

목질계 제지용 충전제 개발을 위한 기초연구(I)

신태기 · 김철환[†] · 정호경 · 서정민 · 이영록
(2008년 3월 2일 접수:2008년 5월 22일 채택)

Fundamental Study on Developing Lignocellulosic Fillers for Papermaking (I)

Tae-Gi Shin, Chul-Hwan Kim[†], Ho-Kyung Chung, Jung-Min Seo and Young-Rok Lee
(Received March 2, 2008: Accepted May 22, 2008)

ABSTRACT

Wastewoods (logging residues) generated in Korea were used to make lignocellulosic fillers for papermaking. Lignocellulosic fillers could play great roles to increase retention efficiency and thus decrease turbidity of white water in papermaking process. In addition, lignocellulosic fillers could be used to improve physical properties of paper through their high affinity to cellulosic fibers, leading to the less use of chemical additives like retention aids. Wastewoods including *Pinus densiflora* and *Quercus variabilis* were chemically and mechanically treated for making fine particles passing through 100 mesh wire. The newly generated fillers showed larger particle size distribution than ground calcium carbonates but similar distribution to talc. In particular, pretreatment by hot water was more effective to generate smaller particle size than by alkali treatment. Lignocellulosic particles mixed with ground calcium carbonates under intense hybridizing condition greatly contributed to surface coverage of organic fillers in addition to filling to lumen and pits.

Keywords : lignocellulosic filler, wastewood, retention, cooking, organic fillers

1. 서 론

제재소 또는 목재 가공공정에서 목분 및 목질계 폐기물이 매일 대량으로 발생되고 있다. 목질계 폐기물 발생량은 연간 총 목재 사용량의 40% 수준이며 재활용하

는 비율은 43.4% 밖에 되지 않아 이것들을 합치면 폐기되는 양은 가공 전 목재의 원목 용적보다도 많이 배출되고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 또한 국내 임야에서 발생하는 폐잔재는 숲 가꾸기 사업, 간벌 과정 등에서 다량 발생하며, 이러한 간벌재는 대부분 미성숙재로 이루어

• 이 논문은 학술진흥재단의 2007년 지역대학우수과학자 지원사업의 일환으로 수행되었습니다.

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

[†] 교신저자(Corresponding author): E-mail; jameskim@gnu.ac.kr

져 있어 물리적, 역학적 성질 등이 성숙재보다 뒤떨어지기 때문에²⁾ 이를 활용하는 기술은 단순 연료화 등과 같이 원시적이며 미미한 수준에 그치고 있다. 이러한 목질계 폐기물은 미국에서 1960년대부터 산업폐기물로 분류되기도 하였고, 또한 근래에 들어서 분해 가능한 목질계 폐기물의 장점을 이용하여 새로운 생분해성 복합재료의 충전제로서 이용하기 위한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵⁾

본 연구에서는 이들을 실용적이고 경제적으로 재활용하기 위한 대책을 마련하기 위하여 제재소에서 발생하는 목분과 임야에서 대량 발생하는 폐잔재를 활용하여 이들의 미세 분체화 기술과 화학적 처리를 통한 목분의 개질처리 기술을 개발하고자 하였다.

화학처리 목재의 대부분은 목재를 구성하는 셀룰로오스의 비결정 영역과 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 약품이 침투하여 셀룰로오스의 -OH기를 제어함으로써 목재의 고유 성질을 변화시킬 수 있는데, 목재의 개질화를 위한 방법 중에는 열처리, 아민 및 암모니아 처리 및 microwave 등을 이용하는 방법들이 주로 사용된다.^{6,7)} 이러한 방법 중 알칼리 처리는 세포벽으로부터 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 일부를 용출시켜 매트릭스에 공극을 형성시켜 매트릭스 내에 배향된 마이크로 피브릴의 경사 또는 굴곡 등의 형태 변화가 가능하게 됨으로써 섬유에 가소성을 부여한다. 이 때 목재의 세포벽이 쉽게 팽윤되어 세포벽의 공극이 확대되고,⁸⁾ 결국 다양한 제지용 첨가제와의 물리적인 결합이 더 쉬워질 것으로 쉽게 예상할 수 있다. 이로써 개질된 목분 분체는 무기계 충전제와는 달리 셀룰로오스 섬유와의 결합력이 향상되지만 종이의 불투명도 측면에서는 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 즉, 목질계 분체가 종이에서 유기계 충전제 (organic fillers)의 역할을 하게 됨으로써 종이의 물리적 성질을 거의 감소시키지 않고 무기계 충전제가 갖는 역할을 부여하게 된다. 하지만 목질계 분체가 작은 함량의 리그닌이 포함되어 있을지라도 셀룰로오스로 주로 구성되어 있기 때문에 제지용 섬유에 근접한 굴절률을 가질 수 있다. 이것이 일반 무기계 충전제에 비하여 낮은 광산란계수를 갖게 하여 결국은 불투명도를 감소시키는 원인이 될 수 있다. 그럼에도 불구하고 목분 분체가 셀룰로오스 섬유에 대한 보류가 우수하여 백수의 탁도를 개선하여 백수의 재활용을 더욱 용이하게 할 수 있는 긍정적인 측면이 더 강할 것으로 생

