

효소처리와 지력증강제 활용을 통한 고해동력 절감

이학래[†] · 서만석 · 허용대 · 강태영
(2003년 3월 7일 접수; 2003년 6월 20일 채택)

Opportunities of Reducing Refining Energy Using Enzyme and Dry Strength Agent

Hak Lae Lee[†], Man Seok Seo, Yong Dae Heo and Tae Young Kang

(Received on March 7, 2003; Accepted on June 20, 2003)

ABSTRACT

Reducing the energy consumption while maintaining pulp quality is an important objective of today's paper industry. Enzymatic treatment of fibers and the application of dry strength agent were investigated as methods to reduce energy consumption during refining and to upgrade fiber characteristics. Modification of recycled fibers with an enzyme was effective in improving refining efficiency and reducing refining energy. Optimization of dry strength agent application conditions including stock pH, cationic demand, zeta potential, etc. were found to be very important for improving its effectiveness.

Keywords : refining, fiber, enzyme, dry strength agent, alum

1. 서론

고해공정은 초지적성 개선과 종이물성 향상을 위한 필수 공정이지만 초지공정 중 전기에너지를 가장 많이 사용하는 공정¹⁾이므로 동력 절감을 위해서는 고해공정에 대한 최적화는 매우 필요하다. 고해동력을 절감하면서 품질 기준에 맞는 제품을 생산하기 위해서는 펄프섬유의 기계적 처리를 통하여 강도를 향상시키는 공정인 고해공정^{2,3)} 생물학적 효소를 이용한 강도개선 방안이나 지력증강제의 활용을 통한 강도개선 방안으로 변경하여 적용할 필요가 있다. 이는 고해 공정의 개선이나 고해 에너지 절감을 위해서 리파이너의 운전 조건의 변경이나 리파이너 플레이트의 개선 등의 방안을 활용할 수도 있지만 리파이너 플레이트의 새로운

설계와 공정 변수 조절은 실제적으로 어려운 점이 많거나 현재 리파이너 공정이 잘 운용되고 있을 경우 추가적 개선이 얻어질 가능성이 낮을 수 있기 때문이다. 이러한 경우 고해공정과는 무관한 다른 시도를 통하여 초지적성이나 제품의 물성을 개선하는 것이 요청된다. 이러한 방안으로 효소 처리와 지력증강제 활용을 들 수 있다.

본 연구에서는 고해동력 절감을 위한 방안으로 지료를 효소로 전처리하는 방법을 검토하였다. 이를 위해 효소처리에 따른 지료의 고해도 및 수초지의 인장강도, 압축강도, 내부결합강도의 변화를 평가하여 고해동력 절감의 가능성을 평가하였다. 또 실제공정에서 적용되고 있는 지력증강제의 활용 방안을 분석하고 그 개선안을 도출함으로써 고해공정의 효율을 개선하고

서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of Forest Products College of Agriculture and Life Sciences Seoul National University, Seoul 151-742).

[†]주저자(Corresponding author): E-Mail: lhakl@snu.ac.kr

Table 1. Characteristics of enzyme used

Enzyme	Activity	pH range	Temperature (°C)	Remark
Multifect A40	2200 IU/g	4.0~7.0	40~65	Cellulase Hemicellulase

자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 산업용지를 생산하는 한 제지공장에서 사용되고 있는 AOCC 지료를 공시펄프로 사용하였다. 효소는 Genencor사에서 제조한 Multifect A40을 사용하였다. 본 실험에 사용된 효소의 특성은 Table 1과 같다.

로진 사이징을 위하여 알람과 검화 로진을 첨가하였으며, 보류개선을 위해서 양이온성 PAM을 사용하였다. 지력증강제로는 두 종류의 PAM을 사용하였다. 지력증강제로 사용된 두 종류의 PAM 가운데 양쪽 이온성 PAM과 음이온성 PAM을 액상 대비 2:1로 혼합하여 사용하였다. 25°C에서 0.5% 용액의 점도를 측정하였으며 사용된 첨가제의 특징은 Table 2와 같다.

