

# 로진사이즈제를 이용한 양이온성 셀룰로오스 나노섬유의 소수화에 대한 연구

조해민<sup>1</sup>, 이연희<sup>1</sup>, 김도훈<sup>1</sup>, 이수현<sup>1</sup>, 이지영<sup>2†</sup>

접수일(2021년 10월 1일), 수정일(2021년 10월 21일), 채택일(2021년 10월 23일)

## Hydrophobization of Cationic Cellulose Nanofiber Using Rosin Sizing Agent

Hae Min Jo<sup>1</sup>, Yeon Hui Lee<sup>1</sup>, Do Hoon Kim<sup>1</sup>, Su Hyun Lee<sup>1</sup>, Ji Young Lee<sup>2†</sup>

Received October 1, 2021; Received in revised form October 21, 2021; Accepted October 23, 2021

### ABSTRACT

This study was conducted to explore a new method for imparting hydrophobicity to cellulose nanofiber (CNF) using a rosin sizing agent. Anionic CNF was made from hardwood bleached kraft pulp by micro-grinding; this anionic CNF was then used to prepare cationic CNF through quaternization. The hydrophobization of CNFs was performed by adding the rosin sizing agent to the anionic and cationic CNFs. The zeta-potentials of the CNFs were measured to identify the adsorption rate of rosin sizing agent in the CNFs. CNF films were made from anionic and cationic CNFs containing rosin-sizing agent. The contact angle, FT-IR spectra and burst strength of CNF films were analyzed after heat treatment was conducted to cure the rosin sizing agent.

The zeta-potential of the cationic CNF decreased with the addition of the rosin sizing agent, however there was no significant change in the anionic CNF. After heat treatment of the films, the contact angle of the cationic CNF film was 95°, which was higher than that of anionic CNF film. These results indicated that the anionic rosin sizing agent adsorbed more on cationic CNF than on anionic CNF, and the FT-IR spectra showed the same trend. The burst strength of the CNF film showed the highest value at 3% of rosin sizing agent dosage. Therefore, it was concluded that the rosin sizing agent was effective for the hydrophobization of the cationic CNF and that the dosage should be less than 3% to simultaneously maintain the high contact angle and burst strength of the CNF film.

<sup>1</sup> 경상국립대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

<sup>2</sup> 경상국립대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea)

**Keywords:** *Hydrophobization, cationic cellulose nanofiber, rosin sizing agent, contact angle, adsorption, curing*

## 1. 서론

셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber, CNF)는 천연 고분자인 셀룰로오스에서 유래한 친환경 재료로, 여러 분야에서 높은 관심을 받고 있다.<sup>1)</sup> 생분해성, 열안정성, 우수한 강도, 화학적 개질의 용이함과 같은 고유한 특성으로, 포장재료, 전자기기, 고분자 복합재료 등에 적용 가능성이 클 것으로 평가되고 있다.<sup>1-3)</sup> 특히 최근 환경 문제가 대두되면서 합성 고분자의 대체재로 생분해가 가능한 신소재 개발에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는데, 친환경 플라스틱의 개발을 위해 생분해가 가능하면서도 복합재의 물성을 유지할 수 있는 방안이 요구되면서 셀룰로오스 소재를 활용하고자 하는 시도가 증가하게 되었다.<sup>4,5)</sup> CNF는 네트워크 형성이 우수하여 높은 기계적 강도를 나타내므로 나노복합재의 강화섬유로 활용될 수 있는 잠재성이 높지만 친수성이라는 특성 때문에 고분자 물질과의 계면 접착력이 낮아 화학적·물리적 결합을 형성하는 데 어려움이 있다. 따라서 복합재 내에서 CNF를 균일하게 분산시키기 위해서는 CNF의 소수화 기술 개발이 요구된다.