각된다.

이와 같이 본 연구를 통하여 목분을 이용한 목질계 분체 (lignocellulosic fillers) 제조 기술을 개발할 수 있다면 백상지와 같은 지종에서는 유기 충전제로서, 그리고 판지와 같이 높은 평량을 요구하는 지종에서는 증량제로서의 용도로 이용될 수 있을 것으로 기대되어 이를 위한 목질계 제지용 충전제(lignocellulosic fillers)를 개발하기 위한 기초연구를 수행하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험의 공시 재료로는 경남 산청군 소재의 경상대학교 덕산(지리산) 학술림에서 채취한 수령 15년생 미만의 굴참나무 (*Quercus variabilis*)와 소나무 (*Pinus densiflora*)를 시험편으로 이용하였다.

2.2 목재의 화학적 조성

목재의 일반분석을 위해 TAPPI 표준분석법을 중심으로 냉수추출, 열수추출, 유기용제추출, Klason lignin을 분석·정량하였으며 구성당 분석은 NREL Laboratory analytical procedure LAP-002에 따라서 Spectra System P1000 펌프 (Spectra-Physics Analytical Inc., Fremont, CA, USA), Shodex RI-71 detector (Showa Denko K.K, Tokyo, Japan) 그리고 Bio Rad HPX-87H 칼럼 (Particle size 9 μm ; 7.8 mm \times 30 cm)이 연결된 HPLC 시스템을 사용하였다.

증해시킨 후의 목재내의 펜토산 함량을 분석하기 위해서 TAPPI T 264에 따라 UV/VIS Spectrophotometer (U-3010, Hitachi, Japan)를 이용하여 분석하였고 리그닌의 함량은 Klason lignin법을 사용하여 정량하였다.

2.3 목재의 증해처리

목재를 연화시키기 위해서 채취된 시편을 디스크 칩퍼를 이용하여 길이 20 mm, 두께 약 4-5 mm의 칩을 제조하였다. 제조된 칩은 실험실용 다이제스터에서 18 $^{\circ}\text{C}$, 3-4 kg/cm^2 의 조건에서 NaOH를 이용하여 2시간 동안 각각의 활성알칼리도(0, 10, 20%)조건 속에서 증해 후 여분의 알칼리를 세척하기 위해 증류수에 30분씩 침지 후 세척을 3회씩 실시한 다음 건조기에서 향량에

달할 때까지 건조시켰다.

2.4 증해 처리한 목재의 분쇄화

각각의 조건으로 증해 처리된 목분의 분쇄화를 위해서 Wonder Blender mill (WB-08, Sanplatec corp., Japan) 사용하여 2,500 rpm의 속도로 목재 칩의 열에 의한 손상을 최소화하기 위해 30초 이내로 건식 분쇄를 실시한 후 40, 60, 80, 그리고 100 mesh 와이어를 이용하여 걸러낸 후 목분을 각각 크기 별로 보관하였다.

2.5 목분의 분쇄 형태 관찰

조건별 증해 처리된 목분의 관능적인 분쇄형태를 관찰하기 위해 100 mesh를 통과한 목분을 모아서 전처리 없이 실체현미경(SZ-61, Olympus, Japan)으로 50배의 배율로 관찰하였고 좀 더 미세한 조직 관찰을 위해 전자주사현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)으로 100, 200, 300배의 배율에서 관찰하였다.

2.6 목분의 분쇄 크기 분석

분쇄된 목분의 입도를 관찰하기 위해 100 mesh를 통과한 목분만을 모아서 입도 분석기(LS-230, Beckman culture, USA)가 사용되었고 비교 분석될 제지용 충전제로는 중질탄산칼슘과 탈크가 사용되었다.

