

펄프 섬유의 세포벽 미세공극 충전^{*1}

李鍾萬 · 趙炳默^{*2}

Cell Wall Micropore Loading of Pulp Fibers^{*1}

Jong-Man Lee · Byoung-Muk Jo^{*2}

ABSTRACT

The unique cell wall micropores of pulp fiber can be utilized as loading site in variety of important practical application which could be the basis of new papermaking technologies. One of these includes the manufature of paper containing higer levels of *in situ* filler precipitated. Hardwood pulp fiber were first impregnated with the solution of sodium carbonate(Na_2CO_3). The micropores in cell wall of pulp fibers were filled with the liquid salt solution.

The second calcium nitrate($Ca(NO_3)_2$) solution formed an insoluble calcium carbonate($CaCO_3$) precipitate within the cell wall micropores by interacting with the first sodium carbonate solution. The effects of chemical concentration and dryness of pulp fibers on the retention of cell wall micropore loaded filler were investigated.

The paper properites of cell wall micropore loaded pulp fibers were compared with those of conventionally loaded and lumen loaded pulp fibers. Also the presense of the fillers within the cell wall micropore was observed by SEM.

Incresing the chemical concentration to generate the calcium carbonate increased the retention of filler in cell wall micropore loaded pulp fibers. The particle size distribution of precipitated calcium carbonate ranged from $0.1\mu m$ to $80\mu m$. But, the average particle size of cell wall micropore loaded calcium carbonate was $4\mu m$.

The paper made from never dried pulp fibers, the cell wall micropores which were filled with calcium carbonate, had better mechanical and optical properties than those of conventionally loaded or lumen loaded pulp fibers.

Keywords : cell wall micropore, loading, *in situ* filler, liquid salt solution, retention, lumen loading, particle size

*1. 接受 92년 12월 15일 Received December 15, 1992

*2. 강원대학교 임과대학 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

1. 서 론

충전제는 종이의 광학적 성질 즉 불투명도, 백색도, 광택도, 평활도, 인쇄적성, 잉크 수리성등을 개선하기 위한 목적 뿐만 아니라 종이의 주 원료인 펠프를 보다 값싼 재료로 대체한다는 점에서도 매우 중요한 제지 원료 중의 하나이다.

그러나 자료 중의 충전제는 주로 섬유간의 수소 결합에 의존하고 있는 종이의 강도적 성질을 저하시키기 때문에 충전제의 사용량에 제한을 받는다. Dennison 등¹⁾은 충전제에 의하여 강도가 저하되는 것은 충전제 입자들이 섬유간 수소결합을 방해하기 때문이라고 하였으며, 보다 미세한 충전제가 거친 충전제보다 섬유의 망상 구조 형성을 더 방해하여 강도적 성질을 저하시키는 반면, 불투명도는 증가시킨다는 사실을 확인하였다. 아울러 고해를 많이 할수록 종이 강도는 증가하지만 불투명도는 낮아지며 충전제의 사용량이 증가할수록 종이 강도는 감소하지만 불투명도가 개선됨을 보고하였다.

Green 등^{2,3)}은 충전제를 섬유 내강에 주입 정착시켜 충전제가 섬유간 결합을 방해하지 않는 루멘 충전 섬유를 개발하였다. 이 충전기술은 기존의 방법으로 충전한 종이보다 기계적, 광학적 성질이 양호한 종이를 제조할 수 있지만 전료의 유출을 막기위한 폴리머를 첨가해야 하는 단점이 있다. 더욱이 루멘충전은 입자경이 작은 전료에 한정되는 문제점과 경제성 때문에 고부가가치의 특수지외에는 실용화 되지 못하였다.

따라서 본 연구는 미건조 펠프 섬유의 형태학적 특징을 이용하여 펠프섬유의 세포벽 미세공극내에 충전제를 충전시키고자 하였다.