2.2 실험방법

2.2.1 효소처리

리파이너로 유입되는 현장지료를 Helico 펄퍼를 이용하여 농도 3.5%, 온도 45°C의 조건에서 10분 동안 교반하여 해리하였다. 해리된 지료에 전건 섬유 대비 0.025~0.1%의 효소를 투입하고 45°C의 온도조건에서 2시간 동안 Helico 펄퍼에서 교반하여 반응을 진행시켰다. 효소 투입 시에는 효소 원액을 증류수로

1/100로 희석하여 투입하였다. 효소 투입 후 2시간의 처리가 완료된 지료는 95°C에서 10분간 처리하여 효소를 변성시킴으로써 이후 단계에서 더 이상의 효소에 의한 변화가 진행되지 않도록 하였다. 이 후 실험실용 Valley 비터를 이용하여 5분 동안 해리 후 현장의 여수도를 고려하여 45°C에서 5, 10, 15분 동안 고해를 실시하였다.

효소처리와 고해 처리된 지료를 사각수초지기를 이용하여 평량 100 g/m²의 종이를 수초지하였으며 유압 프레스로 압착을 한 후 130°C의 실린더 드라이어에서 건조하였다. 수초한 종이는 TAPPI 표준시험법에 의거하여 조습처리한 다음 인장강도, 링크러쉬 압축강도, 내부결합강도를 평가하였다.

2.2.2 지력증강제 활용

Fig. 1에는 실제 공정 구성과 각 첨가제의 투입 상황을 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 리파이너로 고해된 지료는 혼합조로 이송되어 로진과 알람의 투입이 행해지고 있었다. 이 후 머신체스트와 디스트리뷰터 체스트, 팬펌프를 거쳐 초지기로 이송되었다. 디스트리뷰터 체스트에서는 보류제가 팬펌프 입구에서는 지력증강제가 투입되고 있었다. 화학 첨가제의 투입에 의해 발생하는 지료의 변화를 파악하기 위해서 약품투입 전후의 현장지료를 채취하여 분석에 사용하였다. 지료의 채취가 행해진 여섯 곳의 위치는 Fig. 2에 도시한 바와 같다. 약품투입에 따른 습부 화학적 분석을 위하여 채취된 지료의 pH, 양이온 요구량, 섬유의 제타전위, 전기전도도를 측정하였다.

리파이닝이 되지 않은 현장지료를 샘플링한 후 실험실용 Valley 비터를 이용하여 현장에서 사용되고 있는 직경 26 인치와 34 인치인 두 대의 리파이너로 고해된

Table 2. Properties of chemicals used

Chemicals	Charge density (meq/g)	Viscosity (cPs)
Retention aid(C-PAM)	3.42	22
Anionic dry strength agent(A-PAM)	-1.62	5
Amphoteric dry strength agent(AM-PAM)	-2.71	55
Anionic PAM+ amphoteric PAM	-1.68	15

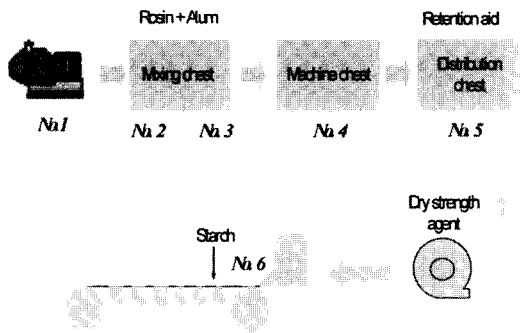


Fig. 1. Schematic diagram of chemicals addition points and sampling positions.

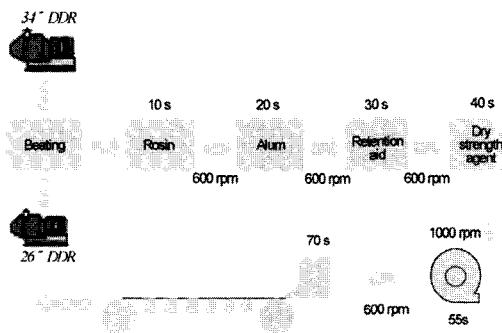


Fig. 2. Experimental procedures for dry strength agent application.

