인피섬유 시트의 특성에 미치는 영향<sup>1</sup>

한 송 이<sup>2</sup> · 박 찬 우<sup>2</sup> · 김 보 연<sup>2</sup> · 이 승 환<sup>2,†</sup>

## Effect of The Addition of Various Cellulose Nanofibers on The Properties of Sheet of Paper Mulberry Bast Fiber<sup>1</sup>

Song-Yi Han<sup>2</sup> · Chan-Woo Park<sup>2</sup> · Bo-Yeon Kim<sup>2</sup> · Seung-Hwan Lee<sup>2,†</sup>

### 요 약

본 연구는 셀룰로오스 나노섬유를 닥나무 인피섬유 시트의 제조시 첨가하여, 닥나무 인피섬유 시트의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 형태학적 및 화학적 성질이 다른 5종류의 셀룰로오스 나노섬유, 즉 리그노셀룰로오스 나노섬유(lignocellulose nanofiber, LCNF), 홀로셀룰로오스 나노섬유(holocellulose nanofiber, HCNF), 알칼리처리 홀로셀룰로오스 나노섬유(alkali-treated HCNF, AT-HCNF), TEMPO-산화 나노섬유(TEMPO-oxidated nanofiber, TEMPO-NF), 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)을 제조하였으며, 각 나노섬유의 종류 및 첨가량이 닥나무 인피섬유 시트 제조시의 여수시간 및 시트의 투기도, 평활도, 인장강도 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 여수시간은 모든 나노섬유에 있어서 첨가량이 증가함으로써 길어졌으며, 5%의 첨가량에서 HCNF가 가장 여수시간이 길었다. 또한, 셀룰로오스 나노섬유 첨가량이 증가할수록 시트의 평활도, 인장강도 특성이 향상되었으며, 특히 0.1%의 극히 적은양의 나노섬유 첨가로도 비인장강도 및 탄성계수가 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 이러한 특성 향상은 닥나무 인피섬유 간에 교차적으로 적층되어 있는 셀룰로오스 나노섬유의 충전 효과에 기인하는 것을 전자현미경 사진을 통해 확인할 수 있었다.

### ABSTRACT

Various cellulose nanofibers (CNF) with different morphology and chemical properties were prepared for the reinforcement of sheet of paper mulberry bast fiber. Lignocellulose nanofiber (LCNF), Holocellulose nanofiber (HCNF), alkali-treated HCNF (AT-HCNF), TEMPO-oxidated nanofiber (TEMPO-NF) and cellulose nanocrystal (CNC) were prepared and their addition effect on the properties of sheet of paper mulberry bast fiber were investigated. Air permeability, surface smoothness, and tensile properties were improved by increasing CNF addition. Its improvement may be

<sup>1</sup> Date Received August 5, 2015, Date Accepted September 8, 2015

<sup>2</sup> 강원대학교 산림환경과학대학 산림바이오소재공학과. Department of Forest Biomaterials Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 이승환(e-mail: lshyhk@kangwon.ac.kr)

due to the CNF deposited between and on paper mulberry bast fibers, which was confirmed by SEM observation.

**Keywords:** paper mulberry bast fiber, cellulose nanofiber, lignocellulose nanofiber, holocellulose nanofiber, TEMPO-oxidated nanofiber, cellulose nanocrystal

## 1. 서 론

사계절이 뚜렷하고 일교차가 큰 우리나라의 기후로 인하여 국내 닥나무는 섬유장이 길고 강인한 성질을 지니고 있어 예로부터 서화용지, 의류, 건축용지 등에 사용된 한지를 제조하는데 활용되어 왔다(Yoon과 Kim, 2002). 우리나라의 전통문화기술의 하나인 한지는 자연스러운 질감 및 디자인, 뛰어난 흡습성, 보온성, 내구성 등 우수한 성질을 지니고 있어 현재까지도 널리 사용되어오고 있다. 그러나, 현재 국내 닥나무 식재 감소로 인해 한지 생산에 필요한 닥나무를 대부분 태국, 중국 등의 나라에서 수입된 닥나무 인피섬유로 생산되는 기계한지가 대부분을 차지하고 있는 실정이다(Lee 등, 2006; Park 등, 2014). 수입된 닥나무 인피섬유로 생산되는 기계한지는 국내산 닥나무를 사용한 한지보다 광택, 탄력 등의 품질 수준 저하는 물론 보존성의 감소, 강도의 저하, 황변현상 및 수지장애로 인한 윤목성 불량 등의 문제를 야기한다(Choi와 Cho, 1996, Kwon과 Kim, 2011). 이를 보완하기 위한 방법으로 본 연구는 꿈의 천연소재로 주목받고 있는 셀룰로오스 나노섬유를 첨가하여 닥나무 인피섬유 시트의 특성 향상에 미치는 영향을 조사하였다.

