

MicroFibrillated Cellulose (MFC) 제조를 위한 전처리 팽윤제의 종류와 농도에 따른 펄프의 고해 특성

안은별, 정진동, 정수은, 김강재, 엄태진[†]

접수일(2015년 4월 6일), 수정일(2015년 5월 30일), 채택일(2015년 6월 3일)

Beating Properties with Swelling agent and Concentration for Preparation of MicroFibrillated Cellulose (MFC)

Eun-Byeol Ahn, Jin-Dong Jung, Soo-Eune Jung, Kang-Jae Kim and Tae-Jin Eom[†]

Received April 6, 2015; Received in revised form May 30, 2015; Accepted June 3, 2015

ABSTRACT

In this study, we evaluated properties of pulp treated with swelling agent and swelling concentration. We used swelling agent, such as NaOH, DMSO, urea. One of them, pulps treated with NaOH from 0 to 5% measured WRV, beating efficiency, crystallinity and aspect ratio. We identified that NaOH when freeness reaches 100mL CSF was the shortest, on the other hand, WRV didn't change. Because NaOH is good beating efficiency, when pulp treated with various concentration of NaOH from 0 to 5%, pulp treated 1% NaOH was best beating efficiency. However, WRV, crystalline structure and crystallinity didn't change. The more NaOH concentration increased, the more aspect ratio increased, but when NaOH concentration exceeds 3%, aspect ratio decreased. As a result, pulp treated with 1% NaOH was the greatest beating efficiency and WRV, chemical structure didn't change.

Keywords: *Microfibrillated cellulose (MFC), swelling agent, beating efficiency, WRV, crystallinity*

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

[†] 교신저자(corresponding author): E-mail: tjeom@knu.ac.kr

1. 서론

셀룰로오스는 천연에 존재하는 유기화합물중 가장 풍부하게 존재하는 고분자 물질 중의 하나로 식물의 화학 조성분 중 40-50%를 차지하고 있으며 재생가능하고 생분해성이며 단위중량당 높은 강도와 탄성을 가지고 있는 것이 장점이다.¹⁾ 이런 이유로 최근 식물로부터 셀룰로오스 미세섬유를 분리하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 셀룰로오스 미세섬유는 높은 장폭비와 미세 크기의 섬유형태를 가지고 있으며 특히 셀룰로오스 미세섬유를 펄프나 복합재 등에 적용할 때 좋은 기계적, 광학적 특성을 가지며 종이, 코팅, 필름 등의 다양한 분야에서 활용이 가능한 재료로 평가되고 있다.²⁻⁶⁾ MFC와 같은 셀룰로오스 미세섬유를 제조하기 위해서는 고압의 균질기(homogenizer)나 그라인더(grinder) 등 강한 기계적 동력을 사용하며 이외에도 황산을 이용한 화학처리, 초음파 처리, 액체질소를 이용한 동결파쇄처리 등으로도 제조할 수 있다.⁷⁾ 특히 기계적인 동력을 가하여 MFC를 제조할 경우 높은 제조 동력비가 들고 수율이 낮다는 단점이 있기 때문에 요즘에는 화학적 전처리나 효소 전처리와 기계적 처리를 혼합하여 MFC를 제조하는 방법에 대해서도 활발하게 연구 중에 있다. 화학적 전처리 방법에는 TEMPO (2,2,6,6 tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)를 통한 산화처리, 알칼리처리, 카르복실메틸화 등이 있으며 화학적 처리나 효소 처리 등은 기계적 처리를 하기 전에 섬유의 피브릴화가 쉽도록 전처리하여 에너지 소비를 줄일 수 있다.

TEMPO를 통한 산화 전처리는 TEMPO/NaBr/NaClO를 섬유에 적용하여 미세섬유를 만드는 방법으로 매우 효과적이고 친환경적인 화학적 처리 방법이다.⁸⁾ 또한 온화한 조건에서 처리가 가능하므로 셀룰로오스 산화처리를 위해 많이 사용하고 있다. 이 과정에서 TEMPO는 촉매제로써 작용하고 1차 산화제의 역할을 하는 NaClO는 carboxylate의 함량에 따라 원하는 양을 첨가하여 산화 정도를 조절한다. TEMPO를 매개로하여 산화시킨 셀룰로오스에 약한 기계적 처리를 하면 나노크기의 미세섬유를 제조할 수 있다.^{9,10)}