지료의 고해도에 도달하도록 지료를 5분 해리 한 후 각각 10분과 15분 고해하였다. 고해된 지료는 현장에서와 같이 두 지료를 7:3의 비율로 혼합하고 여기에 약품을 투입하였다. 현장의 약품 투입 순서와 시간 간격을 실험실적으로 모사하기 위하여 Fig. 2와 같이 로진, 알람, 보류제를 DDJ에서 600 rpm으로 교반하면서 일정한 시간 간격으로 지료에 투입하였다. 지력증강제의 투입은 팬퍼프 입구에서 이루어지며 이곳에서는 교반이 더욱 강력하므로 이를 고려하여 DDJ의 교반속도를 1000 rpm으로 상승시킨 다음 지력증강제를 투입하였다. 이 때 투입되는 각 약품의 양은 현장과 같은 수준으로 조정하였다.

알람 첨가량 변화에 따른 지료화학적 변화와 종이물성 변화를 평가하기 위하여 알람을 전건섬유 대비 각각 1%, 2%, 3% 첨가한 후 pH, 양이온 요구량, 섬유제타전위, 전기전도도를 측정하였으며 평량 100 g/m²의 종이를 수초지하고 이를 TAPPI 표준시험법에 의거하여 조습처리한 다음 인장강도, 링크러쉬 압

축강도, 내부결합강도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 효소처리에 의한 섬유 특성 및 물성 변화

효소 전처리가 고해 효과 향상과 고해동력 절감에 어느 정도의 효과를 가지는지 평가하기 위해서 현장에서 채취된 지료에 효소를 투입하여 섬유물성의 변화를 평가하였다. 실제 공정에 효소를 적용할 경우 가장 적합한 처리 위치는 펄퍼로 가정하였다. 이는 효소 처리 효과를 얻기 위해서는 충분한 시간이 필요하기 때문에 초지공정으로부터 멀리 떨어질수록 그 효과가 상승될 것으로 기대하였기 때문이다. 대상 공정의 경우 펄퍼에서 DDR까지의 지료 체류시간이 약 2시간이 된다고 보고 실험실적 효소 반응시간을 2시간으로 고정하였다.

효소는 화학적 작용에 의하여 섬유를 연화시키는 속도로 고해 에너지 절감, 탈수도 증가, 종이의 강도향상 효과를 나타낸다.^{4~6)} 이러한 효소의 효과는 적용되는 지료의 pH, 온도와 반응시간 등 여러 공정변수의 영향을 받게되므로⁷⁾ 공정상황에 대한 철저한 분석이 이루어져야만 그 효과를 극대화할 수 있다.

Fig. 3은 전처리 효소의 최적 첨가량을 평가하기 위해서 진행된 실험결과이다. 효소반응이 이루어진 지료를 실험실의 Valley 비터를 사용하여 5분간 고해를 실시한 후 여수도를 평가한 결과 효소의 첨가량이 0.025%와 0.05%인 경우 여수도가 계속 감소하였지만, 효소 첨가량을 0.075% 이상으로 증가시키면 효소 처리 후의 여수도가 다시 상승하였다. 즉, 첨가량이 0.05% 이하인 경우에는 효소에 의한 고해촉진 효과가 나타났으나 효소 첨가량이 0.075% 이상의 경우에는 효소에 의해 여수도가 증가하여 에너지 절감효과 보다 탈수도 향상 측면이 강한 것으로 평가되었다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용된 효소를 0.05% 이하 첨가함으로써 섬유의 고해 효과를 증강시킬 수 있음을 확인시켜 주는 것이다.⁵⁾

효소 첨가량에 따른 여수도 평가 결과 효과가 가장 우수한 효소 첨가량인 0.025%와 0.05%의 경우에 대해 더욱 자세히 연구하기 위해 5~15분 고해한 지료의 여수도를 고해시간 별로 평가하고 Fig. 4에 도시하였다. 여기에 나타난 바와 같이 동일한 고해 조건에서 효소의 첨가량이 0.025%와 0.05%인 경우 처리된 지료

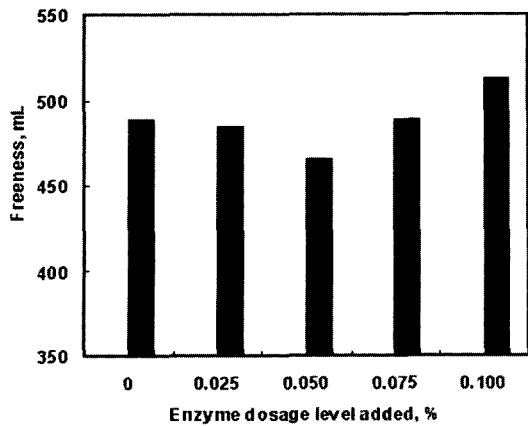


Fig. 3. Effect of enzyme addition on the freeness of stock beaten for 5 minutes.

