J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.9, No.1, February 1998, 135-140

제지공정 침착이물질 및 종이내 불순물 성분의 기기분석

마 금 자 · 이 복 진

한국제지 온산공장 기술관리부

(1997년 11월 3일 접수, 1998년 1월 5일 채택)

Instrumental Analysis of Deposits on Paper Machine and Holes/Spots in Paper

Geum-Ja Ma and Bok-Jin Lee

Technical Management Div., Onsan Mill, HANKUK PAPER Mfg. Co., Ltd., Kyoungnam 689-890, Korea

(Received November 3, 1997, Accepted January 5, 1998)

요 약 : 제지공정 트러블을 일으키는 침착물과 제품의 품질을 저하시키는 종이내 불순물들의 성분을 기기분석하였다. 우선적으로 퓨리에변환 적외선분광기(FT-IR spectrometer)를 이용하여 이물질의 원형 그대로를 측정하여 예비정보를 얻은 뒤 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기(Py-GC/MS)를 이용해서 불순물들의 유기성분을 분석하였으며, 590℃에서 열분해시키고 난 ash는 에너지분산분광법(EDS)을 이용하여 무기성분을 분석하였다. 초지기 건조부에 침착된 성분은 지방산 에스테르 및 전분 등의 유기 이물질과 탈크, 크레이, 탄산칼슘 등의 무기 이물질로 이루어진 복합적인 피치형태로써 재사용 도공파지 성분에 의한 것이며, 심사이저 메터링로드에 끼인 침착물은 불안정한 alkyl keten dimer (AKD) 성분이 탄산칼슘과 상호작용하여 침착을 일으킨 것으로 분석되었다. 종이내 구멍 성분은 주원료로 사용되는 펄프에서 혼입된 것으로 판단되는 PE 및 PP 성분과 초지공정에 사용된 주 · 부원료들간의 불안정한 상호작용에 의해 응집된 복합적인 피치성분으로 확인되었다. 작업상의 부주의로 완정공정에서 사용되는 hot melt 및 파렛트 받침대로 사용되는 가소제를 첨가하여 유연하게 만든 PVC 성분이 재사용 파지와 함께 혼입되어 종이내 얼룩 및 반점 등을 발생시키기도 하며, 초지기 용구로 사용되는 고분자 물질(와이어 또는 펠트)의 일부가 사고 등에 의해 공정중에 혼입되어 도공시 스트리크를 발생시킬 수도 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The constituents of deposits on paper machine and holes/spots in paper have been analyzed by a combination of analytical techniques, such as FTIR, Py-GC-MS, and EDS. FTIR spectroscopy was used prior to Py-GC-MS and EDS analysis, as a preliminary analysis. The analysis of organic components was carried out with a pyrolysis unit connected to a GC-MS, and inorganic components in ash were analyzed by SEM equipped with an EDS analyzer after pyrolysis at 590℃. The deposits on the dryer section were complex pitch, which was the mixture of the organic components of fatty acid ester and starch, and the inorganic components of talc, clay, and calcium carbonate. The complex pitch was estimated to come from the coated broke. We knew the deposits on the metering rod of sym-sizer were associated with the interaction of unstable alkyl keten dimer(AKD) and $CaCO_3$. The compositions of holes or spots varied considerably and were associated with chemical interaction within the system. The holes, spots, and blotches in the finished paper were PE and PP from pulp sources, complex pitch that were caused by the interaction of the different additives in the system, polymer such as flexible PVC that was used for the prop of palette, and hot melt as adhesives that came from the inadequate handling of broke. In addition, we identified that poly(caprolactam) which is used for forming fabrics or press felts, could be mixed with the raw materials by accident and results in streaks on coating.

1. 서 론

최근 제지산업은 생산성 증대를 위해 초조속도를 증가시키고 중지시간(downtime)을 최소화시켜 기계 가동률을 높이고 있으며, 또한 품질결점을 낮추고 고품질화를 추구하기 위해 부단히 노력하고 있다.

