

製紙用 纖維의 化學的 改質에 관한 研究 (I)^{*1}
- Partial Carboxymethylation 처리에 의한 物性 向上 -

崔正憲^{*2} · 趙炳默^{*3} · 吳正壽^{*4}

A Study on Chemical Modification
of Papermaking Fibers (I)^{*1}

- Improved Physical Characteristics
from Partial Carboxymethylated Pulps -

Jeong-Heon Choi^{*2} · Byoung-Muk Jo^{*3} · Jung-Soo Oh^{*4}

ABSTRACT

The substitution of carboxymethylated hydroxyl group in pulp revealed more hydrophilic than hydroxyl group. And then fibers were more flexible, swell more which leads to better conformation between fibers in turn this raise paper strength.

In this paper, we tried to chemical modifyings of recycled fiber, OCCs(old corrugated containers). Many researchers have examined chemical modification of papermaking fiber by partial carboxymethylation(PCM) using a organic solvent processes. We made modified PCM processes adapted waters in replace of the organic solvent.

Our testings for the optimum conditions on the new method, conditions as reaction time, temperature, liquor ratios were designed likely plant system. Freenesses(SR°) were increased following on carboxyl content of the samples. Handsheets of untreated samples and partial carboxymethylated OCCs were made by optimum conditions on different concentrations of the reagent. As results, maximum 25% strength increasing effects were obtained by the new method.

Keywords : Partial carboxymethylation, recycled fiber, freeness, chemical modifying, paper strength, papermaking fiber

1. 서 론

종이는 纖維 자체의 結合에 의해 成形된 板狀

材料이므로 원료의 특성에 많은 영향을 받는다. 즉, 纖維自體의 結合력을 이용하여 종이를 제조하기 때문에 製造工程面에서 다른 어떤 재료도 갖고 있

*1 접수 1994년 12월 19일, Received December 19, 1994

*2 국립공업기술원 National Industrial Technology Institute, Kwacheon 427-010, Korea

*3 강원대학교 임과대학 College of Forestry, Kwangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*4 동국대학교 생명자원과학대학 College of Biological Resources Sciences, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

지 못한 장점을 갖고 있기도 하지만, 반면에 原料의 特性이 종이의 物性に 絶對的으로 影響을 미칠 수 밖에 없다(趙, 1992). 종이의 原料인 펄프를 化學的인 處理過程을 거쳐 原料의 特性을 變化시키는 것을 化學的인 改質(chemical modification)이라고 하며, 纖維의 固有한 抄紙特性이 變하지 않는 範圍까지 置換, 架橋 等의 反應을 일으켜 纖維의 特性을 變化시키는 것을 뜻한다.(小林, 1977; Ward, 1960) 이것은 纖維가 가지고 있는 水酸基의 反應性을 이용한 것이다. 이 중에서 partial carboxymethylation (PCM)은 1956년 Walecka가 最初로 試圖하였는데, 纖維의 劣化가 일어나지 않는 範圍 내에서 親水性인 카르복실기가 纖維의 表面에 導入되면 纖維間 結合을 向上시키고, 纖維의 柔軟性을 增加시켜 窮極的으로 物性的 增進效果를 얻을 수 있다고 알려져 있다(Mobarak, 1983). Talwar(1958)는 rag pulp에 PCM을 試圖하여 置換度 0.06에서 破裂强度和 引張强度가 急激히 向上됨을 報告하였고, Alince(1976)는 rayon 纖維에 대하여 PCM 處理 후 强度의 向上效果를 얻었다고 報告하였으며, Mobarak(1983)은 EDA로 前處理하여 PCM의 效果를 증가시켰다고 報告하였다. 최근 Masura(1993)는 濾過紙에 PCM處理하여 叩解에 의한 濾過能의 低下를 막으면서도 物性向上의 效果를 얻었다고 報告하였다. Hebeish 等(1986)은 PCM處理는 架橋結合의 前處理로 뛰어난 效果가 있다고 報告하였다.

以上的 研究에서는 모두 溶媒로서 isopropyl alcohol을 使用하여, 前處理가 有機溶媒에 의해 이루어지므로 製紙纖維에 대하여는 事實上 實現 不可能한 것이었다. 다시 말하여 纖維의 30배에 達하는 有機溶媒로 前處理를 해야 하고, 또 30배 정도의 洗滌用 有機溶劑가 使用되는 決定的인 問題點을 안고 있어 小量으로 CMC를 製造하는 것은 가능하지만 물을 사용하면서 大單位 生産工程을 거치는 製紙工業에서는 適用에 難點이 있었다. 따라서, 有機溶劑를 물로 代替하려는 研究도 일부 試圖되었지만 反應性이 낮거나(Alince, 1976), 혹은 適正 置換도에 到達하는 反應時間이 길어서 아직 實用化에 이르지 못하였다(濱野, 1983).

