

펄프纖維의 製紙特性에 미치는 回收處理의 影響*1

金亨振·趙炳默 *2

Effect of Recycling on the Papermaking Properties of Wood Pulp Fibers

Hyoung-Jin Kim · Byoung-Muk Jo*2

ABSTRACT

In order to investigate the influence of recycling, a laboratory method simulating the papermaking process was used for assessing the effects of recycling on fiber properties.

Sw-BKP, Hw-BKP and BGP were disintegrated and beaten to about 42°SR-44°SR by a valley beater. After beating, these pulps were dewatered by centrifuge and dried at 90°C for 72hrs. This recycling process(sequence of wetting, defiberating, dewatering and drying) was repeated seven times.

Physical, mechanical and optical properties of recycled pulps were evaluated by TAPPI Standards. Morphological changes occurred through recycling process was observed by SEM.

Sheet density decreased with recycling. The largest drop in density occurred during the first recycling. The porosity values decreased with recycling. Mechanical properties such as tensile, burst strength and folding endurance, decreased with recycling. However tear strength of Sw-BKP and mixtured pulp increased at the first recycling. Optical properties such as brightness, opacity and light scattering coefficient, increased with recycling. However, brightness of mixtured pulp gradually decreased with recycling.

Fibrillated outer layer of the fiber was gradually removed from the surface with recycling. As a result of recycling, crinkles on the fiber surface were found to be more folded.

Keywords : recycling, wetting, defibrating, dewetering, drying mechanical properties, crinkles, fiber surface

1. 서 론

폐지 사용의 증가 추세는 자원의 효율적 이용, 수입펄프의 대체효과, 생산원가의 절감, 고품형제

물 처리의 부담감, 공해 오염의 저하 및 에너지 절약이라는 측면에서 중요한 의의를 지닌다. 따라서 폐지의 이용은 펄프 원목가격의 급등과 펄프자원의 고갈 현상이 심화될 수록 최우선의 관심 대상

*1 接受 1993年 3月 8日 Received March 8, 1993

*2 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea

이 되면서 전세계적으로 그 이용 기술개발에 박차를 가하고 있는게 현실이다.

폐지의 펄프화라 함은 물의 존재하에서는 수소결합이 용이하게 절단되므로 이를 물에 침적시켜 기계적인 힘으로 섬유간 결합을 파괴하여 원래의 형태로 섬유화 하는 것을 말한다.

그러나 폐지를 재생하여 펄프화할 경우 섬유는 과거의 이력에 의하여 비가역적인 변화를 받게 되므로 원래와는 달리 현격한 성질의 변화를 동반하게 된다. 즉 폐지섬유는 제지공정과 회수 및 탈묵 과정에서 물리적, 기계적 및 열화학적인 변화를 받음으로서 생섬유보다 열등한 물성을 갖게 된다. 그러므로 이러한 폐지 펄프섬유의 성질을 개선시켜 생섬유와 유사한 품질 수준까지 끌어 올릴 수 있는 기술 개발이 전제 되지 않으면 폐지의 활용증대는 자연히 제한될 수 밖에 없다.

폐지 회수에 관한 연구는 Pfaler¹⁾가 GP 84% + SP 16%의 종이를 재생했을 경우 열단장은 6%, 과열강도는 16% 그리고 인열강도는 10%가 저하됨을 발표 하였고 Brecht²⁾는 화학펄프를 재사용하면 여수성이 향상되고 동일 고해도에서 밀도 및 강도 등이 저하되며 흡수성이 큰 종이గా 얻어진다고 보고한바 있다.

또한 Mckee³⁾는 KP에 대하여 초지, 해리를 계속할 경우 섬유간 결합이 줄어들기 때문에 인열강도 이외의 지력이 약 25% 저하됨을 밝혔고, Cildir 및 Howarth⁴⁾는 BSP의 경우 37 °SR에서 4회 초지, 해리 고해를 반복한 결과, 지력이 35% 감소되었음을 발표하였다. 이러한 경향은 zero-span 인장강도의 측정 결과 섬유간 결합력의 저하에 그 원인이 있는 것으로 추정 되었다.

Wahren 및 Berg⁵⁾는 밀도를 기준으로 하여 data를 해석한 결과 동일 밀도에 있어서는 섬유가 반복 처리를 받더라도 종이의 탄성적 변화는 발생하지 않으며 열단장이 약간 저하할 뿐 인열강도는 변화하지 않았다고 주장하였다.

Bovin⁶⁾은 vally beater로 고해한 펄프를 60°C의 건조실에서 6번 습윤, 건조처리를 반복 하였을 때 여수도는 44 °SR에서 16 °SR로 감소 되었고 열단장은 2.1Km에서 1.5Km로 감소 되었다고 보고 하였다.

Szwarcztajn 및 Przybysz⁷⁾는 UKP와 BKP를 사용하여 43 °SR까지 고해한 후 수초지를 제조하여 건조 과정을 반복한 다음 열단장에 미치는 미세섬유의 영향을 조사하였다. Horn⁸⁾은 수초 지

를 4회 회수한 후 40 °SR까지 고해도를 조절하고 이에 0.5%의 NaOH 처리를 하면 가장 효과적인 섬유율의 개질효과가 있음을 보고 하였다. 그리고 Koning 및 Godshall⁹⁾은 신문폐지를 이용한 골심지 제조시 31%까지 이를 사용하여도 두드러진 품질저하가 없음을 보고 하였다. 그 밖에 Chase¹⁰⁾는 골심폐지를 크라프트 라이니보드 제조에 혼합 사용할 때 야기되는 문제점 및 대책에 대하여 밝혔다.

그리고 Gottsching 및 Sturmer^{11,12)}는 펄프현탁액에서 2차 섬유의 물리적 성질을 조사 하였다. 한편 Browning 및 Wink¹³⁾는 60-120°C에서 종이를 노화시켜 자연노화 동안에 일어나는 종이의 상대 보지성을 평가하기 위한 가속노화의 일반적 타당성을 조사하였다.

따라서 본 실험은 폐지를 회수 재생할 때 섬유의 성질 변화에 영향을 미치는 제반요인을 인과별로 분석하여 그 기동에 관한 기초 자료를 얻고, 이들 자료를 근거로하여 제지용 원료로서 폐지를 이용할 때 야기될 수 있는 문제점들을 파악하여 폐지섬유의 개질 및 탈묵 공정의 개선 효과를 도모코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 공시재료

2. 1. 1. 펄 프

본 실험에 사용한 펄프는 침엽수 표백 크라프트 펄프(Sw-BKP), 활엽수 표백 크라프트펄프(Hw-BKP) 및 표백 쇄목펄프(BGP)를 사용 하였다.

2. 2. 실험방법

2. 2. 1. 고 해

침엽수 표백 크라프트펄프와 활엽수 표백 크라프트펄프를 고해도가 42~44 °SR 이 되도록 처리 하였다. 한편 표백쇄목펄프는 고해를 행하지 않았다.

2. 2. 2. Recycle 시료의 조제

고해 생섬유를 플레이크상으로 찢은 다음 건조기 에서 90°C로 72시간 자유수축건조와 열화처리를 실시하였다. 이를 1회 회수하였다.

다음 건조된 펄프를 24시간 물에 침적시켜 습윤, 팽윤 시킨 다음 침엽수 표백 크라프트펄프는

농도 0.8%, 활엽수 표백 크라프트펄프는 농도 2.0%, 표백 쇠목펄프는 농도 2.0%로 각각 조절하여 교반기로 완전히 해리 하였다.

고해 직후의 생섬유로 초지한 수초지를 대조구로 하여 Fig. 1과 같은 방법으로 회수 7회까지 반복하여 방사시료를 조제 하였다.

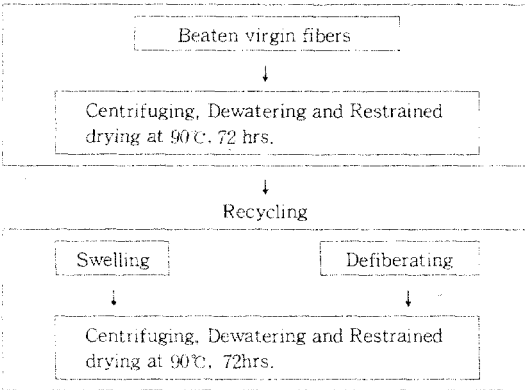


Fig. 1 Flow scheme for the recycling operation of pulps.

2. 2. 3. 초 지

60g /m²이 되도록 펄프 종류별, 회수처리 단계별 및 알칼리 처리단계별로 초지 하였다. 이때 펄프 종류별로는 1) 침엽수 표백 크라프트 펄프 100%의 것, 2)활엽수 표백 크라프트펄프 100%의 것 및 3)침엽수 표백 크라프트펄프 80% + 표백 쇠목펄프 20%의 것으로 3대별하여 초지 하였다.

2. 2. 4. 수초지의 물성측정

2. 2. 4. 1. 강도적 성질

TAPPI Standard T220 om-83에 의거 시편을 제조한 후 인장강도(T494 om-81), 인열강도(T414 om-82), 좌열강도(T403 om-085), 내절도(T511 om-83)를 측정한 후 각각의 인장지수, 인열지수, 좌열지수 및 내절도를 산출하였다.

2. 2. 4. 2. 광학적 성질

TAPPI Standard T425 om-86에 의거하여 Hunter Lab:Model D 55H Optical sensor로 백색도와 불투명도를 측정하였다. 이어 Hunter Lab:Model D 40을 이용하여 R₀ 및 R_∞를 측정 한후 Kubelka-Munk방정식을 이용하여 광산란계수를 산출 하였다.