그러나 제지공정 내에는 생산성 및 품질을 저하시키는 많은 요인이 존재한다. 공정수의 수질저하에 따라 공정 전체의 불안정을 야기시킬 수 있으며, 제지공정중에 사용되는 주 · 부원료들간의 화학적 상호작용으로 공정상 쇼크를 일으킬 수 있으며, 공정내 각종 이물질이 주 · 부원료에 같이 혼입되어 최종 제품에 원하지 않는 구멍(holes) 및 반점(spots) 등을 만들어 내기도 한다. 이러한 요인들은 제지설비내의 와이어(wire)나 펠트와 같은 초조용구의 수명을 감소시키는 눈막힘 현상 및 건조

설비에 침착을 일으켜 공정 트러블을 증가시키고 생산효율을 감소시키며, 최종제품의 품질을 저하시키는 불순물을 형성시키기도 한다.

이러한 공정 트러블을 일으키는 침착물(deposits) 및 종이내 구멍/반점 등의 성분을 확인하기 위한 기기분석적 연구의 요구가 증가하고 있다. 적외선분광법(FTIR spectroscopy)[1~3], 열분해 가스크로마토그래피-질량분석법(Pyrolysis GC-MS)[4~7], 핵자기공명분광법(NMR spectroscopy) [8~10] 등의 분석기기를 이용해서 종이내 협잡물의 성분을 분석한 연구결과가 지난 십 수 년간 꾸준히 발표되고 있다.

FTIR 분광법은 현재까지 제지업계에서 유기성분 확인을 위해 가장 많이 이용하는 분석방법 중의 하나이다. 종이, 펄프, 리그닌(lignin) 및 각종 고분자 유기첨가제에 이르기까지 비교적 간단하면서도 효과적인 분석방법으로 많이 이용되고 있으며, 최근에는 광학현미경(microscope)을 연결하여 최하 10㎛ 정도의 미세한 시료의 분석도 가능하므로 그 효용가치가 매우 높은 편이다.

또한 열분해 GC를 이용하여 셀룰로오스(celluose)[11~13], 리그닌[14~15] 및 고분자 첨가제[16]에 대한 많은 연구결과가 발표되었는데 고분자의 열분해 메카니즘은 매우 복잡하고 어렵기 때문에 일반적으로는 열분해 패턴을 이용하여 성분을 확인하는 방법을 택한다. 천연 및 합성 고분자와 같이 분자량이 매우 큰 물질을 단량체로 열분해시켜 GC-MS로 분석하는 방법은 pyrogram이 매우 복잡하고 해석이 까다로운 단점은 있지만, 그래도 각각의 열분해 패턴은 고분자 구성물질 확인을 위한 독특한 분석방법으로 자리잡고 있다.

NMR 분광법을 이용하여 종이내 불순물 성분의 유기추출물 또는 리그닌에 대한 몇몇 연구[8, 9]가 있기는 하지만 FTIR 및 Py-GC-MS를 이용하는 분석방법보다 널리 이용되고 있는 편은 아니다.

따라서 본 연구에서는 제지공정에 발생되는 침착성 이물질 및 종이내의 구멍 또는 반점을 형성하는 불순물을 기기분석적 방법을 이용하여 그 성분을 확인하고자 FTIR, Py-GC-MS 및 EDS를 사용하여 Fig. 1과 같이 단계별 분석을 수행하였다. 불순물의 성분확인을 위하여 공정중에 사용되는 주·부원료 물질들을 표준물질(reference)로 이용하여 비교분석 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석 시료

공정 내의 침착물은 초지기 건조부 캔바스롤(canvas roll)과 심사이저(sym-sizer) 표면처리 설비의 메터링로드(metering rod)에 침착되어 있는 물질을 긁어내어 채취하였다. 구멍 및 반점 이물질은 종이 생산중 문제를 일으켰던 제품에서 선별적으로 수집하였다.

2.2. 용매 추출

침착물의 추출은 극성용매와 비극성용매로 나누어 전자파(microwave) 방식의 용매 추출장비(CEM-1000)를 이용하여 추출하였다. 극성용매로는 물을, 비극성용매로는 톨루엔을 사용하였고, 거름종이로 거른 뒤 건조시켜 FTIR 및 열분해 GC-MS로 분석하였다.