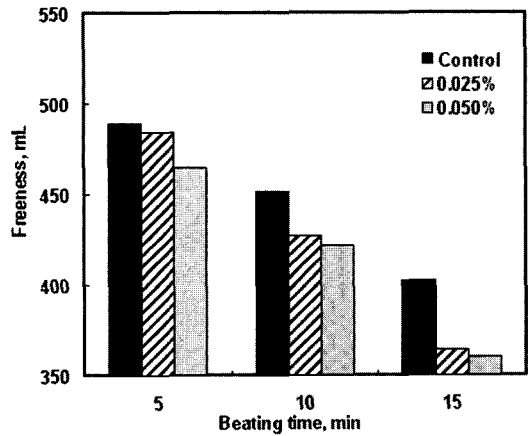


Fig. 4. Freeness of furnish after enzyme treatment and beating.

의 여수도가 30 mL CSF 이상 감소하여 효소에 의한 동력절감 가능성이 다시 확인되었다. 이는 효소처리를 고해 전단계에 적용하면 섬유가 유연해져 고해효과가 증대되기 때문으로 생각된다. 시간이 경과할수록 효소 처리에 의한 여수도 감소효과가 더욱 크게 나타났다.

효소처리 조건에 따른 미세분 함량의 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 고해시간이 증가함에 따라 미세분 함량이 증가하였으나 그 경향은 뚜렷하지는 않았다. 또 고해의 전처리 과정으로 효소를 적용한 결과 여수도가 감소하였으나, 미세분 함량이 약간 증가하는 경향을 보인 것은 서로 상반되는 의미를 지닌다. 이러한 결과는 효소를 처리한 다음 고해를 실시하면 고해 시 섬유의 절단에 의한 단섬유화보다 내부 혹은 외부 피브릴화 성향이 우세하게 진행된다는 것을 시사하며,

외부 피브릴화된 피브릴은 일부 미세섬유로 변화되기도 함을 의미한다.

Fig. 6은 효소 및 고해 처리가 섬유의 보수도에 미치는 영향을 도시한 것이다. 보수도 역시 미세분 발생과 유사하게 고해시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

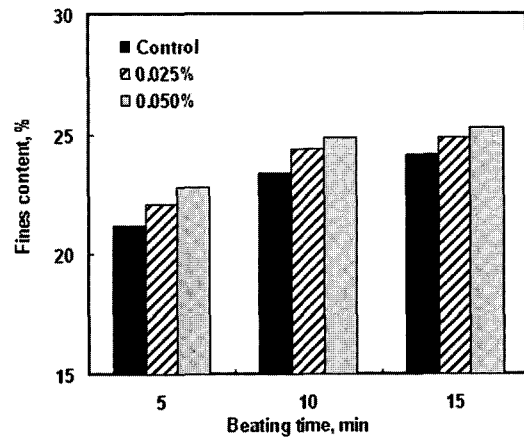


Fig. 5. Fines contents of furnish treated with enzyme.

펄프 섬유를 효소를 이용하여 처리하면 그 첨가량이 증가함에 따라 섬유의 유연성 및 섬유간 결합 면적이 증가하여 종이의 밀도가 증가되며 이에 따라 강도적 특성이 향상된다. 하지만 효소의 활성이 지나치게 높을 경우 혹은 처리 효과가 과도한 경우에는 섬유자체의

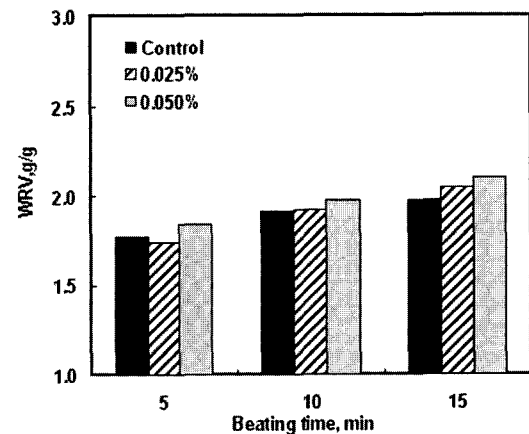


Fig. 6. Water retention value of furnish treated with enzyme.