2. 2. 5. 보수도의 측정

Jayme¹¹⁾ 와 Thode¹²⁾ 등의 방법으로 3000G의

원심법으로 보수도를 측정하였다.

2. 2. 6. 투기도 측정

Gurley densitometer를 사용하여 수초지의 공기 통과 시간을 측정 했다.

2. 2. 7 알칼리 처리 효과의 측정

회수처리 1회 및 3회 처리를 끝낸 시료를 Table 1과 같이 수산화나트륨(NaOH) 용액을 사용하여 회수 섬유에 팽윤 및 개질 변화를 도모하였다.

2. 2. 8 펄프섬유의 구조 관찰

SEM을 이용하여 가속전압 15KV에서 600-2000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 회수처리가 펄프 시트의 물리적성질에 미치는 영향

화학펄프 및 기계펄프의 회수처리별 물리적 성질은 Table 2 및 3과 같다.

Fig. 2는 회수 처리회수에 따른 시트의 밀도변화이다. 밀도는 회수 1회 처리 후에 약 22%까지 급속히 감소하였고 이후의 처리에서는 완만하게 감소하였다.

이와같은 시트의 밀도 저하는 습윤, 탈수, 건조의 반복에 의해 유연성 혹은 초합성(conformability)가 악화되기 때문이라고 추측된다.¹⁶⁾

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 5는 각각 인장강도, 좌열강도, 내절도 및 인열강도의 변화를 나타낸 것이다. 화학 펄프의 경우, 인열강도를 제외하고는 일반적으로 1회 회수까지의 전 강도가 급속히 감소되지만 그 이후 부터는 완화된 감소 추세를 나타내었다.

한편 Fig. 3의 경우 침엽수와 활엽수 펄프 시트의 인장강도가 1회 회수에서 급속히 감소한 이후에는 거의 별 변화 없이 일정한 수준을 유지 하였다. 그러나 침엽수 펄프와 쇠목 펄프를 혼합한 시

Table 1. Conditions of alkali treatment.

| Pulps | Pulp consistency (%) | NaOH (%) | Temp. (°C) | Time. (hr) |
|----------|----------------------|----------|------------|------------|
| Sw-BKP | | 0.5 | | |
| Hw-BKP | 6 | 1.5 | 20-23 | 3 |
| Mixture* | | 3.0 | | |

*: Sw-BKP 80% + BGP 20%

Table 2. Properties of handsheets from recycled Hw-BKP, Sw-BKP and Mixture pulp*

| Pulp | Recycle number | Sheet density (g/cm ²) | Bulk (cm ³ /g) | Tensile index (N.m/g) | Tear index (mN.m ² /g) | Burst index (kPa.m ² /g) | Folding endurance | Porosity (sec/100cc) |
|----------------------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--|-------------------|-------------------------|
| Sw B K P | 0 | 0.66 | 1.51 | 43.59 | 69.02 | 3.44 | 3.63 | 26.67 |
| | 1 | 0.52 **(-22.17) | 1.94 (+28.45) | 17.58 (-59.67) | 79.26 (+14.83) | 1.40 (-59.19) | 1.50 (-58.56) | 2.11 (-92.09) |
| | 3 | 0.51 (-23.68) | 1.98 (+31.17) | 13.34 (-69.39) | 63.51 (-7.93) | 1.09 (-68.20) | 1.06 (-70.76) | T*** |
| | 5 | 0.47 (-28.81) | 2.12 (+40.32) | 8.85 (-79.71) | 56.70 (-17.85) | 0.75 (-78.20) | 0.66 (-81.95) | T*** |
| | 7 | 0.44 (-33.79) | 2.28 (+50.93) | 8.83 (-79.74) | 48.69 (-29.45) | 0.73 (-78.66) | 0.58 (-83.99) | T |
| Hw B K P | 0 | 0.66 | 1.51 | 36.04 | 41.38 | 2.87 | 2.45 | 15.20 |
| | 1 | 0.52 (-20.73) | 1.91 (+26.34) | 14.66 (-59.32) | 21.30 (-48.52) | 0.95 (-66.81) | 0.60 (-75.53) | 1.21 (-92.04) |
| | 3 | 0.48 (-27.53) | 2.09 (+38.25) | 10.07 (-72.07) | 14.40 (-65.19) | 0.62 (-78.29) | 0.24 (-90.33) | 0.94 (-93.82) |
| | 5 | 0.45 (-31.32) | 2.20 (+45.67) | 8.48 (-76.48) | 12.72 (-69.26) | 0.45 (-84.41) | 0.01 (-99.76) | T*** |
| | 7 | 0.45 (-31.79) | 2.20 (+45.47) | 5.83 (-83.81) | 12.37 (-70.11) | 0.42 (-85.28) | - - | T |
| M* i x t u r e | 0 | 0.60 | 1.66 | 23.63 | 54.73 | 3.71 | 3.38 | 21.67 |
| | 1 | 0.52 (-13.64) | 1.93 (+15.87) | 15.62 (-33.90) | 65.12 (+18.99) | 1.65 (-55.53) | 1.64 (-51.40) | 3.03 (-86.02) |
| | 3 | 0.51 (-15.79) | 1.98 (+19.05) | 13.50 (-42.85) | 66.29 (+21.13) | 1.62 (-56.25) | 1.54 (-54.25) | 5.37 (-75.22) |
| | 5 | 0.49 (-19.13) | 2.06 (+23.56) | 11.18 (-52.67) | 54.77 (+0.08) | 1.02 (-72.51) | 1.09 (-67.73) | 2.93 (-86.48) |
| | 7 | 0.48 (-19.63) | 2.07 (+24.52) | 12.25 (-48.14) | 60.14 (+9.89) | 1.14 (-69.41) | 1.38 (-59.24) | 3.08 (-85.79) |

* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

** : Cycle 0 used base

*** : Trace ; below to 1 sec

트는 회수처리의 횟수 증가에 따라서 강도가 계속 저하되는 경향이였다.

Fig. 4의 과일강도에서는 침엽수펄프, 활엽수펄프 및 혼합펄프 모두 1회 회수에서 급격히 감소하였지만 그 이후부터는 완만한 저하 추세를 나타냈다. 주목할 만한 것으로는 혼합 펄프 시트의 경우 회 이후의 회수처리에서 침엽수나 활엽수펄프 시트보다 강도가 양호하였는데 이러한 현상은 Horn²⁾등이 인장강도와 인열강도의 감소에 대한 원인을 조사하기 위한 보고 결과와 일치하였다.

Fig. 5는 내절도의 변화를 나타낸것이다. 내절도는 종이의 뻣뻣이(stiffness)와 밀접한 관계가 있는데 3공시 펄프 공히 그 값이 회수 1회에서 급격히 감소하였다. 펄프 종류별로는 쇠목펄프를 혼합한 시트가 침엽수펄프나 활엽수펄프보다 양호한 강도적 특성을 나타내었으며 특히 활엽수펄프는 침엽수펄프보다 그 강도가 낮았다.

이러한 내절도의 저하는 일반적으로 회수에 따른 섬유길이, 결합강도 및 섬유배향 등의 변화³⁾ 때문일 것으로 유추된다.

Table 3. Properties of handsheets from recycled Sw-BKP and Hw-BKP.

| Pulps | Recycle number | Maxium Load(g) | Breaking Length(km) | Strech (%) | Work (J / kg) | Elastic Modulus(km) |
|--------|----------------|------------------|---------------------|------------|---------------|---------------------|
| Sw-BKP | 0 | 5979.2 | 5.880 | 3.276 | 128.09 | 602.940 |
| | 1 | 2045.2 | 1.993 | 2.231 | 32.92 | 303.910 |
| | 3 | 1500.8 | 1.469 | 2.110 | 23.10 | 232.754 |
| | 5 | 986.6 | 0.967 | 1.692 | 12.42 | 126.127 |
| | 7 | 942.6 | 0.923 | 1.732 | 12.25 | 137.217 |
| Hw-BKP | 0 | 4989.6 | 4.903 | 4.522 | 158.26 | 555.810 |
| | 1 | 1761.1 | 1.732 | 2.584 | 34.67 | 284.602 |
| | 3 | 1269.6 | 1.253 | 2.026 | 19.78 | 213.676 |
| | 5 | 1003.4 | 0.986 | 1.641 | 12.57 | 174.268 |
| | 7 | 952.2 | 0.944 | 1.907 | 14.12 | 142.091 |

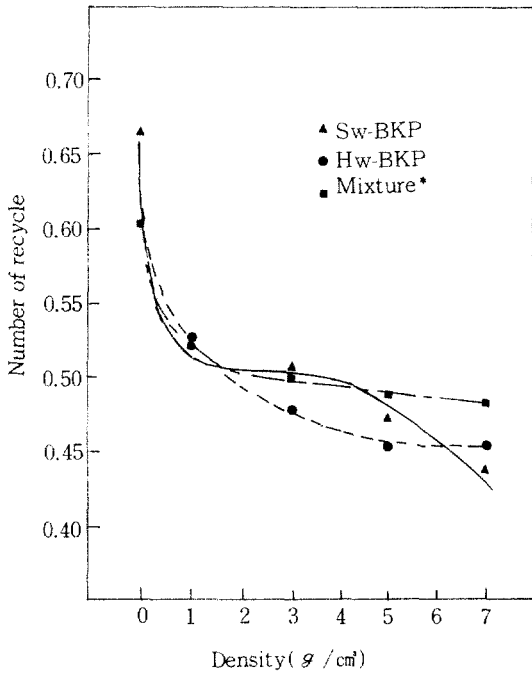


Fig. 2. Relationship between density and number of recycle
* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

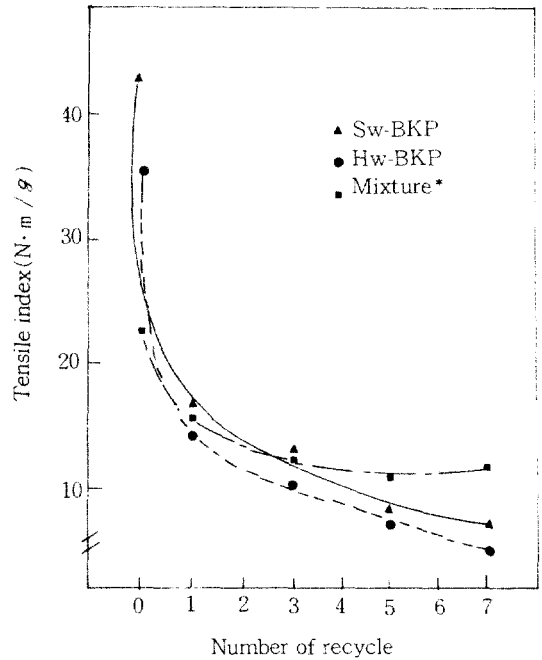


Fig. 3. Relationship between tensile index and number of recycle.
* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

Fig. 6의 인장강도에서는 침엽수 펄프의 경우에는 회수초기에 상당히 증가하다가 이후에 저하하는 경향이였으며 소목펄프 혼합 시트는 회수 3회까지는 증가하다가 이후 서서히 저하하는 추세를 보였다.