한편 一般的으로 抄紙工程에서 펄프의 物性을 向上시키는 方法으로는 物理的인 方法으로 分給處理(fractionation), 叩解處理가 있으며, 添加劑로서 紙力增加劑를 使用하는 境遇가 있다. Seifert

等(1974)은 分給處理를 製紙工程에 適用할 수 있다고 하였고, Huges(1961)는 펄프 內의 長纖維와 短纖維를 쉽게 分析하는 方法을 發表하였다. 金等(1991)은 골板紙 古紙의 纖維長 分給處理에 의하여 15%의 短纖維를 分給處理하여 30%의 强度向上 效果를 얻었다고 報告하였다. 이 方法은 短纖維를 排除하여 長纖維만을 남겨서 抄紙하는 것으로서 短纖維의 排除로 인한 收率의 低下와 分給處理를 위한 裝置의 追加 設置와 運用의 問題點이 있다. 따라서 長纖維와 短纖維를 分給하여도 短纖維의 利用이 可能한 골芯紙 工場 등에서 適用이 可能한 方法이다.

DeFoe(1993)는 纖維를 계속 離解시키는 叩解處理에 의해 纖維間 結合을 向上시켜 窮極的으로 强度의 增進 效果를 獲得할 수 있다고 하였으나, 이 역시 裝置의 設置, 運用上 에너지 費用의 增加 및 生産性 低下의 問題點이 있다. Wilhams (1991)는 5% NaOH 存在下에 叩解處理를 한 結果, 약 10%의 强度 增進效果가 있음을 報告하였다. 그러나, 이 方法은 强度 增進效果는 豫想되지만 알칼리로 인한 老化(aging)現象과 펄프의 洗滌費用의 增加와 酸性 sizing 處理時 抄紙工程에서의 pH 調節이 困難한 問題가 있다.

따라서 現場에서는 펄프의 物性 向上方法으로 손쉽게 使用할 수 있고, 可視적인 效果를 얻을 수 있는 紙力增加劑의 使用이 業界에서는 가장 쉬운 方法으로 알려져 있지만, 工程上에서 效果가 높지 않고, 廢水 問題 외에도 乾燥時 펄프의 汚染 問題 등이 있어서 部分的으로 使用하고 있는 實情이다.

本 研究의 目的은 製紙用 纖維의 化學的 改質 方法 중 하나인 PCM工法으로 종이의 强度向上을 검토하였다. 또한 이를 工程上에서 實用化하기 위한 前段階로서 既存의 有機溶媒法을 變형한 물-溶媒系에 의한 새로운 工程의 開發로 製紙用 纖維의 化學的 改質效果를 檢討하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 材料

供試試料인 AOCC(American Old Corrugated Containers, 美國產 輸入古紙) 및 KOCC (Korean Old Corrugated Containers, 國產 古紙)는 京畿道 安養市에 位置한 朝日製紙株式會社에서 commercial grade의 試料를 slurry 狀態로 分讓받았다.

Table 1. Characteristics of the samples

Pulp	Freeness (SR°)	Temp. (°C)	Conc. (%)	Crystallinity (%)	Ave. M.W.*
AOCC	25	55	4.5	85.4	1.96
KOCC	45	55	4.0	77.2	1.50

* Average molecular weight by Kajaani FS 100.

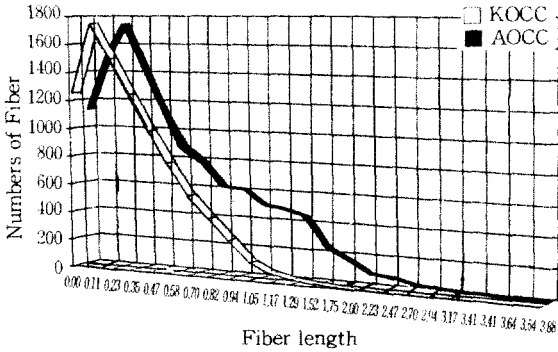


Fig. 1. Fiber distributions of KOCC and AOCC.

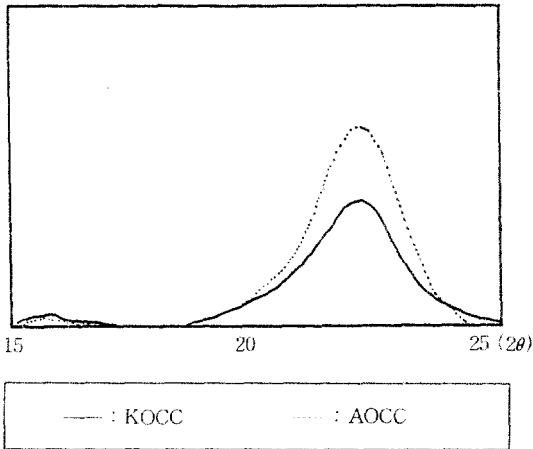


Fig. 2. X-ray diffractogram of KOCC and AOCC.

試料의 特性은 다음 Table 1과 같다.

이 試料를 Kajaani FS 100 纖維長 分布分析機로 分析한 것은 Fig. 1과 같으며, X-ray diffractogram은 다음 Fig. 2와 같다.

2.2 方法

PCM處理는 다음 Fig. 3의 反應式에 따라 이루어진다. 그림에서는 6번 위치의 水酸基에 CM基가 置換되는 것을 나타낸 것이다. 따라서 纖維의 알

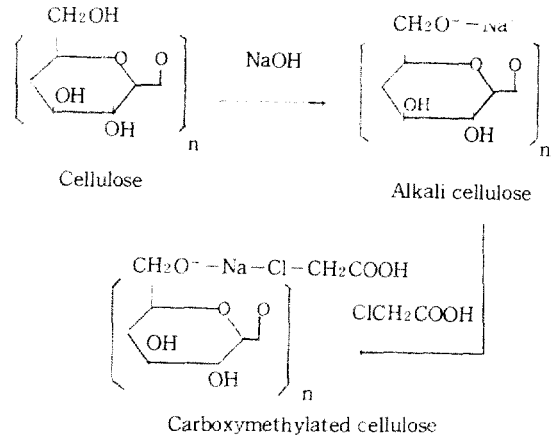


Fig. 3. Preparation of carboxymethylated pulp.