Bailey 등⁴⁾에 의한 펠프 섬유의 다충구조를 나타낸 현미경 사진에서 천연 셀룰로오스 섬유의 세포벽 미세 공극 구조가 시사 되었고 그 후 다충 구조의 모델 확인과 펠프화 공정에서 리그닌 용출을 설명하는데 사용되었다.

Scallan 등^{5, 6, 7)}은 섬유는 건조에 의한 미세 공극의 불가역적인 소실이 발생하기 때문에 미세 공극 구조를 직접적으로 현미경 사진으로 관찰은 불가능하여 미세 공극의 특성을 조사하기 위해 용질 배제 기술을 사용하였다. 즉, 어떤 용질의 문자 크기가 미세공극의 직경보다 작으면 미세 공극에 침투하고 그 중에 있는 물이 용질을 희석한다는 이론이다. 용질 배제 기술에 의해 측정된 천연 셀룰

로오스 섬유의 세포벽 미세공극은 1000Å이하의 분포였다.

Keer와 Goring⁸⁾의 보고에 의하면 섬유의 2차 벽에는 셀룰로오스가 원주방향으로 연속적으로 분포하고 그 사이는 리그닌과 헤미셀룰로오스가 분포하고 있다. 따라서 펠프화를 통하여 리그닌과 헤미셀룰로오스가 용출되어 마치 스펀지와 같은 모양으로 미세공극이 형성되는 것을 알 수 있다.

Allen 등⁹⁾은 펠프화할 때 만들어진 미건조펠프 섬유의 미세공극을 이용하여 새로운 충전 기술로 충전하여 기존의 충전 방식과 루멘 충전방식에 의해 발생한 문제점을 개선하였다고 보고하였다.

고체의 전료를 펠프 섬유의 미세공극에 충전하는 것은 곤란하지만 수용액상에서의 이온상태일 경우는 가능하다. 즉, 두 종류의 용액을 순차적으로 펠프섬유에 함침시켜 섬유의 세포벽 미세 공극 내에서 무기물을 응집, 침전시킴에 의해 펠프섬유의 세포벽 미세 공극으로 충전이 가능하게 된다. 충전제로는 최근 에너지 절약이 가능하고 내구성이 우수한 중성지 개발에 적합한 탄산칼슘을 응집, 침전시키기 위하여 제 1용액으로 탄산나트륨 (Na_2CO_3)과 제 2용액으로서 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)을 순차적으로 펠프섬유에 함침시킴으로써 미세 공극내에 탄산칼슘의 입자를 형성시킬 수 있다.

따라서 본 연구는 기존 충전방식과 루멘 충전방식으로부터 야기되는 문제점을 해결하기 위한 대책의 일환으로 충전제를 펠프섬유의 미세 공극에 충전시키는 최적방법을 개발하고 충전량을 높일 수 있는 방법을 강구하여 이 기술의 이용 가능성 을 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1 공시재료

2. 1. 1 펠프

본 실험에 사용한 펠프는 미국산 참나무류와 중국산 아끼시나무의 혼합 칩으로 국내 동해펠프에서 제조한 활엽수표백크라프트펠프이다. 이 펠프를 미건조 펠프와 건조 펠프로 구분하여 사용하였으며 이 펠프의 일반적 성질을 분석한 결과는 여수도 621(ml, C S F)이고 회분함량은 0.40%였다.

2. 1. 2 충전 약품

충전 약품은 제 1용액으로 탄산나트륨(Na_2CO_3) 12%용액을 사용하였고 제 2용액으로는 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12%용액)을 사용, 다음 반응식에 의하여 탄산칼슘을 형성시켰다.



탄산나트륨과 질산칼슘의 용해도는 각각 350, 129(g/100g · H_2O)였다.

2. 1. 3 충전제

펄프 섬유의 세포벽 미세공극 충전과 기존의 충전결과를 비교해 보기 위하여 분체상의 탄산칼슘(Omyalite, UFGL grade, France)을 사용하여 충전실험을 행하였다. 사용된 탄산칼슘의 일반적 성질은 Table 1.과 같다.

