

Microfibrillated Cellulose (MFC)와 중질탄산칼슘 (GCC)로 구성된 복합충전제를 이용한 종이 물성 향상

이중명[†]

접수일(2016년 4월 11일), 수정일(2016년 4월 18일), 채택일(2016년 4월 19일)

Paper Properties Improvement by adding Microfibrillated Cellulose-Mineral Composites

Jung Myoung Lee[†]

Received April 11, 2016; Received in revised form April 18, 2016; Accepted April 19, 2016

ABSTRACT

Increasing the amount of filler in paper is of high interest for paper industry while maintaining its key sheet quality properties. In this study, a MFC-GCC composite, made through a co-grinding NBSK (Northern bleached softwood kraft) pulp with a ground calcium carbonate (Intracarb 60), was used as a strength aid in paper in order to evaluate a potential cost reduction through filler increase without sacrificing paper quality. Hand-sheets were made of NBSK and/or eucalyptus pulp by using white water recirculation in a Tappi sheet former and was compared its properties without or with MFC additions at different filler levels. It was found that the MFC-GCC composite has a large surface area compared to the fiber, allowing the formation of more hydrogen bonds in the web, thus giving natural strength to the paper. Overall results are encouraging that the MFC-GCC composite allows papermaker to reduce basis weight and maintain critical sheet properties.

Keywords: *Microfibrillated cellulose, MFC-mineral composites, paper strength, high loading*

• Imerys Technology Center(618 Kaolin Rd, Sandersville, GA, 31082, USA)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: jungmyoung.lee@imerys.com

1. 서론

인쇄용지 제조 시 주재료인 목재펄프 이외에도 종이 인쇄적성을 향상시키고 백색도나 불투명도와 같은 광학적 성질을 향상시키기 위해 경질 및 증질 탄산칼슘, 클레이 (clay), 탈크(talc) 등과 같은 충전제를 사용하고 있다¹⁾. 더불어 충전제의 사용은 상대적으로 값비싼 목재펄프를 값싼 충전제로 대체함으로써 원가절감의 효과도 기대할 수 있다. 하지만 충전제는 섬유간의 결합력을 방해하여 종이의 강도를 감소시키고 이로 인해 초지기의 운전성에 영향을 미치기 때문에 생산단계 절감을 위해 충전제를 효율적으로 사용하기에는 한계가 있다²⁾. 이러한 문제점을 극복하기 위해 제지산업 및 관련 연구기관에서는 지속적으로 종이 내의 충전제 함량을 높이기 위해 다양한 연구가 진행되어 왔다.

일반적으로 충전제를 지료에 직접 투입하고 양성고분자 등의 지력증강제를 사용하는 방법이 널리 사용되고 있다. 하지만, 과다하게 사용할 경우에는 지함이 나빠지고, 보류되지 않은 경우에는 공정수에 유입되어 여러 가지 문제를 야기시킬 수 있다. 이외에도 섬유내의 lumen loading 기술, 선응집기술(prefloculation technology), 다층 고분자층을 이용한 layer-by-layer 에셈블 기술, 충전제를 split하여 투입하는 이원화 기술(dual flow addition), 고분자를 이용하여 충전제의 표면을 개질하는 기술 등 다양한 방법들이 연구되고 있다³⁻⁷⁾.

최근 들어 Morseburg와 Chinga-Carrasco⁸⁾는 TMP 펄프의 지력증강제로 MFC를 사용하여 clay가 35% 정도 충전된 SC(supercalendered magazine) 종이 제조를 시도하였다. MFC는 바이오매스 유래의 재생 가능한 재료로서 현재 다양한 분야에서 연구되고 있는 재료 중 하나이다. MFC는 통상적으로 목재펄프를 균질화(homogenization) 혹은 micro-grinding 등의 기계적 처리방법을 통해서 만들어지며 장폭비(aspect ratio, l/d)가 제지용 섬유보다 3배 정도 높고 균질화에 의해 제조된 MFC는 비표면적이 10배 가까이 증가하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 비표면적 증대와 더불어 섬유간 혹은 미세섬유간 수소 결합을 할 수 있는 표면 수산기(hydroxyl group)가 기하급수적으로 증가한다. 이러한 수산기는 다양한 화학적 개질을 통해서 작용기(functional group)로 변환되어 MFC가 가지고 있지 않는 새로운 특성을 부여 할 수도 있다¹⁰⁻¹²⁾. 하지만 펄프를 MFC로 변환시키는 공정은 상당