강도가 감소하여 종이의 물성저하가 초래될 수 있다.

Fig. 7은 효소 첨가량과 고해시간에 따른 인장강도 변화를 도시한 것으로 효소의 첨가량이 0.025% 또는 0.05%인 경우가 컨트롤보다 인장강도가 높게 나타났음을 보여주고 있다. 특히 효소첨가량이 0.025%인 경우 우수한 인장강도를 나타내었다. 이러한 결과는 효소 전처리 후 고해를 실시할 경우 섬유의 유연성 향상과 피블릴화가 촉진되기 때문이다.⁷⁾

Fig. 8~9는 효소처리와 고해시간에 따른 압축강도와 내부결합 강도 측정결과로서 이 두 강도 역시 효소 투입에 비례하여 증가하였다.

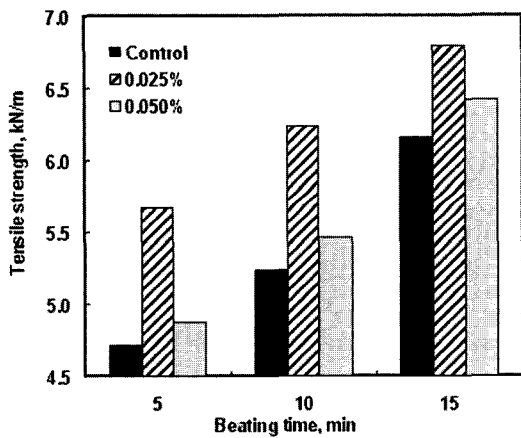


Fig. 7. Tensile strength of handsheets influenced by enzyme treatment and beating.

3.2 첨가제에 의한 지료 변화

Fig. 10은 약품투입 전후의 지료를 샘플링하여 산성도와 전기전도도를 평가한 결과이다. 34 인치 DDR 이전과 로진이 투입된 후 지료는 중성 혹은 약산성을 나타내었으며 알람이 첨가된 후 충분한 반응시간이 지난 머신 체스트에서의 pH는 4.2로 낮게 나타났다. 보류제가 첨가되는 디스트리뷰션 체스트와 지력증강제가 첨가된 후 헤드박스에서의 pH의 증가는 첨가제와 백수에 의한 희석효과로 판단된다. 공정 전반의 pH는 알람 투입에 의해서 산성으로 유지되었다. 약품첨가가 이루어지지 않은 DDR 전의 전기전도도는 2.3 mS/cm 였으며 로진과 알람이 첨가된 믹싱 체스트에서의 전기전도도는 급속히 증가하였으며, 헤드박스에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이 때의 전기전도도 감소는 백수의 유입과 지력증강제 희석에 사용된

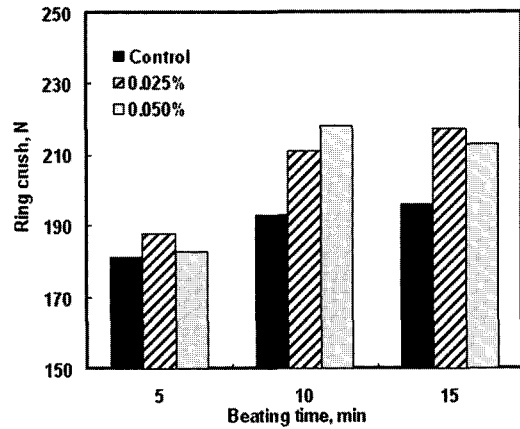


Fig. 8. Ring crush of handsheets influenced by enzyme treatment and beating.

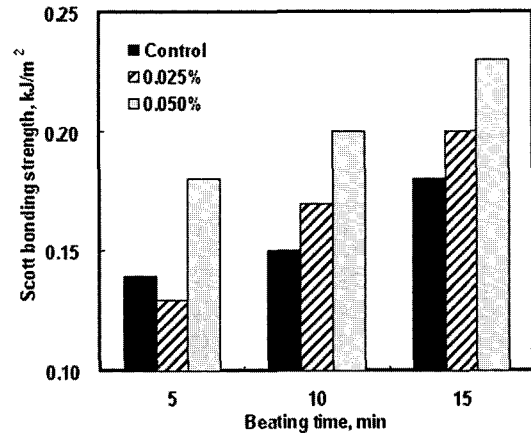


Fig. 9. Scott bond strength influenced by enzyme treatment and beating.