반면 활엽수펄프 시트는 회수 1회에서부터 점진적으로 완만한 수율의 감소를 나타내었다.

Mckee³¹⁾의 보고에 의하면 이러한 현상은 인장

파단시의 신장강도와 밀접한 관계가 있는것으로 판단되는데, 일반적으로 시트가 섬유네트웍을 찢는 총에너지는 a) 장력에 따른 단섬유의 파열, b) 섬유 네트웍으로부터 개개의 섬유가 당겨지는 현상등을 모두 포함한다고 볼 수 있다. 그리고 초기의 인열강도증가는 Van den Akker에 의해 제안된 인열강도 이론을 사용하므로써 설명할 수 있다.

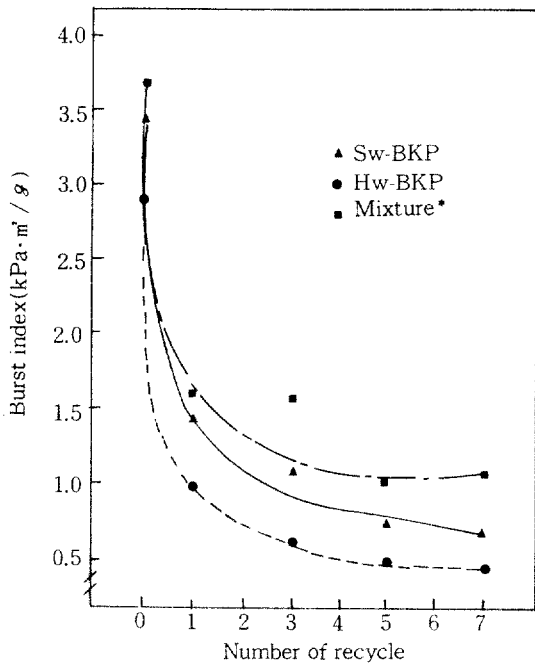


Fig. 4. Relationship between burst index and number of recycle
 *: Sw-BKP 80% + BGP 20%

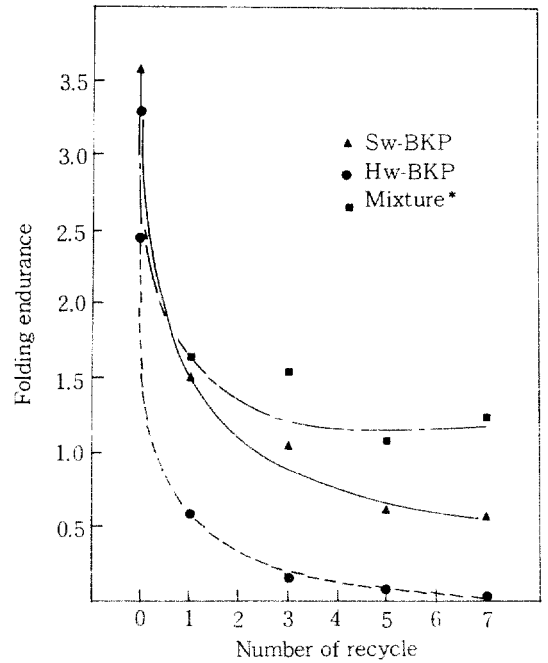


Fig. 5. Relationship between folding endurance and number of recycle
 *: Sw-BKP 80% + BGP 20%

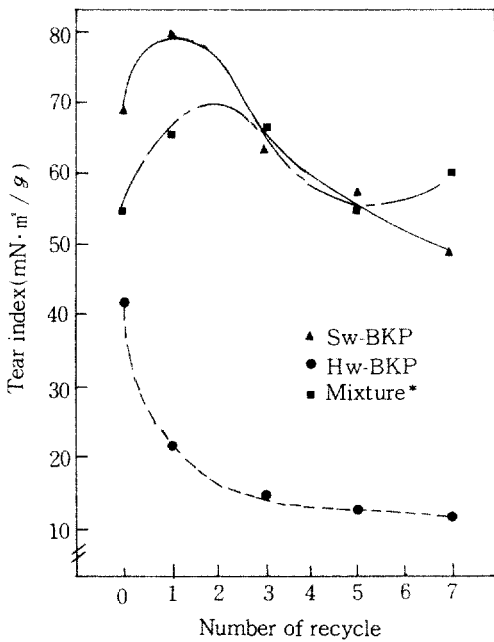


Fig. 6. Relationship between tear index and number of recycle
 *: Sw-BKP 80% + BGP 20%

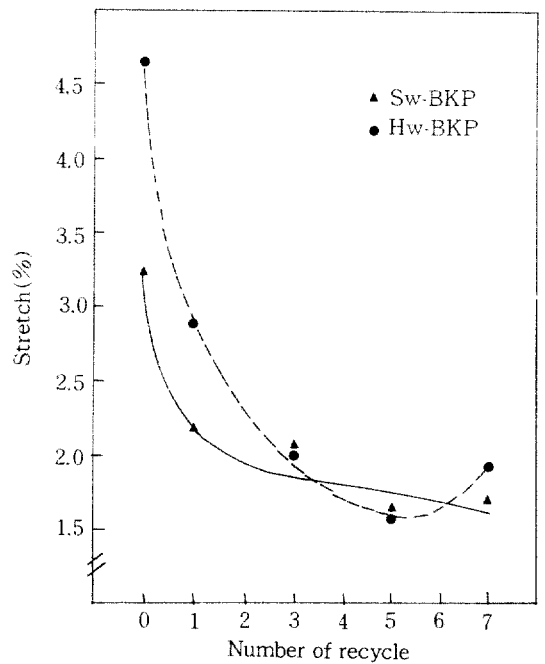


Fig. 7. Relationship between Stretch and number of recycle

Fig. 7과 Fig. 8은 침엽수 펄프와 활엽수 펄프의 신장을 탄성계수의 변화를 나타낸 것이다. 신장율은 회수 1회의 경우 침엽수 펄프에서는 31% 그리고 활엽수 펄프에서는 42%로 급격히 감소하였다. 그러나 침엽수 펄프와 활엽수 펄프를 비교해 볼 때, 일반적으로 지료는 미세화될수록 그 결합력이 더욱 양호하게 되며 이에 따라 탄성계수도 커진다. 따라서 탄성계수는 시트의 밀도가 증가함에 따라 커지는 것이 일반적인 경향이다. 본 실험의 결과는 Bovin, Hartler 및 Teder¹¹ 등의 보고와 일치하는 경향을 보였다.

Fig. 9와 Fig. 10은 응력-변형곡선을 나타낸 것이다. 침엽수 펄프와 활엽수 펄프 모두 회수회수가 늘어남에 따라 곡선의 형태가 급격히 저하하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Horn¹² 등이 밝힌 바와 일치하였으며 밀도와도 상당한 상관관계가 있었다.

투기도와 회수 회수와의 관계는 Table 2와 같다. 투기도는 보통 시트의 다공성 구조를 나타내는 척도로 이용된다. 투기도에 대한 일반적인 경향으로는 회수 회수가 늘어남에 따라 펄프 시트의 치밀도가 자연 감소되기 때문에 공기 투과에 대한