2.7 증해 처리된 목분과 충전제를 이용한 표면 개질

증해 처리된 목분의 표면 개질 처리를 위해서 중질탄산칼슘이 사용되었다. 증해 처리된 목분을 100 mesh wire로 분급한 후 모입자(core particle)로 사용을 하였고 중질 탄산칼슘을 자입자(fine particle)로 사용하였다. 모입자와 자입자의 원활한 결합을 위해 증해된 목분을 5% 슬러리 상태로 만들어 전건대비 10%의 탄산칼슘을 첨가하여 1,000 rpm의 속도로 교반시킨 후 표면 개질된 목분의 입자표면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 목재의 일반분석

냉수 추출에서는 참나무가 소나무보다 많은 추출량

을 보였고 온수추출과 알콜-벤젠 추출에서도 참나무가 소나무보다 추출량이 많았다. Klason lignin에서는 소나무가 참나무에 비해 높은 값을 나타내었다. 이상의 결과는 일반적으로 알려진 목재 구성분의 함량과 큰 차이를 보이지 않았고 사용된 목재 시편은 일반적인 목재 시편과 유사한 조성을 보이는 것으로 확인할 수 있었다.

Table 1. Chemical composition of wood specimens (%)

Species Characters	<i>Pinus densiflora</i>	<i>Quercus variabilis</i>
Cold water extracts	2.8	4.1
Hot water extracts	3.4	5.8
Ethanol-benzene extracts	3.6	3.9
Klason lignin	29	23.4
Hemicellulose	19.6	20.7
Cellulose	38.7	37.2

3.2 리그닌과 펜토산 함량

목재는 일반적으로 일정량의 헤미셀룰로오스라고 불리는 비섬유성 탄수화물이 포함되어있는데 침엽수의 경우 펜토산과 헥소산으로 구성되고 활엽수는 거의 펜토산으로 구성되어 있으며 그 비율을 침엽수는 7-10%, 그리고 활엽수는 19-25%를 차지한다. 펜토산의 양을 측정함으로써 펄핑이나 표백처리 과정 등에서 발생하는 헤미셀룰로오스의 손실량을 알 수 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 헤

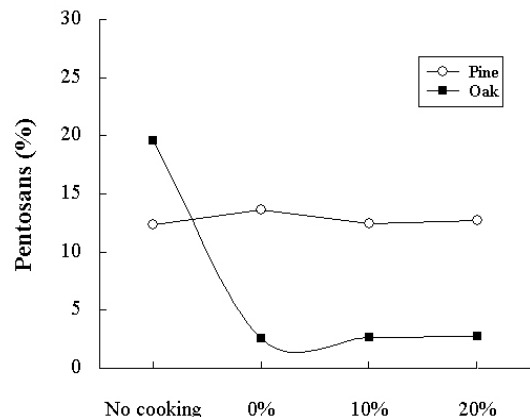


Fig. 1. Pentosan contents of wood specimens treated with NaOH.

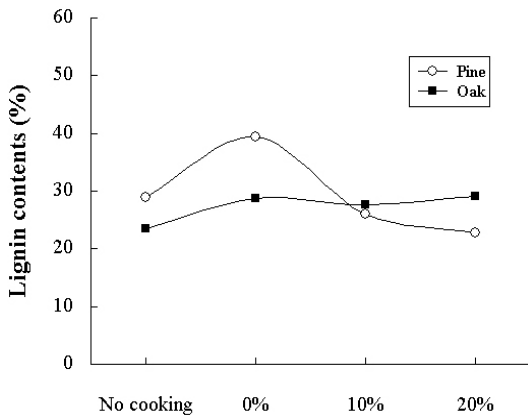


Fig. 2. Lignin contents of wood specimens treated with NaOH.

미셀룰로오스는 수분과의 친화력이 강하여 물에 의한 섬유 팽윤성을 증가시킴으로써 섬유의 유연성 및 이에 따른 섬유 간 결합을 향상시키는 작용을 하며, 직접 수소결합을 하기도 하는 등의 중요한 역할을 한다.¹¹⁻¹²⁾ Fig. 1은 증해 처리 후 목분 내의 펜토산 함량을 나타낸 그래프이다. 굴참나무의 경우 증해 처리 후에 활성 알칼리도에 상관없이 급격한 저하를 보이지만 소나무의 경우 거의 변화가 없다. 이는 리그닌 함량 함량과 분포의 차이에 의해 상대적으로 많은 양의 리그닌을 가지고 있는 소나무에 있어서 고압 장시간 처리되는 동안 저분