한 에너지가 요구된다. 소비되는 에너지를 절감하기 위해서 효소 처리 및 화학적 처리 등의 전처리를 병행하는 공정도 보고되고 있다¹³⁻¹⁵⁾. 최근에는 전처리 공정 없이 충전제와 co-grinding한 펄프를 효율적으로 MFC화 시키는 기술이 개발되어 MFC-mineral 복합 충전제로서 다양한 종이 제조를 위해 시도되고 있다¹⁶⁾.

본 연구에서는 이러한 co-grinding 공정을 통하여 생산된 MFC-mineral (GCC) 복합 충전제를 이용하여 고충전지 제조 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구는 활엽수 표백 크라프트 펄프(Eucalyptus)와 침엽수 표백 크라프트 펄프 (NBSK)를 사용하여 수초지를 제조하였다. 실험에 사용한 MFC-mineral 복합 충전제는 침엽수 표백 크라프트 펄프와 증질탄산칼슘(GCC, Intracarb 60)을 이용하여 제조한 것을 분양 받아 사용하였다. 이 복합 충전제의 MFC와 GCC구성비율은 각각 20%와 80%이고, 고형분 함량은 10%였다. 대조구에 첨가된 GCC는 고형분 함량이 68%인 GCC를 Imerys사로부터 분양받아 20%로 희석하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

70%의 유칼립투스 펄프와 30%의 NBSK로 혼합된 펄프를 550 ± 5 mL CSF의 여수도 수준을 갖도록 실험실용 Valley beater로 고해를 실시하였다. 고해된 혼합펄프를 농도가 0.3%가 되도록 희석을 실시하여 펄프지료를 준비하였다.

2.2.2 수초지 제조

백수를 재순환시켜 각 조건마다 12장의 수초지(목표 평량 80 g/m²)를 Mesmer사의 자동 수초기를 이용하여 제작하였다. 대조군으로 20%로 희석한 GCC를 사용하여 수초지 내에 증질탄산칼슘이 8%에서 38%로 충전된 수초지를 제작하였다. 실험군으로는 MFC가 3% 혹은 5% 함유되고 대조군과 동일한 증질탄산칼슘(8-38%)이 충

전된 수초지를 제작하였다. 복합 충전제 유래의 GCC 부족분을 채우기 위해서 20%로 희석된 GCC를 함께 투입하여 중질탄산칼슘이 8%에서 38%가 되게 하였다. 보류제는 전건펄프 대비 200 ppm의 C-PAM(Percol 292, BASF)을 사용하였다.

2.2.3 펄프 및 MFC-GCC 복합충전제의 특성

본 실험에 사용된 펄프의 특성을 평가하기 위해 Kaajaani 섬유분석기(FS300)을 이용하여 섬유장 및 섬유폭을 측정하였다(Table 1). MFC-GCC 복합충전제의 입도 크기(particle size)를 측정하기 위해 Malvern사의 particle size analyzer (Insitac)를 이용하였다(Table 2). 또한, 복합 충전제의 MFC직경을 측정하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 다양한 배율(500 - 150,000 배)로 얻어진 SEM 사진을 ImageJ(open source image processing program)으로 측정하였다(Table 2). 또한 사용된 MFC-GCC 복합충전제의 특성을 비교·분석하기 위해 NBSK 펄프와 NBSK 펄프를 이용하여 Super Masscolloider(Masuko)를 이용하여 5번 반복 처리하여 만든 시료(MFC)도 분석하였다.