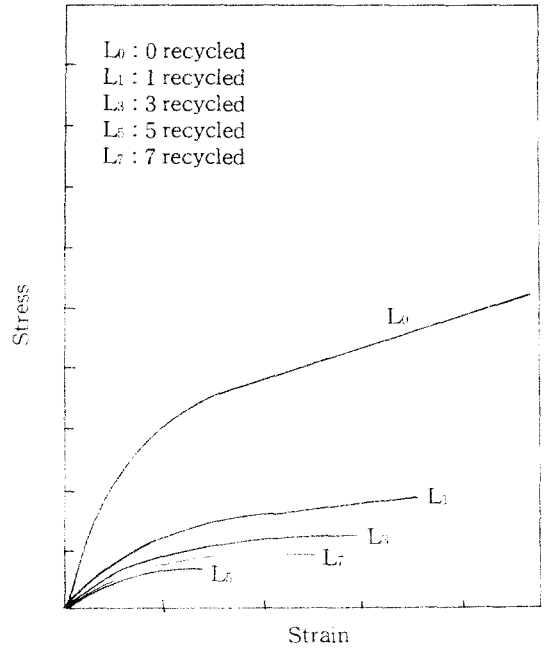


Fig. 9. Stress-Strain curve of Hw-BKP

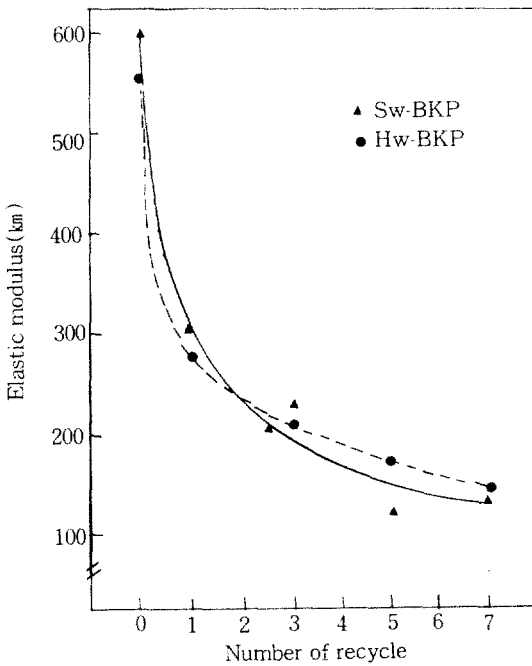


Fig. 8. Relationship between elastic modulus and number of recycle

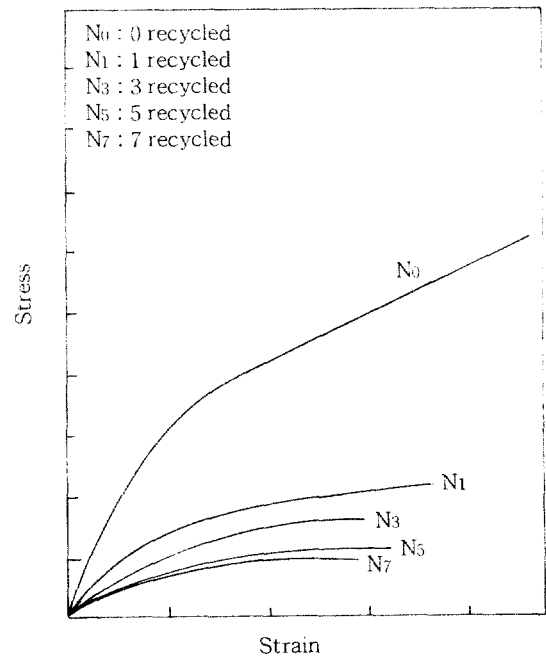


Fig. 10. Stress-Strain curve of Sw-BKP

저항이 감소되게 마련이다.

Horn 등²⁾은 세포벽의 두께와 섬유장이 펄프섬유의 유연성과 결합강도에 큰 영향을 미친다고 보고하였는데 회수가 반복됨에 따라 섬유에 경화현상이 일어나 자연히 섬유가 짧고 뾰뚱해지게 된다.

따라서 회수회수가 늘어남에 따라 섬유간의 결합력이 약화되고 섬유의 강도또한 점진적으로 변화되므로 펄프 시트의 물리적 및 강도적 성질이 영향을 받을 것으로 사료된다.

3. 2. 회수 처리가 펄프 시트의 광학적 성질에 미치는 영향

회수처리에 따른 시트의 광학적 성질 변화는 Table 4와 같다.

백색도는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 회수 처리 1회의 경우 활엽수펄프에서는 약 5.4% 증가했으나 이후는 변동없이 일정한 경향을 나타냈다. 한편, 활엽수펄프에서는 회수 처리 1회에서 약 5% 정도 급격히 증가하고 나서 그 이후에도 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 반면에 쇠목펄프 혼합한 시트의 경우에는 회수횟수가 증가함에 따라 오히려 서서히 감소하고 있는 반대의 경향을 보였다. 이상의 결과와 같이 화학펄프의 경우, 백

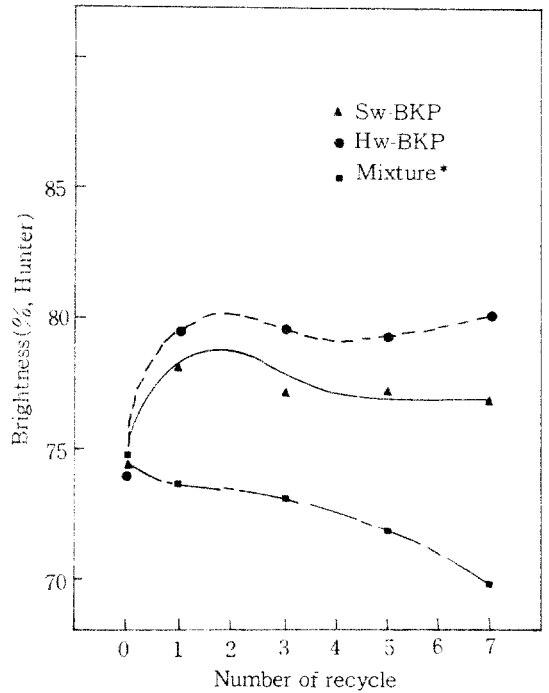


Fig. 11. Relationship between brightness and number of recycle

* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

색도가 상승되는 것은 펄프의 건조시 공기 노출에 의한 산화의 영향과, 펄프를 불에 침적, 팽윤시켰다가 탈수 하는 과정에서 펄프 중에 남아 있던 발색단이나 착색 폴리오스(polyose) 등이 제거되는 세척 제거 효과가 있는 것으로 추정된다.

Fig. 12는 회수에 따른 시트의 불투명도 변화를 나타낸 것이다. 불투명도는 회수가 제지적성에 미치는 효과 중에서 유일하게 플러스로 기여하는 성질 중의 하나이다.

침엽수펄프와 활엽수펄프의 불투명도는 회수 1회 처리에서 급격히 증가한 이후에는 완만하게 증가하였다. 또한 쇠목펄프 혼합한 시트의 경우에도 회수 1회에서 14% 정도 급격히 증가하였는데 회수를 7회 실시했을 경우에는 Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 25% 정도 증가함을 알 수 있었다.

이와같은 회수에 의한 불투명도의 증가를 지배하는 주 인자는 펄프 시트의 비표면적의 과다라고 생각된다.

Fig. 13의 광산란 계수 변화를 보면 회수횟수의 증가에 따라 활엽수 표백펄프는 38%, 침엽수

Table 4. Properties of handsheets from recycled Sw-BKP, Hw-BKP, Hw-BKP and mixture pulps.

| Pulps | Recycle number | Brightness (% Hunter) | Opacity (%) | Light scattering coefficient (cm ² /g) |
|----------|----------------|-----------------------|-------------|---|
| Sw-BKP | 0 | 74.45 | 79.66 | 278.27 |
| | 1 | 78.08 | 84.86 | 384.78 |
| | 3 | 77.16 | 85.30 | 385.87 |
| | 5 | 77.17 | 86.49 | 396.62 |
| | 7 | 76.64 | 86.51 | 392.17 |
| Hw-BKP | 0 | 73.96 | 69.63 | 171.99 |
| | 1 | 79.55 | 79.13 | 290.77 |
| | 3 | 79.59 | 79.10 | 299.55 |
| | 5 | 79.15 | 78.42 | 296.29 |
| | 7 | 80.05 | 79.21 | 286.21 |
| Mixture* | 0 | 74.52 | 70.92 | 200.57 |
| | 1 | 73.62 | 80.72 | 302.99 |
| | 3 | 73.12 | 84.45 | 367.69 |
| | 5 | 71.80 | 85.37 | 378.54 |
| | 7 | 69.90 | 88.87 | 372.34 |

* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

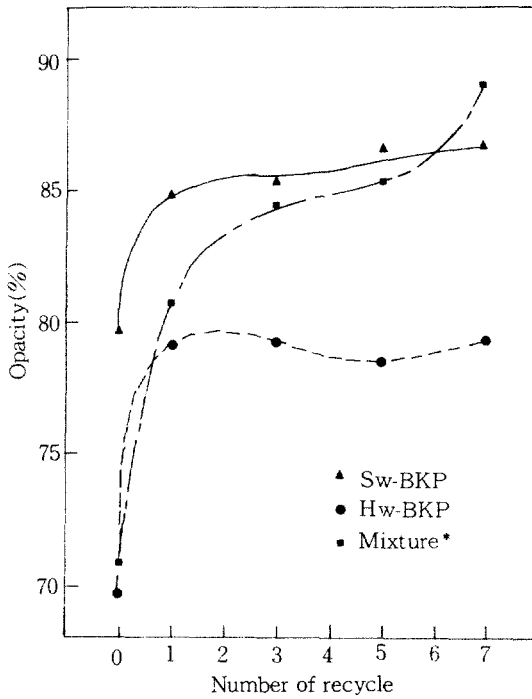


Fig. 12. Relationship between opacity and number of recycle
* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

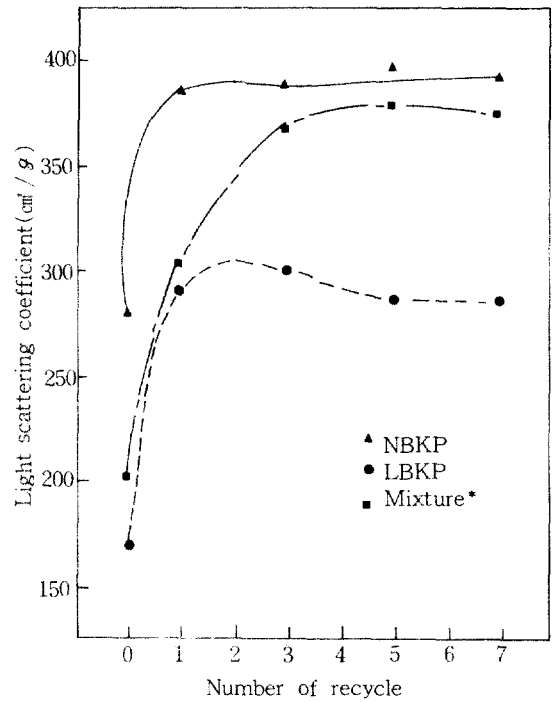


Fig. 13. Relationship between light scattering coefficient and number of recycle
* : Sw-BKP 80% + BGP 20%

표백펄프는 69% 그리고 쇠목펄프 혼합의 경우에는 51%의 증가를 나타냈다. 일반적으로 광산란계수는 시트의 결합면적과 밀접한 관계가 있는데 회수의 횟수가 늘어남에 따라 시트의 결합면적과 결합수가 줄어들기 때문에 시트면적에서의 광산란이 증가하게 된다. 이러한 경향은 펄프시트의 밀도와도 높은 상관관계가 있으며 그밖에 회수처리시에 수반되는 섬유 의 각질화(hornification)현상 및 그에 따른 섬유의 결합력 약화에도 큰 경향이 있다고 보아진다.