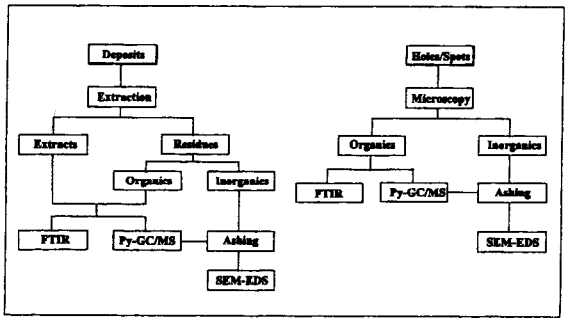

Fig. 1. General scheme of analysis of deposits on paper machine and holes/spots in paper.

2.3. 퓨리에변환적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer) 측정

원형 그대로의 침착물 및 그 추출물의 FTIR spectra는 Perkin-Elmer FTIR spectrometer (1725X)를 이용하여, 시료와 KBr 분말을 섞어 곱게 간 뒤 펠렛을 만들어 투과 측정하였다.

종이내의 구멍의 경우 크기가 5 mm 정도의 투명 또는 반투명한 고분자 플라스틱류는 펠렛을 만들기가 쉽지 않으므로 beam condenser(4X beam condenser kit, Spectra Tech)를 이용하여 직접투과 방식으로 측정하였으며, 매우 작은(1 mm 이하) 반점 이물질은 IR microscope(Inspect-IR, Spectra Tech)를 이용하여 ATR(attenuated total reflectance, ZeSe crystal) 방법으로 측정하였다.

2.4. 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기(Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometer) 측정

Curie point pyrolyzer(JHP-3, Japan Analysis Industry)를 이용하여, 고체 및 고분자 시료를 590℃ pyrofoil에 싸서 5초간 열분해 시킨 가스는 바로 GC(Star 3400CX, Varian)로 연결시켰다.

열분해된 가스의 분리는 DB-5 모세관컬럼을 이용하여 35℃에서 5분 동안 정체한 후 260℃까지 4℃/min으로 온도를 상승시켰으며, 분리된 시료는 mass spectrometer (Saturn 3, Varian)를 이용하여 각 성분을 확인하였다.

2.5. 에너지분산분광법(Energy Dispersive Spectroscopy) 측정

침착물 및 구멍 또는 반점 등에 함유되어 있는 무기성분 분석은 전자현미경에 연결되어 있는 EDS(SuperDry detector, Fisons Instrument)를 이용하여 측정하였다. EDS 측정 시료는 열분해 GC-MS 분석시 유기성분이 열분해되고 남은 재(ash)를 탄소코팅 처리하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제지설비 내의 침착물 분석

제지공정내에 침착되는 물질은 전반적으로 Table 1과 같다.

Table 1. Examples of Substances Found as Contaminants in Deposits and Holes/Spots in Paper Mills[4, 15]

Origin	Wood	Additives	Recycled Paper (coated broke)	Fillers & Pigments	Other Contaminants
Substance	Wood resin Resinous acid Fatty acid Triglyceride Stearyl ester Metal soap	Rosin size Synthetic size Defoamer Retention aid	SB latex Styrene acrylate Polystyrene PVAc EVA Natural latex Phthalic acid	Clay Talc TiO_2 $CaCO_3$	Rust Synthetic -polymer (PE, PP, PVC etc.) Rubber

Note) SB latex : styrene butadiene latex, PVAc : polyvinyl acetate, EVA : ethylene vinyl acetate, PE : polyethylene, PP : polypropylene, PVC : poly vinyl chloride

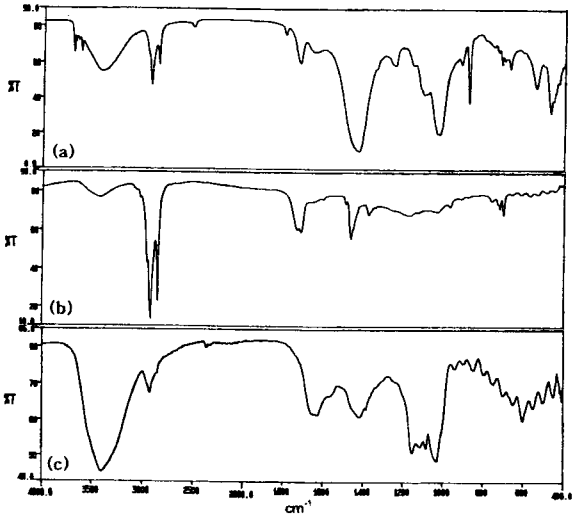

Fig. 2. FTIR spectra of deposits on dryer canvas roll of paper machine; (a) original deposits, (b) toluene extracts of original deposits, (c) water extracts of original deposits.