Table 1. Fiber length and width of NBSK

	Length (mm)*	Width (μm)
NBSK	2,14	23,1

*Average length weighted fiber length

Table 2. Characterization of NBSK pulp, MFC-GCC composite and 5 passes generated by Super Masscolloider

Details	Median ESD ^a laser dif-fraction (μm)	Median fibril diameter (μm) by weight (SEM estimation ^b)	% fibril diameter <100 nm by weight
NBSK pulp	N/D ^c	32,5	0,0095
5 passes of Super Masscolloider	N/D ^c	16,0	0,044
MFC-GCC composite	145	3,5	1,0

^a ESD: Equivalent spherical diameter

^b Estimation: the shape of MFC measured was assumed that a cylinder at a fixed length to calculate the weight of the MFC of interest

^c N/,D: Not determined

2.2.4 종이 물성 분석

종이 물성 분석을 위해서 각 실험 조건당 초지된 12장의 수초지중 7번째부터 12번째의 수초지를 사용하였다. 종이 물성을 평가하기 위해 선택된 수초지 6장을 23±1°C, 상대습도 50±2%의 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리한 후, TAPPI Test Methods에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 밀도, 인장강도, 신장율, TEA, Young modulus, 인열강도, Scott bond, 백색도, 및 불투명도를 측정하였다. 종이의 회분 함량은 950°C의 회화로에서 1시간 태워서 LOI(loss on ignition, 0,565)를 보정하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MFC-GCC 복합충전제의 특성

MFC-mineral 복합충전제는 다양한 종류의 펄프와 충전제를 co-grinding하여 펄프를 MFC화 시키는 공정으로 제작하는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 사용된 충전제는 펄프를 MFC화 시키는 보조제로서 사용되며 중질 및 경질 탄산칼슘, kaolin, talc, TiO₂ 등 다양한 충전제를 사용할 수 있다고 보고되고 있다. 본 실험에 사용된 MFC-min-

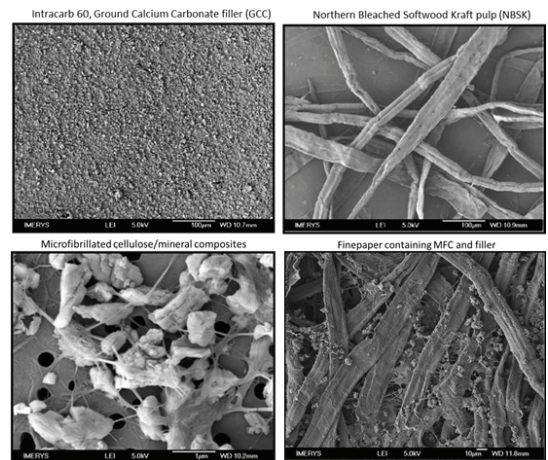


Fig.1. Co-grinding pulp to MFC in the presence of mineral (GCC). Process inputs (top left and right above) and output (bottom left). SEM surface image containing MFC and filler in the paper (bottom right). Note the difference in magnification.

