

## 양이온성 폴리우레탄-아크릴레이트계 보류향상제의 합성 및 특성

김 두 원\* · 윤 두 수\*\* · 김 선\*\* · 한 철† · 홍 완 해 · 김 정 규  
조선대학교 공과대학 화학공학과, \*신진화학공업(주) 부설연구소,  
\*\*조선대학교 공과대학 고분자공학과, \*\*\*조선이공대학 식생활과  
(2004년 7월 16일 접수, 2004년 8월 24일 수정 및 채택)

### Synthesis and Characteristics of Cationic Polyurethane-Acrylates as a Retention Aid

Doo-Won Kim\*, Doo-Soo Yoon\*\*, Sun Kim\*\*,  
Chul Han†, Wan-Hae Hong, Jung-Gyu Kim  
Department of Chemical Eng., Chosun University  
\*Shinjin Chem. Ind Co. Ltd., Ansan 425-100, Korea  
\*\*Department of Polymer Sci. & Eng., Chosun University  
\*\*\*Department of Food Science, Chosun College of Science & Technology  
(Received July 16, 2004, Rrvised and Accepted August 24, 2004)

요 약 : Polyurethane prepolymer에 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)와 acrylamide(AA)를 반응시켜 두 가지 타입의 polyurethane-acrylate 중합체들을 합성하였다. 합성된 중합체들을 소량의 benzyl chloride와 증류수를 이용하여 수용성 중합체인 폴리우레탄-아크릴레이트계 양이온성 보류향상제를 제조하였다. 이렇게 두 가지 형태로 제조된 중합체에 대하여 보류향상제로서 중요한 특성인 보류, 탈수특성 및 비압축강도 등의 물성들을 다양한 방법으로 고찰하였다. 합성된 폴리우레탄-아크릴레이트계 양이온성 보류향상제는 rpm에 따라 큰 변화 없이 70% 내외의 보류도를 유지하였으며, 합성한 보류향상제의 첨가로 인한 화학적 산소 요구량(COD)의 경우는 미첨가시의 COD보다 상당히 낮은 값이 관찰되었다. 탈수량의 경우 무처리한 펄프보다 보류향상제의 첨가 시에 탈수성이 향상되었으며, 보류향상제의 첨가 시 비압축강도가 소량 증가되었고, PU-HEMA가 PU-AA보다 우수한 강도를 나타내었다.

**ABSTRACT** : Two types of polyurethane-acrylate polymer were synthesized by reaction of 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylamide(AA), and polyurethane prepolymer. Water-soluble cationic polyurethane/acrylate retention aids were prepared by using polyurethane-acrylate, benzyl chloride and distilled water. The retention, drainage and strength properties of the retention aids were investigated. The retention of cationic polyurethane/acrylate type retention aids maintained around 70 % regardless of rpm. COD value of white water was much reduced by adding the retention aids to it. Drainage property was also improved by addition of the retention aids. In addition, specific compression strength of the paper was improved a little by addition of the retention aids. PU-HEMA type showed better performance than PU-AA in terms of compression strength of the paper.

*Keywords* : water-soluble cationic polyurethane-acrylate retention aids, degree of retention, COD, drainage property, specific compression

† 대표저자(e-mail : hfe@mail.chosun-c.ac.kr)

## I. 서 론

최근 들어 국내외의 제지동향은 초지기의 고속화 및 대형화, 지종의 다양화 및 고기능화, 충전제 사용량 증가, 사용 약제의 다양성 등의 경향을 보이고 있다. 또한 최근 들어 재생 용지 및 활엽수 펄프의 사용이 증가되고, 용수 절감을 위해 초지공정이 폐쇄화되어감에 따라 초지계 내에서 미세분 및 각종 이온성 물질의 누출로 인하여 보류 및 탈수성의 저하가 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 방법들이 행해지고 있다. 즉, 제지생산 공정의 습단부에서 탈수성을 향상시키고 미세섬유와 충전물의 보류량을 증가시키기 위해 최근 들어 보류향상제를 사용하는 것이 보편화되고 있다.

미세입자들을 적당한 크기로 응집시키지 않으면 대부분의 미세입자들은 유실되기 때문에 첨가한 원료 자체의 손실은 물론 최종 생산된 종이제품의 품질불량, 백수 순환시스템 및 최종 폐수처리공정에서의 부하발생 등 심각한 문제점을 발생시킬 수 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 지료 중 고분자를 첨가하여 미세섬유와 충전물 등의 미세분을 서로 응집시키거나 장섬유와 결합시켜 각종 지료내 미세한 입자들이 백수로 유출되지 않고 지필에 잔류시키는 공정을 보류라 하며 이때 첨가하는 고분자 약품을 보류향상제라 한다.<sup>1</sup> 따라서 이러한 미세물질들의 보류율을 향상시키는 작업은 국내외적으로 매우 중요한 제지공정중의 관심사로 대두되고 있으며 최근의 제지산업 분야의 특성에 부합할 수 있는 새로운 형태의 고효율성 보류향상제의 개발에 관심을 불러일으키고 있다.