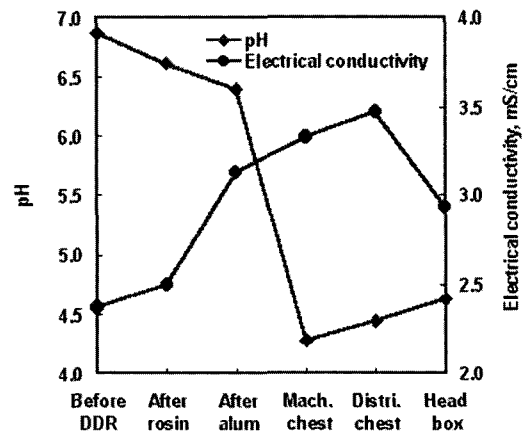


Fig. 10. pH and electrical conductivity of stock samples taken from the process.

청수의 유입 등에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 11은 약품투입에 따른 양이온 요구량과 제타전위의 결과를 나타낸 것이다. 알람 투입 전인 DDR 이전, 로진과 알람 투입 직후의 양이온 요구량은 300 μ eq/L 이상을 보였으며, 알람이 첨가된 후에는 양이온 요구량이 급속히 감소하였다. 머신 체스트 이전의 양이온 요구량이 높은 것은 고농도 펄퍼에서 유래되는 음이온성 물질 때문이다. 믹싱 체스트에서의 교반과 머신 체스트의 체류시간 동안 알람에 의해 양이온 요구량이 현저하게 감소하였으나 디스트리뷰션 체스트와 헤드박스 지료는 백수에 의해 희석되어 양이온 요구량이 다시 증가하는 경향을 보였다. 헤드박스 직후의 양이온 요구량 증가는 음이온성 지력증강제에 의한 것으로 판단되었다. DDR 이전 지료와 믹싱 체스트에서의 제타전위는 -10 mV 전후를 나타내었다. 하지만 알람을 첨가한 머신 체스트 지료는 섬유용 제타전위가 17 mV로 양전하로 역전되었다. 이렇듯 급속한 전하의 변화는 알람의 투입량이 과도하다는 것을 의미할 수도 있다. 알람에 의해 지료의 제타전위가 양전하를 띤 상태에서 디스트리뷰션 체스트에서 양이온성 보류제를 투입하면 보류제의 첨가효과가 발현되기 어려울 것으로 예상되었다. 이후 팬펄프 직전에서 음이온성 지력증강제가 투입되었지만 헤드박스 지료는 12 mV 이상의 양전하를 유지하고 있었다. 음이온성 지력증강제의 효율 향상을 위해서는 알람을 사용하여 섬유의 제타전위를 양전하 상태로 유지하는 것은 효과적이지만^{9,10)} 과량 첨가의 경우 섬유의 강한 양전하에 의해서 양이온성 보류향상제와 지력증강제의 역가가 감소하게 되면 투입량에 대비하여 충분한 물성향상을 기대할 수 없을 것으로 추측되었다. 본 공정에서는 알람 흡착 이후의 제타전위가 12 mV 이상의 높은 양전하 상태이므로 알람의 첨가량을 감소시켜 고분자의 흡착을 조절해야 할 것으로 판단되었다.

3.3 알람에 의한 종이물성 변화

Table 3에는 모든 조건을 일정하게 유지하고 알람의 첨가량만 변화시킨 경우 알람의 첨가에 의한 수초지의 인장강도, 링크러쉬 압축강도, Scott 내부결합강도의 변화를 나타내었다. 여기에서 보는 것과 같이 알람의 첨가량이 2%까지 증가함에 따라 인장강도가 향상되었으나 3% 첨가 후에는 감소하였다. 내부결합강

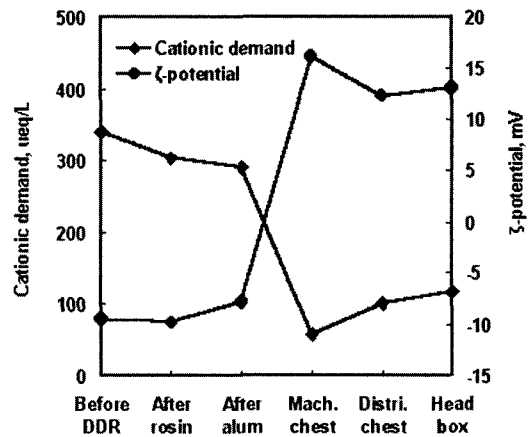


Fig. 11. Cationic demand and fiber zeta potential of stock samples taken from the process.