eral 복합충전제는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 GCC와 NBSK를 사용하여 조제하였다. 사용된 NBSK 펄프의 평균 섬유장과 폭은 각각 2.14 mm와 23.1 μm 로 일반적인 침엽수 크라프트 섬유 형태학적 특성을 나타내고 있다(Table 1). Table 2는 NBSK 펄프와 그 펄프를 이용하여 제조한 Super Masscolloider MFC 및 MFC-GCC 복합 충전제의 직경을 나타내었다. MFC-GCC 복합충전제의 직경이 다른 시료 보다 적고, 또한 100 nm보다 작은 피브릴의 비율은 점진적으로 증가함에 따라 복합 충전제의 MFC화 정도가 크다고 할 수 있다. SEM 사진을 이용하여 MFC의 직경을 측정하는 방법의 신뢰성을 확인하기 위해 NBSK 펄프를 이용하여 같은 방법으로 SEM 직경을 비교를 하면 Kajaani 섬유 분석기로 분석한 결과 보다 9.4 μm 측정 차이를 보이고 있다. 그러므로 Table 2에 표시한 피브릴의 직경은 Super Masscolloider로 만든 MFC의 경우는 약 11.4 μm 및 복합 충전제의 직경은 2.5 μm 으로 추정이 가능하다. 하지만, MFC-GCC 복합 충전제의 ESD(Equivalent spherical diameter)는 145 μm 로 펄프 섬유의 섬유장으로 변환 할 경우 약 15배 정도 MFC화 된 것으로 판단할 수 있다. 그리고 SEM 사진 분석으로 얻어진 3.5 μm 혹은 보정된 2.5 μm 직경 수치를 섬유폭으로 변환 시킬 경우 약 7 - 9배 정도로 MFC화 되었다고 할 수 있다. 이러한 MFC화 정도는 전처리를 병행하여 제조된 MFC의 직경인 50 - 60 nm¹⁷⁾와 비교한다면 MFC-GCC 복합충전제는 coarser 입자를 가진 MFC라고 할 수 있다.

3.2 MFC-GCC 복합충전제 첨가에 따른 종이의 특성 변화

일반적으로 장섬유를 고해하는 과정에서 생긴 2차 fines (secondary fines)은 fibril-like과 같은 섬유 형상을 가지고 있고 장섬유에 비해 표면적이 크기 때문에 미세섬유 혹은 fines의 수초지 내의 보류정도에 따라 종이의 물성에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. 이러한 이유로 수초지 제작시 single pass방식 보다는 백수를 재순환해서 수초지를 제조해야 한다고 알려져 있다. 그 이유는 백수를 재순환해서 제조한 6-7번째 수초지부터 fines 혹은 미세섬유의 보류도가 안정화 단계 (steady-state)에 도달하여 그 이후로 제작된 수초지로 물성변화 관찰 하는 것이 보다 정확하게 물성변화를 구명할 수 있기 때문이다¹⁹⁾. 본 연구에서도 앞서 기술 한 바

와 같이 MFC-GCC 복합 충전제유래의 MFC 첨가에 따른 수초지의 정확한 물성 변화 관찰을 위해 백수를 재순환하여 7번째의 수초지부터 그 물성 변화를 측정하였다.

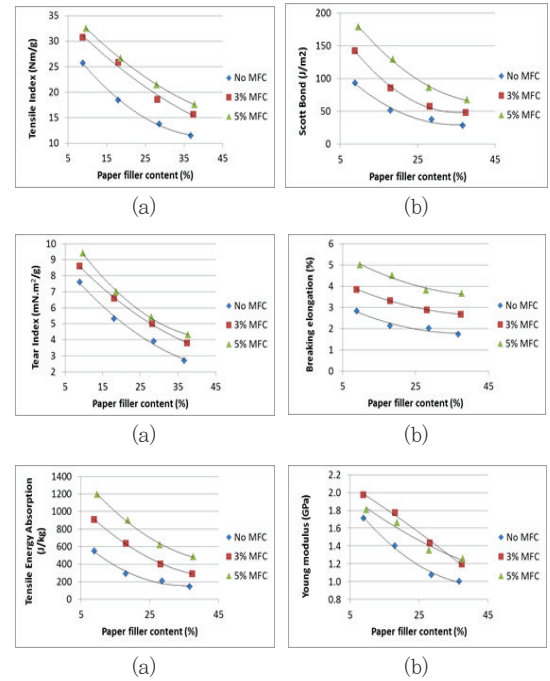


Fig. 2. Tensile index (a), Scott bond (b), tear index (c), breaking elongation (d), TEA (e), and Young modulus (f) at different filler levles without or with MFC additions.