보류향상제는 합성고분자와 천연고분자로 구분할 수 있으며 천연고분자 물질로는 양성전분이 주류를 이루고 있으며 합성고분자 보류향상제는 전하의 종류에 따라서 양이온성(cationic), 음이온성(anionic), 양쪽성(amphoteric) 및 비이온성으로 구분할 수 있다. 비이온성 보류향상제는 polyethylene oxide계가 주류를 이루고 있으며 음이온 보류향상제는 polyacrylamine에 carbonyl group이나 sulfonic acid group을 도입한 고분자가 사용되고 있다. 양이

온성 보류향상제는 3가 혹은 4가 암모늄의 작용기를 도입시킨 N-(dialkylamino alkyl) acrylamide, cationic carbamoyl polymers, poly(dialkyldimethyl-ammonium chloride) 등과 같은 형태의 고분자들이 사용되고 있다.

최근에는 음이온성 미립자 즉, microparticle silica를 고분자 응집제와 병용하는 보류향상제(compozil)와 bentonite를 고분자 응집제와 병용하는 보류향상제(hydrocol), 그리고 microcrystalline cellulose계 보류향상제 등이 개발되어 microparticle system으로도 점차 활용 범위를 확대해 나가고 있다.<sup>14</sup> 그러나 병용하는 방법으로 제조되는 보류향상제는 음이온 미립자나 bentonite를 처리할 수 있는 추가적인 장치설비 및 취급의 어려움으로 인해 추가 설비 및 처리가 용이한 기타 이온성 보류향상제가 많이 사용되고 있다.

보류향상제에서 보류도는 총괄보류도(overall retention)와 일과보류도(one pass retention)가 폭넓게 이용되고 있으며, 일과보류도를 결정하는 주된 지료 조성분이 미세분이라는 사실과 일과보류도가 저하될 경우 발생되는 다양한 공정상의 문제를 생각할 때, 이들을 효과적으로 응집시킴으로써 미세분의 보류도를 향상시키는 것은 매우 중요하다.<sup>5,6</sup> 또한, 미세섬유는 장섬유에 비해 WRV(water retention value)가 높고 표면적이 크기 때문에 와이어 상에서 탈수성을 크게 저하시킨다. 고충전지의 제조와 백색도의 증가 및 펠트 막힘을 억제하기 위해서도 일과보류도의 향상이 요구된다.<sup>7,8</sup>

폴리우레탄은 섬유, 접착제, 종이, 플라스틱, 목재, 전기재료, 건설, 자동차 등과 같은 분야에 널리 사용되고 있으며 인열강도, 내충격성, 내마리성, 타약품과의 상용성, 탄성 등의 우수한 물성을 나타내는 장점이 있다. 최근에는 양이온성 폴리우레탄을 이용하여 이온교환수지 및 다양한 분야에서 응용연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>13</sup>

따라서 본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 폴리우레탄의 양말단에 HEMA와 AA를 치환하여 양친매성(수용성과 지용성)을 갖는 양이온성 폴리우레탄-아크릴레이트계 보류향상제를 제조하여 그 특성들을 조사하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 전처리