CNF의 소수화를 위해 다양한 기술이 보고된 바 있고 주로 화학적 반응을 통한 소수성 작용기 치환에 집중되고 있다. 에스테르화,<sup>6)</sup> 실란화,<sup>7)</sup> 아세틸화<sup>8)</sup>와 같은 작용기의 개질은 높은 소수화 효과를 도출할 수 있지만 다량의 약품과 유기용매가 사용되어 비용이 증가하고 긴 반응시간 등으로 안정성과 제조공정의 친환경성이 낮다는 단점이 있어, 나노복합재 제조에 CNF의 활용을 높이기 위해서는 보다 효율적이고 환경 친화적인 방안이 요구된다. 제지공정에서는 소수성을 부여하기 위해 내침 사이즈제를 사용하는데 공정 조건에 따라 크게 AKD(alkyl ketene dimer)와 로진(rosin)을 사용하고 있다. 최근 배리어 코팅기술,<sup>9,10)</sup> 필름 제조기술에서<sup>11)</sup> AKD를 내침하여 소수성을 증대시키는 연구가 보고된 바 있는데, 로진의 경우 알람(alum)을 사용하기 위해 pH의 조절이 필요하여 이를 CNF에 적용하기 위한 선행연구는 크게 이루어지지 않았다. 따라서 로진사이즈제와 CNF의 상용성을 분석하고 효과적으로 소수성을 부여하기 위한 기초연구

가 필요한 것으로 판단된다.

로진의 경우 소나무에서 유래하는 천연 물질로, 친수성인 펄프섬유에 흡착하기 위해 친수성과 소수성을 모두 함유하면서 친환경적인 물질이기 때문에 이를 통해 CNF에 소수성을 부여할 수 있다면 제지분야에서 추가적인 약품의 도입 없이 친환경 나노복합재 제조를 위한 선행 기술 확보가 가능할 것으로 사료된다. 제지공정에서는 산성 조건에서 섬유에 로진의 효과적인 고착화를 위해 양이온성을 띠는 알람을 사용하고 있다.<sup>12)</sup> 알람은 강한 양이온을 띠는 정착제이므로 CNF의 응집을 야기할 수 있고 적용 과정에서 pH 조절이 필수적이기 때문에, 이러한 공정 조건을 보완할 수 있는 방안이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 알람을 적용하지 않고 CNF와 로진의 흡착을 유도하기 위해 양이온성 CNF를 제조한 뒤 음이온성을 띠는 로진사이즈제를 투입하여 적용 효과를 분석하고 필름을 제조하여 로진을 이용한 CNF의 소수화 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 CNF 제조를 위해 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp)를 M사에서 공급받아 사용하였다. CNF의 양이온화를 위해 DMAC(dimethylacetamide, GC grade, Sigma-aldrich, USA), GMA(glycidyltrimethylammonium chloride, ≥90%, Sigma-aldrich, USA) 및 KOH(93%, DAE-JUNG, Korea)를 사용하였으며 소수화 실험을 위한 로진사이즈제는 S사에서 제공받은 분산로진을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 음이온성 및 양이온성 CNF의 제조

본 연구에서는 로진사이즈제와의 반응성을 높이기 위하여 양이온성 CNF를 사용하였다. 먼저 CNF의 제조를 위해서 활엽수 표백크라프트펄프(HwBKP)를 실험실용 밸리비터(Valley beater, FRANK-PTI GmbH, Germany)

를 이용하여 450 mL CSF로 고해한 뒤 마이크로그라인더(MKZA6-2, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan)로 기계적 처리를 진행하였다. 그라인더 작동 조건은 지료 농도 1%, 스톤 간격 -150  $\mu\text{m}$ , 회전속도 1,500 rpm 조건에서 9회 통과시켜 음이온성 CNF를 제조하였다. 4차 아민화를 통한 양이온화는 CNF에 DMAC를 이용하여 용매치환한 뒤 GMA를 투입하여 제조하였으며 상세한 실험 방법은 전보에 따라<sup>13)</sup> 실시하였다. 양이온화에 따른 CNF의 물성을 측정하였고 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균 입도를, 제타전위 분석기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타전위를 측정하였다.