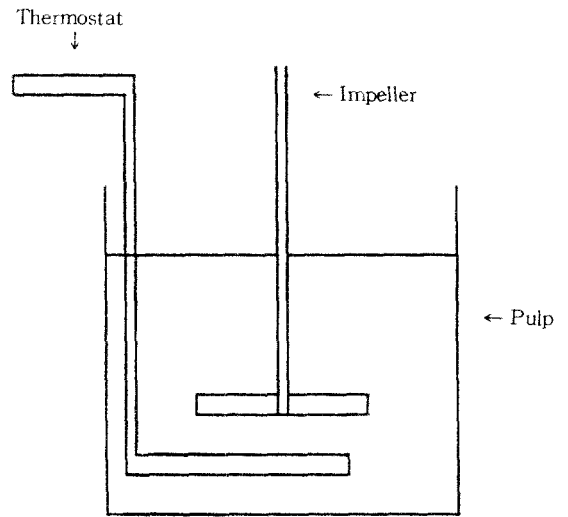


Fig. 4. Reaction tools of water-solvent partial carboxymethylated pulp.

칼리화, monochloroacetic acid(MCA)와의 反應에 의한 CM基의 導入이 이루어지면서 物性的 變化가 나타난다.

本 研究에서는 PCM處理에 關與하는 因子인 溫度, pH, 藥液의 濃度比 및 反應時間을 變數로 설정하여 PCM 處理를 實施한 다음, 각 變數가 置換에 미치는 影響을 究明하여 最適條件을 구하였다. 일어난 最適條件에 따라 다시 각각의 試料에 濃度を 달리하여 PCM處理를 한 다음, 手抄紙를 製造하여 物性的 變化를 分析하였다.

2. 2. 1 PCM 處理

PCM處理는 다음 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 反應機를 만들고, 有機溶媒法(Green, 1963) 및 modified method(崔, 1994)에 의해 다음 順序대로 實施하였다. Modified method는 5,000 ml용 플라스틱 비이커에 물을 첨가하여 各各 3.0 %의 농도가 되도록 調整한 試料 2000 ml를 넣고 impeller로 30分 동안 纖維를 充分히 解纖시킨 後, 所定 濃度の NaOH 水溶液을 加하고 所定時間 동안 더 攪拌하였다. 여기에 monochloroacetic acid (MCA) 所定量을 30분에 걸쳐서 加하고, shaking incubator에서 溫度, 時間을 調整하여 60 rpm의 속도로 反應시켰다.

2. 2. 2 PCM 處理 펄프의 置換度 測定과 置換基의 分析

PCM處理 펄프의 置換度 測定은 TAPPI T 237 om-83 (carboxyl content of pulp)에 의하여 無處理 試料와 PCM處理 試料에 대하여 各各 分析하였다(Morrow, 1959; Samuelson, 1963; Wilson, 1963). PCM 처리 펄프의 置換 carboxyl基의 導入은 FT-IR로 分析하였다. 無處理 試料와 PCM處理 試料를 全乾시킨 後 40~60 mesh로 粉碎하고 KBr을 첨가하여 2kg/cm²에서 pellet을 製造하여 分析하였다. 使用한 機種은 Hartman & Brown社의 Bomen MB Series이다.

2. 2. 3 反應條件에 따른 物性的 變化

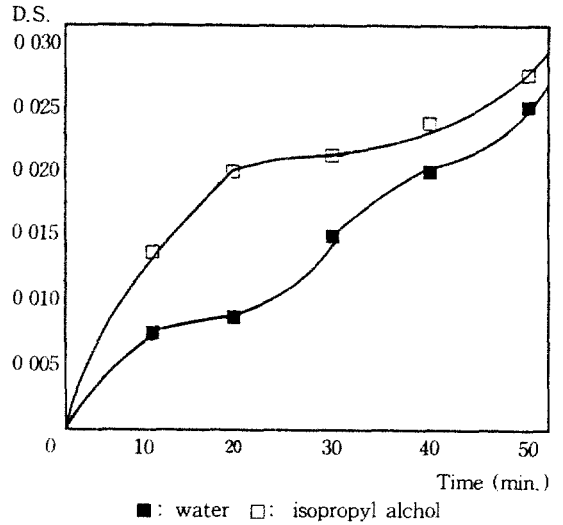
PCM處理에 의한 펄프의 物性變化를 分析하기 위하여 2.2.1에 의해서 얻어진 最適條件에 따라 各各의 펄프를 濃度を 달리하여 PCM 處理한 後, 手抄紙를 製造하여 無處理와 處理試料의 物性을 比較 分析하였다.

手抄紙의 物性試驗은 KS의 強度 測定方法에 따라 實施하였다.

