

고분자전해질 multilayering 나노기법을 도입한 펄프섬유의 전기화학적 특성에 관한 기초 연구

윤혜정[†] · 진성민 · 류재호 · 권현승
(2007년 9월 30일 접수: 2007년 10월 26일 채택)

Basic Study on Electrochemical Properties of Multilayered Pulp Fibers with Polyelectrolytes

Hye Jung Youn[†], Seong Min Chin, Jae Ho Ryu, and Hyun Seung Kwon
(Received September 30, 2007: Accepted October 26, 2007)

ABSTRACT

LbL multilayering technology introduced by Decher is a nano technique that a substrate surface is layered by the successive deposition of polyelectrolytes with positive and negative charge. We investigated the electrochemical properties of LbL multilayered pulp fibers with poly-DADMAC and PSS. Three types of pulp - Hw-BKP, BCTMP and KOCC- were treated with polyelectrolytes. Zeta potentials of multilayered fibers ranged from +30 mV to +40 mV, depending on the initial zeta potential of pulp fibers and fines content. All kinds of pulp which were examined in this study, however, showed a similar zeta potential of -35 mV after layering with PSS. To obtain pulp fiber with a uniform and stable zeta potential, BCTMP and KOCC pulp fibers should be multilayered above 5 times. The addition level of polyelectrolytes had little influence on the zeta potential of pulp fibers.

Keywords : pulp fiber, polyelectrolyte, LbL multilayering, zeta potential, charge demand

1. 서 론

국내 제지의 경쟁력을 높이기 위한 실제적인 길은 원가 절감과 생산성 향상 그리고 고급 제품의 개발을 들

수 있다. 재활용 원료를 통해 원가를 절감할 수 있으나, 국내에서 활용되는 재활용 섬유의 품질이 더욱 열악해지는 현상은 이를 이용하여 좋은 종이 제품을 만드는 데에 걸림돌이 되고 있다. 그러므로 저급의 원료를 적

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)

[†] 주저자 (Corresponding Author):E-mail: page94@snu.ac.kr

절하게 개질하는 기술과, 기존 펄프 섬유 특성 개질을 통해 제지 공정을 개선시키고 제품의 새로운 용도를 발굴할 수 있는 기술의 개발이 절실히 요구된다.

펄프섬유의 기능을 향상시키기 위한 대표적인 기술로 리파이닝이 있다. 리파이닝을 통해 펄프섬유의 표면에 피브릴을 발생시켜 비표면적을 늘릴 수 있으며, 내부 피브릴 및 단섬유를 형성시켜 섬유간 결합을 증진시킬 수 있다. 이는 섬유의 특성 뿐 아니라 종이의 다양한 물성을 변화시킬 수 있는 대표적인 기술로서 최근에도 원료 및 리파이너 설비 인자 등에 따른 영향에 관해 지속적으로 연구되고 있다.¹⁾ 리파이닝 기술은 제지 현장에서 접근하기 용이하지만, 과도한 리파이닝은 섬유의 손상과 미세섬유의 발생을 촉진하기 때문에 제지공장의 생산성을 떨어뜨릴 우려가 있으며 에너지 비용이 증가하는 단점을 갖고 있다. 특히 재활용 섬유에 적용하는 경우 세심한 접근이 필요하다.²⁾ 따라서 섬유의 결합 가능성을 증대시키는 것을 넘어서 섬유에 새로운 기능을 부여할 수 있는 방안으로 최근 산업 전반에서 널리 연구되고 있는 나노 기술의 적용을 고려할 수 있다.