자화 된 리그닌이 재 축합하여 세포벽을 피복하는 효과로 헤미셀룰로오스의 추출에 저항성을 나타내기 때문이라 생각된다.⁹⁾ Fig. 2는 증해 처리 후의 리그닌의 변화를 나타낸 그래프이다. 리그닌의 경우 물로만 증해한 경우 리그닌의 함량이 오히려 증가하는데 이는 고온 및 고압 하에서 물에 의한 헤미셀룰로오스의 가수분해가 촉진되면서¹³⁻¹⁴⁾ 전체적으로 리그닌이 함량이 상대적으로 많이 보이는 것에서 기인한 것으로 판단된다. 반면에 알칼리 약품에 의해 증해가 진행되면 리그닌과 헤미셀룰로오스가 동시에 공격을 받기 때문에 전체적인 리그닌의 비율 면에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

3.2 증해 처리된 목질계 분체의 형태적 특징

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 증해 조건별 굴참나무와 소나무의 분쇄 특성을 실제 현미경으로 관찰한 사진이다. 관찰 결과 굴참나무의 경우 무처리 상태에서 분쇄를 하였을 시 전체적으로 결속 섬유들이 많이 나타나 미세한 입자를 제외하고는 너비 50 μm, 길이 200 μm의 큰 섬유들이 많았고, 알칼리 10%와 20% 조건에서 증해 처리를 하였을 시에는 각각의 섬유들이 해리되어 무처리 상태보다는 좀 더 길고 유연한 형태의 목섬유가 많이 발생하였다. 하지만 알칼리 0%, 즉 물로만 증해 처리한 경우 입자가 작고 균일한 것을 확인 할 수 있었는데 이

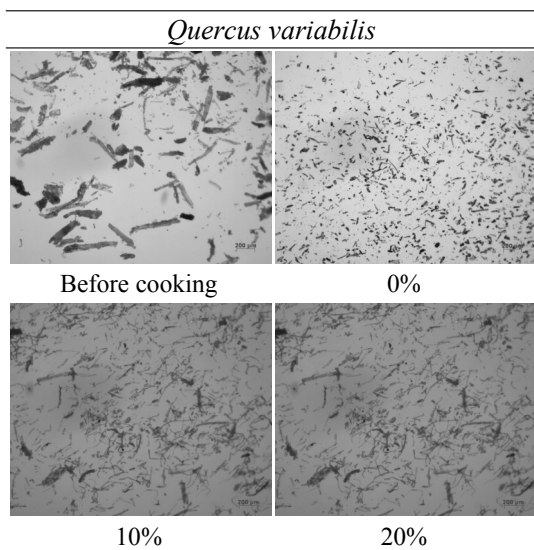


Fig. 3. Microscopic photographs of oak particles.

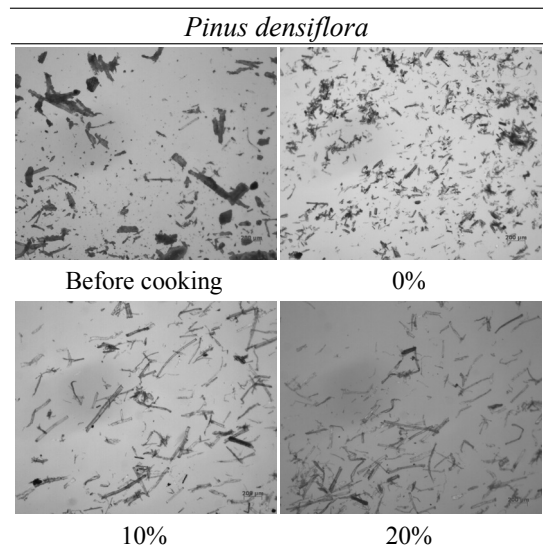


Fig. 4. Microscopic photographs of pine particles.

는 리그닌이 고온·고압에서 용출되어 완전히 분리되지 않고 목재 내부에 재침착(redeposition)이 이루어져 이들 리그닌이 접착제 역할을 하게 되고, 이들 시편을 다시 분쇄할 때 목섬유의 경도를 증가시키게 됨으로써 분쇄 효율을 높여주었기 때문인 것으로 판단된다. 상당량의 리그닌이 제거되면 섬유 내에 셀룰로오스의 함량이 상대적으로 많아지기 때문에 섬유의 유연성이 증가하게¹⁷⁾ 분쇄 효율을 떨어뜨리게 된다.