셀룰로오스 나노섬유는 목재세포벽 내에 셀룰로오스 분자의 응집체인 마이크로피브릴 형태로 존재하고 있으며 우수한 강도적 성질, 열적 안정성, 큰 비표면적, 낮은 수축팽윤성을 가지고 있어 많은 분야에서 그 활용연구가 각광받고 있다(Habibi 등, 2010; Lee 등, 2010; Okahisa 등, 2011; Abdul Khalil 등, 2012; Iwamoto 등, 2014). 셀룰로오스 나노섬유는 크게 형태학적 성질에 따라, 산 가수분해로 셀룰로오스의 비정영역을 제거하여 제조되어지는 고결정성이면서 작은 중형비를 가지는 셀룰로오스 나노크리스탈과 주로 기계적 해섬처리를 통해 얻어지는 큰

중형비의 마이크로피브릴화 셀룰로오스로 구분되어진다(Siqueira 등, 2010; Salas 등, 2014; Park 등, 2015; Li 등, 2015). 셀룰로오스 나노크리스탈의 제조에는 주로 황산 및 염산 등의 강산이 사용되고 있으며(Elazzouzi-Hafraoui 등, 2008; Lu와 Hsieh, 2010; Kargarzadeh 등, 2012; Abitbol 등, 2013), 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 제조를 위한 기계적 해섬처리에는 습식그라인더, 고압호모지나이저, 동결분쇄, 초음파 등이 사용되어 지고 있다(Agoda-Tandjawa 등, 2010; Lee 등, 2010; Qing 등, 2013). 최근에는 순수셀룰로오스 이외에 목재섬유로부터 주요 3성분, 즉 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이 모두 포함된 리그노셀룰로오스 나노섬유도 표면화학성질의 특이성 및 경제적 제조효율로 주목받고 있다(Iwamoto 등, 2007; Henriksson 등, 2008). 또한 TEMPO 촉매를 사용하여 셀룰로오스 최소결정단위의 표면에 노출되어 있는 1급수산기인 6번탄소의 수산기만을 선택적으로 산화시킴으로서, 부분적 음전하에 의한 정전기적 반발력을 활용하여 셀룰로오스 엘러멘터리피브릴의 직경(3-5 nm)까지 해섬가능한 제조방법 및 응용연구도 활발히 진행되고 있다(Saito 등, 2007; Fukuzumi 등, 2009).

이러한 셀룰로오스 나노섬유의 특성을 활용한 응용분야는 의료용, 광학재료, 코팅, 흡착제 및 여과재, 기능성 복합재료, 펄프제지 등으로 광범위한 산업분야에 걸쳐있으며, 2000년 중반부터 많은 학술논문 및 기술특허가 발표되고 있다(Nogi와 Yano 등, 2008; Azeredo, 2009; Siró와 Plackett, 2010; Cherian 등, 2011; Lavoine 등, 2012; Isogai, 2013; Lee 등, 2014). 특히, 셀룰로오스 나노섬유의 우수한 강도적 성질을 활용하여 각종 복합재료의 강화필러로서의 잠재력에 많은 관심이 집중되고 있다. 본 연구에서는 형태학적 및 화학적 성질이 다른 5종류의 셀룰로오스 나노섬유를 제조하여, 닥나무 인피섬유를 이용한

시트 제조시에 첨가하여 그 첨가량 및 나노섬유 종류에 따른 시트의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

닥나무 인피섬유 시트 제조에 사용된 공시재료로는 고궁한지사(Jeonju-si, Jeollabukdo, Korea)에서 제공된 닥나무(*Broussonetia kazinoki*) 인피섬유를 사용하였다. 리그노셀룰로오스 나노섬유(lignocellulose nanofiber, LCNF), 홀로셀룰로오스 나노섬유(holocellulose nanofiber, HCNF), 알칼리처리 홀로셀룰로오스 나노섬유(alkali-treated HCNF, AT-HCNF) 및 TEMPO-산화 나노섬유(TEMPO-oxidated nanofiber, TEMPO-NF)의 제조는 강원대학교 학술림에서 자생하는 잣나무(*Pinus koraiensis* S. et Z.)를 0.2 mm 크기의 목분으로 분쇄하여 사용하였다. CNC는 시판용 샘플(Melodea Ltd., Israel)을 사용하였다. TEMPO-NF의 제조에 사용된 TEMPO (2,2,6,6-Tetra methyl piperidine-1-oxyl radical)는 Sigma-Aldrich Co. LLC. (St. Louis, USA)사에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 셀룰로오스 나노섬유의 제조