2. 1. 4 보류·향상제

기존의 충전실험을 함에 있어 탄산칼슘의 보류도를 높이기 위하여 (주)미원에서 생산한 M-TAC 5030 cationic starch을 보류향상제로 사용하였다. 그 특성은 Table 2.와 같다.

양성전분의 호화는 탈 이온수 1,000cc에 30g의 양성전분을 넣어 3%농도의 혼탁액을 제조한 다음 이 혼탁액을 95~100°C에서 30분간 교반하면서 호화시켰다. 호화가 끝난 후 호화액과 같은 온도로 가열한 탈 이온수 2000cc를 사용하여 1%농도의 호화액을 조제하였다.

Table 1. Characteristics of calcium carbonate

Filler	Whiteness (%, Hunter)	Particle size fraction(%)		
		<2μm	2μm~10μm	>10μm
CaCO_3	95.0	23.8	62.5	13.7

Table 2. Characteristics of cationic starch*

Items	M - TAC 5030
Appearance	white particle
Moisture	12±1%
pH	6.5~7.5
Ash	0.35% below
Viscosity	1000cp below
Degree of substion	0.015~0.020

* : M - TAC 5030 of MI WON CO.

2. 2 실험방법

2. 2. 1 입자크기 및 침전량 측정

탄산나트륨과 질산칼슘의 반응에 의해 생성된 탄산칼슘의 입자크기를 알아보기 위하여 농도별 (1%, 5%, 12%)로 제 1용액 탄산나트륨 250ml, 제 2용액 질산칼슘 250ml을 채취, 혼합하여 탄산칼슘을 형성시킨 후 Master sizer로 입도를 측정하였다.

2. 2. 2 세포벽내의 미세공극 충전

펄프 섬유의 세포벽 내에 탄산칼슘을 충전시키기 위한 최적조건을 설정하기 위하여 다음과 같은 실험들을 단계적으로 실시하였다. 1단계는 미건조 펄프섬유 전면 6g을 채취하여 Hobart mixer에다 넣고 제 1용액인 탄산나트륨(Na_2CO_3) 1000ml을 가하여 10분간 교반하였다. 2단계는 200mesh의 wire screen에다 중력 탈수시켜 10%농도 가까이로 농축하였다. 3단계로 농축된 펄프 섬유에 제 2용액인 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1000ml을 가하여 10분간 교반하였다. 4단계는 200mesh의 wire screen에서 세포벽 미세공극내에 충전되지않거나 펄프섬유의 표면에 결합되어 있는 충전제를 세척하여 세포벽 미세공극에만 충전된 섬유를 얻었다. 이 단계를 Fig. 1.에 나타내었다.

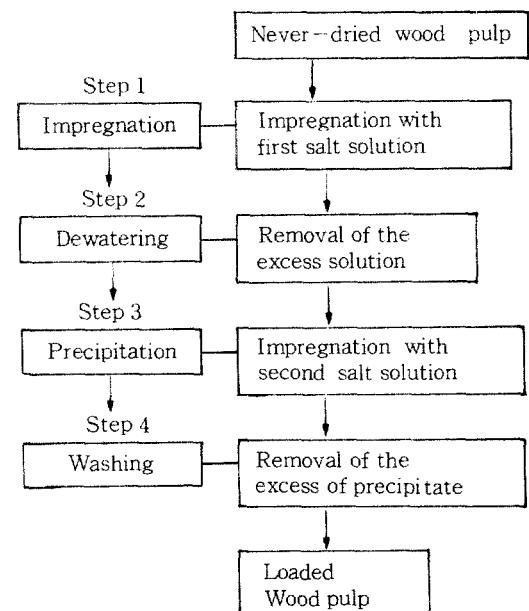


Fig 1. General process steps for the *in situ* loading of filler into pulp fibers.