종이를 제조하는 데에는 펄프 외에 습윤·건조 지력증강제, 사이즈제, 바인더, 고분자보류제, 소포제, 분산제 등의 유기첨가제와 충전제(filler), 코팅안료, 무기보류제 등을 사용한다. 공정의 균형이 깨어지게 되면 첨가제 물질들간의 상호작용에 의해 초지기의 와이어부(wire part), 압착부(press part) 및 건조부(dryer part) 등에 부착되어 있다가 종이 형성과정에서 유입되어 종이내에 구멍을 형성시키게 된다.

초지기의 건조부 캔바스롤에 침착된 침착물의 원형 그대로와 각각의 용매로 추출한 추출물의 FTIR spectra는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)에서 1450 cm^{-1}과 1027 cm^{-1}의 강하고 넓은 흡수밴드는 O-C-O 신축진동(stretching vibration) 밴드와 Si-O-Si 신축밴드로서 무기성분의 주흡수피크이며, 나머지 좁고 예리한 흡수밴드들은 유기성분에 의한 것이다. Fig. 2(b)는 톨루엔 추출물질의 spectrum으로써, 3000 cm^{-1} 근처의 강한 흡수밴드는 지방족 탄화수소(hydrocarbon)의 C-H 신축진동이고, 1710 cm^{-1}, 1735 cm^{-1} 이중밴드는 카르복시산과 에스테르의 C=O 신축진동이며, 1470 cm^{-1} 밴드는 CH2 굽힘진동(bending vibration)에 의한 것이다. 따라서 톨루엔에 녹아나온 성분은 긴사슬 구조를 가진 포화지방산 에스테르 성분으로 판단된다[17]. Fig. 2(c)는 물에 녹아나온 물질의 spectrum으로, 1200~1000 cm^{-1}에 걸쳐있는 매우 복잡한 밴드는 셀룰로오즈의 고리를 구성하는 C-C-C 및 C-C-O의 진동 흡수밴드이다. 그러나 1600 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} 근처의 넓은 흡수밴드가 존재하는 것으로 보아 아밀로오스와 아밀로펙틴 성분이 같이 섞여있는 전분성분으로 판단되며[18], 또한 원료 표준물질에서 전분의 FTIR spectra와 유사함을 확인하였다.

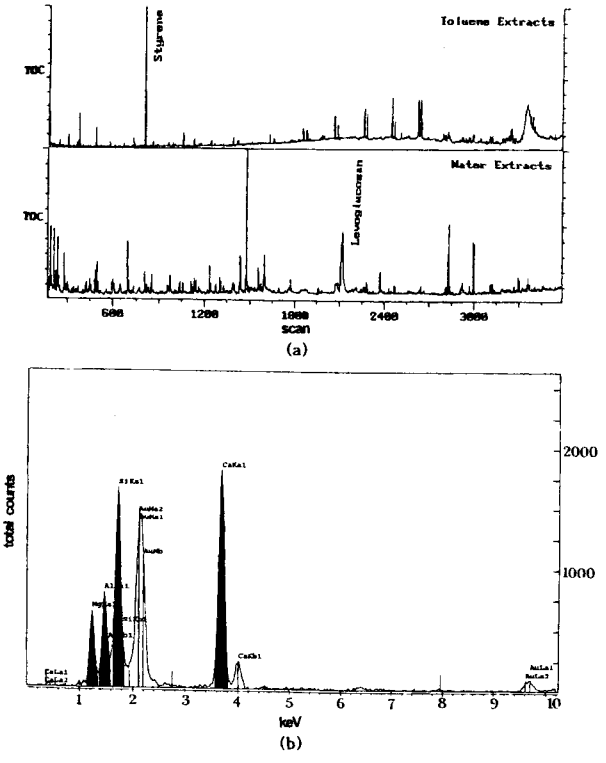

Fig. 3. (a) Total ion chromatogram from Py-GC-MS of toluene extracts and water extracts pyrolyzed at 590℃. (b) EDS spectrum of ash of extraction residues from original deposits.