LCNF는 잣나무 목분의 고품분량을 1 wt% 수현탁액으로 제조하여, 디스크밀(MKCA6-2, Masuko Sangyo Co. Ltd., Japan)로 해섬처리하여 제조하였다. 회전속도는 1800 rpm, 디스크간격은 80-100  $\mu\text{m}$ 로 설정하여 15회까지 해섬하였다. LCNF의 화학 조성분은 셀룰로오스 52.4 wt%, 헤미셀룰로오스 23.4 wt%, 리그닌 24.3 wt%이었다. HCNF의 제조를 위하여, 먼저 목분 1 g당 증류수 60 ml, 아세트산 수용액 80  $\mu\text{l}$ ,  $\text{NaClO}_2$  0.4 g을 첨가하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온수조에서 1시간 간격으로 같은 양의 아세트산 및  $\text{NaClO}_2$ 를 첨가하여 5시간 동안 반응시켜 홀로셀룰로오스를 제조하였다. 반응물이 중성이 될 때까지 증류수로 세척 및 여과 후, 고품분량 1% 현탁액을 제조한 후 위와

같은 방법으로 해섬처리하였다. HCNF의 화학 조성분은 셀룰로오스가 60.1 wt%, 헤미셀룰로오스가 39.9 wt%이었다. AT-HCNF는 위의 홀로셀룰로오스 시료(30 g)에 5% 수산화나트륨 수용액 750 ml를 첨가하여 실온에서 24시간, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 침지·습윤 시킨 후 10% 아세트산 수용액 50 ml로 중화 후에 위와 같은 기계적 해섬처리로 제조하였다. 사용된 AT-HCNF의 화학조성분은 셀룰로오스 93.8 wt%, 헤미셀룰로오스 6.2 wt%로 분석되었다.

TEMPO-NF는 위의 알칼리처리 홀로셀룰로오스를 원료로 하여 제조하였다. 시료 1 g당 증류수 99 g, TEMPO 0.016 g과 취화나트륨 0.1 g을 첨가한 후 자력교반기 이용하여 200 rpm으로 30분 교반 후 500 rpm으로 30분 교반하였다. 이후 12% 차아염소산나트륨수용액 3.5 ml를 첨가하여 반응을 개시하였으며, 반응 중 셀룰로오스 결정표면의 6번 탄소의 수산기가 카르복실기로 산화되어 pH가 계속 낮아지므로 자동적정기를 사용하여 pH를 0.1 N NaOH를 첨가하여 10으로 유지시키면서 2시간 동안 반응을 진행하였다. NaOH가 더 이상 소비되지 않으면 자동적정기를 멈추고 에탄올 5 ml를 반응물에 첨가하여 반응을 종료한 후 0.1 M HCl로 pH를 8.5까지 내렸다. 이후 반응물이 중성이 될 때까지 증류수로 세척여과하여 TEMPO산화물을 얻었으며, 고압호모지나이저(Picomax MN400, Micronox, Korea)를 이용하여 4회 해섬처리하여 나노섬유를 제조하였다.

### 2.3. 셀룰로오스 나노섬유의 형태학적 성질 관찰

0.001 wt%의 NCF, HCNF, AT-HCNF 현탁액을 멤브레인 필터(PTFE, pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ , Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan) 위에 감압여과하여 박막필름을 제조하고, t-butyl alcohol로 수분을 완전히 치환한 후 동결건조(FDB-5503, Operon Co. Ltd., Korea)하였다. 박막필름을 카본코팅기(JEE-400, JEOL Ltd., Japan)를 이용하여 1분간 탄소 코팅 후, 주사전자현미경(Hitachi S-4800, Hitachi Ltd., Japan)을 사용하여 형태학적 성질을 관찰하였다. 또한 TEMPO-NF 및

CNC는 0.0005%로 희석 후 폴리에틸렌이민으로 코팅된 실리콘웨이퍼 위에 spin-coater (ACE-200, Dongah trade Co., Korea)를 이용하여 초박막 코팅한 후, 원자력간 현미경(Nanoscope 5, Bruker Co., USA)을 이용하여 tapping mode로 topography를 얻음으로서 형태학적 성질을 관찰하였다.

## 2.4. 여수시간 측정

닥나무 인피섬유와 셀룰로오스 나노섬유의 총량이 0.3 g이 되도록 하여 600 ml의 증류수에 희석하여 현탁액을 제조하였으며 초음파처리를 2분간 실시하였다. 이때 나노섬유의 함량이 각각 0.1, 1, 5 wt%가 되도록 조절하였다. 얻어진 현탁액을 감압여과기를 사용하여 여수시간을 측정하였다.