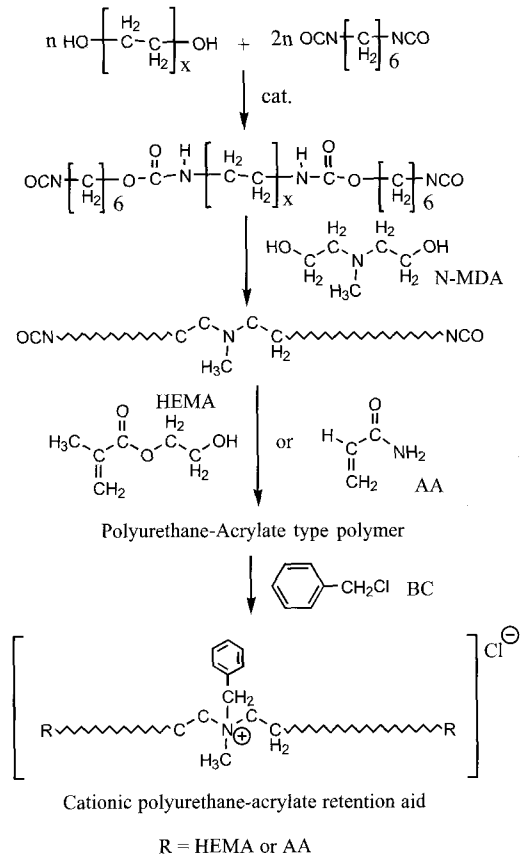
Hexamethylene diisocyanate (HDI, Aldrich Co.), N-methyl diethanol amine (N-MDA, Aldrich Co.), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, Aldrich Co.)와 acrylamide (AA, Aldrich Co.)은 정제하지 않고 바로 사용하였다. 폴리올은 에테르 형태의 polyethylene glycol (PEG, BASF Co.)을 60°C에서 진공, 건조하여 사용하였다. 촉매로 사용한 dibutyltindilaurate (DBTDL, Nine Chemical Co.)와 사급화제인 benzyl chloride (BC, Aldrich Co.)는 4 Å의 분자체를 이용하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 보류향상제의 특성을 관찰하기 위해서 사용한 백수(동일제지)는 화학적 산소 요구량(COD)이 5200 ppm, Ca<sup>++</sup>의 경우 520 ppm, 탁도는 284 그리고 pH는 6.4인 것을 사용하였으며, 골판지 원지(KOCC, 동일제지)는 무처리로 바로 사용하였다.

### 2. 양이온성 PU-acrylate 보류향상제 제조

PU-HEMA와 PU-AA의 합성은 Yekta 등의 방법을 따라 그대로 행하였다.<sup>10</sup> 콘덴서, 교반기, 질소 투입장치, 온도계, dropping funnel이 장착된 플라스크에 앞에서 합성된 PU-HEMA 혹은 PU-AA polymer를 교반기에 투입하고 dropping funnel에는 benzyl chloride (BC)를 투입하여 반응기에 적하시키면서 사급화를 진행한다. 이때 반응기의 온도는 35~40°C로 유지하고 교반기 속도는 150 rpm정도로 유지시켜준다. 반응물의 점도가 증가하기 시작하면 dropping funnel을 사용하여 BC와 증류수를 동시에 적하시켜 반응을 진행하였다. 24시간동안 반응시켜 PU-HEMA 혹은 PU-AA 양이온성 수용성 보류향상제를 제조하였으며, 그에 따른 반응 공정과 구조식을 Scheme 1에 나타내었다.

### 3. 측정 및 분석

시료의 비전하량 측정에 대하여 고분자 전해질의 적정은 0전하(0 mV)의 점을 규명하기 위하여 흐름전하를 사용했다. 이것을 위하여 반대적으로 미리 알고 있는 하전된 고분자 전해질이 적정샘플



Scheme 1. Synthetic route of cationic polyurethane-acrylate retention aid.

로서 첨가되었다. 비전하량(specific charge quantity)의 계산식은 다음과 같다.<sup>9</sup>

$$q = \frac{V \times c}{wt}$$

여기서 V는 소비된 적정량(L), c는 적정농도(eq/L), wt는 시료의 고형분 또는 활성물질(g) 그리고 q는 이 수식에서 계산된 비전하량(eq/g)을 나타낸다.

보류특성을 측정하기 위해서는 DDJ(Dynamic Drainage Jar)가 널리 활용되고 있다. 이를 측정하기 위한 방법은 다음과 같다. 펄프를 DDJ에 투입하고 filler인 중질탄산칼슘을 소량 투입한 후, 30초 동안 800 rpm으로 돌려준다. 그 다음에 폴리우레

탄-아크릴레이트계 보류항상제를 첨가하고 15초 동안 1200 rpm으로 고속 교반을 실시하였다. 그리고 800 rpm으로 15초 동안 교반을 시켜준 후, 탈수시켜 여과액의 농도를 측정하여 일과보류도를 계산하였다. 여기서, 지료의 농도는 1.5 wt%이며 첨가된 보류항상제의 함량은 0.2-0.6 wt%로 변화시키면서 첨가하였으며, 탈수실험은 진공탈수장치를 사용하여 측정하였다. 진공탈수 실험시 형성되는 지필의 평량은  $90\sim 100\text{ g/cm}^3$ 이 되도록 하였다. 진공탱크에 가해지는 초기진공압은 70 mmHg가 되도록 조절하였으며, 반응 종료 시점에서 솔레노이드 밸브를 열어 삼각 DDJ 스크린에 순간적으로 진공이 가해지도록 하였다. 탈수가 개시되는 시점에서부터 지필이 형성된 이후 공기의 유압에 의해 진공도가 급격히 강하하는 순간까지의 시간을 측정하여 탈수량을 측정하였다.