3. 結果 및 고찰

3. 1 Modified PCM 工法

一般的으로 펄프에 CM基를 導入하는 方法은 水媒法과 有機溶媒法으로 大別한다. 여기에서 水媒法은 물을 溶媒로 사용하는데 MCA를 먼저 넣는 直接法과 알칼리를 먼저 투입하는 알칼리法은 공히 시간이 많이 所要되고(15 時間 內外), 置換度가 낮은 短點이 있다. 한편 有機溶媒法은 펄프對 溶媒의 配合比에 따라 6 배법과 30 배법으로 나누는데, 이때의 有機溶媒는 isopropyl alcohol 혹



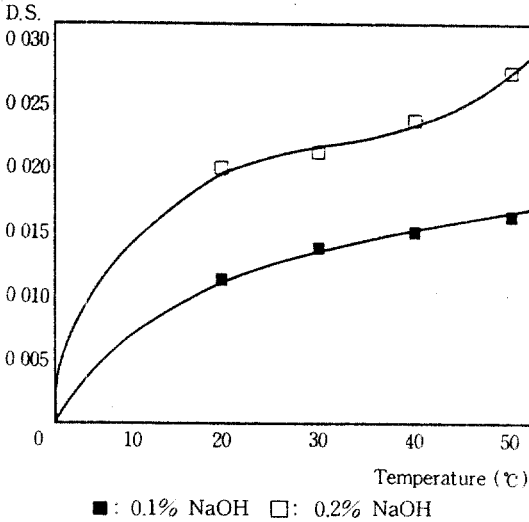
- * Material : KOCC
- * Temperature : 30℃
- * Liquor ratios ; NaOH:MCA=1.2:1

Fig. 5. Effect of water and organic solvent on partial carboxymethylation.

은 ethyl alcohol을 使用하며, CM基가 導入된 後 過剩의 有機溶媒를 除去하기 위하여 다시 methyl alcohol을 使用하기 때문에 CMC 製造에는 適當하나(濱野, 1983), 종이의 製造에는 適用하기 困難하다.

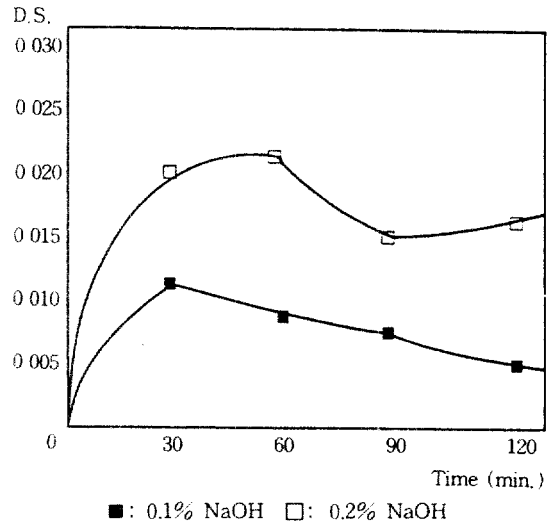
Fig. 5는 有機溶媒法에서 有機溶媒를 사용한 方法과 有機溶媒 대신 물을 사용하여 各各의 置換度를 比較한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 再生 펄프인 KOCC는 물을 사용하여도 有機溶媒와 비슷한 水準의 置換度を 얻을 수 있었다.

Alinec(1976)는 有機溶媒法에서 有機溶媒 대신 물을 사용하여 rayon 섬유에 實驗한 結果, PCM에 의한 強度向上효과는 立證하였지만 水媒法은 置換도가 0.005 정도로 매우 낮아서 效果的이지 못하다고 報告하였다. 한편 Talwar(1958)는 長纖維인 rag pulp를 使用하여 水媒法을 實驗한 結果 強度向上 效果를 얻을 정도가 되려면 10~30時間이 所要된다고 하였다. 또 崔(1994)는 再生펄프인 KOCC와 UKP로 같은 方法으로 시험한 結果, KOCC는 低濃度에서 짧은 時間에 가장 높은 置換도에 到達하였지만, virgin펄프인 UKP는 時間이 經過할수록 置換도가 增加하는 경향이 나타났다고 하였다. 이는 KOCC가 잘 解離되어 있어 相對



- * Material : KOCC
- * Time : 30min
- * Liquor ratios : NaOH:MCA=1.2:1

Fig. 6. Effect of temperature on the degree of substitution by partial carboxymethylation.



- * Material : KOCC
- * Liquor ratios : NaOH:MCA=1.2:1
- * Temperature : 30°C

Fig. 7. Effect of reaction time on the degree of substitution by partial carboxymethylation.

的으로 UKP보다 反應의 속도가 빠르기 때문이다.

따라서 再生펄프처럼 回收利用도가 높은 材料는 結晶化도가 낮으면서, 纖維가 잘 解離되어 있는 상태에서 短時間 내에 가장 높은 置換도에 到達한다(崔, 1993). 그러므로, 有機溶媒 대신 물로 代替하여도 再生펄프에 CM基의 導入이 可能하므로 이 方法을 modified method로 하여 以後의 試驗에 適用하였다.

3.2 溫도의 變化가 PCM 處理에 있어서 置換도에 미치는 影響

Modified method에 의한 PCM處理에 있어서 溫도의 變化에 따른 置換도의 變化를 Fig. 6에 나타내었다. 溫度에 따른 反應濃度別 置換도를 보면 溫度가 높을수록 置換도가 높아졌지만 낮은 溫度에서도 비교적 높은 置換도를 얻을 수 있어 이 方法이 季節과 關係없이 使用할 수 있음을 보여주었다. 有機溶媒法에서 Green(1963)이 提示하였던 最適溫度는 55°C인데, 본 實驗에서 溫도의 範圍를 各 20°C에서 60°C 사이로 設定한 것은 製紙工場의 現場條件과 類似한 條件을 具現하기 위한 것이다.