## 2.5. 셀룰로오스 나노섬유 강화 닥나무 인피섬유 시트의 특성 평가

여수시간 측정 후 얻어진 나노섬유를 105℃의 열압장치를 이용하여 5분간 3.5 kgf의 압력으로 시트를 제조하였다. 제조된 시트의 직경은  $72 \pm 3$  mm이었으며 두께는  $0.9 \pm 1$  mm이었다. 밀도는 시료의 중량을 측정하여 중량을 체적으로 나눈 값으로 계산하였다. 닥나무 인피섬유 시트의 공기투기도는 공기투과도 측정기(Automated Air Permeability Tester-4110N, FRANK-PTI GmbH, Germany)를 이용하여 1 inch<sup>2</sup>의 측정면적에 100 ml 공기량을 투입하여 공기를 통과하는데 걸리는 시간을 초(s) 단위로 측정하였다. 또한, 평활도는 평활도 측정기(L&W Bendtsen Tester-code 164, Lorentzen & Wettre, Sweden)를 이용하여 Bendtsen method 방법으로 98 kPa의 압력에서 ml/min의 단위로 측정하였다. 인장강도 및 탄성율은 시트로부터 폭 5 mm, 길이 50 mm의 dog-bone 형태의 시편을 7개 이상 제조하였으며, 인장강도시험기(GB/H50K, Tinius olsen, USA)를 이용하여 10 mm/min의 cross head speed와 30 mm의 스펀길어로 측정하였다. 셀룰로오스 나노섬유 강화 닥나무 인피섬유 시트의 표면의 형태학적 관찰은 시트표면을 탄

소 코팅 후, 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

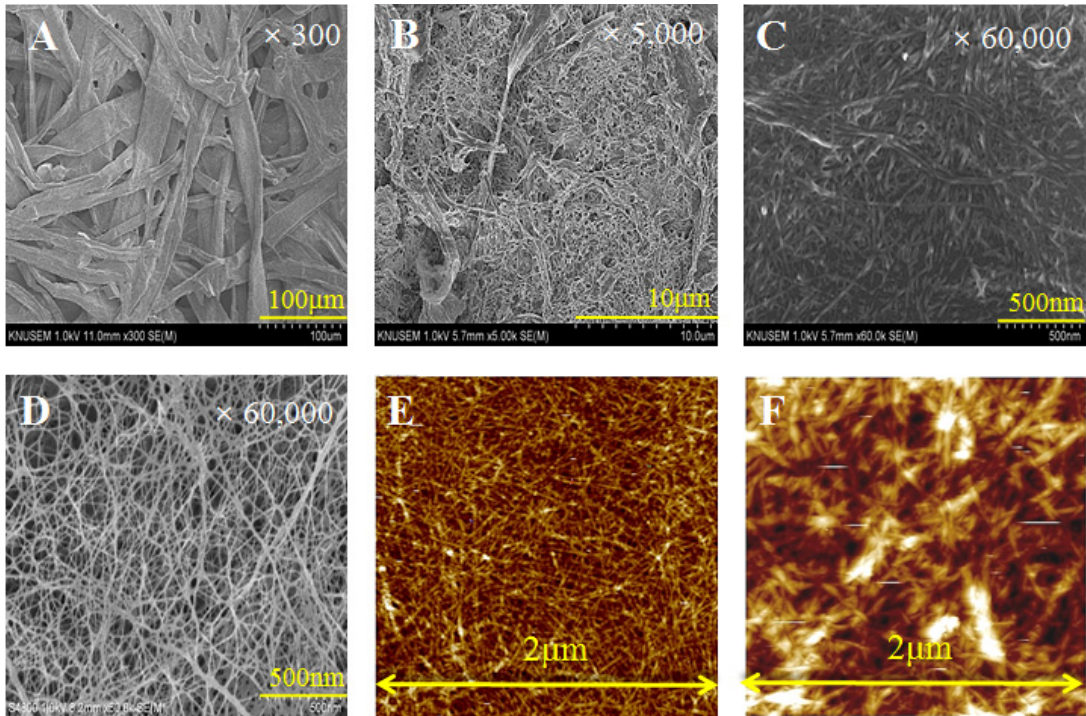
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 각종 셀룰로오스 나노섬유의 형태학적 특징