### 2.2.2 로진사이즈제 첨가에 따른 CNF의 제타전위 분석

본 연구에서 사용한 로진사이즈제는 강한 음이온성을 띠는 분산로진으로, 음이온성 CNF 및 양이온성 CNF에 내침 시 흡착 여부를 간접적으로 파악하기 위해 로진사이즈제의 제타전위 및 로진사이즈제 내침에 따른 CNF의 제타전위를 측정하였다. 로진사이즈제의 투입량은 CNF 전건 섬유 대비 1, 3, 5% 투입하였고 30분 교반한 뒤 제타전위 분석기(Zetasizer Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 제타전위의 변화를 측정하였다.

### 2.2.3 로진사이즈제가 첨가된 CNF 필름 제조

CNF 필름을 제조하기 위해 음이온성 및 양이온성 CNF 슬러리를 0.5%로 희석하여 사용하였다. 평량  $45 \pm 2 \text{ g/m}^2$ 에 해당하는 CNF 슬러리에 전건섬유 대비 1%, 3%, 5%의 로진사이즈제를 투입하여 30분간 교반하였다. 감압 탈수 장치를 이용하여 필터페이퍼 위에 필름을 형성시킨 후 실험실용 프레스기에서  $410 \pm 10 \text{ kPa}$ 에서 30분간 압착하여 수분을 제거하고 실린더 드라이어에서  $100^\circ\text{C}$  조건으로 2회 통과시켜 건조하였다. 제조된 필름은  $23^\circ\text{C}$ , 50% RH 조건에서 24시간 조습 처리한 후 물성 측정에 사용하였다.

### 2.2.4 로진사이즈제의 첨가에 따른 CNF 필름 물성 평가

로진사이즈제의 소수성 발현 효과를 평가하기 위해 2.2.3에서 제조한 필름의 접촉각을 측정하였고 이때 염화 제2철 용액을 이용하였다. 또한 경화(curing) 처리에

따른 소수화 효과를 확인하기 위해  $140 \pm 4^\circ\text{C}$  조건에서 1, 2, 3, 4시간 처리한 뒤 접촉각을 측정하였다. 로진사이즈제와 CNF의 반응 여부를 확인하기 위해 FT-IR (IS50, Thermo Fisher, USA)를 이용하여 작용기를 분석하였으며 물리적 특성으로는 TAPPI standard method에 의거하여 파열강도(TAPPI T403)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 로진사이즈제 첨가에 따른 CNF의 주요 물성 분석

실험에 사용된 로진사이즈제와 CNF의 평균입도를 측정하고 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 로진사이즈제는 0.11  $\mu\text{m}$ 의 매우 작은 평균입도를 나타냈고, 양이온화에 따른 CNF의 입도 변화는 크게 나타나지 않았다. Fig. 2에는 제타전위 측정결과를 도시하였는데 음이온성 CNF의 제

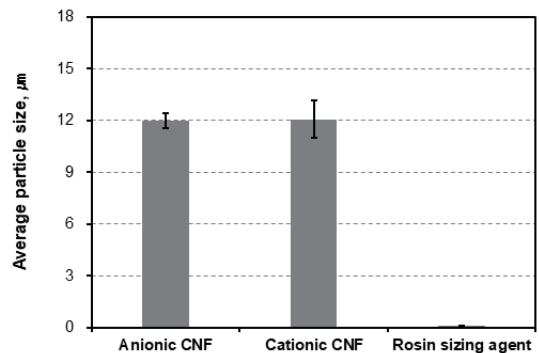


Fig. 1. Average particle size of CNFs and rosin sizing agent.