3. 3 회수처리와 펄프의 보수도에 미치는 영향

Table 5는 침엽수 표백 크라프트펄프, 활엽수 표백 크라프트펄프 및 표백 쇠목펄프의 회수 처리에 따른 보수도의 변화를 나타낸 것이다.

펄프는 회수 횟수가 늘어남에 따라 셀룰로오스 분자간 결합이 증가하고 결합성이 증대하여 펄프섬유의 친수성 즉, 물 팽윤성이 저하한다고 보고한 Oye¹⁰⁾ 의 결과와 같이 본 실험에서도 회수 처리에 따라 보수도는 침엽수와 활엽수펄프의

경우 회수 1회시 각각 32% 및 29% 정도로 현저하게 감소됨을 확인할 수 있었다. 뿐만아니라 쇠목펄프도 10% 감소되었다. 회수 횟수를 늘여 7회 반복 실시하였을때의 보수도 변화를 보면, 침엽수 펄프 50%, 활엽수펄프 52%, 그리고 쇠목펄프는 25% 정도로 그 저하가 늘어났다. 이러한 현상 때문에 Clark¹⁷⁾는 지력 발현에 대한 펄프 섬유의 팽윤성을 중요시 하면서 팽윤에 수반되는 섬유 표면의 피브릴화 상태가 섬유간 결합을 크게 지배한다고 설명하였다.

Table 6에서 보는 바와 같이 회수의 횟수를 증가함에 따라 1회 이후에서의 보수도 저하 폭이 점차 감소하는 것은 습윤, 건조의 반복에 의한 섬유 표면의 각질화와 소수성 미세섬유량의 증가때문이라고 생각한다.

일반적으로 펄프 섬유의 팽윤은 섬유의 유연성과 밀접한 관계가 있다. 즉 팽윤이 커질수록 유연성도 증가하게 되고 섬유의 절단도 방지된다. 따라서 섬유의 팽윤능력이 섬유의 초합성을 증진시키고 섬유간 결합력을 촉진하는 관건이 된다.

Table 5. The W.R.V. and °SR of the recycled pulps.

| Pulps | Unbeaten | | 0 | | 1 | | 3 | | 5 | | 7 | |
|--------|----------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| | °SR | W.R.V | °SR | W.R.V | °SR | W.R.V | °SR | W.R.V | °SR | W.R.V | °SR | W.R.V |
| Sw-BKP | 8 | 119.4 | 42 | 219.1 | 25 | 148.5 | 17 | 135.6 | 15 | 122.2 | 10 | 109.4 |
| Hw-BKP | 12 | 87.9 | 42 | 205.6 | 19 | 145.1 | 16 | 112.0 | 13 | 102.4 | 13 | 98.7 |
| BGP | - | - | 12 | 138.2 | 15 | 123.8 | 13 | 117.5 | 9 | 113.6 | 8 | 103.4 |

Table 6. Properties of handsheet from recycled Sw-BKP, Hw-BKP and Mixture pulp* by alkali treatment.

| Pulps | NaOH consistency (%) | Sheet density (g/cm ³) | Tensile index (N.m/g) | Tear index (mN.m/g) | Burst index (kPa.m/g) | Folding endurance | Porosity (sec/100cc) | Brightness (% Hunter) | Opacity (%) | Light scattering coefficient (cm ² /g) |
|-------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|-------------|---|
| L1** | 0.5 | 0.63 | 16.42 | 31.52 | 1.51 | 1.21 | 4.67 | 76.95 | 83.90 | 348.07 |
| | 1.5 | 0.95 | 15.91 | 27.34 | 1.26 | 1.01 | 3.87 | 79.30 | 84.02 | 388.08 |
| | 3.0 | 0.55 | 15.94 | 30.61 | 1.65 | 1.17 | 3.91 | 78.74 | 84.27 | 390.64 |
| L3*** | 0.5 | 0.53 | 13.11 | 23.48 | 1.04 | 0.73 | 2.17 | 77.38 | 85.61 | 378.00 |
| | 1.5 | 0.47 | 10.81 | 20.61 | 0.90 | 0.49 | 1.07 | 79.42 | 85.89 | 411.01 |
| | 3.0 | 0.60 | 14.11 | 27.00 | 1.06 | 0.78 | 2.53 | 78.76 | 85.86 | 438.18 |
| N1** | 0.5 | 0.55 | 17.98 | 67.55 | 2.22 | 2.66 | 5.45 | 79.64 | 75.78 | 255.00 |
| | 1.5 | 0.48 | 16.64 | 94.27 | 2.23 | 2.27 | 4.05 | 81.59 | 78.05 | 285.43 |
| | 3.0 | 0.60 | 18.46 | 73.94 | 2.50 | 2.75 | 9.03 | 80.13 | 76.58 | 285.76 |
| N3*** | 0.5 | 0.54 | 14.65 | 78.17 | 1.92 | 1.84 | 3.30 | 81.09 | 80.09 | 311.92 |
| | 1.5 | 0.49 | 13.90 | 76.60 | 2.33 | 1.49 | 1.55 | 80.98 | 78.78 | 296.50 |
| | 3.0 | 0.56 | 15.12 | 96.12 | 2.40 | 2.05 | 4.29 | 80.28 | 81.26 | 310.70 |
| M1** | 0.5 | 0.60 | 16.99 | 62.44 | 1.92 | 1.75 | 6.85 | 69.52 | 82.08 | 285.01 |
| | 1.5 | 0.48 | 16.50 | 78.67 | 2.33 | 2.05 | 6.16 | 69.32 | 83.10 | 303.55 |
| | 3.0 | 0.57 | 18.18 | 67.67 | 2.40 | 2.16 | 13.73 | 65.42 | 82.18 | 280.46 |
| M3*** | 0.5 | 0.58 | 15.10 | 66.48 | 1.51 | 2.27 | 5.81 | 69.27 | 83.50 | 307.95 |
| | 1.5 | 0.57 | 16.40 | 70.40 | 1.99 | 2.23 | 7.15 | 68.34 | 83.36 | 311.47 |
| | 3.0 | 0.53 | 16.10 | 70.08 | 1.77 | 2.48 | 7.34 | 67.17 | 85.90 | 330.25 |

* : Sw-BKP 90% + BGP 20%

** : 1 recycled Hw-BKP, Sw-BKP and Mixture pulp

*** : 3 recycled Hw-BKP, Sw-BKP and Mixture pulp

회수처리 횟수가 증가하면 섬유는 습윤과 건조 과정을 더 많이 되풀이하게 되는데 이때 건조시에는 장력을 받고 자유수축도 동반된다. 그러므로 회수처리에서는 어쩔 수 없이 펄프 섬유의 섬유장 분포가 변화하게 되고 섬유표면에 각질화가 일어나게 된다. 여수도가 감소하는 경향은 이러한 현상에 기인한다고 생각되며, 이러한 경향은 보수도의 변화 결과와도 일치함을 알 수 있다.

Fig. 14는 배수시간(drainage time)과 회수 횟수의 관계를 도시한 것이다. 배수시간도 회수 1회에서 급격한 감소를 보이고 있다. 이것은 여수도의 결과에서와 같이 회수에 의한 섬유표면의 각

질화와 소수성 미세섬유량의 증가때문이라고 생각되며, 이밖에 회수 횟수가 늘어남에 따라 친수성의 미세섬유가 초지과정에서 많이 빠져나가는 것도 그 하나의 원인이라고 판단된다. 이러한 섬유의 성질을 밝히기 위하여 Scallan¹⁸⁾ 과 Kerr 등은 세포벽의 라멜라 구조에 관심을 가지게 되었다.