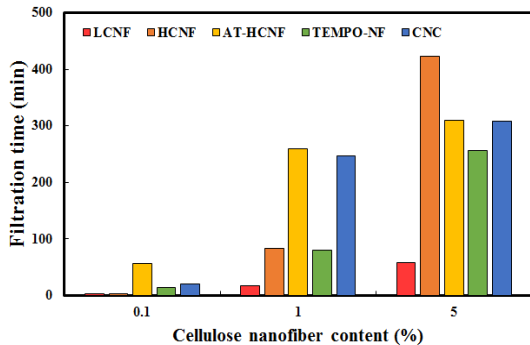
Fig. 1은 닥나무 인피섬유만으로 제조된 시트, LCNF, HCNL, AT-HCNF의 전자현미경 사진과 TEMPO-NF 및 CNC의 원자력간현미경 topography이다. LCNF는 목분을 화학처리 없이 기계적 해섬처리만으로 제조하였기에 목재구성성분이 모두 포함되어 있어, 화학처리 후 얻어진 타 섬유에 비해 직경이 컸다. Fig. 1 (B)에서 보는 것과 같이, 직경이 2  $\mu$ m 정도의 섬유도 보이나, 대체적으로 1  $\mu$ m 이하의 섬유로 해섬된 것을 알 수 있다. 반면, HCNF와 AT-HCNF는 리그닌의 제거와 부분적 헤미셀룰로오스의 분해에 의하여 나노해섬 효율이 비약적으로 향상되어, 대체적으로 50 nm 이하의 나노섬유로 균일한 형태학적 성질을 보이고 있다. 특히 부분적 헤미셀룰로오스의 분해에 따라 AT-HCNF의 경우가 HCNF보다 유기용매 치환 후 동결건조 동안 섬유간 응집이 억제되어 향상된 분산성을 가지는 것도 알 수 있었다. TEMP-NF와 CNF의 경우는 직경이 4 nm 전후로 매우 균일한 형태학적 성질을 가지는 것을 원자력간 현미경 관찰로 알 수 있었다. 잘 알려진 것과 같이, TEMPO-NF는 1  $\mu$ m 이상의 섬유장을 가지고 있으며, CNC는 150-200 nm의 길이를 보이고 있다.

### 3.2. 여수시간 분석

Fig. 2는 시트의 감압여과과정에서 측정한 여수시간에 미치는 나노섬유의 종류 및 첨가량의 영향을 나타낸다. 닥나무 인피섬유만의 경우는 0.47분으로 매우 짧았으며, 모든 나노섬유에 있어서 그 첨가량이 증가할수록 여수시간이 증가하는 것을 볼 수 있다. LCNF를 제외하고 5%의 나노섬유의 첨가량으로 미첨가의 여수시간과 비교하여 200배 이상으로 여수시간이 길어진 것을 알 수 있다. 타 나노섬유에 비해



**Fig. 1.** Morphology of Mulberry fiber and nanofibers. Note: (A) Mulberry fiber, (B) LCNF, (C) HCNF, (D) AT-HCNF, (E) TEMPO-NF, (F) CNC.



**Fig. 2.** Addition effect of nanofibers on the filtration time. Note: Filtration time of only Mulberry fiber (control sample): 0.47 min.

상대적으로 LCNF의 경우는 여수시간이 매우 짧았으며, 이는 섬유크기 및 나노섬유 표면의 리그닌성분에 의한 소수성 증가에 기인하는 것으로 고려된다. 특히

HCNF와 AT-HCNF의 경우는 잔존하는 홀로셀룰로스 오스의 보습력에 의하여 상대적으로 여수시간이 길어진 것으로 고려된다.

### 3.3. 투기도 분석

Fig. 3은 나노섬유의 종류와 첨가량이 시트의 투기도 및 표면평활도에 미치는 영향을 나타낸다. 나노섬유 미첨가의 경우 투기도는 1.64초이었으며, 나노섬유 첨가에 의하여 공기투기도가 지연되는 것을 알 수 있었다. 0.1%와 1%에서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 5%로 첨가량이 증가하면서 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 후술하는 나노섬유 첨가 시트의 전자현미경 사진에서도 확인되는 바와 같이, 인피섬유사이에 집적된 나노섬유에 의하여 인피섬유간의 공극이 메워져 공기의 투과가 지연되는 것으로