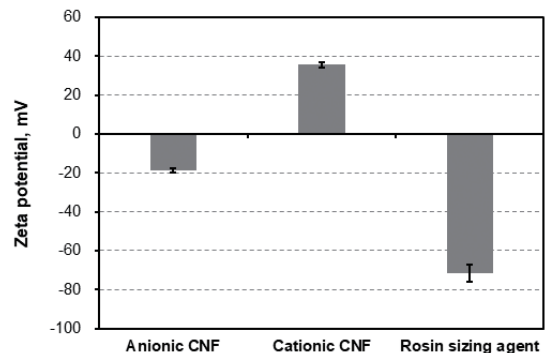


Fig. 2. Zeta-potential of CNFs and rosin sizing agent.

타전위는  $-19\text{ mV}$  수준으로 나타났고 양이온성 CNF는  $+35\text{ mV}$  이상의 제타전위를 나타내었다. 본 연구에서 사용된 분산로진은  $-71\text{ mV}$  수준으로 매우 강한 음이온성을 띠고 있었다. 로진사이즈제의 첨가에 따른 CNF의 제타전위 변화를 Figs. 3-4에 도시하였다. 음이온성 CNF에 로진사이즈제를 첨가한 경우 전전섬유 대비 5%까지 투입하였을 때 제타전위가 소폭 감소하였지만 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나 양이온성 CNF에 로진사이즈제를 첨가한 경우 제타전위가 감소하는 경향이 나타났는데 3% 이상 투입량에서 제타전위의 변화가 크게 나타났다. 로진사이즈제 투입에 따른 제타전위 변화는 양이온성 CNF에 강한 음이온성 분산로진을 내첨함으로써 정전기적 인력으로 CNF와 로진사이즈제의 흡착을 유도하고 이

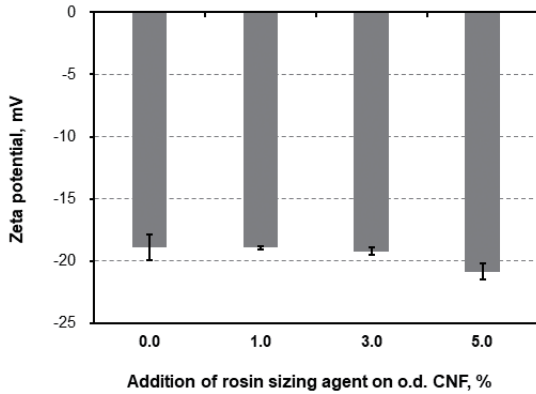


Fig. 3. Zeta-potential of anionic CNF depending on the addition of rosin sizing agent.

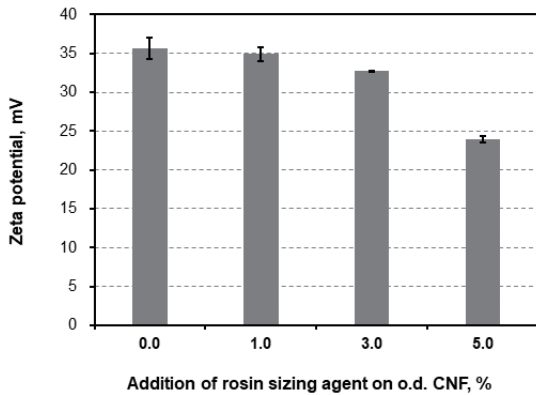


Fig. 4. Zeta-potential of cationic CNF depending on the addition of rosin sizing agent addition.

를 간접적으로 평가하기 위해 측정되었는데, 이러한 결과에 따르면 음이온성 CNF보다 양이온성 CNF에 로진사이즈제가 더욱 효과적으로 작용하였을 것으로 예상되었다.