Fig. 4에서는 소나무를 증해처리 하였을 때의 현미경 사진을 보여준다. 굴참나무와 마찬가지로 소나무 시편을 증해처리 하기 전 단순히 분쇄처리만 하였을 때 결속섬유들이 상당히 많이 발생하였다. 알칼리 처리한 소나무는 분쇄 시에 조대한 섬유들이 각각 분리되면서 전체적으로 가장 큰 섬유 입자 형태를 나타내었다. 하지만 소나무 역시 알칼리 0%의 상태, 즉 물로만 증해한 경우에는 분쇄를 했을 시 가장 작은 형태로의 분쇄가 가능한데 이는 앞에서 굴참나무의 경우와 마찬가지로 제거되지 않은 리그닌이 목재 침의 경도를 높여 분쇄효율을 증가시킨 것에서 비롯된 것으로 추정된다.

Fig. 5와 Fig. 6은 Fig.3과 Fig.4에서 얻어진 굴참나무와 소나무 시편을 주사전자현미경으로 200× 배율로 관찰한 사진이다. 굴참나무와 소나무 모두 알칼리에서는 결속섬유 없이 각각 해리가 잘되어 표면이 거칠지 않은 상태였지만 무처리와 0%의 알칼리에서 증해한 목

본의 경우 분쇄된 표면이 매우 거칠고 불균일한 형태로 찢어진 섬유들이 많이 관찰되었다. 그리고 실체현미경으로 관찰했을 때와 마찬가지로 굴참나무와 소나무 모두 무처리 > 10% > 20% > 0%의 순서로 큰 입자들이 많이 나타났고, 전체적으로는 소나무보다는 굴참나무 쪽에서 작은 분체들이 많이 나타났다.

3.3 증해 처리된 목질계 분체의 입도 분석

실체현미경과 주사전자현미경을 통해서 목질계 분체의 분쇄특성과 각 조건별 분체의 형상을 살펴보았지만 전체적으로 목질계 분체의 크기를 알기 위해서 입도 분석을 실시할 필요가 있었다.

Table 2는 입도측정기로 측정된 목질계 분체와 탄산칼슘 및 탈크의 평균입자 크기를 보여준다. 증해 처리가 되지 않은 100 mesh 와이어를 통과한 목질계 입자들은 매우 조대한 입자 크기(약 78-145 μm)를 나타내었지만 물로 증해한 입자를 분쇄한 입자들은 그 크기가 급격히 줄어들어 반 이하로 크기로 만들어졌다. 하지만 NaOH로 처리한 입자들은 활성알칼리의 농도에 관계 없이 그 크기가 물로 증해한 것보다 훨씬 더 크게 만들어져서 더 격렬한 분쇄 조건을 적용시킬 필요가 있었다. 알칼리 처리된 입자들은 리그닌이 상당히 제거되면서 셀룰로오스 함량이 상대적으로 많이 증가하게 된다. 셀룰로오스의 증가는 조직의 가소성을 증가시켜 분쇄시

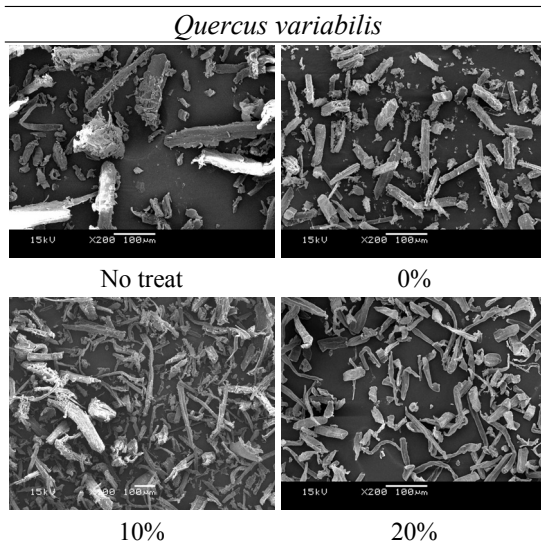


Fig. 5. SEM photographs of oak particles.