나노기술은 원자 및 분자 수준에서 유용한 구조를 만들기 위해 1-100 nm의 스케일을 다루는 넓은 범위의 기술을 뜻하는 것으로³⁾ 최근 재료 분야 및 콜로이드 분야 등에서 매우 유용한 기술로 널리 이용되고 있다. 국내에서 나노 기술은 다양한 고분자 재료 또는 IT 재료에 적용되어 왔으나 안타깝게도 제지 분야에는 연구된 바가 적다. 국외에서도 본격적으로 나노 기술을 제지에 적용한 연구는 2002년 이후부터 시작되었으며, 2005년 이후에 와서 활발하게 논의되고 있다. 따라서 국내 외적으로 제지의 나노 기술 연구는 초보적인 수준이라 할 수 있다. 나노 스케일을 측정할 수 있는 측정기를 이용하여 펄프 섬유와 종이를 분석한 연구로서, Nanko 등은 새로운 TEM (Transmission Electron Microscopy) 기법을 통해 섬유 내 고분자의 흡착 거동을 나노스케일로 분석하였으며,⁴⁾ Pawlak 등은 상대습도의 변화에 따른 셀룰로오스 섬유의 치수 변화와⁵⁾ 효소에 의한 셀룰로오스 섬유 표면의 변화를 AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하여 분석하였다.⁶⁾ 양이온성 PAM과 같이 보류제로 이용되거나 잉크젯용지의 코팅 안료로 이용되는 실리카는 3-5 nm의 크기를 갖는 나노 입자를 보통 응집시켜 사용되는데, 이러한 실리카를 안정성과 분산성을 지닌 나노 실리카로 제조할 수 있는 기

술이 개발되었으며,⁷⁾ 벚짚 등 비목재펄프로부터 바이오 실리카를 확보하여 이용할 수 있는 기술도 개발되고 있다.⁸⁾ 이 외 나노 크기의 이산화티탄을 이용하여 인쇄성과 작업성을 높인 종이 개발되고 있으며, 클레이 등 나노 입자의 개발에도 박차가 가해지고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 셀룰로오스 섬유와 관련해서는 친환경적인 고분자 바이오 복합재의 원료로 활용하는 기술이 알려지고 있다.¹¹⁾ 셀룰로오스의 결정성에 대하여 나노 스케일에서 구멍이 되고 있으며,¹²⁾ 셀룰로오스의 나노 결정과 피브릴이 자동차 및 항공우주산업에 응용되고 있다. 친환경적이고 강도 복합재의 제조를 위해 박테리아 셀룰로오스를 이용하는 연구도 수행되고 있다.¹³⁾

상기한 연구와 더불어 섬유 표면 특성 및 기능을 개질하기 위해서 LbL (Layer-by-Layer) 흡착 기술의 적용에 대한 연구가 수행되고 있다.¹⁴⁾ 대표적 표면 개질 기술인 LbL 기술은 PEM (Polyelectrolyte Multilayering) 기술로도 불리는데, 이는 펄프 섬유 또는 기타 매질의 표면을 정전기적 특성이 다른 고분자로 나노 코팅시킴으로써 특성을 변화시키고 기능을 부여하는 기술이다.¹⁵⁾ Decher에 의해 고안된 이 기술은 의학 및 공학 분야에서 최근 널리 이용되고 있다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 제지에의 적용은 2000년대 초기에 이르러 지력증강제 등 화학 첨가제에 의해 강도 향상이 어떤 기작에 의해 야기되는지 분석하기 위해 이 기술이 처음 적용되었다. Wågberg 등에 의하면 표면 전하특성이 다른 두 고분자를 펄프 섬유의 표면에 흡착시킴으로써 음이온의 펄프섬유를 양이온으로 변화시킬 수 있었으며, 이는 별도의 양이온성 지력증강제의 투입 없이도 건조 강도 및 습윤 강도를 향상시킬 수 있었다.¹⁴⁾ 이에 대한 연구는 특히 Lvov 등에 의해서 주로 진행되었다. 이들은 LbL 기법을 펄프섬유에도 입함으로써 화학 첨가제 없이 강도를 향상시킬 수 있다고 보고하였으며, 기능성 고분자를 흡착하게 될 경우 펄프 섬유에 새로운 기능도 부여할 수 있다고 보고하였다.¹⁸⁻²⁰⁾ 따라서 본 기술을 더욱 확대하고 정제한다면 국내 제지산업의 겪고 있는 어려움을 극복할 수 있는 한 방안이 되리라 생각된다. Lvov 등은 천연 크라프트 펄프를 원료로 하여 평가하였기 때문에, 펄프의 종류, 펄프 섬유의 이온성, 처리 조건 등 다양한 인자와 활용 가능성에 대한 연구는 아직 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 다양한 인자의 영향을 살펴보고 제지에의 활용성을 평가하기 위하여, 우선 기초 연구로서 특