### 3.2 로진사이즈제 첨가에 따른 CNF 필름의 특성 평가

#### 3.2.1 CNF 필름의 접촉각 분석

로진사이즈제를 첨가하여 제조한 CNF 필름의 접촉각을 평가하고 그 결과를 Figs. 5-6에 도시하였다. 음이온성 및 양이온성 CNF로 제조한 필름의 초기 접촉각은 조건에 관계없이 모두  $40^\circ$  이하의 수준으로 매우 낮게 나타났으며 열처리에 의한 경화 과정 이전에는 로진사이즈제의 투입에 따른 접촉각 변화는 크게 나타나지 않았다. 분

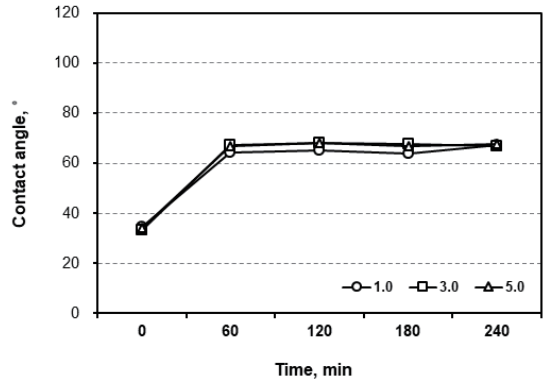


Fig. 5. Contact angle of anionic CNF film depending on the addition of rosin sizing agent addition and heating time.

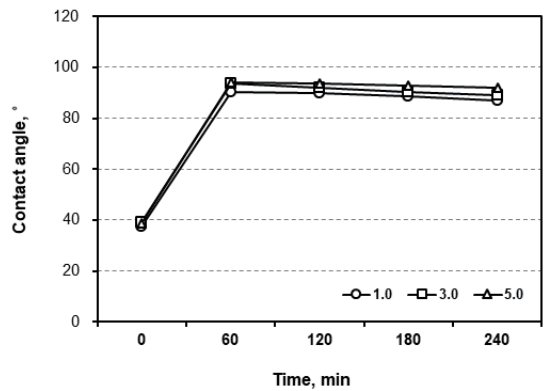


Fig. 6. Contact angle of cationic CNF film depending on the addition of rosin sizing agent.

산로진의 경우 지료 속에서 섬유에 정착된 뒤, 건조 과정의 고온에 용융되어 사이징 효과를 나타내는 것으로 알려져 있어<sup>15,16)</sup> 로진의 사이징 효과를 발현시키기 위해 필름에 경화를 위한 열처리를 실시한 뒤 접촉각을 측정하였다. 필름의 접촉각 증가는 열처리 1시간 이후에서 나타났는데, 음이온성 CNF로 제조한 필름의 경우 최대 68°, 양이온성 CNF로 제조한 필름의 경우 최대 95°의 접촉각을 나타내면서 로진사이즈제의 사이징 효과가 음이온성 CNF보다 양이온성 CNF로 제조한 필름에서 더 효과적으로 발현된 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2.2 CNF 필름의 물성 평가

CNF의 접촉각을 측정한 결과에서 로진사이즈제의 투입량 증가에 따른 접촉각의 추가적인 증가 경향은 나타나지 않았는데, 분산로진은 사이징 효과를 높이기 위해 입자 크기가 매우 작게 제조되기 때문에<sup>14,17)</sup> 3% 이상 투입한 경우 CNF 필름 제조 과정에서 일부가 물과 함

께 탈수되었을 가능성이 있다. 따라서 필름에 잔류하고 있는 로진사이즈제와 CNF 간 결합 여부를 확인하기 위해 FT-IR을 이용하여 작용기를 분석하였고 그 결과를 Figs. 7-8에 도시하였다. 로진사이즈제의 primary alcohol은 1,030  $\text{cm}^{-1}$ , C-H 진동은 2,916  $\text{cm}^{-1}$ , 2,850  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나<sup>17,18)</sup> 소수성 부분인  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ 이 음이온성 및 양이온성 CNF 필름에 잔류하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 양이온성 CNF의 경우 로진사이즈제를 1%만 첨가한 경우에도 3,100-3,500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 CNF의 수산기가 로진과의 반응에 참여함으로써 피크가 감소한 것을 확인할 수 있다. 이러한 변화는 음이온성 CNF보다 양이온성 CNF에서 더 크게 나타났고, 로진사이즈제가 양이온성 CNF에 효과적으로 흡착되었으며 이에 따라 더 높은 소수성을 발현시켰다는 것을 확인할 수 있다.