Fig. 2와 3에 MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC를 3%와 5%를 사용하여 초지하였을 때 회분 함량 증가에 따른 종이의 강도적 특성 변화를 나타내었다. 여기에 대조군으로 MFC를 첨가하지 않고 동일한 회분 함량 증가에 따른 종이의 특성 변화도 같이 나타내었다. MFC를 사용하지 않고 종이의 회분 함량이 20%에서 30%로 종이 내의 증질탄산칼슘이 10% 증가 시 종이의 물성변화를 Fig. 2-3의 수치를 바탕으로 Table 3에 요약하였다. 인장강도는 18.9 Nm/g에서 13.9 Nm/g로 약 26.7%가 감소하였고, Scott bond는 59.2 J/m²에서 36.9 J/m²로 약 37.7%가 감소하였고, 인열강도는 5.4 mN.m²/g에서 3.7 mN.m²/g로 약 31.7%가 감소하였으며 벌크 역시 2.6% 정도 감소하였다. 오직 불투명도만 약 1.5 unit가 증가하였다. 이는 종이의 회분 함량이 증가할수록 증가된 충전제가 섬유간의 결합력을 방해하고 하중을 지지하

는 섬유비의 비율이 상대적으로 적어지기 때문에 종이의 강도는 감소하는 것이다²⁰⁾. 그러므로 지력증강제의 첨가 없이 종이의 강도를 유지하면서 종이 내의 회분 함량을 증가시키는 데에는 한계가 있다.

MFC 무첨가에 반해, MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC를 첨가하여 수초지의 회분 함량을 증가시킬 경우에는 MFC 첨가량 및 증대된 회분 함량에 따라 종이의 물성 변화가 달랐다. Table 4에는 MFC 첨가하지 않고 수초지의 회분 함량이 20% 일 때의 종이물성을 기준으로, 5% MFC를 첨가해서 수초지의 회분 함량이 30% 일 때의 종이 물성 변화를 Fig. 2-3의 수치를 바탕으로 요약하였다.

인장강도는 21.1 Nm/g로 약 12% 증가하였고 신장률은 71.1% 증가하였고 TEA는 631.7 J/kg으로 85%의 현저하게 증가한 반면에 Young modulus는 1.4 GPa로 유지됨을 확인하였다. MFC-GCC 복합충전제의 MFC는 기존의 나노 혹은 finer한 MFC에 비해 상대적으로 coarser한 입자를 가졌기 때문에 Young modulus의 개선효과는 미미한 것으로 판단된다. 하지만 MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC는 낮은 비표면적으로 인해서 나노 혹은 finer한 MFC 보다도 보류도는 높고, wet-end chemicals에 대한 사용률은 상대적으로 낮을 것으로 판단된다. 또한 높은 신장률과 TEA는 지필(web)의 신축율(stretchable)을 향상시킴으로서 초지 혹은 가공공정 시 지절을 방지하기 때문에 작업 운전성에도 긍정적인 효과가 있을 것으로 사료된다. 파열강도 및 Scott bond는 각각 20%와 50%가 증가한 반면에 인열강도 증가에 대한 효과는 미미한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 MFC 첨가로 인해 효과적으로 지력을 증가시킴으로서 충전제의 함량을 증가시키고, 증가된 강도만큼 종이 내의 회분 함량을 더 증가시킴으로서 고충전된 종이 혹은 비섬유화(de-materialized)된 종이를 생산 할 수 있는 것으로 사료된다.