효소 전처리도 많이 사용하는 전처리 방법 중 하나로 endo-glucanase를 이용하여 셀룰로오스 결합을 무작위로 절단하여 이후에 약한 기계적 처리를 통해 셀룰로오스 미세섬유를 제조한다. 강한 산성이나 알칼리를 사

용하지 않기 때문에 환경오염이 나 독성이 없으므로 매우 친환경적인 방법이다.^{11,12)} 효소처리 시 효소가 가장 반응이 잘 일어나는 최적의 조건하에서 처리해야하며 균질기(homogenizer) 처리 시 노즐이 막힐 우려가 있으므로 적정농도를 맞춰서 적용해야한다.

이상의 MFC 제조를 위한 전처리 방법은 TEMPO를 통한 산화전처리의 경우 셀룰로오스 섬유의 손상이 많으며 효소 전처리의 경우 반응시간이 길고 효소의 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 전처리 방법으로 알칼리 전처리를 제시하고자 한다. 알칼리 전처리는 처리방법이 비교적 간단하고 리그닌과 탄수화물을 분리해내는 것을 목적으로 약한 알칼리처리를 통해 리그닌을 가용성으로 만들고 펙틴과 헤미셀룰로오스를 남긴다.¹³⁾ 알칼리 처리는 3단계로 이루어지며 먼저 12% 이상의 NaOH 수용액에 2시간동안 담그고 섬유를 팽윤시켜 가수분해가 잘되도록 한다. 그다음 HCl 수용액으로 섬유를 가수분해하고 마지막으로 2%의 NaOH로 처리하면 리그닌 구조가 파괴되고 탄수화물과 리그닌 사이의 결합이 끊어져 기계적 처리를 용이하게 한다.^{14,15)}

본 연구에서는 화학적 전처리 방법 중 알칼리 처리를 통하여 셀룰로오스 섬유를 팽윤시킨 후 적은 동력으로 섬유의 피브릴화를 유도하여 이후 실험에서 효과적으로 MFC를 제조하고자 하였으며 일반적으로 잘 알려진 3종류의 팽윤제 중 선별된 팽윤제로 최적의 팽윤조건을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프

본 연구에서는 S사에서 제공받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)를 사용하였으며 펄프의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. General properties of pulp

Fiber length(mm)	Ash(%)	Organic extractive(%)	Brightness(%)
0.80±0.05	0.089	1.186	91.16

2.1.2 팽윤제

본 연구에 사용된 팽윤제는 sodium hydroxide (NaOH), dimethyl sulfoxide (DMSO), urea이며 일반적인 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. General properties of swelling agent

Swelling agent	Molecular weight (g/mol)	Specific gravity	Melting point (°C)	Supplier
NaOH	40.00	2.130	318.0	DaeJung
DMSO	78.13	1.101	18.4	DukSan
Urea	60.06	1.335	132.0-135.0	DukSan

2.2 실험방법

2.2.1 펄프 섬유 팽윤

HwBKP의 팽윤과정은 표준해리기(DM-826, Daeil Machinery Co., Ltd., Korea)를 이용하여 50,000회 해리한 2.5% 펄프슬러리 4 L에 전건펄프 대비 1%의 팽윤제를 용해하여 첨가한 후 상온에서 1시간동안 팽윤처리하였다.

2.2.2 알칼리 처리한 펄프의 고해

해리한 시료를 1%로 희석하여 나이아가라 비터(DM-822, Daeil Machinery Co., Ltd., Korea)를 이용하였다. 이때 10.7 kg의 추로 하중을 가하여 여수도가 100 mL CSF가 될 때까지 고해를 실시하였다. 여수도는 100 mL CSF가 될 때까지 고해한 이유는 고해를 통해 섬유를 최대한 피브릴화하여 동력이 더 많이 드는 그라인더 처리 시간을 줄이고자 하였다.

2.2.3 고해 펄프의 균질화

3 종류의 팽윤제 중 고해 효율이 가장 좋은 팽윤제를 선별하여 전건펄프 대비 0~5%의 팽윤제를 투입하여 상기의 방법으로 상온에서 1시간동안 팽윤시켰다. 팽윤시킨 시료를 여수도가 100 mL CSF가 될 때까지 고해한 후 균질기(homogenizer, HG-15A, Daihan Scientific Co., Ltd., Korea)를 이용하여 2시간동안 처리하였다.