2. 2. 3 고 해

세포벽 내 미세공극에 충전된 섬유의 고해에 의한 영향으로 살펴보기 위하여 TAPPI Standard T248 cm-85에 의거 충전된 섬유 전선 30g을 10%로 맞추어 PFI mill을 이용하여 고해를 실시하였다. 고해 조건은 0, 15000, 30000 rev.이며 이때 얻어진 여수도(C S F)는 각각 621, 460, 380ml 였다.

2. 2. 4 초 지

TAPPI Standard T205 om-81에 의하여 평량 60g/m²이 되도록 하여 각각 16장씩의 수초지를 TAPPI Standard sheet machine으로 초지하였다.

2. 2. 5 물성 측정

초지된 수초지는 TAPPI Standard T402 om-83에 따라 온도 20±2°C, 관계습도 50±2%로 조절된 항온항습실에서 48시간 조습처리를 실시한 다음 두께 및 평량을 측정하였다.

2. 2. 5. 1 강도적 성질 측정

TAPPI Standard T220 om-83에 의거 강도적 성질 측정용 시편을 만들어 인장 강도(T 494 om-81), 인열강도(T 414 om-82), 파열강도(T 403 om-85), 내절도(T 511 om-83)를 측정하였으며 각각의 인장지수, 인열지수, 파열지수 및 내절도를 산출하였다.

2. 2. 5. 2 광학적 성질 측정

TAPPI Standard T425 om-86에 의거하여 Hunter Lab : Model D55H Optical Sensor (Hunter Associates Lab., Inc.)로 백색도(brightness)와 불투명도(opacity)를 측정하였다.

2. 2. 6 주사전자현미경 관찰

세포벽 마세 공극내에 충전시킨 펄프 시료를 cellulose acetate membrane filter를 사용하여 pad를 형성시켰으며 충전섬유의 관찰 및 사진촬영은 SEM(Hitachi, Ltd., Japan)을 이용하여 가속전자 20KV에서 1000~10000배의 배율로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 약품처리 농도가 입자 크기에 미치는 영향

현재 널리 사용되고 있는 충전제는 활석, 탄산칼슘, 백토, 이산화티탄 등이 있으며 이들의 입도,

입도분포, 입자형태 등은 종이의 광학적·물리적 성질에 영향을 미치는 주요한 인자로 알려져 있다.¹⁰⁾ 일반적으로 종이의 치밀화, 지합개선, 불투명도 및 백색도의 향상을 위해 사용되고 있는 충전제의 입자 크기는 0.5~10μm로 500~2000μm의 길이를 가진 섬유에 비해 매우 작은 입자경을 갖는다.

본 실험에서는 미건조 펄프의 세포벽 미세공극에 충전될 입자 크기를 알아보기 위하여 자유상태에서 탄산나트륨과 질산칼슘 용액을 농도별(1%, 5%, 12%)로 반응시켜 침전물인 탄산칼슘을 형성하였다. 그리고 Master sizer를 사용하여 입자크기와 입자분포를 조사한 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 탄산나트륨과 질산칼슘을 각각 1%, 5%, 12%로 반응시켜 침전된 탄산칼슘의 입자분포를 나타낸 결과이다. 입자의 크기는 모두 0.1~80μm까지 분포하였으며 0.1~4.10μm의 입자분포량을 12%농도와 5%농도일 때는 각각 22.9%와 21.0%로 12%농도일 때가 5%농도보다 약간 높은 입자분포량을 보였고 1%농도는 12.7%로 12%와 5%농도일 때 보다 낮은 입자분포량을 보였다.