濱野(1983)은 水媒法の 溫度는 30°C이고, 有機

溶媒는 55°C라고 하였는데, 崔(1994)는 反應 時 溫도의 影響을 거의 받지 않았다고 하였다.

3.3 反應時間이 물-溶媒系法에 의한 PCM 處理의 置換도에 미치는 影響

Modified method에 의한 PCM處理에 있어서 反應時間의 變化에 따른 置換도의 變化를 다음 Fig. 7에 나타내었다.

一般的으로 製紙工程에서 짧은 라인의 境遇 약 3 時間, 긴 라인의 경우 약 5~20時間이 所要된다. 따라서 PCM處理가 時間이 많이 所要된다면 現實的으로 適用이 不可能할 것이다. 實驗結果 再生펄프는 全體의으로 약 1時間 30分 정도로 反應을 終了시킬 수 있었다. 이 結果는 cotton fiber에 PCM處理를 하여 有機溶媒法과 同一 置換도인 0.06에 到達하는 時間이 약 10時間 정도 所要된 Mobarak(1983)의 研究結果와는 다르게 나타났는데, Mobarak의 研究에서는 試料가 纖維長이 긴 綿纖維인 것을 勸案한다면 再生펄프 중에서도 특히 결정화도가 낮고, 解離가 잘된 높은 材料에서 起因된 것으로 思料된다.

그러므로 본 實驗에서 試圖한 Modified method는 作業工程上, 溫度條件, 時間面에서 問題가 없

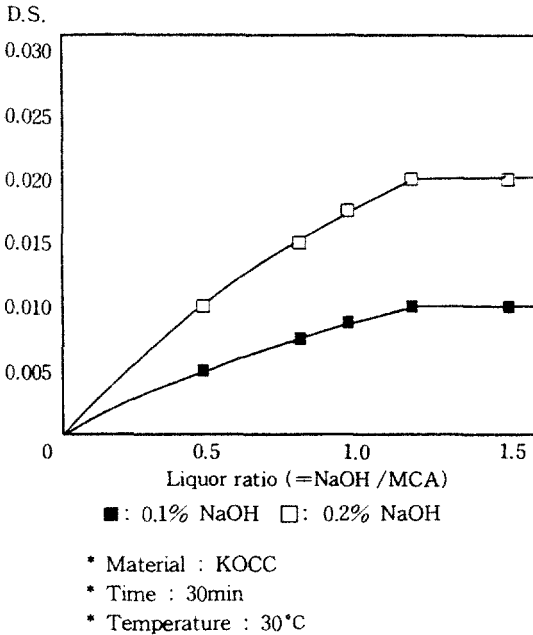
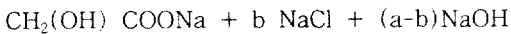
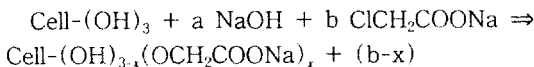


Fig. 8. Effect of liquor ratios on the degree of substitution by partial carboxymethylation.

으며, 오히려 適切한 處理時點을 選擇할 수 있는 長點이 있다고 思料된다.

3.4 Modified method에 의한 PCM 處理時 最適 藥液比

Modified method에 의한 PCM 處理에 있어서 最適 藥液化의 分析은 Fig. 7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 最適 藥液比는 NaOH : MCA = 1.2 : 1로 나타났다. 濱野 三郎(1983)은 다음 反應式에서 a/b의 값이 1.1~1.15 : 1의 경우가 가장 反應 效率이 높았다고 報告하였다.



여기서 a/b의 값은 藥液 濃度比를 나타낸 것이며, (a-b)NaOH는 항상 (+)값이므로 反應이 끝난 후에도 이 反應液이 알칼리성을 띠고 있음을 알 수 있다. Fig. 8에서 나타났듯이 0.1 %와 0.2 %, 공히 實驗의 1.2:1 이상의 조건에서는 전환도가 일정하게 유지되었다. 이때의 pH는 약 7.5 ~ 8.0 사이로 나타났다.

Table 2. Changes of the strength by modified PCM method*1

Conc. of Reagent Materials (%)	D.S.	Ring Crush*2	Tensile Strength*3 (km)	Burst Strength*4 (KPa)
AOCC control	0	3.02	7.3	10.2
AOCC 0.05	0.003	3.45	7.7	10.4
AOCC 0.10	0.008	3.31	7.8	10.6
AOCC 0.15	0.012	3.25	8.0	10.8
AOCC 0.20	0.015	3.15	8.2	11.1
AOCC 0.25	0.022	3.05	8.4	11.2
KOCC control	0	2.30	4.6	7.7
KOCC 0.05	0.004	2.86	4.7	8.0
KOCC 0.10	0.010	2.72	5.0	8.2
KOCC 0.15	0.014	2.65	5.2	8.4
KOCC 0.20	0.020	2.52	5.5	8.8
KOCC 0.25	0.025	2.42	5.4	8.6