Fig. 3(a)는 열분해 GC-MS를 이용하여 각 추출물의 pyrogram을 얻은 결과이다. 물로 추출한 물질에서는 2150 scans의 levoglucosan 피크를 확인할 수 있었으며, 이것은 전분의 셀룰로오즈 성분의 열분해 산물이다[11~13]. 톨루엔으로 추출한 물질의 pyrogram에서 722 scans의 강한 피크는 스티렌 성분으로 폴리스티렌의 열분해 산물이며, 코팅바인더로 사용하는 SB-latex(styrene-butadiene latex)에서 나온 것으로 보인다. 2600 scans까지 보이는 규칙적인 이중피크는 포화지방산의 C_{16}(palmitic acid) 또는 C_{18}(stearic acid)의 탄화수소 화합물로 FTIR 분석의 포화지방산 에스테르와 같은 결과를 확인할 수 있었다[17].

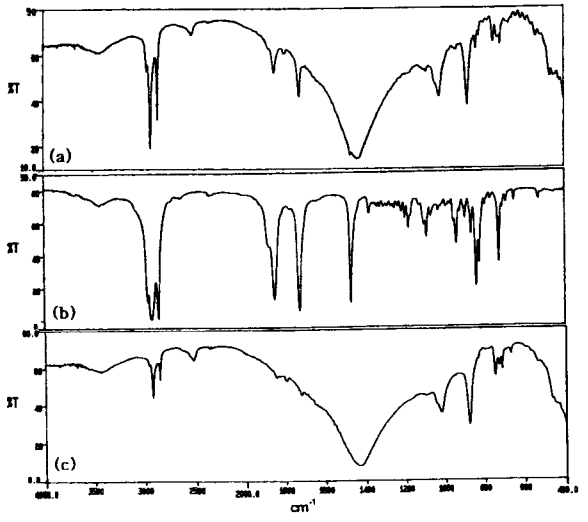

Fig. 4. FTIR spectra of deposits on metering rod of Symsizer roll; (a) original deposits, (b) toluene extracts, (c) extration residues.

Fig. 3(b)는 추출한 뒤 잔류물을 590℃에서 유기성분을 분해시키고 난 재의 EDS spectrum이다. Mg, Al, Si, Ca 원소는 클레이($nAl_2O_3 \cdot mSiO_2$,, Al_2O_3 45 wt%, SiO_2 55 wt%), 탈크($Mg_3Si_4O_{10}$, MgO 31 wt%, SiO_2 63.9 wt%) 및 탄산칼슘($CaCO_3$) 성분으로 재사용 도공파지에서 나온 것으로 보인다. 따라서 파지 사용에 의해 침착을 증가시키는 성질을 가지고 있는 소수성(hydrophobic) 지방산 성분과 무기안료 성분이 서로 뭉쳐져서 초지기 건조부에 침착물을 형성시키는 것을 알 수 있다.

심사이저 메터링로드에 침착되어 있는 이물질의 FTIR spectra를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(b)는 톨루엔으로 추출한 유기성분에 해당하고 Fig. 4(c)는 추출 뒤의 잔류물인 무기성분에 해당한다. 톨루엔으로 추출한 유기성분 spectrum에서 1850 cm^{-1}의 흡수밴드는 미반응 alkyl keten dimer(AKD)의 4원환에 함유되어 있는 C=O 신축진동 밴드이고, 1735 cm^{-1}의 강한 흡수밴드는 AKD가 가수분해된 케톤의 C=O 신축진동이며, 1450 cm^{-1}는 CH_2 굽힘진동 밴드로 C_{14}, C_{16}의 alkyl그룹 성분에 의한 것으로 전형적인 AKD 물질임을 확인할 수 있으며 [18], 열분해 GC-MS를 측정한 결과(Fig. 5) 역시 톨루엔 추출물과 AKD 표준물질의 열분해 패턴이 유사함을 보였다.