2.2.4 알칼리 처리한 펄프의 WRV (Water Retention Value) 평가

섬유의 팽윤성을 알아보기 위한 방법 중 하나로 펄프 섬유 WRV를 측정하였으며 평가방법은 TAPPI Standard method UM 256에 의거하여 실시하였다. 1% 펄프 슬러리 200 mL를 글라스 필터(2G3)에 여과한 후 펄프 패드를 원심분리기(1580, Labogene, Korea)에 넣고 4,000 G로 10분 간 원심분리 하였다. 원심분리 후 펄프 패드를 105±0.5°C의 건조오븐에서 12시간동안 건조시켜 주었다. 건조 전후 펄프 패드 무게를 측정하여 다음식에 의해 WRV값을 계산하였다.

$$WRV(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad \dots \dots \dots \text{Eq. 1}$$

W_1 : weight of pulp pad before oven drying(g),
 W_2 : weight of pulp pad after oven drying(g)

2.2.5 알칼리 처리한 펄프의 결정화도 평가

팽윤제의 농도별로 처리한 펄프 시료를 오븐 건조시킨 후 Segal 등¹⁶⁾의 방법에 의거하여 X-선 회절 분석기(XRD, D/Max 2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 셀룰로오스 결정화도(crystallinity)를 측정하였다.

$$Crystallinity(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \dots \dots \dots \text{Eq. 2}$$

I_{002} : $2\theta = 22.7^\circ$, I_{am} : $2\theta = 18^\circ$

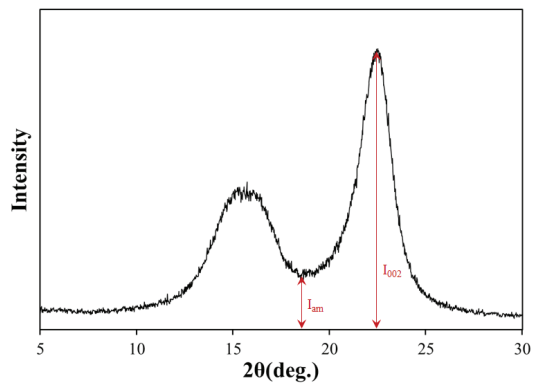


Fig. 1. Measurement of crystallinity by X-ray diffraction spectra.

2.2.6 여수도 및 고해효율 평가

팽윤의 종류와 농도에 따라 제조된 펄프의 고해효율을 알아보고자 TAPPI Standard method 227에 의거하여 0.3% 농도의 지료 1,000 mL를 캐나다 표준형 여수도 시험기를 이용하여 여수도(mL CSF)를 측정하였다. 또한 여수도가 100 mL CSF에 도달하는 시간을 측정하여 펄프 고해 시 팽윤제의 종류와 농도에 따른 고해 효율을 평가하였으며 그 식은 아래와 같다.

$$\text{Beating efficiency}(\%) = \frac{T_c - T_s}{T_c} \times 100 \dots \text{Eq. 3}$$

T_c : beating time of control pulp(min.),

T_s : beating time of sample pulp(min.)

2.2.7 제조한 MFC의 장폭비 분석

고해 후 균질화한 시료들을 채취하여 시편을 제작하였다. 이 시편들을 40배율의 Image analyzer (BX50, Olympus Optical Co., Ltd., Japan)로 100개 이상의 섬유를 선택하여 섬유장과 폭을 측정한 다음 평균값을 이용하여 장폭비(Length : Width)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 팽윤제 종류에 따른 고해효율 평가

3.1.1 팽윤제의 종류에 따른 펄프의 WRV

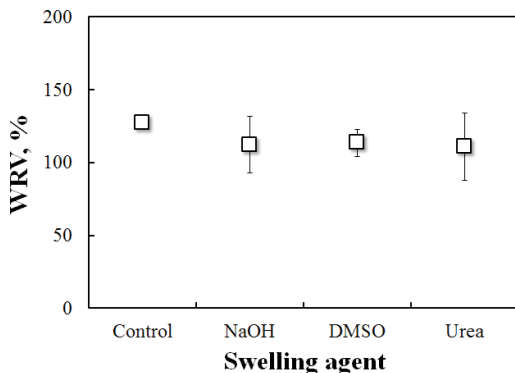
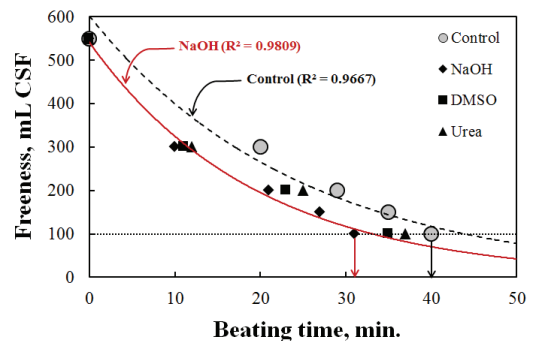