또 0.1~10.7μm까지의 입자분포량을 1%, 5%, 12%농도일 때 각각 36.4%, 67.7%, 64.2%로 5%농도일 때 가장 높은 입자분포량을 나타냈다. 12%농도는 5%농도일 보다 약간 낮은 입자분포량을

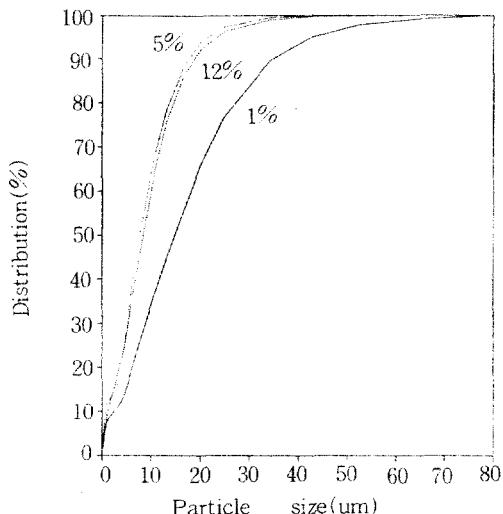


Fig. 2. Particle size distribution of precipitated calcium carbonate

보였으며 1%농도일때 가장 낮은 입자분포량을 보였다. 이 결과에서 알수 있듯이 농도가 높을수록 입자크기가 더 작아졌다. 5%와 12%농도의 입자분포량을 $4.10\mu\text{m}$ 이하에서는 12%농도가 높았고 $10.7\mu\text{m}$ 이하에서는 5%농도가 더 높게 나타났다.

3. 2 약액 처리 농도가 미세 공극 충전량에 미치는 영향

약액 처리 농도가 미세공극 충전량에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 종류수 1000ml에 탄산나트륨과 질산칼슘의 농도를 각각 1%, 5%, 12%로 처리한 후, 두 용액을 반응시켜 침전량을 조사하였다. 그 결과는 Table 3.과 같다.

Table 3.에서와 같이 12%농도가 1%와 5%농도보다 더 많은 침전량을 보였다. 이 결과로 농도가 높을수록 생성되는 침전량이 증가하는 것을 알 수 있다. Table 4.는 Table 3.과 동일한 조건으로 Fig. 1.의 실험방법에 의하여 미건조펄프에 약품을 투입, 미세 공극 충전을 실시한 후 섬유표면에 정착되어 있는 CaCO_3 를 세척한 다음의 회분함량을 나타낸 것이다.

Table 4.에서 알 수 있듯이 12%약액 농도에서 19.99%로 가장 높은 회분함량을 보였다. 이 결과에 의하면 펄프 섬유 세포벽내의 약액 농도와 용액과의 이온농도 차이에 의한 미세공극으로의 확산이 저농도의 약액보다 고농도에서 빨리 일어나 더욱 많은 탄산칼슘을 생성하였기 때문이라 사료

Table 3. Precipitation quantity of calcium carbonate on each chemical con.

Chemical conc. (%)		Precip. q'ty(g)
Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaCO_3
1	1	4.43
5	5	22.47
12	12	51.92

Table 4. *In situ* loading quantity on each chemical con.

Chemical conc. (%)		Ash content(%)
Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
1	1	3.67
5	5	10.14
12	12	19.99

된다.

3. 3 펄프섬유 세포벽 내의 충전이 강도적 성질에 미치는 영향

건조 펄프와 미건조 펄프섬유에 세포벽내 미세공극충전을 향한 후 이들의 우월성을 확인하기 위하여 미건조 펄프섬유에 기존 충전을 행한 것과의 강도적 특성을 비교하여 Table 5.의 결과를 얻었다.

Fig. 3.은 회분함량에 따른 열단장과 인열지수를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 미세공극충전방식이 미건조펄프와 건조펄프 모두에서 기존 충전방식보다 더 높은 강도를 나타내었다. 또한 미세공극충전방식에서는 기건펄프보다 미건조펄프로 만든 종이가 더욱 높은 강도를 나타내고 있다. 이 결과는 Allen등⁹⁾이 보고한 결과와 일치한다. 세포벽 미세공극내의 충전과 일반적인 충전에서의 강도비교는 Dennison등¹¹⁾이 보고한 바와 같이 섬유표면에 정착되어 있는 충전제가 섬유간 수소결합을 방해하기 때문에 세포벽 미세공극충전섬유가 우수한 강도를 나타낸 것으로 사료된다. 또 미건조펄프와 건조펄프의 강도 비교는 펄프가 건조되면서 섬유의 셀룰로오스 표면에 불가역적인 반응(각질화, hornification)이 일어나 섬유가 재습윤되거나 다른 섬유와 반응을 일으키는