Scallan의 설을 도입한 Goring은 가도관 섬유의 2차벽에는 프로토포피브릴(protofibril)이 원주 방향을 따라 층상으로 분포하고 그 층간에 리그닌이나 테미셀룰로오스가 존재하고 있음을 밝혔다. 또한 Lundberg 및 Ruvo²⁰⁾는 매트릭스를 리그닌

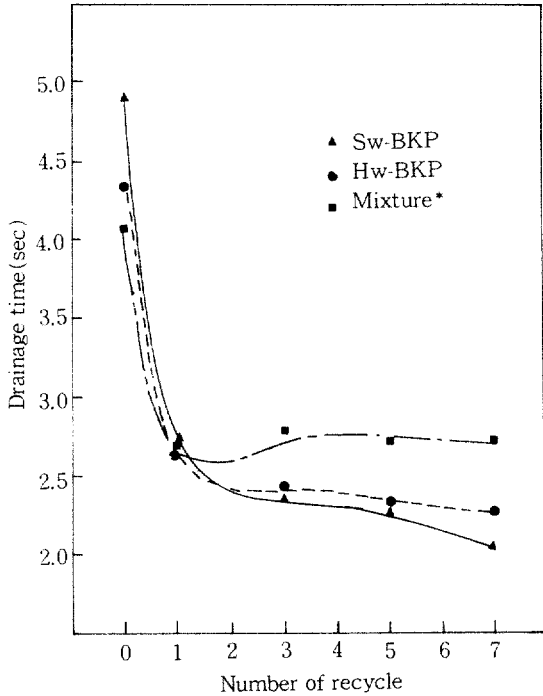


Fig. 14. Relationship between drainage time and number of recycle
 * : Sw-BKP 80% + BGP 20%

이 많이 포함된 middle layer 부분과 순수한 헤미셀룰로오스 부분으로 구분하고, 이때 헤미셀룰로오스는 마이크로피브릴의 표면에서 해성분으로 작용함을 밝혔다.²¹⁾

따라서 지력저하의 기동에 미치는 영향중에 탈리그닌 정도도 크게 영향을 미친다는 것은 세포벽에서 셀룰로오스 푸로토피브릴의 라멜라간에 리그닌 매트릭스가 존재하면 세포벽 내로 물의 침입은 어렵게 되고²¹⁾, 또 탈수시에 라멜라간의 응집이 일어나기 어렵다. 이러한 경향은 Table 6에 나타난 바와 같이 쇄목펄프를 회수 처리했을 경우, 보수도가 침엽수펄프나 활엽수펄프보다 작게 나타나고 있음과 일치하는 결과라고 생각된다.

3. 4 알칼리 처리가 회수 펄프 섬유유의 성질 변화에 미치는 영향

3. 4. 1 물리적 및 기계적 성질에 미치는 영향

생 펄프 섬유를 회수 처리하면 제지적성이 급격히 저하되는데, 이러한 회수에 의한 지력저하를 막고 제반 특성을 원상회복시키는 방법으로 1) 고

해 2)알칼리 처리에 의한 섬유유의 팽윤 3) 습윤압착 (wet pressing) 등의 대책을 생각할 수 있다.

본 실험에서는 회수 처리에 의해 지력이 저하된 펄프에 알칼리 처리를 실시하여 Table 6과 같은 개질효과를 얻었다.

Table 6에서 보는 바와같이 회수 섬유를 알칼리 처리했더니 밀도가 일반적으로 커지는 경향을 나타냈다.

이러한 경향은 알칼리 정도에 따라서 다소 차이가 있었는데 Horn등²²⁾이 밝힌 바와같이 0.5% NaOH 처리에서 대체적으로 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 이와같이 시트의 밀도 증가는 투기도와도 상당한 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

알칼리 처리로 시트의 밀도가 증가되는 것은 회수로 각질화된 펄프섬유의 표면이 알칼리에 용해되어 시트의 결합면적이 늘어나고 결합의 수도 증가된 결과라고 판단된다. 이와 같이 회수때문에 생겨난 섬유유의 뻣뻣함이 개선되어 섬유유의 유연성이 회복되면 시트의 지질 또한 치밀하게 된다. 따라서 투기도가 증가되는 현상은 알칼리에 의한 시트의 압축성 개선 때문이라고 생각할 수 있다.

한편 인장강도는 쇄목펄프 혼합 시트와 침엽수 펄프 시트 회수 1회의 경우 0.5% NaOH 처리에서 감소하는 경향을 나타냈다.

그러나 1.5% NaOH 처리시에는 급격히 증가하였다가 다시 3% NaOH 처리에서는 감소하는 결과를 보였다. 회수 펄프 섬유에 알칼리 처리를 행하면 그 강도적 성질은 섬유의 부풀음 작용 때문에 어느정도 개선되었음을 알 수 있다.

한편 Bovin등²³⁾은 회수시 이에 대하여 해섬과 고해를 가미하게 되면 더욱 뚜렷하게 지력이 향상되고 강도적 성질의 회복이 크게 기대된다고 밝혔다.

그러나 섬유유의 부풀음 효과 외에 미세섬유의 영향도 무시할 수 없다. 일반적으로 미세섬유가 증가되면 지력이 향상되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 회수 과정에서 습윤, 해리, 건조가 반복될 경우 장섬유의 각질화보다 미세섬유의 각질화가 먼저 진행되기 때문에 이들의 지력향상에 대한 기여도가 상실된다. 따라서 이러한 미세섬유는 섬유간 결합능력을 저하 시키는 원인이 되기 때문에 미세섬유가 많더라도 강도의 저하는 필연적이랄 수 밖에 없다. Horn 등²⁴⁾은 5회 회수한 펄프를 0.5% NaOH 처리한 결과 시트의 지력저하가 회복됨을 밝혔다.

3. 4. 2 광학적 성질에 미치는 영향

회수 펄프섬유의 광학적 성질에 미치는 알칼리 영향은 Table 6의 결과와 같다.

침엽수펄프와 활엽수펄프 시트의 경우 백색도는 증가 하였다. 이것은 NaOH가 발색단의 용출을 조장한 표백 효과 때문인 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 섬유를 부풀게 하고 활성화시켜 저분자화한 셀룰로오스 붕괴물을 제거하는 작용을 하였기 때문이라고 생각된다²²⁾. 그러나 쇠목펄프 혼합 시트의 경우에는 오히려 백색도가 감소하였는데 이것은 NaOH 처리가 섬유를 황색화시키기 때문이라고 볼 수 있다²²⁾.

쇠목펄프에 대한 알칼리 처리가 Richer²³⁾에 의해 최초로 개발된 이래 Neale²⁴⁾, Foot²⁵⁾, Becher²⁶⁾이 이의 효과를 집중적으로 연구한 바 있다. Katz²⁷⁾은 알칼리 처리의 기작에 대한 연구에서 알칼리에 의한 산기의 생성이 쇠목펄프 강도 증가의 한 원인이된다는 사실을 처음으로 밝혔다.

불투명도는 활엽수펄프와 침엽수펄프 시트의 경우 알칼리 처리에 따라 회수 1회에서는 감소하는 경향을 나타냈지만 회수 3회 처리에서는 오히려 증가하는 경향이였다. 한편, 쇠목펄프 혼합 시트에서는 알칼리 처리에 따라 불투명도가 증가하였다. 그러나 광산관계수는 일반적으로 감소하는 경향을 나타내고있다. 알칼리를 처리하면 섬유가 유연해지고 각질화된 섬유표면의 용해되어 시트의 지질이 치밀하게 되기때문에 광산관계수는 감소한다고 결론지을 수 있으며 이러한 경향은 알칼리를 처리했을 경우 시트의 밀도가 증가하는 이유와 밀접한 상관관계가 있다고 사료된다.

3. 5 회수에 의한 펄프섬유 구조의 변화

Photo. 1과 Photo. 2는 미고해 침엽수 표백 크라프트펄프 및 활엽수 표백 크라프트펄프 섬유의 SEM사진이다. 두 사진에서 볼 수 있듯이 섬유자체가 통직한 형태를 유지하고 있고 섬유표면도 비교적 매끈 할 뿐아니라 거의손상을 받지 않은 것을 관찰할 수 있다.

Photo. 1의 섬유표면에는 축방향으로 물결모양의 주름이 관찰 되었는데 이것은 증해시 또는 시트초지시 건조에 의해 생성한 2차벽 외층(S1층)과 2차벽 중층(S2층)의 부분 박리와 수축에 기인한다고 추측된다. 이러한 변화는 Thorp⁴²⁾와 Oye²⁸⁾의 보고에서도 찾아볼 수 있다.

Photo. 3과 Photo. 4는 42 °SR - 44 °SR 까지

고해한 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프의 SEM사진이다.

Photo. 3의 침엽수 표백 크라프트펄프는 섬유 전체에 피브릴화이 일어나고 고해에 의해서 상당히 섬유 자체가 유연하게 되어있는 것을 살펴볼 수 있다. 한편 Photo. 4의 활엽수 표백 크라프트 펄프의 경우에는 침엽수펄프와 마찬가지로 섬유 전체에서 피브릴화이 진행되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 섬유의 유연성은 침엽수펄프 만큼 뚜렷하게 관찰 되지 않았다. 이러한 결과는 일반적으로 활엽수펄프와 침엽수펄프의 섬유 자체를 비교해 볼 때 활엽수펄프가 섬유폭에 비하여 세포벽이 두껍기 때문이라고 추측된다.

Photo. 5는 표백 쇠목펄프의 SEM사진이다. 쇠목펄프는 펄프 제조시 기계적인 외부의 힘을 받기 때문에 섬유 전체에 걸쳐 표면의 형태가 파손되어 있음을 쉽게 관찰할 수 있다.

Photo. 6, Photo. 7 및 Photo. 8은 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트펄프와 쇠목펄프를 회수 1회 처리 했을 때의 SEM사진이다. Photo. 6 및 Photo. 7과 같이 고해펄프 섬유를 회수 처리하면 고해에 의해 생긴 피브릴화이 섬유표면에서 감소하게 된다. 또한 섬유의 표면은 회수처리 횟수가 늘어남에 따라 습윤, 건조 과정이 더 많이 되풀이 됨으로 축방향으로 진행된 물결 모양의 주름이 좀 더 두드러지게 관찰된다. Photo. 8의 쇠목펄프에서는 마쇄된 섬유 표면이 회수 처리로 더욱 마쇄된 형상을 관찰 할 수 있다. Photo. 9, Photo. 10 및 Photo. 11은 침엽수 및 활엽수 표백 크라프트 펄프 및 쇠목펄프를 회수 7회 처리했을 때의 SEM사진이다.