Fig. 2. WRV of pulps with swelling agent.

펄프 섬유의 팽윤정도를 알아보기 위하여 WRV를 측정하였으며 팽윤제의 종류에 따른 펄프의 WRV 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 3종류의 팽윤제를 처리한 시료의 WRV 차이는 거의 없었으며 무처리 시료(Control)와 비교하였을 때도 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다. 따라서 3종류의 팽윤제를 1%농도로 펄프에 처리 하였을 때 WRV 변화에 큰 영향을 미치지 않았다.

3.1.2 팽윤제의 종류에 따른 여수도 변화

고해효율을 평가하기 위한 지표로서 3가지 팽윤제로 팽윤시킨 펄프 시료가 여수도가 100 mL CSF가 될 때까지 고해하는데 걸리는 시간을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 무처리 펄프 고해 시 여수도 100 mL CSF가 될 때까지 40분이 걸린 반면에 1% urea를 처리한 경우 37분이 걸렸으며 1% NaOH를 처리한 경우에는 31분 만에 100 mL CSF가 되어 가장 짧은 시간동안 여수도가 감소하였다. 이는 Kim 등¹⁷⁾의 연구결과와 같이 알칼리에 의해 섬유가 연화되어 고해 시 섬유가 더 쉽게 절단되기 때문에 고해가 빨리 진행되며 그 효과는 사용한 팽윤제 중 NaOH가 가장 좋았다. 무처리 펄프의 고해시간을 기준으로 고해효율을 평가한 결과, DMSO나 urea로 팽윤시켰을 때 고해효율은 10%정도였으나 NaOH로 팽윤시켰을 때는 고해효율이 23%로 가장 좋게 나타났다. 따라서 고해시간을 단축하여 MFC 제조 시 동력절감효과가 있을 것으로 기대되는 NaOH를 전처리에 사용할 팽윤제로 선택하였으며 이후의 실험은 NaOH 농도별로 펄프를 팽윤시킨 후 이에 따른 고해효율과 MFC 제조에 미치는 영향을 평가해 보았다.



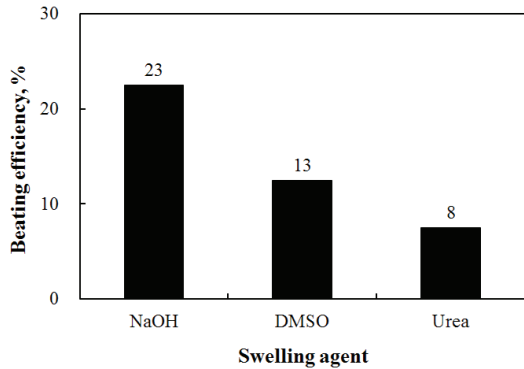


Fig. 3. Freeness and beating efficiency of pulps with swelling agent.

3.2 NaOH 농도에 따른 고해효율 평가

3.2.1 NaOH 농도에 따른 WRV

El-Din¹⁸⁾의 연구결과를 바탕으로 펄프섬유에 알칼리 처리를 했을 때 팽윤정도를 평가하기 위한 지표로써 WRV를 측정하였으며, Fig. 4는 NaOH 농도별로 처리한 펄프 시료의 WRV를 측정된 결과를 나타낸 것이다. NaOH 처리농도에 따른 WRV의 변화는 Kim 등¹⁹⁾의 연구결과와 유사하였고 5%이하의 저농도에서 알칼리 처리 시 WRV의 변화가 거의 없었다.