성이 다른 세 종류의 펄프에 고분자전해질을 LbL multilayering한 후 변화되는 펄프 섬유유의 전기화학적 특성에 관하여 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프 (Hw-BKP), 표백열화학기계펄프 (BCTMP), 국산골판지고기 (KOCC)를 이용하였다. 펄프섬유에 multilayering을 실시하기 위한 고분자로서, 양이온성의 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Sigma aldrich) 과 음이온성의 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Sigma aldrich)를 사용하였다. 사용한 고분자전해질의 일반적 특성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 자료조성 및 섬유 특성 분석

실험용 해리기를 이용하여 공시 펄프를 30,000 rev. 으로 해리한 후 1%의 농도가 되도록 희석하였다. 준비된 자료의 섬유장은 Kajaani FiberLab (서울대학교

NICEM 보유)으로 측정하였으며, 미세섬유 함량은 TAPPI Test Method T261에 의거하여 평가하였다. 평가한 자료 특성이 Table 2에 제시되어 있다. 제타전위 측정이 가능한 수준의 전기전도도를 부여하기 위하여 0.005 M NaCl 용액을 자료 조성에 사용하였다. 0.005 M NaCl 용액의 투입으로 자료의 전기전도도는 520 μ S/cm였다.

2.2.2 LbL multilayering 및 전기화학적 특성 평가

pH 7.7의 조건에서 농도 1%의 펄프 자료 500 mL에 양이온성 고분자전해질 (poly-DADMAC)을 투입한 후 20분간 교반하였다. 흡착 반응 후 여과를 통해 자료 내 고분자전해질을 제거하고 증류수로 5분간 세척을 실시하였다. 2회 세척 후 음이온성 고분자전해질 (PSS)를 양이온성 고분자전해질과 동일한 양으로 투입한 후 20분간 교반하였다. 다시 2회 세척을 실시하고 poly-DADMAC을 투입하는 과정을 반복하여 multilayering을 실시하였다. 고분자전해질의 투입량은 3, 4, 5%로 달리하였다. PCD (Particle charge detector, Müttek Co.)를 이용하여 고분자 흡착 반응 직후 세척하기 전 여과 시 나온 여액의 전하요구량 (charge demand)을 측정하였다. 또한 섬유유의 표면전하를 측정하기 위해 2회 세척 후 자료의 제타전위를 SZP (System zeta potential,

Table 1. Properties of polyelectrolytes

Item	Poly-DADMAC	PSS
Charge density, meq/g	+ 8.93	- 4.63
molecular weight, g/mol	< 100,000	~ 70,000
chemical structure		

Table 2. Properties of pulp fiber stocks

	Hw-BKP	BCTMP	KOCC
Length weighted average fiber length, mm	0.94	0.76	1.09
Fines content, %	8.1	24.7	28.1

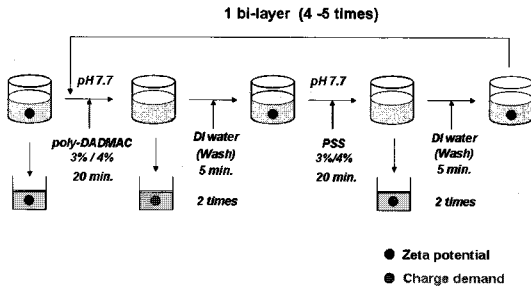


Fig. 1. Schematic procedure of LbL multilayering of polyelectrolyte onto pulp fibers.

Müteck Co.)를 이용하여 측정하였다. Fig. 1은 LbL 처리와 전기화학적 특성 평가 실험의 모식도이다.

3. 결과 및 고찰

고분자전해질에 의해 처리되지 않은 펄프 섬유는 표면 전하 특성은 펄프 종류에 따라 달랐는데, 0.005 M NaCl이 사용된 전기전도도 520 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 조건에서 BKP는 -28.83 mV, BCTMP는 -30.83 mV, KOCC는 -20.03 mV의 제타전위를 나타내었다. 일반적으로 펄프 섬유의 제타 전위가 -70~80 mV 범위로 알려져 있으나, 전기전도도의 영향으로 인한 전기 이중층의 압축이 낮은 제타전위를 나타내게 하였다.