종이의 회분 함량이 증가함에 따라 빛의 광산란도가 24.7% 증가하였고, 불투명도는 90.9%로 3.2 unit가 증가하였지만 백색도는 증감 없이 유지되었다 (Table 4). 일반적으로 충전제가 함유 되지 않는 종이의 경우에는 빛의 광산란도가 증가하면 종이의 강도는 감소하는 것으로 알려져 있다. 이는 섬유간 결합력 (RBA)이 증가하면서 종이 내에 빛이 산란을 할 수 있는 공간이 감소하기 때문이다. 하지만, 충전된 종이의 경우에는 빛의 광산란이 종이 내의 섬유간의 결합이 없는 곳, 미세섬유 혹은 fines

가 있는 곳, 충전제가 위치하고 있는 곳에 일어난다고 알려져 있다²¹⁾. Fig.3 (a)는 빛의 광산란과 인장강도의 관계를 나타내었다. MFC첨가 유무에 상관없이 빛의 광산란이 증가하면 인장강도가 감소하는 경향을 보이고 있다 (Fig. 3). 하지만 MFC를 첨가한 경우에는 MFC 무첨가에 비해 인장강도도 높고 광산란도 수치도 높게 나타났다.

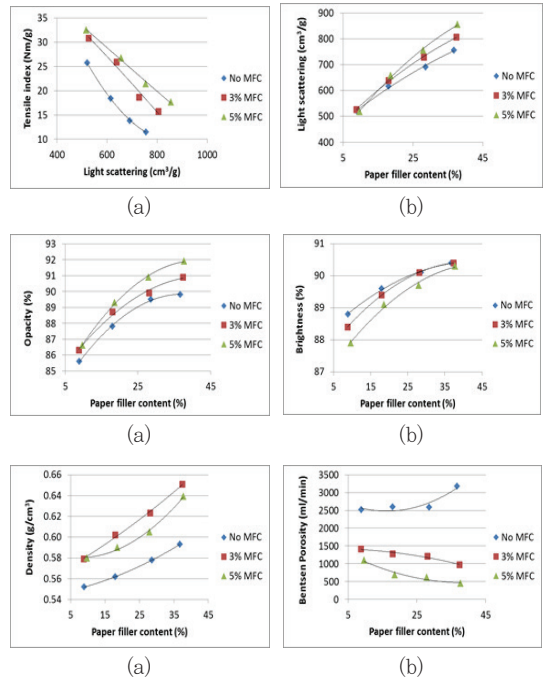


Fig. 3. Relationship between tensile index and light scattering (a), light scattering (b), opacity (c), brightness (d), density (e), Bensen porosity (f) at different filler levels without or with MFC additions.

이러한 결과는 MFC와 충전제가 효율적으로 종이 두께 방향(Z-direction)으로 분포되고 있고, MFC 첨가에 따른 미세섬유부분이 상대적으로 증가하기 충전제의 비율이 증가함에 따라 충전제에 의해 확보된 공간에 MFC가 효율적으로 분포하여지기 때문이라 사료된다. 또한 이러한 광산란도의 증가에 의해 불투명도가 90.9%로 약 3.2 unit로 증가하였다. 일반적으로 화학적 개질을 통한 충전제 함량을 높이는 방법⁷⁾ 불투명도에 대한 효과가 미미한 것으로 보고되는 것에 비해 MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC 첨가는 불투명도에 대한 명확한 증가를 보이고 있다.

Table 2. Overall effects of handsheets prepared with 30% filler content by addition of 3% MFC compared to 20% filler content without MFC addition

Properties	30% paper filler content with 5% MFC addition	Value changes (% or unit)*
Tensile index (Nm/g)	21.1	11.5% gain
Breaking elongation (%)	3.9	71.1% gain
Tensile energy absorption (J/kg)	631.7	85.0% gain
Young modulus (GPa)	1.4	0.2% gain
Burst index (kN/g)	1.4	19.8% gain
Scott bond (J/m ²)	88.8	50.1% gain
Tear index (mN.m ² /g)	5.3	0.9% loss
Brightness (%)	89.8	-0.2 unit loss
Opacity (%)	90.9	3.2 unit gain
Light scattering (cm ³ /g)	773.5	24.7% gain
Bentsen porosity (mL/min)	571	78.5% loss
Density (g/cm ³)	0.617	8.9% gain