*1 Temperature : 20°C, Reaction time : 30-30-30min
 Liquor Ratio : 1.2 : 1

*2 KS M 7051

*3 KS M 7016

*4 KS M 7082

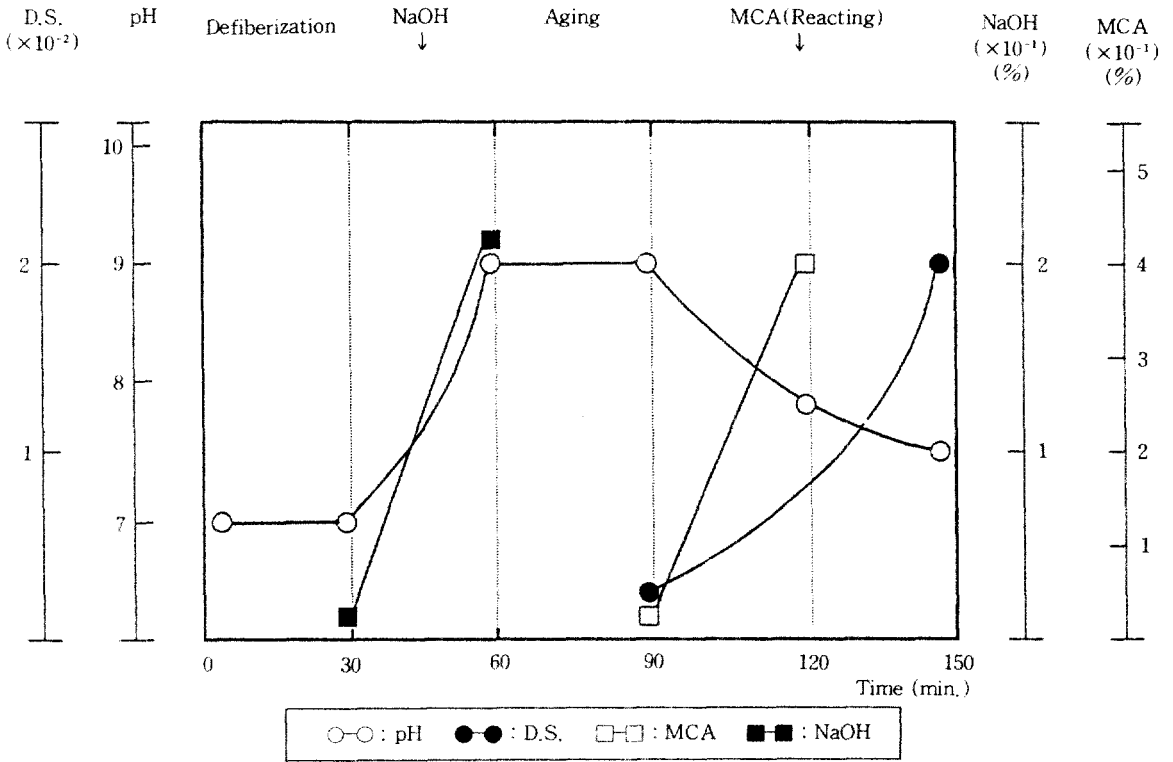
3.5 Modified method에 의한 PCM 處理時 最適 條件

이상의 결과를 종합하여 最適조건을 나타내면 다음 Fig. 9와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 pH 7로 출발한 試料는 알칼리가 투입되면서 9에 도달하였고, 다시 이 試料는 MCA가 투입되면서 置換度가 增加하는데 反比例하게 pH는 7.5로 調整되면서 反應이 종료되었다. 여기에서 反應器는 現場에서는 chest로 代替가 可能하다.

3.6 FT-IR 分析

FT-IR로 官能基의 導入을 分析한 것은 Fig. 10과 같다.

여기서 3300 cm⁻¹에서 나타난 stretching은 cellulose의 -OH 기이며, 1,610~1,550 cm⁻¹에서 나타난 stretching은 (COO)- stretching이고, 1,800 ~ 1,650 cm⁻¹ 중 1,700~1,680cm⁻¹의 stretching은 aromatic ring과 연결된 COOH基의 伸縮振動에 의한 것이다. 따라서 PCM 處理된 KOCC에 carboxyl 基가 導入된 것으로 判斷된다(崔 等, 1993; Kelkler, 1986; Biemann, 1989).



*Material : KOCC, *Temperature : 30 °C

Fig. 9. Optimum conditions and processes on modified partial carboxymethylation method of the pulp.

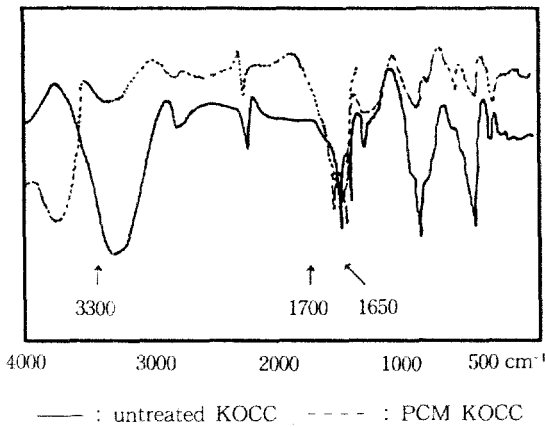


Fig. 10. FT-IR spectra of partial carboxymethylated KOCC.