음이온성을 띠는 펄프 섬유의 표면 전하 특성을 변화시키기 위해 양이온성 고분자전해질의 적절한 투입량을 선정하고자 전건섬유 대비 투입량을 1~4% 까지 달

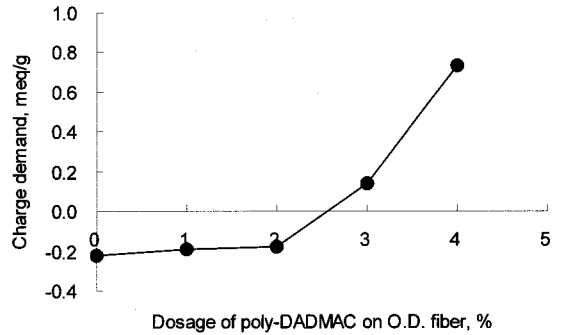


Fig. 2. Charge demand of Hw-BKP filtrate after treatment with cationic polyelectrolyte.

리하여 처리한 후 여액의 전하요구량을 PCD를 이용하여 측정하였다 (Fig. 2). 양이온성 고분자전해질이 충분히 흡착되고 남은 정도까지를 적절한 투입량으로 고려하였다. Hw-BKP의 경우 3% 이상의 고분자 투입시 여액의 전하요구량이 양으로 나타났다. 이로부터 섬유의 표면 전하 특성을 변화시키기 위한 조건으로 3%의 투입량을 선정하였다. 반면, BTCMP의 경우 4% 이상의 투입부터 여액이 양이온성으로 변화되었다. 따라서 이후 LbL multilayering 효과 평가 시 Hw-BKP와 KOCC는 3%, BCTMP 섬유는 4%로 달리하여 처리하였다.

Fig. 3은 Hw-BKP 펄프 섬유에 poly-DADMAC을 3% 투입하여 반응시킨 후 세척하고 이에 다시 음이온성인 PSS를 3% 투입하여 반응하고 세척하는 일련의 과정을 반복하면서 측정된 펄프 섬유의 제타전위 (Fig. 3 (A))와 처리 후 여액의 전하요구량 (Fig. 3 (B))이다.

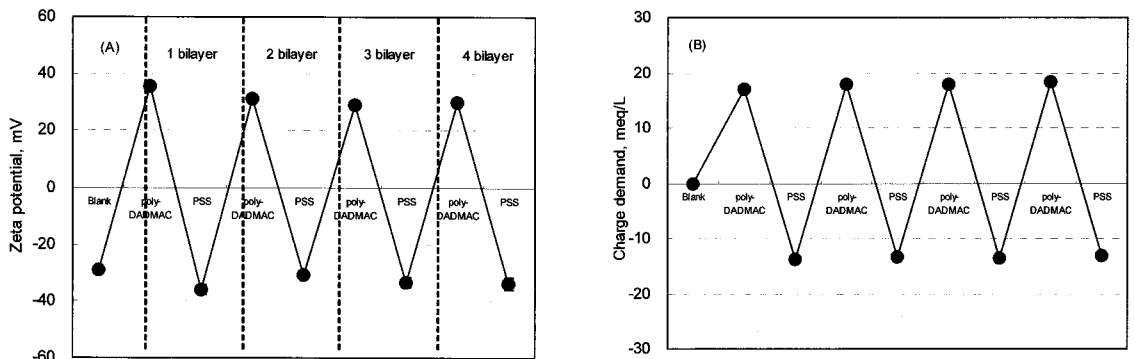


Fig. 3. Zeta potential of Hw-BKP fiber (A) and charge demand of its filtrate (B) after multilayering with polyelectrolytes.