회수처리를 7회 진행 했을 경우 Photo. 9 및 Photo. 10에서 관찰 할 수있는 바와 같이 Photo. 3 및 Photo. 4의 고해처리만 행한 것보다 피브릴화이 현격히 감소되었음을 관찰 할 수있다.

또한 Photo. 11의 쇠목펄프에서는 회수 횟수를 7회 반복 했을때 섬유 표면이 벗겨져 떨어져 나간 형상과 침엽수와 활엽수펄프에서와 마찬가지로 물결모양의 주름이 약간 관찰 되고 있다. 그리고 Photo. 9 및 Photo. 10에서는 회수 침엽수 펄프와 활엽수 펄프 섬유의 외층 부분에는 생섬유에서 볼 수 없는 물결 모양의 주름이 상당히 진행되어 있음을 쉽게 확인 할 수 있다. 이러한 원인은 회수가 진행됨에 따라 팽윤과 수축의 되풀이로 S₁층과 S₂층의 계면이 그 수축을 차이 때문에 분리되



Photo. 1. Scanning electron micrograph showing unbeaten softwood bleached kraft pulp fibres(magnification 750 x.)

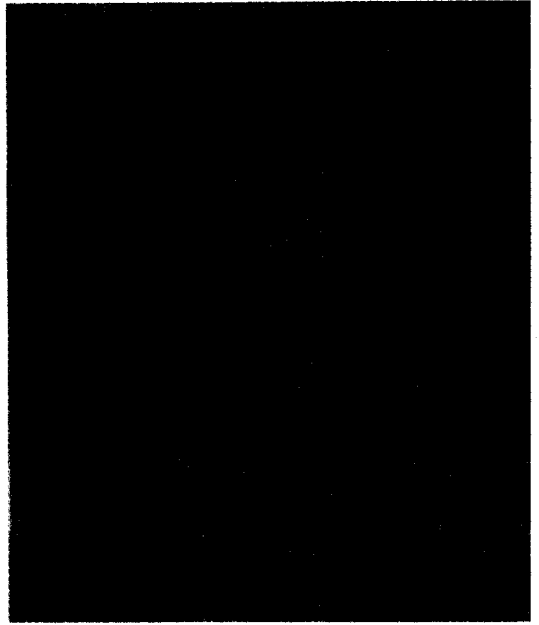


Photo. 2. Scanning electron micrograph showing unbeaten softwood bleached kraft pulp fibres(magnification 1,000 x.)

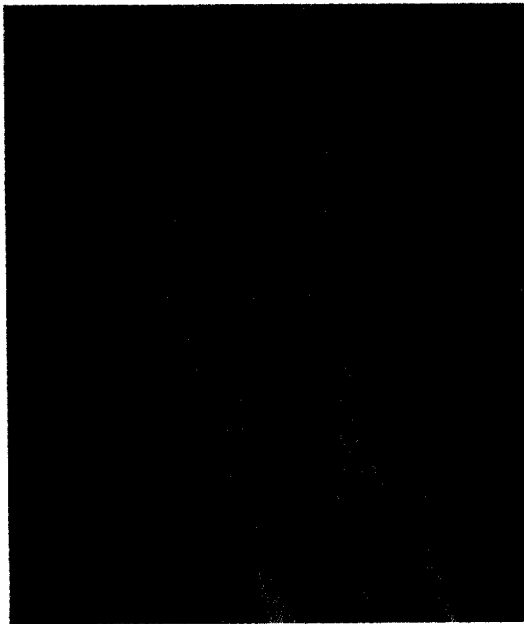


Photo. 3. Scanning electron micrograph showing softwood bleached kraft pulp fibres beaten to 42 °SR(magnification 1,000 x.)

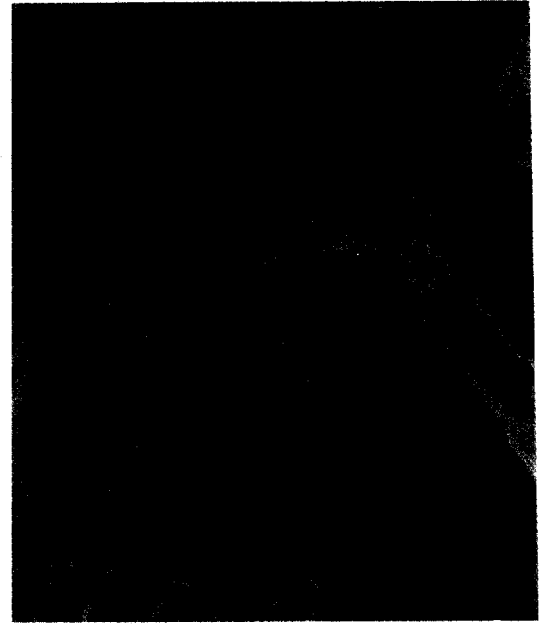


Photo. 4. Scanning electron micrograph showing hardwood bleached kraft pulp fibres beaten to 42 °SR(magnification 600 x.)

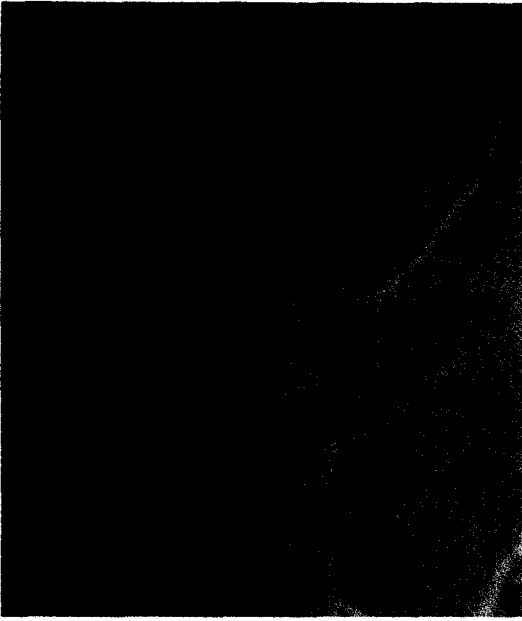


Photo. 5. Scanning electron micrograph showing bleached groundwood pulp fibres(magnification 1,000 x.)

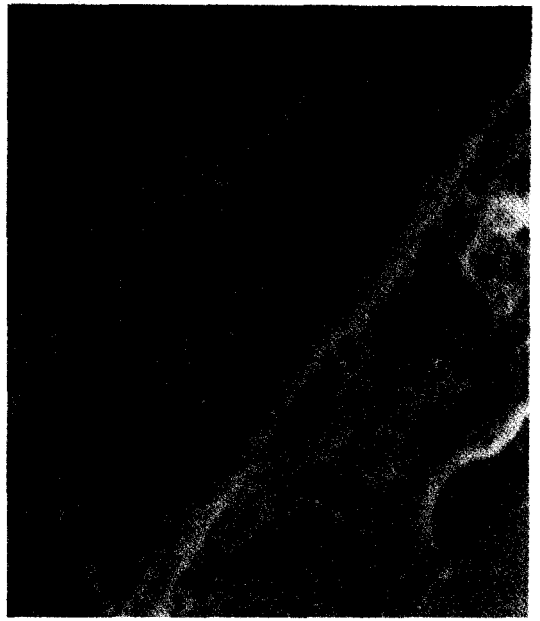


Photo. 6. Scanning electron micrograph showing recycled softwood bleached kraft pulp fibres(recycle 1, magnification 1,500 x.)

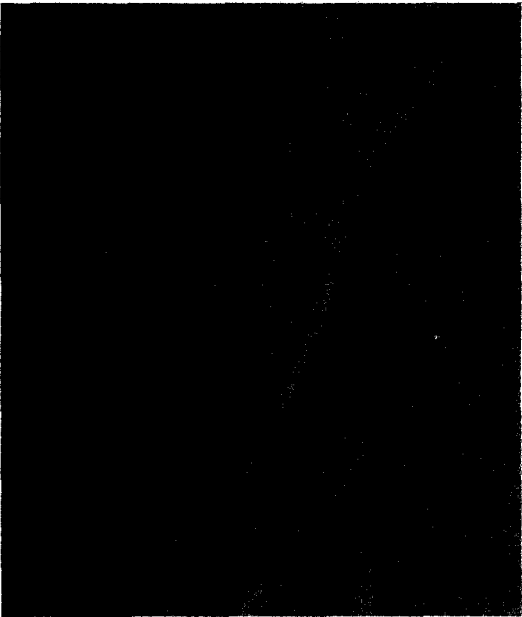


Photo. 7. Scanning electron micrograph showing recycled hardwood bleached kraft pulp fibres(recycle 1, magnification 2,000 x.)

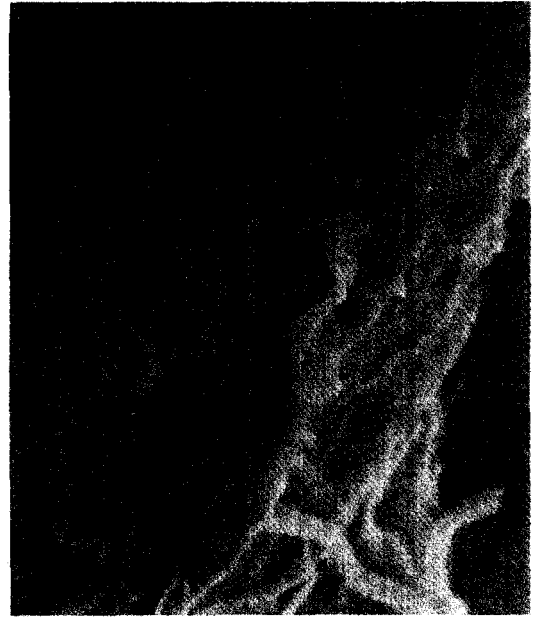


Photo. 8. Scanning electron micrograph showing recycled bleached groundwood pulp fibres(recycle 1, magnification 1,000 x.)