각종 셀룰로오스 나노섬유의 첨가가 닥나무 인피섬유 시트의 특성에 미치는 영향

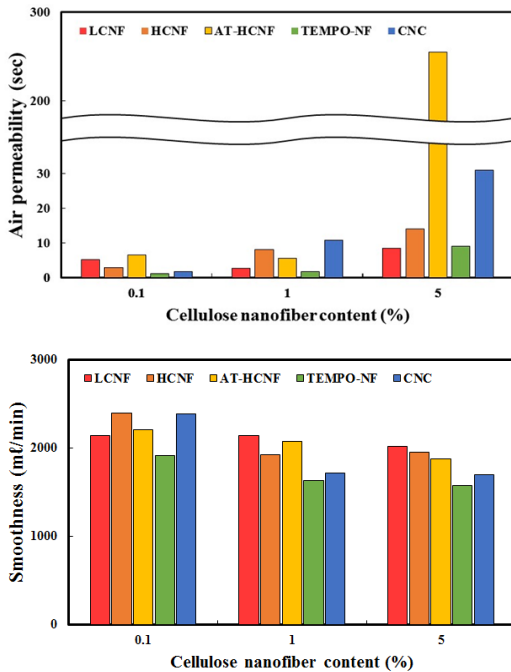


Fig. 3. Addition effect of nanofibers on the air permeability and smoothness of Korean Traditional Paper.

고려된다. 특히, AT-HCNF의 경우 5%의 첨가량으로 투기도가 250초 이상으로 매우 긴 시간을 보였다.

평활도 또한 나노섬유가 첨가됨으로서 향상되는 것을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 나노섬유 미첨가의 경우 평활도는 2634 ml/min의 값을 보였으며, 모든 나노섬유에서 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 평활도의 경우는 나노섬유 간에서의 차이는 크지 않았으며, 이러한 평활도의 향상도 인피섬유간에 집적된 나노섬유에 기인하는 것으로 고려된다.

### 3.4. 인장강도 특성

Fig. 4는 나노섬유의 종류의 첨가량이 시트의 비인장강도 및 탄성율에 미치는 영향을 나타낸다. 닥나무 인피섬유 시트의 비인장강도는 22.71 MPa이었으며 모든 나노섬유에 있어서 첨가량이 증가함으로써

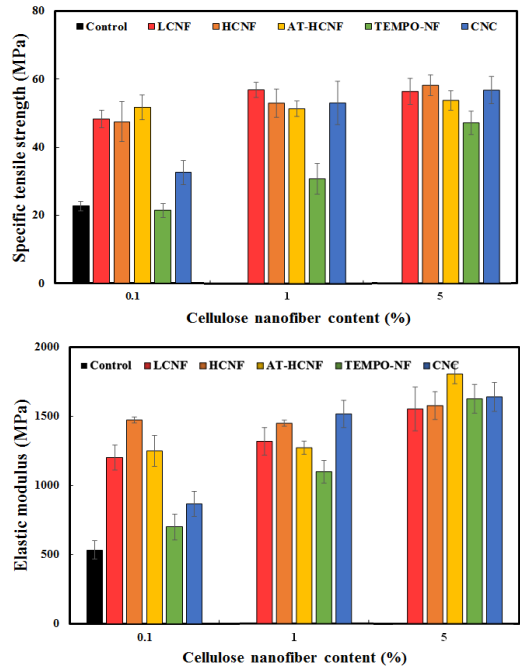


Fig. 4. Effect of nanofiber addition on the specific tensile strength and elastic modulus of Korean Traditional Paper.

강도적 성질이 향상되었다. 또한 LCNF, HCNF, AT-HCNF에 있어서 0.1%의 적은양의 첨가로도 두 배 이상의 강도적 성질이 증가한 것을 알 수 있었다. TEMPO-NF와 CNC의 경우는 0.1%의 첨가량에서는 보강효과가 크지 않았으나 5%로 첨가량이 증가하면서 크게 강도가 증가하였다. 두 나노섬유는 셀룰로오스의 최소 결정단위의 크기까지 해섬이 되어 시트 제조시에 인피섬유사이에 적층되지 못하고 여과된 이유로 고려된다. 탄성율도 비강도와 같은 경향을 보였으며 모든 나노섬유에서 첨가량이 증가함에 따라 탄성율이 증가하였다.