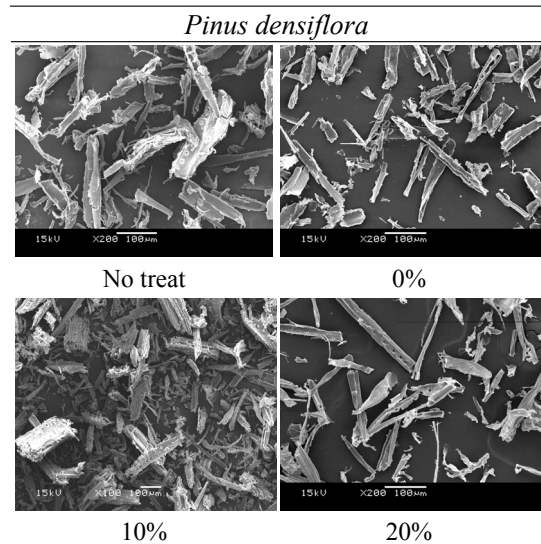


Fig. 6. SEM photographs of pine particles.

Table 2. Average particle size of woody particles and inorganic fillers

Species	Before cooking		Cooking with water		Active alkali, 10%		Active alkali, 20%		CaCO ₃	Talc
	Pine	Oak	Pine	Oak	Pine	Oak	Pine	Oak		
Mean size (μm)	77.75	144.6	39.02	33.07	129.7	111.0	87.54	66.36	7.19	13.3

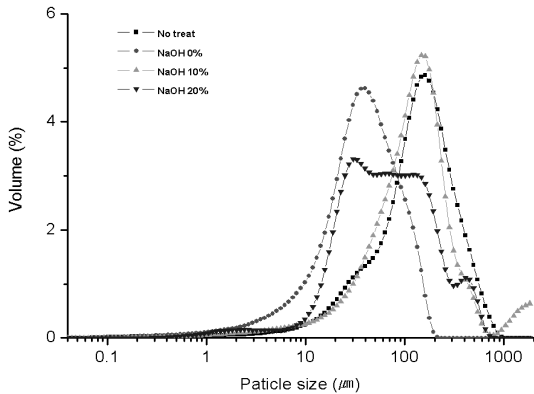


Fig. 7. Particle size distribution of oak particles.

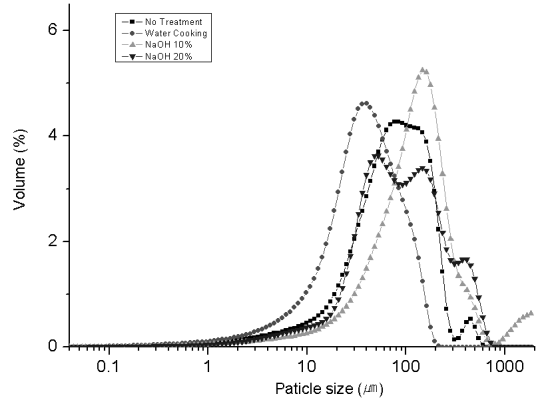


Fig. 8. Particle size distribution of pine particles.

분쇄효율을 떨어뜨리는 요인으로 작용한 것으로 사료된다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 굴참나무 분체의 입도는 알칼리를 처리하지 않고 물로만 증해 처리한 분체의 입도가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 활성알칼리를 20%로 하여 증해하여 제조한 분체는 10-1000 μm 사이에서 매우 넓은 크기 분포를 나타내어 제지용 충전제로 사용하기 위해서는 추가적인 개질처리가 필요하였다. Fig. 8에 나타난 소나무 분체의 입도 분포 그래프에서도 알칼리 처리를 하지 않고 물로만 증해 처리하여 제조한 분체의 입도가 가장 낮은 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 입도가 가장 낮았던 알칼리를 처리하지 않고 물로만 증해 처리된 목질계 분체를 제지용 충전제로 널리 사용되는 탄산칼슘과 탈크의 입도와 비교 분석한 그래프이다. 굴참나무와 소나무 분체의 입도는 서로 유사한 입도분포를 나타내었지만 두 분체 모두 약 10 μm 근처의 입도분포를 탄산칼슘에 비해서는 더 큰 크기 영역인 70-80 μm 부근의 입도분포를 나타내었다. 하지만 5-30 μm 영역의 입도 분포를 갖는 탈크에 비해서도 조금 더 큰 입도 분포를 보이지만 약 30 μm 이상의 입자 크기에서는 근사한 입도 분포를 나타내었다. 입도 측정

을 위해 사용된 목질계 분체는 100 mesh 와이어를 통과한 입자들만을 그 이하의 크기를 갖는 와이어로 분급한 분체를 이용한다면 탄산칼슘과 유사한 입도분포를 갖는 목질계 분체를 이용할 수 있을 것으로 판단되었다. 향후 연구에서는 100 mesh와 200 mesh를 통과하는 목질계 충전제에 제지용 보류항상제를 첨가한 후 목질계 분체를 제조하여 그 특성을 연구할 계획이다.