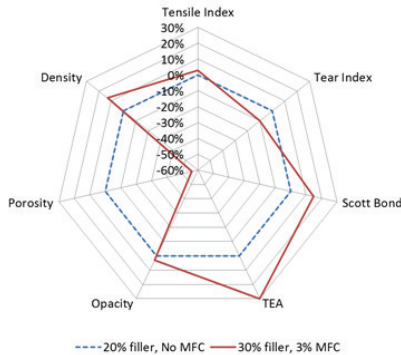


Fig. 4. Co-grinding pulp to MFC in the presence of mineral (GCC). Process inputs (top left and right above) and output (bottom left). SEM surface image containing MFC and filler in the paper (bottom right). Note the difference in magnification.

5% MFC 첨가에 따라 섬유 결합력이 증가 되어 종이의 밀도가 약 8.9% 증가하였다. 하지만 투기도는 약 79% 감소하였다 (Table 4). Fig. 3 (e-f)는 MFC 첨가 유무에 상관없이 충전제가 증가함에 따라 밀도는 증가하는 경향을 보이지만, MFC를 첨가하지 않는 대조구는 open 구조의 종이를 제조할 수 있지만, MFC를 첨가하면 closed 된

구조를 가진 종이를 제조할 수 있다. 이러한 밀도의 증가는 평활도를 향상시켜 캘린더링 작업 시 더욱 적은 에너지로 종이의 평활도를 개선시킬 수 있는 이점도 있다. 또한 CTMP와 같은 coarser한 펄프를 사용하여 종이의 적절한 벌크를 유지 할 수 있는 방법도 있다. 투기도의 감소는 도공 시 도공액의 hold-out을 증가시키고 혹은 도공액속의 수분이 base paper로 이동되는 것을 방지해 줄 것으로 판단된다.

Fig. 4는 MFC를 첨가하지 않고 20%의 증질탄산칼슘으로 충전된 수초지와 3%의 MFC를 첨가하여 30% 증질탄산칼슘으로 충전된 수초지의 물성을 간략하게 도식화 하였다. 5% MFC첨가할 때와 같이 인장강도, Scott bond, TEA, 밀도가 증가하였고, 그에 비해 인열강도 및 투기도는 감소하였다.

4. 결론

본 연구에서는 MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC를 첨가하여 종이의 물리적 및 광학적 성질은 유지하면서 충전제의 함량을 증가시킬 수 있는 지를 검토하였다. 백수를 재순환시켜 8 - 38%의 회분 함량을 가진 MFC 무첨가 수초지와 MFC 첨가된 수초지를 제작하여 종이의 물성을

비교·분석하였다. MFC 무첨가 수초지 중 회분 함량이 20%와 30%인 수초지를 비교했을 때 회분 함량이 10% 증가함에 따라 증가된 충전제가 섬유와 섬유결합을 방해하여 종이 강도를 현저히 저하시키는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 MFC가 첨가되고 회분 함량이 30%인 수초지는 회분 함량이 10% 가량 증가하였지만, 첨가된 MFC의 비표면력의 증대로 인한 섬유간의 결합력이 증가하여 종이의 강도는 유지되면서 증대된 충전제로 인해 섬유간의 공극에 MFC가 충전이 되어 광산란도를 증가시키는 역할을 함으로써 광학적 특성을 증가시켰다.

그러므로 본 연구를 통해 MFC-GCC 복합충전제 유래의 MFC는 치료조성 중 가장 값비싼 펄프를 대체하여 충전제의 함량을 증가시키면서 종이의 강도를 유지하고 광학적 성질을 효과적으로 상승 시킬 수 있음을 확인하였다.