### 3.5. 셀룰로오스 나노섬유 강화 닥나무 인피섬유 시트의 표면 특징

Fig. 5는 시트 표면 및 나노섬유 첨가(0.1%와 5%) 시트 표면의 전자현미경 사진이다. 나노섬유 미첨가



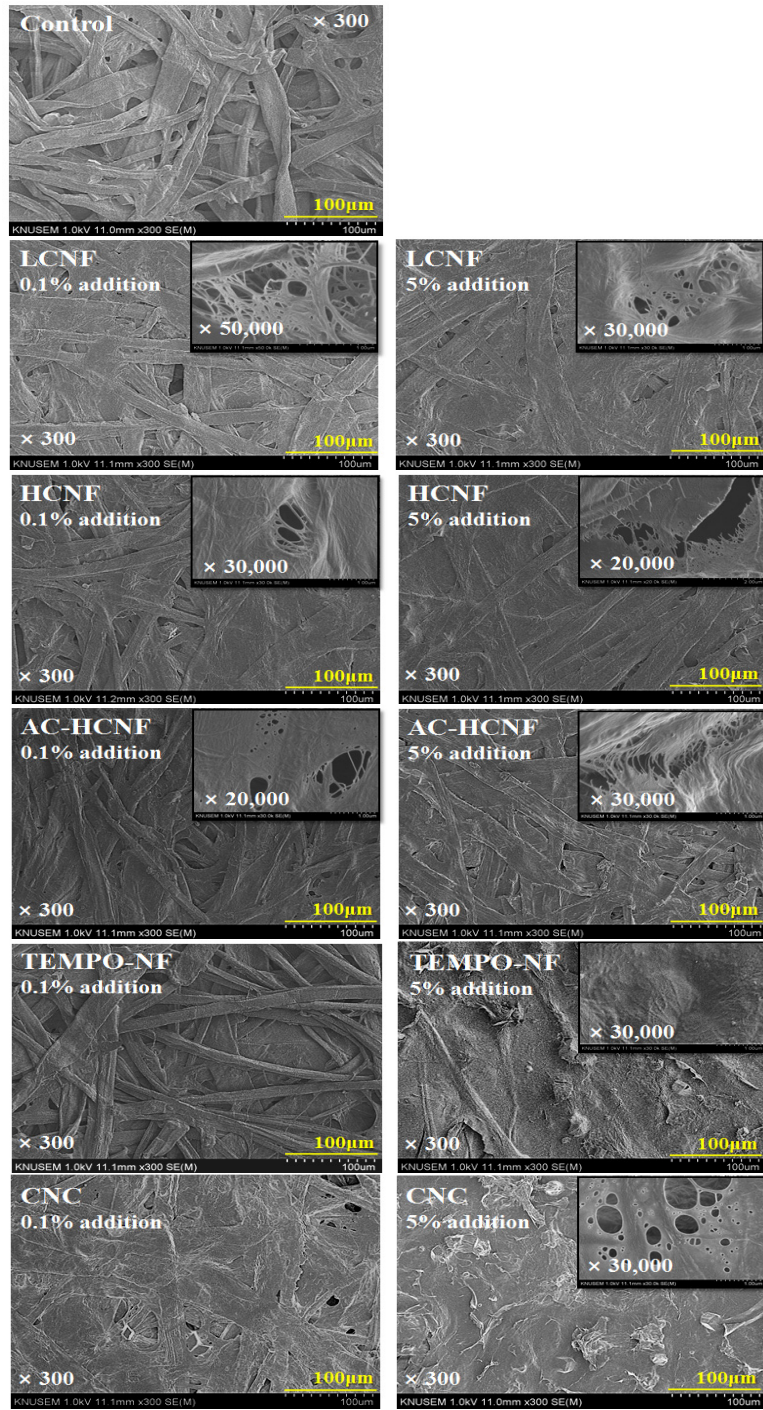


Fig. 5. Morphology of the surface of nanofiber-reinforced Korean Traditional Paper.

시트는 인피섬유가 교차적으로 그물망 형태로 초지된 것을 알 수 있었으며, 섬유직경은 50  $\mu\text{m}$  이내로 보이고 있다. 모든 나노섬유에 있어서, 첨가량이 0.1%에서 5%로 증가하면서 인피섬유 표면 및 섬유사이의 공극에 나노섬유가 피복되어 있는 것이 확인되었다. 특히, 5%의 첨가량의 확대사진에서 명확히 인피섬유 사이에 피복되어 있는 나노섬유를 확인할 수 있다. 이러한 나노섬유의 코팅이 시트의 평활도, 투기도, 인장강도 특성을 향상시킨 것으로 고려된다. 그러나, TEMPO-NF의 경우 0.1%의 첨가량으로는 인피섬유만의 표면과 거의 유사하였으며, 섬유사이에 나노섬유가 거의 확인되지 않아, 인장강도 특성의 향상이 타 나노섬유에 비하여 크지 않은 것으로 고려된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 다펜 인피섬유에 성질이 다른 각종 나노섬유의 첨가 및 첨가량이 다펜 인피섬유 시트의 특성 변화를 어떠한 영향을 미치는지 조사하여 보았다. 조사한 모든 나노섬유에 있어서 첨가량이 증가함에 따라 감압여과과정에서 측정된 여수시간이 매우 길어졌으며, 평활도, 인장강도 특성이 향상되었다. 이러한 특성 향상은 나노섬유가 마이크로 스케일의 인피섬유의 표면 및 사이의 공극에 피복되어 지력향상제로서의 역할을 하는 것으로 고려되었다. 또한, HCNF, AT-HCNF, TEMPO-NF, CNC의 경우는 가시광선의 파장보다 작은 크기로 해섬이 가능하여 투명성을 발휘할 수 있어, 첨가량의 조절에 따라서는 한지 고유의 질감 및 디자인을 그대로 유지하면서 강도적 성질을 향상시킬 수 있는 가능성도 있어 보인다. 더욱이 수입산 다펜 인피섬유의 낮은 품질을 보완할 수 있는 방법의 일환으로서도 셀룰로오스 나노섬유의 활용이 기대된다.