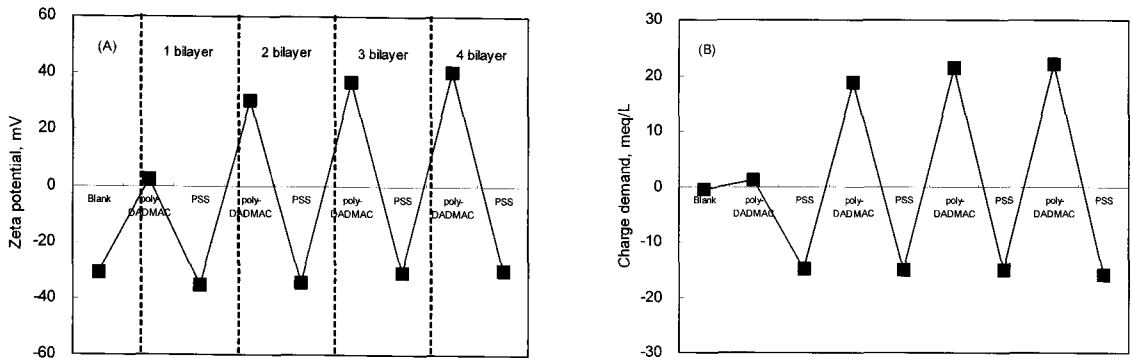


Fig. 4. Zeta potential of BCTMP fiber (A) and charge demand of its filtrate (B) after multilayering with polyelectrolytes.

양이온성 고분자와 음이온성 고분자가 각각 1번씩 처리된 상태를 bilayer로도 표시하며, 본 실험에서는 4 bilayer까지 실시하였다. 'Blank'는 고분자전해질이 투입되지 않은 상태에서 측정된 제타전위를 의미한다. 3%의 poly-DADMAC으로 처리함에 따라 Hw-BKP 펄프 표면은 35.5 mV의 전하를 띠었으며, 이후 3%의 PSS 처리에 의해 -36.17 mV의 전위를 나타내었다. 반복된 처리에 의해 펄프 섬유는 1회 흡착 시보다는 다소 전위가 떨어져 PSS의 경우에는 약 -33 mV, poly-DADMAC의 경우에는 +30 mV 수준을 나타내었다. 이 전위값은 Lvov 등¹⁹⁾에 보고된 바와 약 5 mV 정도의 차이가 있으나, 이는 전해질의 농도와 고분자전해질의 전하밀도 차이 때문으로 판단된다. 고분자와의 반응 후 여액의 전하요구량을 측정한 결과 1회 처리 시부터 4회

처리까지 유사한 값을 나타내어, 이로부터 초기부터 섬유가 고분자에 의해 완전히 흡착되고 일정량의 고분자가 여액 속에 남는 것으로 생각되었다. 섬유의 평균적 전하 특성과 더불어 추후 연구에서는 각 단계별 고분자의 흡착이 얼마나 균일하게 발생되는지에 대해 구명할 필요가 있다.

Fig. 4는 동일한 실험을 BCTMP 펄프 섬유에 실시한 결과로서, 이 경우 고분자전해질을 전건섬유대비 4% 투입하였다. Hw-BKP와 달리 1회 양이온성 고분자 처리 시 +2.33 mV의 전위를 나타내었지만 이후 음이온성 고분자로 처리한 경우 Hw-BKP와 유사한 -35 mV의 값을 나타내었다. 두 번째 양이온성 고분자 layering 시 섬유 표면의 급격한 전위 증가가 발생하였으며 이후에는 완만하게 증가하여 포화되는 것으로 나타났다. 반복된