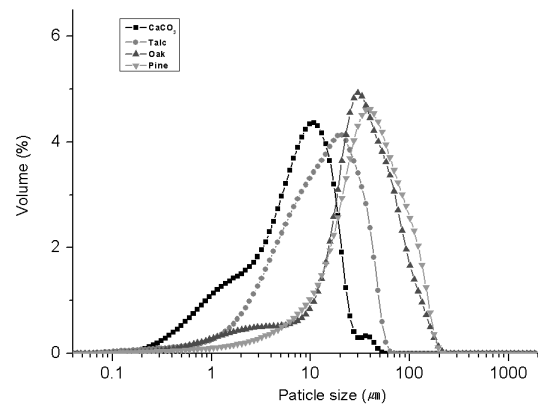


Fig. 9. Particle size distribution of woody particles and fillers.

3.4 증해 처리된 목분과 충전제를 이용한 표면 개질 효과 관찰

제지용 충전제로 사용하기 위해서는 백색도, 광산란 특성, 입자 크기 및 형상, 비표면적, 마찰 특성, 용해 특성, 순도, 가격 등과 같은 다양한 특성을 고려해야 한다. 이러한 특성들을 고려한 후 지료에서의 분산, 보류 및 종이 물성에 대한 영향 등을 평가하여야 한다. 목질계 충전제가 제지용으로 사용되기 위해서는 해결해야 할 많은 요인들이 있는데, 그 중에서 리그닌으로 인한 낮은 백색도 문제만 해결된다면 일반 무기계 충전제에 비해서 보다 우수한 충전 특성을 발현할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

리그닌이 제거되지 않은 목질계 유기충전제의 백색도를 높이기 방법의 일환으로 목질 입자의 표면을 무기 충전제로 개질화시키는 방법을 생각할 수 있다. 즉, 목질계 충전제와 탄산칼슘과 같은 무기계 충전제를 기계적으로 혼합한 후 목질계 충전제 입자만을 걸러 내면 무기계 충전제 입자들이 목질계 충전제의 내강, 벽공, 그리고 벽면의 갈라진 틈 사이에 들어갈 뿐만 아니라 표면에 달라붙어 목질계 충전제의 물성을 완전히 변화시킬 수 있을 것이다. Fig. 10은 100 mesh 와이어를 통과한 목질계 입자를 제지용 중질탄산칼슘과 혼합하여 기계적으로 혼합·개질처리한 후 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 미세한 중질탄산칼슘 입자들이 목질계 입자의 갈라진 틈과 벽공 사이로 들어가 가득 채워져 있을 뿐만 아니라 목질계 분체의 표면을 피복하고 있는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 피복된 무기계 충전제로 인하여 목질

계 충전제의 백색도가 훨씬 더 향상되는 효과를 얻을 수 있다. 셀룰로오스가 핵심 구성 성분인 이러한 목질계 충전제를 제지공정에 사용한다면 미세한 무기충전제의 투입량과 이의 섬유 네트워크 내 보류를 위한 보류향상제의 첨가량을 현저히 줄일 수 있기 때문에 백수로 혼입되는 미세분의 함량을 감소시킬 수 있는 효과도 기대할 수 있다. 향후 연구에서는 무기계 충전제를 목질계 충전제의 공극 및 표면 등에 보다 더 많이 결합시키기 위한 개질처리 기술에 대한 추가적인 연구를 진행하여 종이 제조에 이용한 연구 결과를 발표할 예정이다.

4. 결론

소나무와 굴참나무를 이용하여 목질계 제지용 충전제로 사용하기 위한 기초연구를 수행하였다. 각 수종에 적용한 증해 조건에 따라 소나무의 펜토산 함량은 큰 변화가 없었지만 굴참나무의 경우 알칼리 처리 농도에 따라 크게 감소하였다. 소나무와 굴참나무 시편을 물로만 증해한 후 분쇄하여 100 mesh 와이어로 걸러낸 입자의 경우 가장 낮은 입도를 갖는 목질계 분체를 얻을 수 있었지만 중질탄산칼슘이나 탈크에 비해서는 더 큰 입자 크기를 갖는 입도분포를 나타내었다. 물로 증해 처리된 목질계 분체에서 중질탄산칼슘을 혼합하여 기계적으로 다시 분쇄했을 때 목질계 분체를 구성하는 단위 입자들 내에 형성된 갈라진 틈이나 벽공 혹은 섬유내강에 탄산칼슘이 치밀하게 채워져서 목질계 충전제의 효과를 증진시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