Fig. 4(c)의 추출 잔류물 spectra에서 1435 cm^{-1}의 매우 넓은 흡수밴드는 탄산칼슘의 CO_3 그룹이며, EDS 분석결과에서도 Ca 성분을 확인하였다. 따라서 공정중에 사용되는 약품 중 불안정한 AKD 첨가제와 탄산칼슘 성분이 상호작용을 일으켜 심사이저 메터링로드에 침착을 일으켰다고 볼 수 있다.

3.2. 종이내의 구멍 및 반점 등의 불순물 분석

제지공정에서 도공지의 원지(base paper)에 불순물이 있으면 도공시 스트리크 발생과 지절 등을 초래하며, 최종제품의 품질을 저하시키는 결과를 가져오게 된다. 또한 제지공정 중에는 여러 가지 화학적 첨가제가 투입되고, 재사용 파지를 사용하기도 하고 또 합성 고분자 플라스틱 제품이 작업상의 부주의로 유입되기도 하기 때문에 원지에 불순물 발생을 유발시키게 된다. Table 2에 종이내에 존재하는 구멍 및 반점 불순물의 형태, 결과 및 그 원인 물질에 대해 나타내었다.

Table 2. The Results of Analysis and the Original Sources of Holes or Spots in Paper

Type of Holes/Spots	Results	Original Source
Transparent hole(I)	Polyethylene(PE)	Impurities in pulp
Transparent hole(II)	Polypropylene(PP)	Impurities in pulp
Opaque hole(III)	Complex pitch	Coated broke
Black Spots (<1mm)	Flexible Polyvinylchloride (PVC)-Phthalates (plasticizer for PVC)	Contaminats in broke
Yellowish blotches on paper	Hot melt	Contaminats in broke
S/C streak material	Polycaprolactam	Wire materials of paper machine

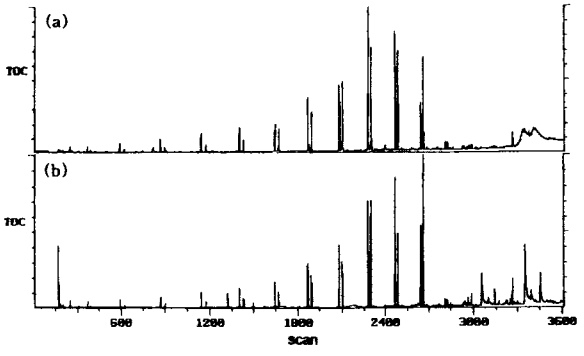

Fig. 5. Total ion chromatogram from Py-GC-MS; (a) toluene extracts of original deposits, (b) reference of AKD.

일반적으로 polyethylene(PE), polypropylene(PP) 및 polyvinylchloride(PVC) 성분은 공정상 사용되는 합성 플라스틱 제품으로부터 유입되는 것으로, 작업상 부주의로 공정중에 유입되어 소수성 성질에 의해 응집하여 피치 및 침착을 유발시키며, 최종 제품의 품질을 저하시키는 구멍을 발생시킨다. 이번 연구에서 확인된 PE와 PP 성분은 펄프 이물질로서 펄프 공정중에 부주의로 유입된 것이 제지공정에서 불순물을 형성시킨 것으로 보여진다.

투명 또는 반투명한 구멍의 Hole(I), Hole(II) FTIR spectra를 Fig. 6에 나타냈으며, 이것들은 전형적인 PE, PP 고분자 spectra[17]이다. Fig. 6(a)에서 3000 cm^{-1}의 매우 강한 흡수밴드는 C-H 신축진동이고, 1470 cm^{-1}은 CH_2 굽힘진동(deformation vibration)이며, 720 cm^{-1}은 CH_2 굽힘진동(rocking vibration)으로 보통 긴사슬구조에서 흔히 볼 수 있다. 반면, Fig. 6(b)는 PE spectra에서 약했던 1370 cm^{-1} CH_3 굽힘진동 밴드의 매우 강한 흡수를 보인다. 이것은 PP의 methyl 그룹(CH_3)에 의한 것으로 CH_3 그룹의 영향이 PE 경우보다 더 우세하게 작용하고 있음을 보여준다[18].