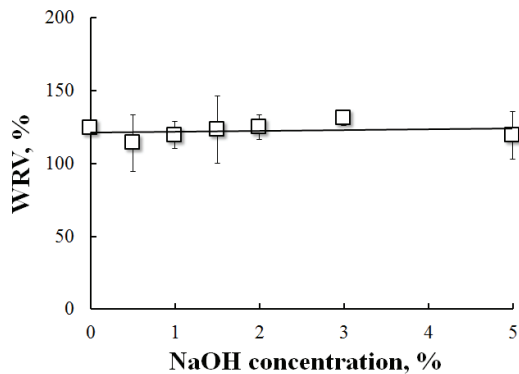


Fig. 4. Water retention value of pulps with NaOH concentration.

3.2.2 NaOH 농도에 따른 펄프의 결정화도

Fig. 5는 농도별로 팽윤시킨 펄프를 건조하여 XRD 분석을 실시하고 결정화도를 계산한 결과이다. Won 등²⁰⁾의 연구결과와 같이 5% 이내에서 NaOH 농도에 따른

cellulose의 결정구조의 변화는 거의 없었으며 결정화도 또한 NaOH 농도에 따른 변화가 나타나지 않았다. 이는 높은 농도의 NaOH 수용액으로 처리할 경우 cellulose I 이 cellulose II 로 전환되지만 5%이하의 저농도에서는 알칼리의 반응성이 낮아 결정구조나 결정화도에 큰 영향을 미치지 않기 때문이다.

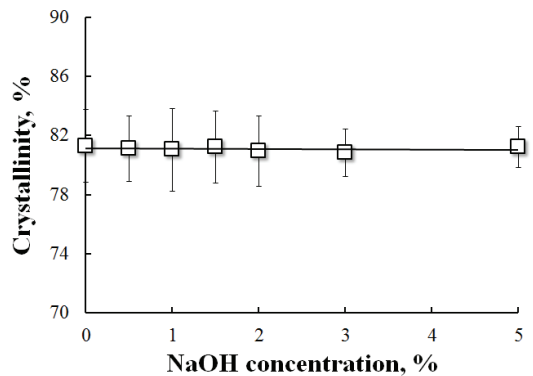
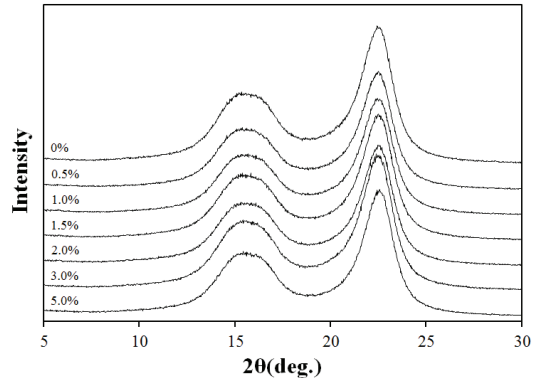


Fig. 5. Cystallinity of NaOH treated pulps.

3.2.3 NaOH 농도에 따른 여수도 변화

Fig. 6은 NaOH의 농도별로 펄프의 여수도를 측정된 결과로 무처리 펄프의 경우 여수도 100 mL CSF가 되는데 40분이 걸렸으나 1% NaOH를 처리했을 때 31분이 걸려 9분이 단축되었으며 1% 이후에는 고해 시간이 급격히 증가하여 Control과 비슷한 고해시간을 보였다. 5% NaOH를 처리했을 때는 오히려 무처리한 경우보다 고해 시간이 더 길었는데 이는 Kim 등¹⁹⁾의 연구결과와 일치하는 결과로 알칼리 처리한 펄프를 고해할 경우 NaOH의 농도가 높아질수록 섬유의 고해효율을 감소시키기 때

문이다. 무처리 펄프의 고해시간을 기준으로 NaOH 농도에 따른 고해효율을 평가한 결과, 1% NaOH로 처리했을 때 고해효율이 23%로 가장 좋은 효과가 나타났으며 그 이외의 농도에서는 큰 변화가 없거나 오히려 고해시간이 더 증가하였다.