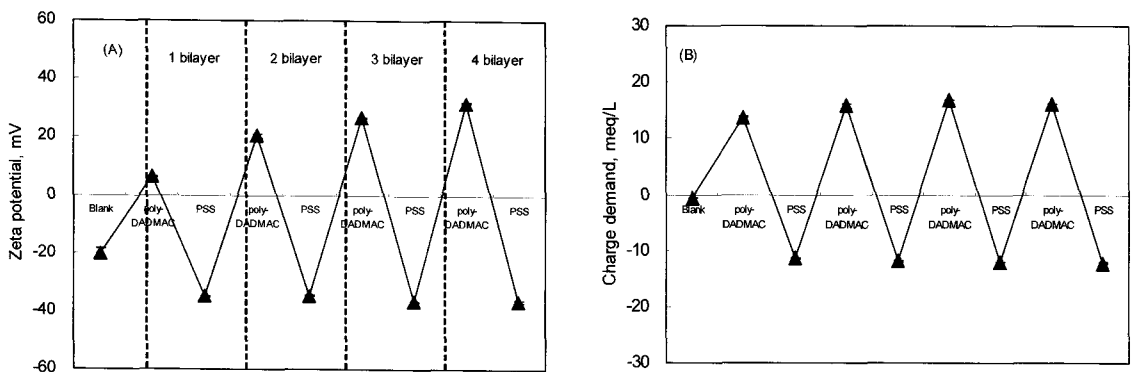


Fig. 5. Zeta potential of KOCC fiber (A) and charge demand of its filtrate (B) after multilayering with polyelectrolytes.

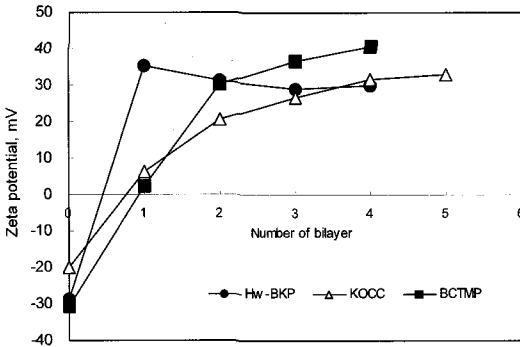


Fig. 6. Zeta potential of multilayered pulp fibers with poly-DADMAC.

양이온성 고분자의 layering은 펄프 섬유용의 제타전위를 증가시켜 전위는 4 bilayering 시 +40 mV에 달했다. 반면 음이온성 고분자의 처리는 처리 횟수에 관계없이 초기부터 -30 ~ -35 mV의 값을 나타내었으며, 이전 양이온성 고분자의 처리에 따른 전위 증가로 인해 음이온성은 오히려 다소 감소하는 것으로 나타났다. 투입된 고분자의 흡착 정도는 Fig. 4 (B)에 나타난 여액의 전하 요구량으로부터 확인할 수 있다. 첫 번째 poly-DADMAC layering 시 흡착되지 않고 여액 내 잔존하는 고분자전해질의 양은 매우 적으나 2회 시부터는 포화 흡착된 양상을 나타내었다. 이처럼 Hw-BKP 섬유와 다른 양상을 나타내는 것은 더 낮은 펄프 섬유용의 초기 제타전위와 상대적으로 많은 미세섬유 함량 때문으로 판단된다.

KOCC 섬유에 고분자를 multilayering함에 따라 섬유의 제타전위와 여액의 전하요구량이 변화되는 양상이 Fig. 5에 제시되어 있다. 펄프 섬유용의 제타전위는 대체적으로 BCTMP와 유사한 경향으로 변화되었지만, 초기 제타전위가 작기 때문에 1회의 양이온성 고분자 처리에 의해 발현된 제타전위는 BCTMP보다 다소 높았다. 펄프 섬유용의 초기 제타전위만 보면 KOCC 섬유가 Hw-BKP보다 작지만, 미세분이 많기 때문에 실제 섬유 하나의 표면이 덮여질 수 있는 상대적인 고분자의 양은 적게 되어 표면전하의 변화가 Hw-BKP보다 작은 것으로 판단된다. 그러나 여액의 양이온요구량 결과로부터 처음 투입된 3%의 양이온성 고분자는 비교적 섬유에 충분하게 흡착되는 것으로 판단할 수 있다. 음이온성 고분자 처리에 의해 섬유 표면은 약 -35 mV의 제타전위를 나타내었다.