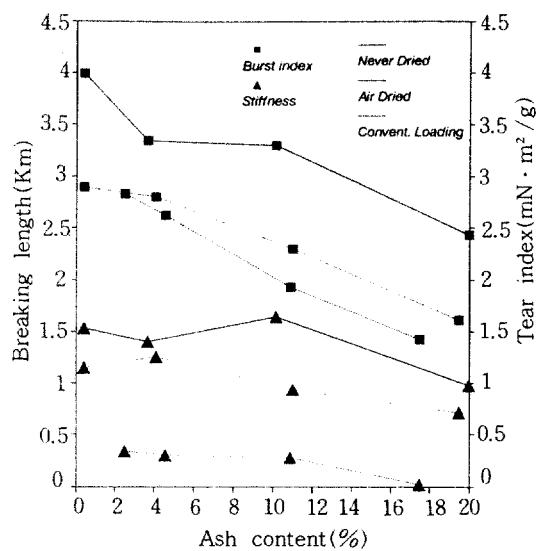


Fig. 3. Relationship between ash contents and mechanical properties

Table 5. Mechanical properties of handsheets from cell wall micropore loaded and conventionally loaded pulps

Pulp	Concent. of Chemicals(%)	Ash Content(%)	Breaking Length(km)	Folding Endurance(No.)	Tear Index (mN · m ² / g)	Burst Index (kPa · m ² / g)	Stiffness (mN)
Never Dried*	0	0.40	3.39	2.00	1.53	1.69	57.50
	1	3.67	3.34	1.75	1.40	1.39	56.00
	5	10.14	3.30	1.50	1.64	1.13	53.00
	12	19.99	2.43	1.00	0.98	0.83	44.00
Air Dried*	0	0.40	2.89	2.00	1.15	1.30	47.00
	1	4.08	2.80	1.25	1.25	1.38	46.00
	5	11.00	2.29	1.00	1.00	0.94	49.00
	12	19.50	1.61	0.00	0.71	0.63	41.50
Never Dried**	—	2.50	2.83	3.22	0.34	1.27	36.00
	—	4.56	2.62	2.00	0.30	1.23	32.00
	—	10.90	1.93	1.00	0.28	0.82	28.00
	—	17.48	1.42	0.00	0.02	0.62	24.00

* : Cell wall micropore loaded pulp

** : Conventionally loaded pulp

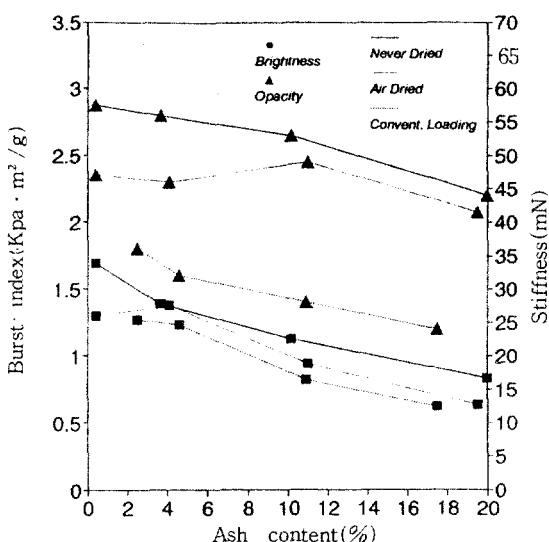


Fig. 4. Relationship between ash contents and mechanical properties

것을 방해하여 강도의 저하를 가져 왔다고 사료된다.