음이온성 및 양이온성 CNF에 로진사이즈제를 첨가하여 필름을 제조하고 투입량에 따른 파열강도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 두 종류의 필름 모두

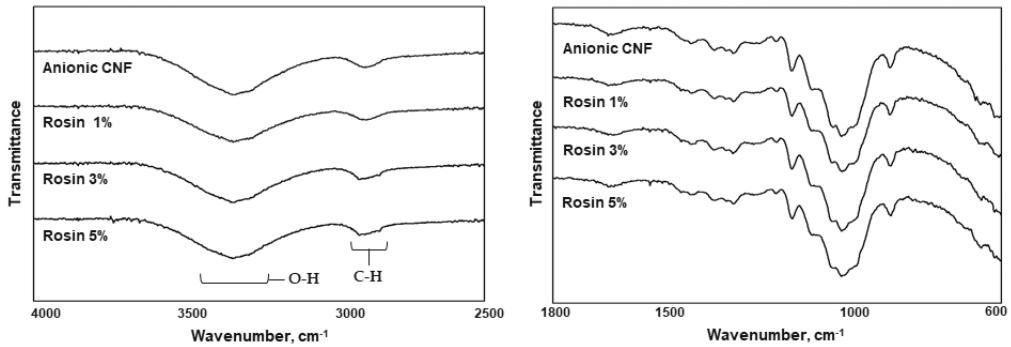


Fig. 7. FT-IR spectra of the anionic CNF film depending on the addition of the rosin sizing agent.

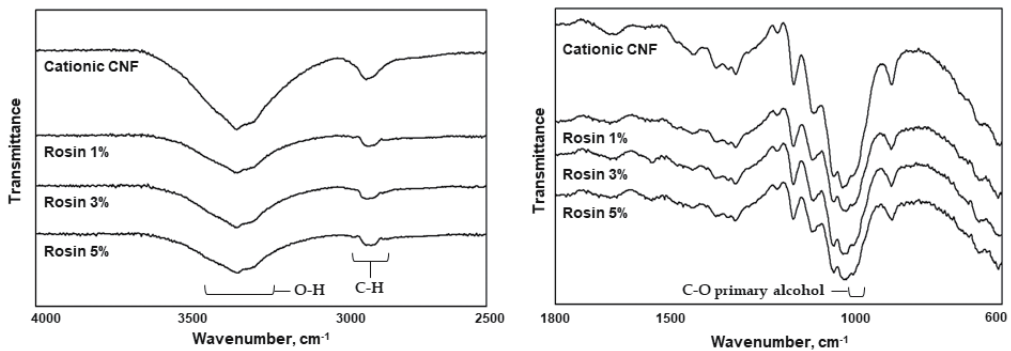


Fig. 8. FT-IR spectra of the cationic CNF film depending on the addition of the rosin sizing agent.



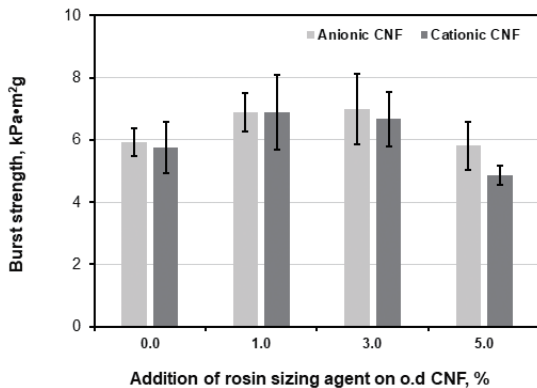


Fig. 9. Burst strength of the CNF films depending on the addition of the rosin sizing agent.