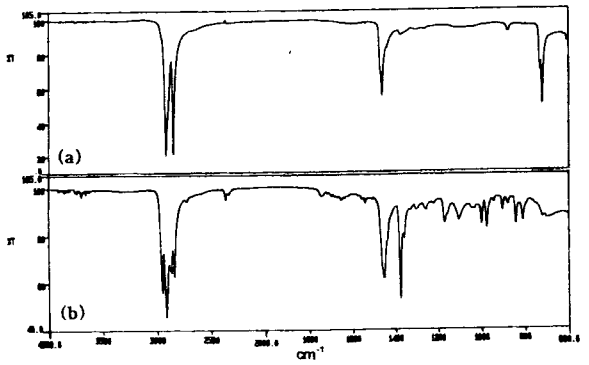

Fig. 6. FTIR spectra of hole impurities in paper; (a) transparent holes, (b) transparent holes.

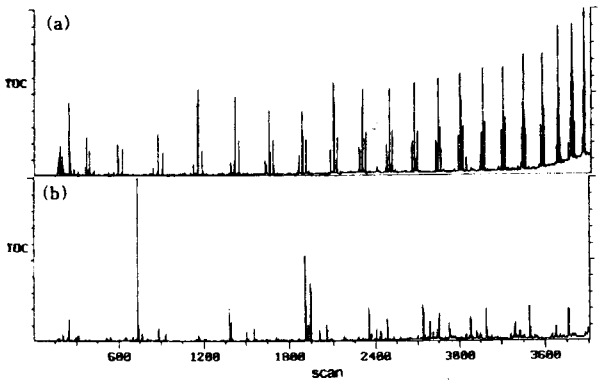

Fig. 7. Total ion chromatogram from Py-GC-MS; (a) transparent holes, (b) transparent holes.

역시 Fig. 7의 pyrogram에서도 전형적인 PE의 열분해 패턴을 보이는데 규칙적인 삼중피크(triplet peak)는 CH_2 긴사슬이 열분해 되면서 생기는 diene, olefin, alkane 성분[4]이며, PP의 열분해 패턴은 PE의 경우와는 상당히 다른 결과를 보이는 것은 methyl 그룹의 영향이 열분해 될 때 상당히 다르게 작용하기 때문이다[19].

Table 2에 정리된 것과 같이 불투명한 구멍의 성분은 재사용 도공파지 성분과 유사한 유기성분과 무기성분이 섞여있는 복합적인 피치성분이며, 종이에 촘촘하게 박혀있는 검은색의 반점은 가소제(plasticizer; dibutyl phthalate)를 첨가하여 유연하게 만든 PVC 고분자 성분으로 분석되었는데[18], 공정중에 사용하는 표준물질과 비교측정한 결과 완정작업시 사용되는 파렛트 받침대의 성분이 재사용 파지 작업시 부주의로 유입되어 종이내의 반점을 발생시키는 것으로 확인되었다. 종이 표면에 넓게 오염된 누런 얼룩자국은 포장작업시 접착제로 사용되는 hot melt 성분이 재사용 파지에 함께 혼입되어 발생된 것을 알 수 있었다. 마지막으로 슈퍼칼렌더링(super calendering) 작업중 streak 발생을 유발시키는 딱딱한 이물질은 폴리카프로락탐(polycaprolactam)성분으로 분석되었으며[18], 공정 초조용구중 폴리아마이드와 폴리에스테르로 구성된 와이어 물질과 같음을 확인하였다. 따라서 초조 작업시 사용하는 와이어 물질이 사고에 의해 혼입되면 코트지의 품질을 저하시키는 스트리크를 일으킬 수도 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

제지공정에서 발생할 수 있는 침착성 이물질 및 구멍 또는 반점 성분들은 너무나 다양하기 때문에 간단하게 정의 내릴 수 없다. 각 공장 특징에 따라, 사용된 주·부 원료의 특성에 따라 발생하는 현상들이 현저히 다르므로 각 공장실정에 알맞는 문제접근 방식이 필요하다고 본다.