고분자가 multilayering된 세 가지 펄프 섬유 즉, Hw-BKP, BCTMP 및 KOCC 섬유의 제타전위 변화를 양이온성 고분자 처리 직후의 값만으로 비교하였다 (Fig. 6). BCTMP와 KOCC 섬유는 4회의 처리임에도 불구하고 지속적으로 제타전위가 상승하였다. 즉 고분자에 의해 완벽한 도포는 이루어지지 않은 것으로 보인다. 다만 반복된 처리에 의해 제타전위의 증가속도는 둔화되었다. 따라서 미세섬유가 많은 경우 고분자 multilayering 후 균일하고 안정된 표면전위를 갖는 섬유를 얻기 위해서는 5회 이상으로 처리해 주어야 한다. 반면 Hw-BKP의 경우 KOCC보다 더 큰 제타전위에도 불구하고 초기 투입에 의해 표면전위가 쉽게 바뀔 수 있

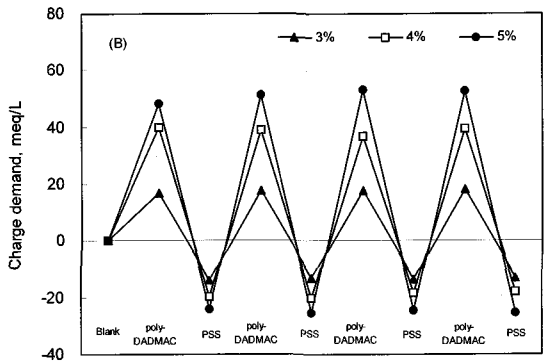
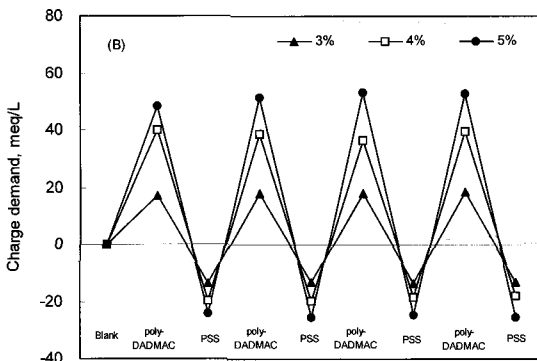


Fig. 7. Effect of polyelectrolyte dosage on electrochemical properties of multilayered Hw-BKP fiber. (A; zeta potential of Hw-BKP, B; charge demand of the filtrate.)

음을 알 수 있었다. 이로부터 고분자 multilayering에서 최종 섬유의 표면 전하 특성은 펄프 섬유 본래의 전하 특성과 섬유 지료의 특성 등에 영향받는 것으로 보인다. 또한 Figs. 3-6의 결과로부터 양이온성 고분자에 의해 변화될 수 있는 섬유의 제타전위는 섬유의 특성에 따라 다소 차이가 있지만 보통 +30~+40 mV 범위였다. 그러나 음이온성인 PSS에 의해 변화되는 섬유의 전위는 펄프의 종류에 크게 관계없이 -35 mV를 나타내었다. 이는 초기 섬유의 제타전위와 고분자의 전하밀도에 의해 영향받을 것으로 생각되는데, 이 중 고분자 특성의 영향은 추후 연구를 통해 구명하고자 한다.

투입하는 고분자전해질의 양에 따른 효과를 분석하기 위해 고분자전해질을 Hw-BKP 펄프 섬유에 전건대비 3, 4, 5% 투입하고 전하 특성을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 투입량이 상당히 많은 과량 조건에서, 각 투입량이 섬유의 제타전위에 미치는 영향은 거의 없었다. 이는 섬유 표면에 흡착될 수 있는 고분자의 양에 한계가 있으며, 이 이상의 흡착은 더 이상 섬유의 표면전위를 바꾸지 못함을 의미한다. 즉 본 연구에서 사용한 8.93 meq/g의 poly-DADMAC에 의해서는 약 30 mV의 전위를 갖는 섬유로 개질할 수 있었다. 여액의 전하요구량이 투입량에 따라 큰 차이가 나는 것을 통해 상기한 바와 같이 일정량 흡착 후에는 그 이상의 흡착이 발생되지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