도 역시 2%의 알람이 첨가될 때까지 증가하다가 그 이상의 첨가 시에는 효과가 없는 것으로 나타났다. 링크러쉬 압축강도는 1%의 알람을 첨가한 경우에 가장 큰 효과를 보였다. 이러한 결과는 알람 투입량을 현재의 3%에서 2% 수준으로 감소시키면 물성 개선이 가능하며, 알람 사용량 감소에 따른 원가 절감 가능성도 있음을 보여준다.

알람의 첨가량이 증가할수록 지료의 pH는 낮아지며 지료의 전기전도도가 증가하게 된다. 이러한 변화는 일반적으로 고분자 전해질의 수축을 발생시켜 보류제의 경우에는 응집 효과를 지력증강제의 경우에는 강도 향상 효과를 저하시키는 결과를 초래한다.^{8,10)}

Fig. 12는 알람을 사용하여 pH를 변화시켰을 경우

Table 3. Effect of alum addition on physical properties of handsheets

Physical properties	Alum addition (%)			
	0	1	2	3
Tensile strength (kN/m)	4.41	5.19	5.69	5.28
Ring crush (N)	122	133	122	124
Scott bonding strength(kJ/m ²)	0.19	0.28	0.32	0.31

음이온성, 양쪽이온성 및 두 종류 지력증강제를 2:1로 혼합한 지력증강제의 전하밀도 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 보는 것과 같이 중성 상태에서는 음이온성, 양쪽이온성 지력증강제의 전하밀도는 각각 -1.50 meq/g, -1.70 meq/g 으로 음전하를 나타내었지만 알람 첨가에 의한 pH 감소에 따라 전하밀도가 상승하였다. 양쪽성 고분자의 전하밀도 증가폭이 음이온성 지력증강제 보다 크게 나타났으며 양쪽이온성의 경우 pH 5에서 양의 전하밀도를 나타내어 알람에 의한 pH 변화에 매우 민감하게 반응하였다. 음이온성과 양쪽이온성을 혼합한 경우 역시 pH 4.5에서 양전하밀도를 나타내었다. 이처럼 pH가 낮은 경우 지력증강제의 전하밀도가 +로 변이된다는 사실은 지료의 pH가 낮아져 지료의 제타전위가 +의 값을 보일 때에는 투입된 지력증강제가 섬유에 흡착될 수 없음을 보여주는 것이다. 실제 공정에서 알람이 첨가된 이후인 머신 체스트부터는 지료의 pH가 4.5 이하일 뿐 아니라, 지료의 제타전위가 양의 값을 보이므로 이후 공정에서 투입되는 지력증강제의 섬유에 대한 흡착은 크게 제한받을 수밖에 없음을 보여준다. 만약 지력증강제가 섬유에 흡착되지 못하면 전기전도도가 높은 지료 내의 이온성 물질에 의한 영향으로 고분자쇄가 수축되어 그 효능이 크게 상실될 것이라 판단된다. 이러한 현상은 고분자의 점도를 평가함으로써 밝힐 수 있는데 Fig. 13에서 보는 것과 같이 pH가 낮아짐에 따라서 고분자 용액의 점도가 급속히 감소될 뿐 아니라 알람과 반응하여 침전하는 현상까지도 나타나게 된다(Fig. 14).

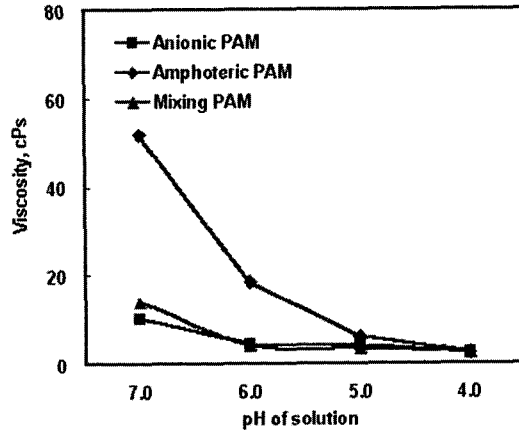


Fig. 13. Effect of pH on the viscosity of dry strength agents. pH was adjusted with alum addition.