3. 7 最適條件에 따라 製造한 證이의 物理的 性質의 變化

最適條件에 따라 處理한 펄프로 手抄紙를 製造

(秤量 $90 \pm 2 \text{g/cm}^2$) 하여 物理的인 性質을 分析하였다.

펄프의 濾水度의 變化는 Fig. 11에, 手抄紙의 物理的 性質의 變化는 Table 3에 나타내었다. 濾水度(SR%)의 變化가 나타난 것은 親水性基의 導入으로 因하여 水分保留量이 늘어난 結果로서 置換度가 증가할수록 濾水度는 增加하였다. 이는 rag 펄프로 PCM 處理를 한 Ward (1960)의 研究結果와도 一致한다. 또한 카르복실기의 導入을 Morbarak(1983)은 chemical beating이라고 하여 叩解處理와 유사한 效果가 있다고 하였다.

強度의 變化를 보면 Table 2에서와 같이 置換度 0.025에서는 置換度の 增加에도 불구하고 強度는 오히려 低下하였다. 이것은 水分을 過多하게 凝集하여 紙料가 形成되는 것을 막기 때문에 나타나는 現象 때문으로 思料된다. 強度增加 效果는 分給處理에 의한 強度增加 研究結果(金等, 1991)에서 나타난 15%와 比較하여 優秀하게 나타났는데, 分給處理에 의한 強度增加는 設備의 裝着과 運用

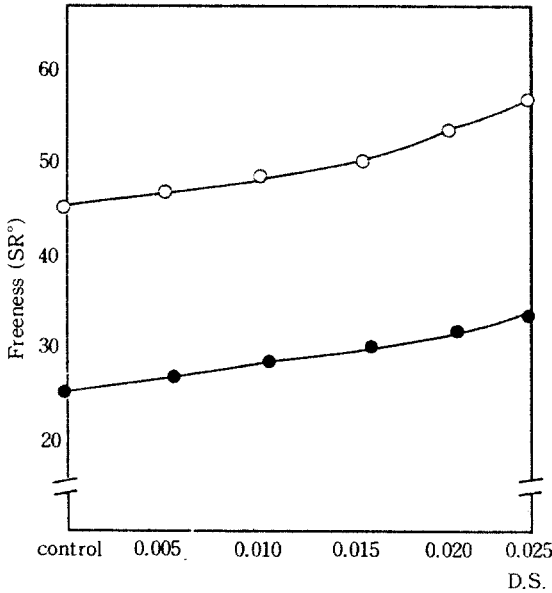


Fig. 11. Changes of the freeness by the partial carboxymethylation KOCC.

이必要하므로本實驗의結果가바람직한것으로
 思料된다.

4. 결 론

펄프의化學的改質法의하나인partial carboxymethylation(PCM)은親水性基의纖維에의導入으로纖維의柔軟性增大및纖維間結合의向上으로強度特性의強化와관계가있다.本研究는強度的特性이요구되는板紙의原料로 사용되는골板紙의物性向上을目的으로PCM處理를試圖하였다.Carboxyl基의導入은既存의有機溶媒法을變形한새로운方法을試圖하였으며,이方法을現場에서適用할수있는條件을얻기위하여最適條件을求하였다.條件의設定은溫度,反應時間,藥液比를重點적으로各各의條件에서置換度を구하였다.溫度條件의境遇,20~50°C範圍內에서는큰差異를보이지않았으며,反應時間面에서는30分程度의反應時間이最適條件이며,藥液比는NaOH와monochloroaceticacid의比가1.2:1의境遇가가장높은置換도를나타내었다.얻어진最適條件에따라反應時間과溫도를固定하고,各各濃度を달리하여手抄紙를製造하

고物理的性質을分析하였다.壓縮強度는處理濃度0.05%條件에서,破裂強度는0.20%條件에서가장높은값을나타내었고,引張強度는AOCC는0.20~0.25%에서KOCC는0.20%水準에서가장높은값을나타내었다.그러나,處理濃度0.25%에서는높은置換度에도 불구하고,오히려強度面에서는낮은값을나타내었다.이것은親水性基의過多한導入으로因한floculation現象때문으로보여진다.그러므로再生펄프를原料로使用하는종이의製造時,알칼리에의한解離工程을適切히調節하여纖維를膨潤시킨후에는適定濃度のmonochloroacetic acid若干量만投入되어도상당한物性的變化를얻을수있었다.

참 고 문 헌

1. 김태준, 전량. 1991. 골판지 고지펄프의 섬유장분급에 관한 연구. 한국펄프종이공학회지 23(4):40~48
2. 박원의. 1991. 골판지원지개론. 골판지포장물류강좌. 한국골판지공업협동조합: 57~100
3. 조병목. 1992. 펄프제지공학. 대한교과서주식회사 :236~243
4. 조병목, 조남석, 이종윤, 박상진. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사 :495
5. 최정현 조병목 오정수.1993a. 재생펄프를 이용한 carboxymethylcellulose의 제조(I)-재생펄프의 carboxymethylation반응을 중심으로-. 목재공학 21(1):59~64
6. 최정현 조병목 오정수. 1993b. 재생펄프를 이용한 carboxymethylcellulose의 제조(II)-CMC의 물성측정-. 동국대학교연습논문집 3:60~68
7. 최정현. 1994. 섬유소유도체화에 의한 재생펄프의 개질효과에 관한 연구 -carboxymethylation을 중심으로-. 동국대학교 대학원 박사학위논문 :66~67
8. 岡本 博. 1984. 紙力增強劑の效果的な使い方. 紙パ技協誌 38(2) :18~22
9. 小林 良生. 1977. 製紙用纖維の化學改質. 工業技術院四國工業技術試驗所 :44~50
10. 濱野 三郎. 1981. 水溶性セルロース誘導體. 水溶性高分子水分散型樹脂の最新加工改質技術と最新加工. 日本界面化學研究會 : 87~95
11. Alince, B. 1976. PCM of Rayon and its