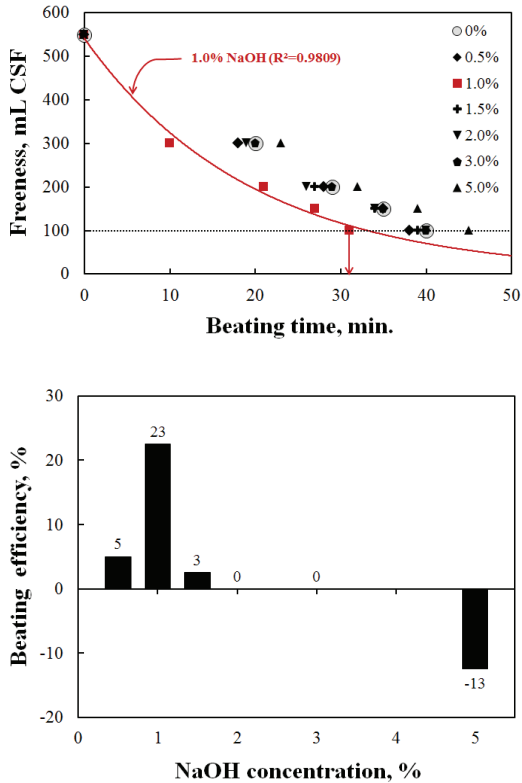


Fig. 6. Freeness and beating efficiency of pulps with NaOH concentration.

3.2.4 제조한 MFC의 장폭비

Siro 등¹⁰⁾은 장폭비는 셀룰로오스 미세섬유의 종류에 따라 다르게 나타나는데 MFC의 경우 장폭비가 100-150이라고 보고하였으며 Pääkkö 등¹⁵⁾의 연구결과에서는 섬유의 장폭비가 클수록 섬유 간 결합력이 강해진다고 보고하였다. 팽윤처리시 농도가 섬유의 장폭비에 미치는 영향을 알아보기 위하여 농도별로 팽윤시킨 후 고해한 펄프를 같은 시간동안 균질화한 후 섬유의 장폭비를 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. NaOH로 팽윤시킨 펄프를 고해한 후 균질화 했을 때 섬유의 장폭비는 NaOH의 농도가 높아질수록 증가하였으나 3%이상의 NaOH로 팽윤시킨 펄프의 장폭비는 다소 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 3%이상의 알칼리농도로 처리 시 섬유가 연화되면서 섬유의 분해가 용이해져 길이방향의 절단이 더 많이 발생했기 때문이다. NaOH 팽윤처리 농도가 1%에서 2% 사이일 때는 장폭비가 높은 값을 나타내기 때문에 이후에 MFC를 제조하는 과정에서 좋은 영향을 미칠 것으로 기대된다.

4. 결론

적은 에너지를 사용하여 MFC를 효과적으로 제조하기 위해 저농도의 알칼리 전처리 후 기계적 처리를 하여 그 가능성에 대하여 평가해보았다. 먼저 NaOH, DMSO, urea 3종류의 팽윤제를 펄프에 처리하여 WRV를 측정하고, 고해를 실시하여 여수도가 100 mL CSF가 될 때까지 걸리는 시간을 비교해보았다. 3종류의 팽윤제에 따른 WRV는 거의 변화가 없었으나 NaOH가 가장 빠른 시

Table 3. Aspect ratio of MFCs with NaOH concentration

NaOH concentration	Fiber length(μm)	Fiber width(μm)	Aspect ratio
HwBKP	796,31($\pm 200,01$)	14,12($\pm 2,49$)	56,4 : 1
0%	42,90($\pm 18,74$)	0,66($\pm 0,12$)	65,3 : 1
0,5%	35,46($\pm 16,87$)	0,55($\pm 0,13$)	64,2 : 1
1,0%	36,36($\pm 17,79$)	0,49($\pm 0,12$)	74,4 : 1
1,5%	39,8($\pm 13,70$)	0,51($\pm 0,09$)	77,9 : 1
2,0%	36,48($\pm 15,40$)	0,46($\pm 0,11$)	80,1 : 1
3,0%	34,36($\pm 12,26$)	0,49($\pm 0,09$)	70,2 : 1
5,0%	35,21($\pm 9,45$)	0,49($\pm 0,07$)	71,7 : 1