로진사이즈제의 첨가에 따라 강도가 소폭 증가하다가 투입량이 커지면 다시 감소하는 것으로 나타났다. 로진사이즈제를 소량 첨가한 경우 물리적인 접착력을 증가시켜 강도 향상 효과를 나타낸 것으로 판단되는데, 투입량이 증가하게 되면 섬유 간 수소결합을 방해하는 작용으로<sup>19)</sup> 강도가 떨어지는 것으로 나타났다. 따라서 필름의 소수성을 발현시킬 수 있으면서 CNF 필름의 강도를 유지하기 위해서는 로진사이즈제의 투입량을 3% 이하의 수준으로 조절하는 것이 적합한 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 제지공정에서 사용되는 사이징 물질인 로진사이즈제를 이용하여 CNF의 소수화 가능성을 평가하고자 하였다. 제지용 알람을 사용하지 않고 소수성을 효과적으로 부여하기 위해 4차 아민화 방법으로 양이온성 CNF를 제조하였고 음이온성 분산로진을 투입하여 소수성을 부여하고자 하였다. 로진사이즈제의 투입량에 따른 CNF의 제타전위를 분석하였고 필름을 제조하여 접촉각을 측정하였다. CNF와 로진사이즈제의 흡착 여부를 분석하기 위해 FT-IR을 이용한 작용기를 분석하였으며 로진사이즈제가 CNF 필름의 물리적 성질에 미치는 영향으로 파열강도를 측정하였다.

CNF에 로진사이즈제를 첨가하고 제타전위를 측정할 결과 음이온성 CNF의 경우 제타전위의 변화가 크지 않았으나 양이온성 CNF는 정전기적 인력에 의해 제타전위

가 감소하는 경향을 나타내어 로진사이즈제의 흡착이 더 많이 일어난 것을 확인하였다. 로진사이즈제를 첨가하여 CNF 필름을 제조하고 사이즈제의 경화를 위한 열처리 이후 접촉각이 증가하였고, 양이온성 CNF의 수산기와 로진사이즈제가 효과적으로 반응하여 음이온성 CNF로 제조한 필름의 접촉각보다 42% 더 높은 것으로 나타났다. 로진사이즈제 투입에 따른 CNF 필름의 파열강도를 측정할 결과 초기 투입량에서는 강도가 향상되었고 3% 이상의 투입량에서 강도 저하가 발생하여, 섬유 간 수소결합을 방해하지 않는 수준으로 첨가량을 조절하면 필름의 소수성과 강도 특성을 유지할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 알람을 사용하지 않고 중성 조건에서 로진사이즈제를 이용한 CNF의 소수화가 가능하였으며 양이온성 CNF를 사용함으로써 음이온성 로진사이즈제와의 반응성을 높이는 것이 중요한 것으로 판단된다.

## 사 사

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회 맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

## Literature Cited

1. Mokhena, T. C., Sadiku, E. R., Mochane, M. J., Ray, S. S., John, M. J., and Mtibe, A., Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites: A review, *Carbohydrate Polymers* 273:118507 (2021).
2. Tie, J., Chai, H., Mao, Z., Zhang, L., Zhong, L., Zhong, Y., Sui, X., and Xu, H., Nanocellulose-mediated transparent high strength conductive hydrogel based on in-situ formed polypyrrole nanofibrils as a multimodal sensor, *Carbohydrate Polymers* 273:118600 (2021).
3. Norrrahim, M. N. F., Yasim-Anuar, T. A. T., Jenol, M. A., Nurazzi, N. M., Sapuan, S. M., and Ilyas, R. A., Performance evaluation of cellulose nanofiber reinforced polypropylene