- Effects on Interfiber Bonding. *Svensk Papperstidning* 8:R 259~262
12. Biemann, K. 1989. Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong :1~175
 13. Browning, B. L. 1967. Methods of Wood Chemistry(I). Interscience, N.Y. :148~156
 14. DeFoe, R. J. 1993. Optimal Refining Conditions for Development of OCC Pulp Properties. *TAPPI* 76(2):157~161
 15. Green, J. W. 1963. *O*-carboxymethylcellulose. in Methods in Carbohydrate Chemistry Academic Press, N.Y., San Francisco, London. 3:322~326
 16. Hebeish, A., A.H. Zahran, A. M. Rabie and A.M. KH. El-Naggar. 1986. Modification of Partial Carboxymethylated Cotton via Grafting with Acrylic Acid and Styrene Using Gamma Radiation. *J. Appl. Polymer.Sci.* 32:6237~6257
 17. Huges, F. P. 1961. A Precision Method for the Analysis of Mixtures of Long and Short Fibered Pulps. *TAPPI* 44(1):27~30
 18. Jansen, E. 1918. German Patent 332,203 in Methods in Carbohydrate Chemistry Academic Press, N.Y., San Francisco, London, Vol. 3:322
 19. Kelkler, R. J. 1986. The Sigma Library of FT-IR spectra. Vol. 1. Sigma Chemical Co. Inc. N.Y. :1154~1156
 20. Lindstrom, T. and Gustav Carlson. 1980. The Effect of Chemical Environment on Fiber Swelling. *Svensk Papperstidning* 13:R 14~20
 21. Lindstrom, T. and Gustav Carlson. 1982. The Effect of Carboxyl Groups And Their Ionic Form During Drying on the Hornification of Cellulose Fibers. *Svensk Papperstidning* 15:R 146~151
 22. Masura, V., and Darina Elia. nov . 1992. Properties of Refined Pulps for the Production of Filtering Materials. *Nordic Pulp & Paper Research J.* 2:88~102
 23. Mobarak, F., and Abd-alla Nada. 1983. Effect of Some Pretreatments on Carboxymethylation Rate and Water Uptake of Cellulosic Fibers. *Svensk Papperstidning* 15 :R 120~127
 24. Morrow, W. L. 1959. Aldehyde, Carboxyl, Pentosan, and Degree of Polymerization Data on the ICCA "Standard" Pulps. *TAPPI* 42(3):169~171
 25. Nelson, P. F. and C. G. Kalkipsakis. 1964a. The Behavior of Salts of a Carboxymethylated Eucalypt Kraft Pulp. *TAPPI* 47(3):170~176
 26. Nelson, P. F. and C. G. Kalkipsakis. 1964b. The Carboxymetylation of a Eucalypt Kraft Pulp. *TAPPI* 47(2):107~110
 27. Nissan, A. H. 1958. An Interpretation of the Beating Process of Paper based on the Hydrogen-Bond Theory of the Mechanical Properties of Cellulose Sheets. *TAPPI* 41(3) :131~134
 28. Samuelson, O. 1963. Determination of Carboxyl Groups. in Methods in Carbohydrate Chemistry Academic Press N.Y., San Francisco, London. Vol. 3:31~38
 29. Seifert, P. and K. J. Long. 1974. Fiber Fractionation-Methods and Application. *TAPPI* 57(10):69~72
 30. Springer, E. L., J. H. Klungness, R. J. Spangenberg, J. L. Minor and F. Tan. 1993. Evaluating Methods to Increase the Compressive Strength of Recycled Linerboard. 1993 Recycling Symposium. TAPPI Press. : 163~171
 31. Talwar, K. K. 1958. A Study of Improved Strength in Paper made from Low- Substituted Carboxymethylated Pulps. *TAPPI* 41(5):207~215
 32. Thode, E. F. and R. G. Guide. 1959. A Thermodynamic Interpretation of the Swelling of Cellulose in Organic Liquids : The Relations Among Solubility Parameter,

- Swelling, and Internal Surface. *TAPPI* 42(3) :171~176
33. Ward, K. Jr. 1960. Chemical Modification of Papermaking Pulps. *TAPPI* 43(3) : 54~59
34. Ward, K. Jr., A. J. Morak, R. H. Gillespie and M. H. Voelker. 1968. Hydroxyethylation of Linter Pulps. *TAPPI* 51(5):218~223
35. Wilhams, M. 1991. Chemicals Used in the Incorporation of Secondary in Virgin Liner-board Papermakers Conference : 549~557
36. Wilson, W. K. and J. Mandel, 1961. Determination of Carboxyl in Cellulose-Comparison of various methods. TAPPI-ASTM-ICCA subcommite on determination of carboxyl-. *TAPPI* 44(2):131-137