초지기 건조부 캔바스롤 및 심사이저 메터링로드에서 채취한 침착성 이물질의 성분은 지방산, 전분 및 AKD 등의 유기이물질과 탈크, 크레이, 탄산칼슘 등의 무기안료 이물질로 이루어진 복합적인 피치 형태로써 공정중에 사용한 재사용 도공파지 성분에 의한 것으로 볼 수 있다.

종이 내의 구멍, 반점 및 도공시 스트리크발생 원인물질과 같은 종이 내의 불순물들은 여러 가지 원인 물질에 의해 오염된 것으로 판단된다. 종이 내의 투명 또는 반투명한 구멍 성분은 펄프 원료공정에서 혼입된 것이 제지공정에 사용되어 발생된 것으로 PE 및 PP가 주물질이며, 초지기 용구로 사용되는 와이어 또는 펠트 일부가 사고 등에 의해 공정중에 혼입되어 도공시 스트리크를 발생시킬 수도 있음을 확인했다. 또한 재사용 파지에 작업자의 부주의로 인해 포장작업시 접착제로 사용되는 hot melt 성분과 파렛트 받침대로 사용되는 유연한 PVC 성분이 혼입되어 종이 표면에 누런 얼룩 및 검은 반점을 형성시키기도 한다. 이러한 외부 이물질의 혼입에 의해 발생된 고분자 이물질 이외에 초지기 건조부에 침착되는 성분과 유사한 형태로써 초지공정에 사용된 주·부원료들간의 상호작용으로 불안정해진 원료 물질들이 응집되어 형성된 복합적인 피치성분 또한 종이내 구멍 성분의 주원인 물질로 분석되었다.

위에서 고찰한 것과 같이 제지공정 트러블을 일으켜서 생산율 및 품질을 저하시키는 주요 원인성분은 다양한 형태로 나타나므로, 각 공장 실정에 맞는 분석방법을 개발하여 그 원인물질을 예측하고 그러한 물질들의 혼입 및 발생을 사전에 차단함으로써 생산성 향상 및 품질향상에 기여할 수 있으리라 생각한다.

참 고 문 헌

1. D. F. Leclerc, R. W. Gooding and J. T. Wearing, *J. Pulp Paper Sci.*, **18**, J202(1992).
2. D. Tatsumi, T. Yamauchi and K. Murakami, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **10**, 94(1995).
3. K. M. Sweeney, *Tappi J.*, **72**, 171(1989).
4. B. B. Sithole and L. H. Allen, *J. Pulp Paper Sci.*, **20**, J168(1994).
5. J. W. Washall and T. P. Wampler, *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 144(1989).
6. N. Dunlop-Jones and L.H. Allen, *Tappi J.*, **71**, 109(1988).
7. T. D. Crockett, A. A. Webb, L. G. Borchardt and D. B. Easty, *J. Chromatogr.*, **407**, 331(1987).
8. C. J. Biermann, *Tappi J.*, **71**, 135(1988).
9. C. J. Biermann and M. K. Lee, *Tappi J.*, **73**, 127(1990).
10. K. J. Bottorff, *Tappi J.*, **77**, 10(1994).

11. A. D. Pouwels, G. B. Eijkel and J. J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis,* **14**, 237(1989).
12. Y. Tsuchiya and K. Sumi, *J. Appl. Poly. Sci.,* **14**, 2003 (1970).
13. Y. Halpern, R. Riffer and A. Broido, *J. Org. Chem.,* **38**, 204(1973).
14. M. Kleen and K. Lindström, *Nord. Pulp Paper Res. J.,* **9**, 111(1994).
15. H. L. Hardell and N. O. Nilvebrant, *Nord. Pulp Paper Res. J.,* **11**, 121(1996).
16. T. Yano, H. Ohtani and S. Tsuge, *Tappi J.,* **74**, 197(1991).
17. X. Y. Guo and M. Douek, *J. Pulp Paper Sci.,* **22**, J431 (1996).
18. "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers", No2, 2nd ed., Sadlter Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories, Inc, Philadelphia (1983).
19. H. Ohtani and S. Tsuge, *Macromolecules,* **17**, 465(1984).