- biocomposites for automotive applications, *Biocomposite and Synthetic Compositis for Automotive Applications*, Chapter. 7, pp. 199–215, Woodhead publishing, Sawston, UK (2021).
4. Jang, S. Y. and Kim, D. S., Preparation and physical propertie of polypropylene/cellulose composites, *Polymer(Korea)* 39(1):130–135 (2014)
  5. Chakrabarty, A., and Teramoto, Y., Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them, *Polymers* 10(5):517 (2018).
  6. Kargarzadeh, H., Mariano, M., Gopakumar, D., Ahmad, I., Thomas, S., Dufresne, A., Huang, J., and Lin, N., Advances in cellulose nanomaterials, *Cellulose* 25:2151–2189 (2018).
  7. Sun, L., Zhang, X., Liu, H., Liu, K., Du, H., Kumar, A., Sharma, G., and Si, C., Recent advances in hydrophobic modification of nanocellulose, *Current Organic Chemistry* 25(3):417–436 (2020).
  8. Qi, Y., Zhang, H., Xu, D., He, Z., Pan, X., Gui, S., Dai, X., Fan, J., Dong, X., and Li, Y., Screening of nanocellulose from different biomass resources and its intergration for hydrophobic transparent nanopaper, *Molecules* 25(1):227 (2020).
  9. Lee, J. Y., Jo, H. M., Park, T. U., Kim, K. M., and Kim, C. H., Fundamental study on barrier coating of paper with nano-cellulose, *Journal of Korea TAPPI* 50(4):82–91 (2018).
  10. Kim, S. H., Lee, J. Y., Jo, H. M., and Lee, Y. H., Study on the multilayer barrier coating using cellulose nanofibrils and internal sizing agent, *Journal of Korea TAPPI* 52(6):47–55 (2020).
  11. Goo, S. I., Park, H. J., Yook, S. Y., Park, S. Y., and Youn, H. J., Preparation of hydrophobized cellulose nanofibril film with high strength using AKD, *Journal of Korea TAPPI* 50(6):34–41 (2018).
  12. Gess, J. M., The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs in: Roberts, J. C. (eds) *Paper Chemistry*, Ch. 8, pp. 120–139, Springer, Netherlands (1996).
  13. Kim, K. M., Lee, J. Y., Kim, C. H., Park, T. U., and Jo, H. M., Effect of the wet-end addition of cationic cellulose nanofibril on paper strength, *Journal of Korea TAPPI* 50(2):29–35 (2018).
  14. Jo, B. M. and Park, J. H., Development trends of rosin sizing agents, *Prospectives of Industrial Chemistry* 5(3):17–24 (2002).
  15. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, G. P., Won, J. M., and Son, C. M., *Paper science*, Ch. 9, pp. 247–265, Gwangil Press, Seoul, Korea (1996).
  16. Wang, F., Wu, Z., and Tanaka, H., Preparation and sizing mechanisms of neutral rosin size II: functions of rosin derivatives on sizing efficiency, *Journal of Wood Science* 45:475–480 (1999).
  17. Dong, Y., Yan, Y., Wang, K., Li, J., Zhang, S., Xia, C., Shi, S. Q., and Cai, L., Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of popular wood by rosin impregnation, *European Journal of Wood and Wood Products* 74:177–184 (2016).
  18. Natsir, M., Nurdin, M., Ansharullah, A., Muzakkar, M. Z., Trimutia, E., Irwan, I., Salim, L. O. A., Salmah, S., and Maulidiyah, M., The technique for separation and purification of gondorukem(gum rosin) from pine gum(*pinus merkusii*) with a simple distillation method, *Journal of Physics: Conference Series* 1899:012038 (2020).
  19. Lee, S. R. and Yun, H. J., LBL Hydrophobization and characterization of pulp fibers using multilayering technology, *Proc. Korea TAPPI 2009 Fall Conf.*, pp. 213–219 (2009).