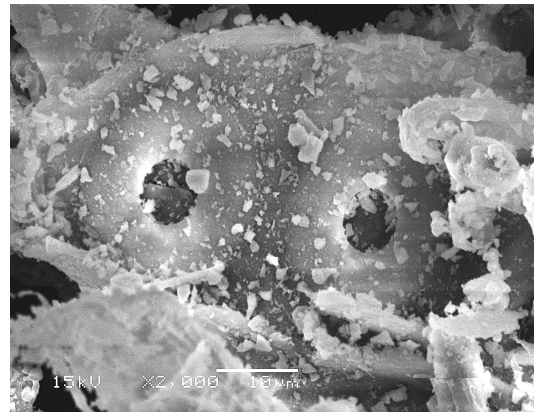
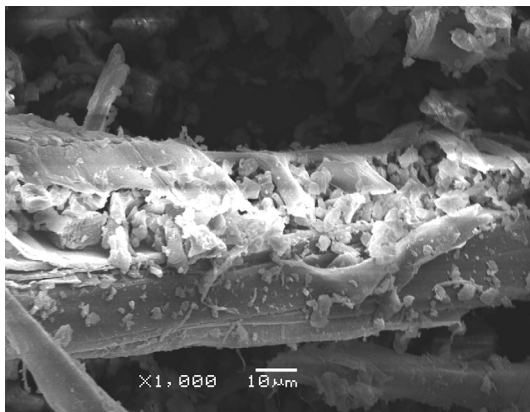


Fig. 10. SEM photographs of hybridized woody fillers with CaCO_3 .

인용문헌

1. Kim, W-J, Waste-wood collected system improvement & recycled promotion plan, *Korea Forest Research Institute* (2000).
2. 장철수 석현덕, 민경택, 손철호, 장우환, 한상윤, 산림내 폐잔재의 현지 활용을 위한 한국형 조립식 탄화장치 기술개발 및 실용화 연구, 한국농촌경제연구원 주관 농림부 연구보고서 (2004).
3. Peterson, L. and Oksman, K., Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Composites Science and Technology*, Vol.66: 2187-2196(2006).
4. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M., Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing, *Holzforchung*, Vol.59: 102-107(2005).
5. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M. nd Ghosh, S.B., Modeling energy consumption for the generation of microfibrils from bleached kraft pulp fibers in a PFI mill, *Bioresources*, 2(2): 210-222 (2006).
6. Homan, W.J. and Jorissen, J.M., Wood modification developments, *Heron* 49(4): 361-382(2004).
7. Van Acker, J., EU research project FAIR CT97-3187: Process Development and Technological Evaluation of Final Products Based on New Methods for Chemical Modification of Solid Wood, 1997-2001 (2001).
8. Samir, M., Alloin, F., Dufresne, A., Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field, *Biomacromolecules*, 6(2), pp.612-626 (2005).
9. Dapía, S., Sixta, H., Borgards, A., Harms, H., and Parajó, J.C., TCF bleaching of hardwood pulps obtained in organic acid media: Production of viscose-grade pulps, *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol.(61): 363 - 368(2003).
10. Christov, L.P., Akhtar, M., and Prior, B.A., Biobleaching in dissolving pulp production, *Proceeding of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Recent Advances in Applied and Fundamental Research, held in Vienna, Austria* (2000).
11. Dahlman, O., Jacobs, A., and Sjöberg, J., Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps, *Cellulose*, Vol.(10)4: 325-334(2003)..
12. Aspinall, G.O., Structural chemistry of the hemicelluloses, *Adv. Carbohydr. Chem.* Vol.14: 429-468 (1959)..
13. Willför, S. and Holmbom, B., Isolation and characterization of water soluble polysaccharides from Norway spruce and Scots pine, *Wood Science and Technology* Vol.38: 173-179(2004).
14. Brasch, D.J., Jones, J.K.N., Painter, T.J., and Reid, P.E., Structure of some water soluble polysaccharides from wood, *Pulp&Paper Mag. Can.* Vol.60: 342 - 345(1959).
15. Cöpur, Y., Makkonen, H., and Amidon, T.E., The prediction of pulp yield using selected fiber properties, *Holzforchung*, Vol.59: 477 - 480(2005).