Fig. 4.는 회분함량에 다른 파열지수와 뼈쁘이(stiffness)를 나타낸 것이다. 이 결과는 Allen 등⁹⁾이 보고한바와 같이 미건조펄프의 세포벽 미세공극충전의 경우에는 건조 펄프세포벽 미세공극 충전과 일반적인 충전보다는 높은 강도를 보였지만 건조펄프 미세공극 충전과 일반적인 충전 결과는

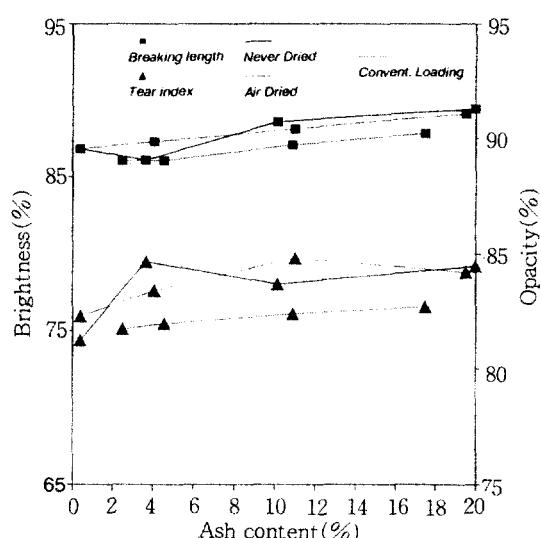


Fig. 5. Relationship between ash contents and optical properties

거의 비슷한 경향을 보이고 있다.

3. 4 세포벽 미세공극충전이 광학적 성질에 미치는 영향

미건조펄프의 세포벽미세공극내에 약품농도에 따라 충전을 행한 후 약품농도가 백색도와 불투명도에 미치는 영향을 살펴본 결과는 Table 6.과 Fig. 5.와 같다.

Table 6. Optical properties of handsheets from cell wall micropore loading and conventionally loaded pulps

Pulp	Conc. of chemicals(%)	Brightness (%)	Opacity (%)
Never Dried*	0	86.80	81.25
	1	86.10	84.63
	5	88.60	83.68
	12	89.40	84.48
Air Dried*	0	86.80	82.30
	1	87.30	83.40
	5	88.10	84.80
	12	89.10	84.20
Never Dried**	—	86.05	81.72
	—	86.04	81.96
	—	87.10	82.40
	—	87.80	82.70

* : Cell wall micropore loaded pulp

** : Conventionally loaded pulp

Fig. 5.는 회분함량에 따른 백색도와 불투명도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 세포벽충전방식이 기존의 충전방식보다 백색도와 불투명도 모두 약간 높게 나타나고 있다. 이 결과는 Allen 등⁽⁹⁾이 보고한 결과와 비슷한 경향을 보이고 있는데 이것은 세포벽 미세공극 충전방식이 기존 충전방식보다 높은 광산란계수를 나타내기 때문이라고 사료된다.

3. 5 주사전자 현미경 관찰

12%의 약품처리농도로 세포벽 미세공극내에 충전시킨 다음 PFI Mill을 사용하여 15000rev.로 고해를 실시한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다.

Photo No. 1은 미처리펄프섬유를 2000배율로 관찰한 것이다. Photo No. 2와 Photo No. 3은 각각 위의 실험조건으로 1000배와 10000배로 관찰한 결과이다. Photo No. 2에서 펄프섬유내에 탄산칼슘 입자를 관찰할 수 있다. 이것은 주사전자현미경의 투과전자를 이용하여 펄프섬유내에 충전되어 있는 탄산칼슘을 관찰한 것이다. Photo No. 3에서는 펄프 섬유내에 충전된 탄산칼슘을 볼 수 있고 충전된 탄산칼슘의 입자크기는 약 0.1~4μm인 것을 알 수 있다. 이것은 제 1용액(탄산나트륨)과 제 2용액(질산 칼슘)이 펄프섬유의 미세공극내에서 결합하면서 그 결합 에너지가 크므로 미세공극을 떨어내기 때문에 1000Å이하의