#### 사 사

본 연구는 2015년도 산림청 ‘산림과학기술개발사업(과제번호: S211315L010130)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 강도 실험에 협력하여 주신 국립산

림과학원의 이선영 박사님께 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., Ireana Yusra, A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers* 87: 963-979.
- Abitbol, T., Kloser, E. Gray, D.G. 2013. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose* 20(2): 785-794.
- Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., Gaillard, C., Garnier, C., Doublier, J.L. 2010. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers* 80: 677-686.
- Azeredo, H.M.C. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42: 1240-1253.
- Cherian, B.M., Leão, A.L., Souza, S.F., Costa, L.M.M., Olyveira, G.M., Kottaisamy, M., Nagarajan, E.R., Thomas, S. 2011. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers* 86: 1790-1798.
- Choi, T.H., Cho, N.S. 1996. New korean traditional papermaking from paper mulberry (I) - Pulp characteristics of *Broussonetia kazinoki* Siebold -, *Journal of Korea TAPPI* 28(1): 49-59.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9: 57-65.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. 2009. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*



- 10: 162-165.
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews* 110(6): 3479-3500.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T. 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules* 9: 1579-1585.
- Isogai, A. 2013. Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *J. Wood Sci.* 59: 449-459.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H. 2007. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys. A* 89: 461-466.
- Iwamoto, S., Yamamoto, S., Lee, S.H., Ito, H., Endo, T. 2014. Mechanical and thermal properties of polypropylene composites reinforced with lignocellulose nanofibers dried in melted ethylene-butene copolymer. *Materials* 7: 6919-6929.
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., Sheltami, R. M. 2012. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fiber. *Cellulose* 19: 855-866.
- Kwon, O.H., Kim, H.C. 2011. Preliminary study on automation of bark peeling process for paper mulberry, *Journal of Korea TAPPI* 43(4): 59-66.
- 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, H.V., Hamid, S.B.A., Zain, S.K. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *The Scientific World Journal* 2014: 1-20.
- Lee, M.G., Yun, S.R., Kim, M.J. 2006. Dyeing of Hanji using Kenaf and improvement of printability. *Proceedings of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry Conference* 10: 233-239.
- 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.H., Inoue, S., Teramoto, Y., Endo, T. 2010. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process II: Effect of hot-compressed water treatment. *Bioresource Technology* 101: 9645-9649.
- Li, M.C., Wu, Q., Song, K., Qing, Y., Wu, Y. 2015. Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 5006-5016.
- Lu, P., Hsieh, Y.L. 2010. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers* 82: 329-336.
- Nogi, M., Yano, H. 2008. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Adv. Mater.* 20: 1849-1852.
- 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(10): 1342-1347.
- Park, C.W., Lee, S.H., Han, S.Y., Kim, B.Y., Jang, J.H., Kim, N.H., Lee, S.H. 2015. Effect of different delignification degrees of Korean white pine wood on fibrillation efficiency and tensile properties of nanopaper. *J. Korean Wood Sci. Technol.* 43(1): 17-24.
- Park, S.C., Lim, H.A., Oh, S.W. 2014. Study of functional of hanji using ceramic from

- Broussonetia kazinoki* Sieb. Journal of Agriculture & Life Science 48(3): 53-61.
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J.Y., Agarwal, U., Cai, Z., Wu, Y. 2013. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. Carbohydrate Polymers 97: 226-234.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromolecules 8: 2485-2491.
- Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., Rojas, O.J. 2014. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. Current Opinion in Colloid & Interface Science 19: 383-396.
- Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. 2010. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. Polymers 2: 728-765.
- Siró, I., Plackett, D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. Cellulose 17: 459-494.
- Yoon, S.L., Kim, H.J. 2002. Manufacturing of color hanji using bast fibers stained dyed by two reactive dyes. Journal of Korea TAPPI 34(4): 44-50.