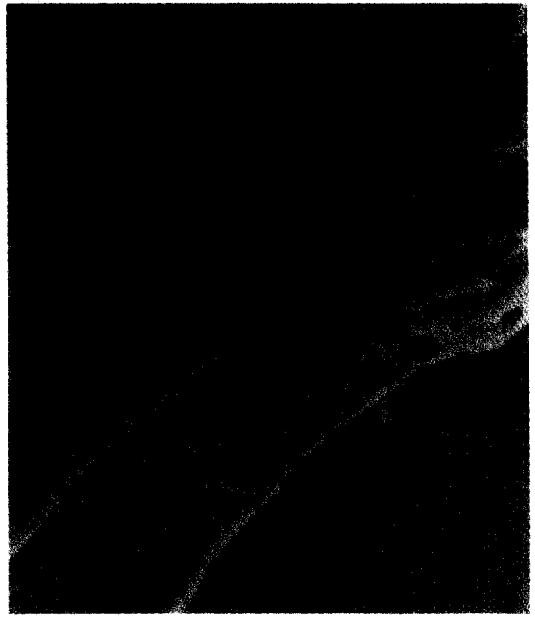
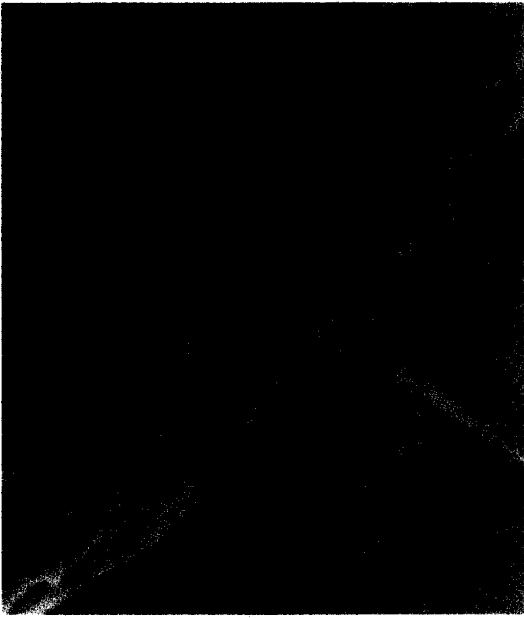


Photo. 9. Scanning electron micrograph showing recycled softwood bleached kraft pulp fibres(recycl 7, magnification 1,000 x.)

Photo. 10. Scanning electron micrograph showing recycled hardwood bleached kraft pulp fibres(recycle 7, magnification 750 x.)



Photo. 11. Scanning electron micrograph showing recycled bleached groundwood pulp fibres(recycle 7, magnification 750 x.)

고 이어 S₁ 층이 박리될뿐 아니라 고해로 표면이 노출되었기 때문이라고 생각된다.

이밖에도 S₁ 층과 S₂ 층의 피브릴 경사각이 서로 다르기 때문에 회수처리시 팽윤과 수축이 되풀이됨에 따라 일어나는 층간 박리 현상과도 상관이 있다고 판단된다.

4. 결 론

침엽수 표백 크라프트펄프, 활엽수 표백 크라프트펄프 및 표백 쇠목펄프를 사용하여 습윤, 해섬, 탈수, 건조(90℃, 72시간) 과정의 회수처리를 반복했을 때 생기는 펄프섬유의 제반특성을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 밀도는 회수처리 1회에서 급격히 저하되었고 회수처리 3회 이후에서는 완만한 감소를 보였다.
2. 회수처리 횟수가 늘어남에 따라 투기도는 감소되었다. 또한, 투기도는 밀도와 밀접한 상관관계가 있었다.
3. 인장강도, 인열강도, 내절도는 회수처리 횟수가 늘어남에 따라 감소되었다. 그러나 침엽수 크

라프트펄프(100%)와 혼합된 펄프.(Sw-BKP 80% + BGP 20%)의 인열강도에서는 회수 1회에서 증가하다가 그 이후에는 서서히 감소하였다.

4. 백색도, 불투명도, 광산란계수는 회수 횟수가 늘어남에 따라 증가되었다. 반면에 혼합된 펄프의 백색도는 감소하는 경향을 나타냈다.

5. 펄프의 보수도는 회수처리횟수가 늘어남에 따라 감소하였다.

6. 펄프의 배수시간은 회수처리 1회에서 급격히 저하하였고 그 이후에는 거의 변화가 없었다.

7. 회수처리 1회 처리함에 따라 화학펄프의 여수도는 42~44 °SR에서 25 °SR(Sw-BKP), 19 °SR(Hw-BKP)로 저하되었다.

8. 알칼리 처리에 의해 펄프 시트의 제반 특성은 양호하게 개선되었지만 혼합 펄프의 백색도만은 알칼리 처리에 의해 저하되었다.

9. 회수처리 횟수가 늘어남에 따라 펄프섬유의 표면은 고해에 의해 생긴 피브릴화가 상당히 감소되었고, 또한 S₁층이 박리에 의해 경직된 S₂층이 외부표면에 노출되었다.

10. 회수처리 횟수가 늘어남에 따라 섬유표면에서 축방향으로 생긴 물결모양의 주름이 훨씬 심화되었다.

참 고 문 헌

1. Pfaler, E., 1933. *Papier-ztg.* 48(76) : 282
2. Brecht, W., Ober die eigenschaftsveränderungen eines papiers bei seiner mechanischen regenerierung, *Das Papier* 1(1/2) : 16, 1(3/4) : 60
3. Mckee, R. C., 1971. Effect of repulping on Sheet properties and fiber characteristics, *Paper Trade J.* 155(21) : 34
4. Cildir, H. and P. Howarth, 1972. The effect of re-use on paper strength, *Paper Technology* 13(5) : 333
5. Wahren, D. and B. Berg, 1972. Upprepad användning av cellulosefiber, *Svensk papperstidning* 75(4) : 125
6. Bovin, A., N. Hartler and A. Teder, 1973. Changes in pulp quality due to repeated papermaking, *Paper Technology* 14(10) : 261
7. Szwarcstajn, von E. and K. Przybyse,

1975. Some aspects of the fractionation of chemical pulp and waste paper, *Das Papier* 29(7) : 295
8. Horn, R. H., 1975. What are the effects of recycling on fiber and paper properties? *Paper Trade J.* 159(7) : 78
9. Koning, J. W. and W. D. Godshall, 1975. Repeated recycling of corrugated containers and its effect on strength properties, *Tappi* 58(9) : 146
10. Chase, R. R., 1975. Supplementing kraft linearboard furnish with old corrugated, *Tappi* 58(4) : 90
11. Gottsching, L. and L. Sturmer, 1978. Physical properties of secondary fibers under the influence of their prehistory. Part I : Secondary fibers in view of technology and research, *Woch. f. Pap.* 106(21) : 801
12. Gottsching, L. and L. Sturmer, 1978. Physical properties of secondary fibers under the influence of their prehistory. Part II : Influence of repeated recycling, *Woch. f. Pap.* 106(22/23), 909
13. Browning, B. L. and W. A. Wink, 1968. Studies on the permanence and durability of paper, *Tappi* 51(4) : 156
14. Jayme, G., 1958. Properties of wood cellulose. II : Determination and significance of water reduction value, *Tappi* 41(11) : 180A
15. Thode E. F., J. G. Bergomi and R. E. Unson, 1960. The application of a centrifugal water-retention test to pulp evaluation, *Tappi* 43(5) : 505
16. Yamagishi, Y. and R. Oye, 1981. Influence of recycling on wood pulp fibers. I : Changes in properties of wood pulp fibers with recycling, *Japan Tappi* 35(9) : 787
17. James d'A. Clark, 1985. Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman Publication, INC
18. Scallan, A. M. 1974. The structure of the cell wall of wood. - A consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding? *Wood Science* 6(3) : 266

19. Kerr, A. J. and D. A. I. Goring, 1975. The ultra structural arrangement of the wood cell wall, *Cellulose Chemistry and Tech.* 9 : 563
20. Lundberg, R. and A. de Ruvo, 1978. the effect of lignin removal on the recovery of mechanical properties in recycled papers, *Svensk Papperstidning* 81(8) : 266
21. Oye, R., 1982. Science of papermaking, Chugai Sangyo Chosakai Co., 309-344
22. 조 형균, 1987. 종이 30년, 조형균 논문·논설 집 간행회
23. Richer, G. A., 1931. U. S. patent 1,802,984
24. Neale, F. R., A. J. Pearson and J. L. Somnerville, 1950. *Appita Proceedings* 4 : 134
25. Foote, W. J. and S. R. Parsons, *Pulp Paper Mag. Can.* 56(12) : 124
26. Becher, J. J., G. R. Hoffman and J. W. Swanson, 1976. Improved bonding in groundwood furnishes, *Tappi* 59(1) : 105
27. Katz, S., N. Liebergott and A. M. Scallan, A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps, *Tappi* 64(7) : 97
28. Thorpe, J. L. and R. E. Mark, 1971. Empire state paper Research Institute Report : 55,79

李元用, 朴相珍, 李弼宇 共著

木材組織의圖解

圖書出版 正民社

沈鍾燮 監修, 鄭希錫 著

木材理學

서울大學校 出版部

辛東韶, 林奇杓, 趙南爽, 趙炳默 外 共著

林產化學

鄉文社