Photo.No.1. A scanning electron micrograph of the pulp fibers (X2000)



Photo.No.2. A scanning electron micrograph of the cell wall micropore loaded fibers (X1000)

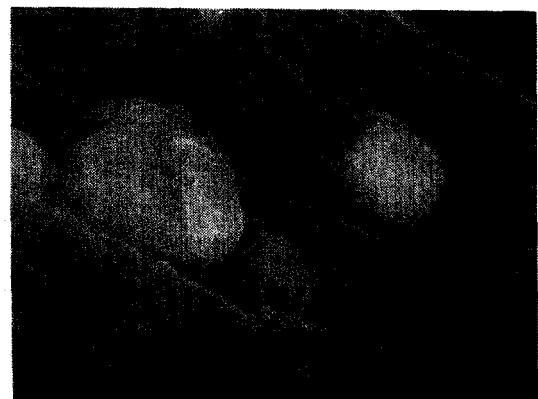


Photo.No.3. A scanning electron micrograph of the cell wall micropore loaded fibers (X10000)

미세공극보다 큰 탄산칼슘 입자가 충전되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 펠프섬유의 세포벽 미세공극내에 탄산나트륨과 질산칼슘을 용액상으로 투입하여 탄산칼슘을 침전시켜 충전을 행한 후 기존의 충전 및 루멘 충전방식의 것과 비교하여 그 우월성을 확인코자 하였다. 실험결과는 다음과 같다.

1. 약품처리 농도별로 탄산칼슘을 형성시켰을 때의 입자크기는 $0.1\sim 80\mu\text{m}$ 범위 내에 분포하였다. $4.10\mu\text{m}$ 이하의 입자분포량은 12%농도일 때 22.9%로 최고치를 보였으나 $10.7\mu\text{m}$ 이하의 입자분포량에서는 5% 농도일 때 67.7%로 최고치를 보였다.

2. 약품처리 농도가 높아질수록 공극에 충전되는 양은 증가하였는데 약액 농도 12%일 때 회분 함량 19.99%로 최고치를 나타냈다.

3. 펠프섬유의 세포벽내에 충전된 탄산칼슘의 입자크기는 약 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ 수준이었다.

4. 세포벽 미세공극 충전시 미건조 펠프가 건조 펠프보다 물리적 성질이 양호하였다.

5. 세포벽 미세공극 충전방법은 일반적인 충전 방법보다 양호한 물리적 성질을 나타내었다.

참고문헌

- Dennison, S.R. and K.M. Beazley. 1973. The influence of filler on paper properties, *Papeterie*, 95(2):98

- Green, H. V., T.J. Fox and A.M. Scallan. 1983. Lumen-loaded paper pulp, its production and uses, Canadian Patent, No. 1152 266, Aug. 23
- Green, H. V., T.J. Fox and A.M. Scallan, 1982. Lumen-loaded Paper Pulp, *Pulp & Paper Canada*, 83(7):203-207
- Bailey, I.W., 1991. *Ind. Eng. Chem.* 30:40.
- Stone, J. E. and A. M. Scallan. 1967. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi* 50(10):496-501
- Stone, J.E. and A. M. Scallan. 1968. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. III. A comparison between the sulphite and kraft processes. *Pulp & Pap. Mag. Can.* 69 (12):T288-292.
- Stone, J.E., and A. M. Scallan, 1968. A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. *Cellul. Chem. Technol.* 2(3):343-358
- Kerr, A.J. and D.A.I. Goring. *Cellulose Chem. Technol.*, 1975. Vol. 9:563
- Allan, G. G., J. P. Carroll, A.R. Negri, M. Raghuraman, P. Ritzenthaler and A. Yahiaoui, 1991. *Tappi* 74.
- Casey, J.P. 1983. *Pulp & Paper*, Intersic. 3rd ed. N.Y. vol.3:1515-1544