Hw-BKP, BCTMP 및 KOCC 펄프 섬유에 양이온성과 음이온성 고분자전해질 multilayering 나노기법을 도입함으로써 섬유 표면의 전하 특성을 변화시키고자 하였다. Multilayering에 따라 섬유 표면은 양이온성과 음이온성을 번갈아 나타내었다. 본 연구에서 사용된 poly-DADMAC에 의해 Hw-BKP, BCTMP 및 KOCC 섬유는 약 +30~+40 mV의 전위값을 나타내었으며, 음이온성 고분자인 PSS에 의해서 약 -35 mV의 음이온성을 나타내었다. 양이온성 고분자의 layering 시 섬유의 표면 전위는 섬유의 초기 전위값과 미세섬유의 함량에 따라 크게 영향받았으나, 음이온성 고분자의 흡착에는 큰 영향을 받지 않았다. BCTMP와 KOCC 펄프 섬유의 경우 5회 이상의 고분자 layering을 실시해야 균일하고

안정된 전하특성을 갖는 섬유를 얻을 것으로 판단되었다. 과량인 조건에서 고분자 투입량이 섬유의 제타전위에 미치는 영향은 극히 미비하였다. 이상의 결과는 여액의 전하요구량 측정을 통해서 확인할 수 있었다.

사 사

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-10791-0). 일부 연구원은 BK 21 핵심사업 지원을 받았음.

인용문헌

1. 이학래, 윤혜정, 이상훈, 서주환, 손창만, 김권도, 주용훈, 곽동수, 리파이닝 방식에 따른 리파이닝 효과 비교, 2006 한국펄프종이공학회 추계학술발표논문집, 한국펄프·종이공학회, pp. 171-178.
2. 이학래, 윤혜정, 강태영, 서만석, 허용대, 류정용, KOCC 지료의 분급 및 기계적 처리가 종이 물성에 미치는 영향, 2002 한국펄프종이공학회 추계학술발표논문집, 한국펄프·종이공학회, p. 205.
3. 남경민, 보이지 않는 세계가 여는 미래-나노테크놀로지, (재) 테라급 나노소자개발사업단 (2002).
4. McNeal, M. and Nanko H., Understanding nanoparticle/microparticle performance through visualization of conformational changes of a retention aid at the nanoscale level, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
5. Lee, J.M., Heitmann, J.A., and Pawlak, J.J., AFM observations of dimensional changes in individual cellulose aggregates fibrils under variable humidity environments, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
6. Bastidas, J.C., Venditti, R., Pawlak, J., Gibert, R., Zauscher, S., and Kadla J.F., Chemical force microscopy of cellulosic fibers, Carbohydrate Polymers, 62:369-378 (2005).
7. Koga, Y. and Kosuga, M., New production method for nano silica sol and its applications for papermaking, Proceedings of 2006 International Conference on

- Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
8. Pekarovic, J., Pekarovicova, A., and Fleming III, P.D., Preparation of biosilica-enriched filler and an example of its use in a papermaking retention system, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 9. Fujiwara, H., Application of nanotechnology in pulp and paper in Japan, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 10. Sanders, N.D., Nanoparticles for paper: Getting closer to the application, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 11. Hamad, W., Cellulosic bionanomaterials: Perspectives for development, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 12. Roman, M. and Winter, W., Cellulose nanocrystals: From discovery to application, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 13. Nakagaito, A.N., Iwamoto, S., and Yano, H., Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites, *Appl. Phys. A.* 80(1):93-97 (2005).
 14. Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *JPPS* 28(7):222-228 (2002).
 15. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277:1232-1237 (1997).
 16. Messina, R., Holm, C., and Kremer, K., Polyelectrolyte multilayering on a charged sphere, *Lagmuir* 19:4473-4482 (2003).
 17. Tang, Z., Wang, Y., Podsiadlo, P., and Kotov, N.A., Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering, *Advanced materials* 18:3203-0224 (2006).
 18. Grozdits, G., Eadula, S., Gibson, M., and Lvov, Y., Nanotechnology for paper recycling, Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, TAPPI Press.
 19. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z., Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *NPPRJ* 21(5):552-557 (2006).
 20. Lu, Z., Eadula, S., Zheng Z., Xu, K., Grozdits, G., Lvov, Y., Layer-by-layer nanoparticle coating on lignocellulose wood microfibers, *Colloids and Surfaces*, 292:56-62 (2007).