간에 원하는 여수도에 도달하였으며 urea가 가장 오랜 시간이 걸렸다. 3종류의 팽윤제 중 가장 팽윤성이 좋은 것으로 판단되는 NaOH를 0-5%까지 농도를 다르게 하여 고해효율을 평가하였다. WRV를 측정한 결과 NaOH의 농도에 따른 WRV의 변화는 거의 없었으며 XRD를 이용한 분석 결과에서도 결정구조와 결정화도에 변화가 나타나지 않았다. 100 mL CSF의 여수도가 되는데 걸리는 시간은 1% NaOH로 처리했을 때 가장 짧았으며 이때의 고해효율은 23%로 가장 좋은 효율을 나타냈다. 그 외 나머지 농도에서는 차이가 거의 없었으며 5% NaOH로 처리했을 때 오히려 무처리 시료보다 더 오랜 시간이 걸리는 것으로 나타났다. 고해한 시료를 2시간동안 균질화한 후 섬유는 장폭비는 NaOH 농도가 증가할수록 증가하였으나 NaOH 3% 이상 처리한 경우 장폭비가 조금 감소하였다. 따라서 팽윤제로써 NaOH를 사용할 경우 WRV나 결정구조, 결정화도의 변화는 없었으나 1-2% NaOH 처리한 펄프를 고해 후 균질화 처리를 했을 때 장폭비가 증가하였고 특히 1% NaOH를 처리했을 때 고해 시간도 가장 많이 단축되었으므로 1% NaOH를 이용한 알칼리처리가 MFC 제조 시 긍정적인 영향을 미칠 것으로 평가하였다.

사 사

이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2013R1A1A4A01007750).

Literature Cited

1. Lee, S.Y., Chun, S.J., Doh, G.H., Lee, S., Kim, B.H., Min, K.S., Kim, S.C. and Huh, Y. S., Preparation of cellulose nanofibrils and their applications: high strength nanopapers and polymer composite films, *Journal of Korean Wood Science & Technology* 39(3):197-205(2011).
2. Bhatnagar, A. and Sain, M., Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites, *Journal of Reinforced Plastic Composite* 24(12):1259-1268(2005).
3. Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M.M. and Nishino, T., Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps, *Carbohydrate Polymers* 97:725-730(2013).
4. Kajanto, I. and Kosonen, M., The potential use of micro- and nano-fibrillated cellulose as a reinforcing element in paper, *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 2(6):42-48(2012).
5. Jang, J.H., Kwon, G.J., Kim, J.H., Kwon, S.M., Yoon, S.L. and Kim, N.H., Preparation of cellulose nanofibers from domestic plantation resources, *Journal of Korean Wood Science & Technology* 40(3):156-163(2012).
6. Chun, S.J., Lee, S.Y., Doh, G.H. Lee, S. and Kim, J.H., Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils, *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 17:521-526(2011).
7. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J., Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and application in cellulosic materials: A review, *Carbohydrate Polymers* 90:735-764(2012).
8. Gonzalez, I., Vilaseca, F., Alcala, M., Pelach, M.A., Boufi, S. and Mutje, P., Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper, *Cellulose* 20:1425-1435(2013).
9. Rodionova, G., Eriksen, Ø. and Gregersen, Ø., TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: effect of surface morphology on water resistance, *Cellulose* 19:1115-1123(2012).
10. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. and Isogai, A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules* 8:2485-2491(2007).
11. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A.

- and Lindstrom, T., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose(MFC) nanofibers, *European Polymer Journal* 43:3434–3441(2007).
12. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O. and Lindström, T., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gel, *Biomacromolecules* 8(6):1934–1941(2007).
 13. Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Nazrul Islam, Md., Mustapha Asniza, Sudesh, K., Dungani Rudi and Jawaid, M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, *Carbohydrate Polymers* 99:649–665(2014).
 14. Wang, B., Sain, M. and Oksman, K., Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale, *Applied Composite Materials* 14:89–103(2007).
 15. Siro, I. and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite material: a review, *Cellulose* 17:459–494(2010).
 16. Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E. and Conrad, C.M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer, *Textile Research Journal* 29:786–794(1959).
 17. Kim, C.R., Moon, S.H., Kim, J.O., Kim, C.H. and Park, C.Y., Effect of pH in pulp suspension on refining, *Journal of Agriculture & Life Sciences* 37(4):31–37(2003).
 18. El-Din and N.M.S., The water retention values of never-dried alkali-treated celluloses, *Polymer International* 32:13–17(1993).
 19. Kim, A.R., Choi, K.H. and Cho, B.U., Changes in fiber characteristics by low concentration sodium hydroxide swelling and beating, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):65–72(2014).
 20. Won, J.M. and Kim, M.H., Effect of alkaline treatment on the characteristics of chemical pulps for papermaking, *Journal of Korea TAPPI* 43(3):106–112(2011).