Fig. 14. Precipitation of alum and dry strength agent.

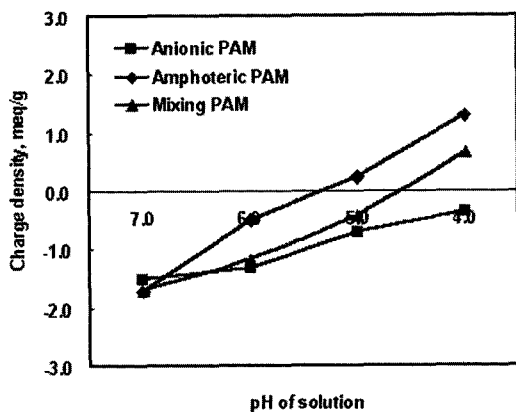


Fig. 12. Effect of pH on the charge density of dry strength agents. pH was adjusted with alum addition.

4. 결론

펄프 섬유의 효소처리와 지력증강제의 활용을 통하여 종이의 물성을 개선함으로써 강도 개선에 필요한 고해동력을 절감할 수 있는 방안을 연구하였다. 상업용 셀룰라제와 헤미셀룰라제 효소를 이용하여 펄프섬유를 전처리한 경우에 동일한 고해 조건에서 고해도가 상승하여 고해동력을 절감시킬 수 있음이 확인되었다. 이러한 효소처리를 통하여 종이의 인장강도, 압축강도, 내부결합강도가 향상되었다.

지력증강제의 활용을 통한 종이 물성의 향상을 극대화하기 위해 지료에 대한 제지화학적 분석을 실시하였

다. 그 결과 현장지료의 pH, 양이온 요구량, 섬유 제 타전위, 전기전도도가 공정의 알람 투입에 의해 지배되고 있으며, 기존의 공정 조건이 과량의 알람을 투입하고 있어 지력증강제에 의한 강도 향상 효과가 적게 나타나고 있다고 판단되었다.

알람첨가량 변화에 따른 지료 화학적 분석 결과 알람 첨가량이 증가할수록 지력증강제의 전하밀도와 점도가 감소되어 지력증강제로서 효력이 저하됨을 확인하였다. 따라서 지력증강제의 효율적 활용을 위해서는 현재 적용되고 있는 알람의 투입량을 감소시키는 것이 필요하다고 판단되었다.

인용문헌

1. Wei, S. and Jeffery, H., The effect of TMP refining using an adjustable-speed drive on energy consumption and pulp quality, *Tappi J.*, 77(9) : 111~117 (1994).
2. Xingsheng, Q., A mechanistic model for predicting pulp properties from refining operating conditions, *Tappi J.*, 78(4) : 215~222 (1995).
3. Kure, K. A and Dahlqvist, G., Development of Structural fibre properties in high intensity refining, *Pulp & paper canada J*, 99(7) : 59~63 (1998).
4. Thomas, W. J., Enzymatic modifications of secondary fiber, *Tappi J.*, 76(3) : 147~159 (1993).
5. Mansfield, S. D., Wong, K. K. Y. and Saddler, J. N., Modification of Douglas-fir mechanical and kraft pulps by enzyme treatment, 79(8) : 125~132 (1996).
6. Mansfield, S. D., Swanson, D. J. and Saddler, J. N., Enhancing Douglas-fir pulp properties with a combination of enzyme treatments and fiber fractionation, *Tappi J.*, 82(5) : 152~158 (1999).
7. Wong, K. K. Y., Sugnakm, F. A. and Campion, S. H., Improving linerboard properties with enzymatic treatment of the kraft component of the base sheet, 2002 Appita Conference Proceedings, Atlanta, p. 97.
8. Kitaka, T, Isogai, A. and Onabe, F., Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum system, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 10(4) : 253~260 (1995).
9. Marton, J, Fundamental aspects of the rosin sizing process, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 4(2) : 77~80 (1989).
10. Gees, J. M, Rosin sizing of papermaking fibers, *Tappi J.*, 72(7) : 77~80 (1999).