Literature Cited

1. Clark, E. B., Line used for Precipitated Calcium Carbonate(PCC) for the Paper Industry, Innovations and Uses for Lime, ASTM STP 1135, D.D. Walker, Jr., T.B. Hardy, D.C. Hoffmann, and D.D. Stanley, Eds., American Society for Testing and materials, Philadelphia, PA, 1-7 (1992).
2. Mohlin, U. B., The influence of mechanical pulp quality on the properties of filler-containing papers, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 4(1):44-50 (1986).
3. Park, S. H., and Shin, D. S., Effects of the preflocculated domestic fillers on the strength and optical properties in highly-filled paper-making, *Journal of Korea TAPPI* 19(4):44-61 (1987).
4. Lee, S., Ryu, J., Chin, S. M. and Youn H, J., Effect of polyelectrolyte types in Layer-by-layer multi-layering treatment on physical properties of paper, *Journal of Korea TAPPI* 41(4):65-72 (2009).
5. Cho, B. U., Kim, H. J. and Won, J. M., Production of high loaded paper by dual flow addition of fillers (I)-Effect of filler addition at thick stock on paper properties and papermaking process, *Journal of Korea TAPPI* 43(4):23-30 (2011).
6. Choi, D. C., Choi, E. Y., Won, J. M., and Cho, B. U., Paper strength improvement by anionic PAM and cationic starch adsorbed PCC, *Journal of Korea TAPPI* 45(1):59-66 (2013).
7. Lourenco, A. F., Gamelas, J. A. F. and Ferreria, P. J., Increase of the filler content in papermaking by using a silica-coated PCC filler, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29(2):242-247 (2014).
8. Morseburg, K., and Chinga-Carrasco, G., Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets, *Cellulose* 16:795-806 (2009).
9. Spence, K. L, Venditti, R. A., Habibi, Y., Rojas, R. J., and Pawlak, J. J., The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical processing and physical properties, *Bioresource Technology* 101(15):5961-5968 (2010)
10. Ernest_Saunders, R., Pawlak, J. J., and Lee, J. M., Properties of surface acetylated microfibrillated cellulose relative to intra- and inter-fibril bonding, *Cellulose* 21:1541-1552 (2014).
11. Siqueira, G., Bra, J., and Dufresne, A., Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications, *Polymers* 2:728-765 (2010).
12. Lee, J. M., Pawlak, J. J., and Heitmann, J. A., Longitudinal and concurrent dimensional changes of cellulose aggregate fibrils during sorption stages, *Materials Characterization* 61(5):507-517 (2010).
13. Lee, J. M, Pawlak, J. J., and Heitmann J. A., Local morphological and dimensional changes

- of enzyme-degraded cellulose materials measured by atomic force microscopy, *Cellulose* 14:643–653 (2007).
14. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., and Isogai, A., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules* 8:1934–1941 (2006).
 15. Ahn, E. B., Hong, S. B., Kim, K. J. and Eom, T. J., Micro-fibrillated cellulose preparation with enzyme beating pretreatment and effect on paper strength improvement, *Journal of Korea TAPPI* 47(6):57–65 (2015).
 16. Svending, P., Commercial break-through in MFC processing, 2014 Tappi International Conference on Nanotechnology for renewable Materials conference, Vancouver, (2014).
 17. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A., Nanocellulose: A new family of nature-based materials, *Angewandte Chemie International edition* 50(24):5438–5466 (2011).
 18. Retulainen, E., Moss, P., and Nieminen, J., Effect of fines on the properties of fibre networks, 10th Fundamental Research Symposium, Oxford, 727–769 (1993).
 19. Giner Tovar, R., Fischer, W. J., Eckhart, R., and Bauer, W., White water recirculation method as a means to evaluate the influence of fines on the properties of handsheets, *Biore-sources* 10(4):7242–7251 (2015).
 20. Krogerus, B., Fillers and pigments, In the papermaking science and technology book series, Gullichsen, J and Paulapuro, H, Eds., 4, Papermaking chemistry, 117–149 (2000).
 21. Bown, R., The relationship between strength and light scattering coefficient for filled papers, In Transactions of the fundamental research symposium, vol 2, Mechanical engineering publications, Oxford, 543–577 (1985).