비압축강도의 측정은 Strongraph Toy(Model : VI-C#250, TOYO SEKI사)를 이용하여 값을 얻었다. 여기서, 비압축강도를 위해 사용된 수초지는 고해시킨 지료 300 ml를 채취하여 표준 해리기에서 10분간 표준 해리후 이를 사각 초치기에 넣고  $150\text{ g/m}^2$ 의 수초지를 제조하였다. 이때 사각 수초지의 진공압력은 30 mmHg가 되도록 한 후 테스트를 실시하였다.

중합체의 고유점도는  $35^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 ubbelohode 점도계를 이용하여 측정하였으며, 이때 용액의 농도는 chloroform 용액에서 0.5 g/dL로 하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 비전하량을 이용한 전기적 특성의 분석

Table 1에서는 세 번에 걸쳐 각 시료들의 비전하량을 측정하여 전기적인 특성을 고찰하였다. 측정된 결과 PU-HEMA의 평균은 1.05 정도로 측정되었고, PU-AA의 평균은 0.98 정도로 관찰되었다. 두 시료의 양 전하의 결과는 의도한 대로 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 PU-AA의 양 전하 값이 PU-HEMA보다 낮은 이유는 불순물과 중합체의 분자량(I.V.=0.95)이 PU-HEMA보다 PU-AA(I.V.=0.75)가 낮기 때문인 것으로 추정된다.

**Table 1. Specific charge quantity behavior of PU-HEMA and PU-AA**

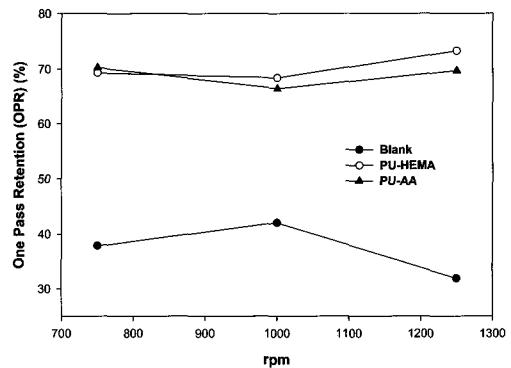
Retention aid	Test (eq/g)			Average (eq/g)
	1	2	3	
PU-HEMA	1.00	1.07	1.08	1.05
PU-AA	1.02	0.96	0.96	0.98

#### 2 교반속도(rpm)에 따른 변화

##### 2.1 One pass retention(OPR)의 변화

보류특성을 측정하기 위해서 합성된 양이온성 폴리우레탄-아크릴레이트 보류항상제에 대해 비교, 평가를 하였다. Figure 1에 교반속도에 따른 OPR의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 교반속도 750 rpm, 1000 rpm, 1250 rpm 변화에 따라 보류도를 측정된 결과 무처리 조건에서는 섬유자체의 표면전하에 의해 지필이 형성됨으로 OPR값이 전체적으로 낮게 관찰되었다. 합성된 보류항상제들의 보류특성은 rpm에 따라 큰 변화없이 보류도는 70 % 내외의 특성을 유지하고 있음을 알 수 있으며, rpm이 증가할수록 OPR 값들은 다소 떨어지다가 1000 rpm을 기준으로 상승하는 경향을 보이고 있다. 또한 두 보류항상제들은 거의 일정한 값을 보였으나 PU-HEMA 보류항상제의 경우 고전단력에서는 3-4 % 정도 향상된 것을 알 수 있다.

이러한 보류항상제들의 특성의 발현은 말단그룹이 hydrophobic하게 제조된 양이온성 폴리우레탄-



**Figure 1. Variation of one pass retention(OPR) with various rpm**

아크릴레이트 중합체는 수용액 상태에서 고분자사슬이 지료와의 flowerable한 형태의 micelle을 형성하고, 또 다른 micelle과 연결되는 것과 더불어서 우레탄 결합과 지료간의 수소결합에 의해 고전단력에서도 보류특성이 유지되는 것으로 판단할 수 있다.<sup>10,12</sup>

2.2 Turbidity의 변화

골판지(KOCC)를 재활용함에 따라 미세섬유의 함량은 증가하고 인쇄물질과 같은 불순물이 증가되고 있는 실정이며 특히 점착성 물질인 전분이나 인조 합성된 고무상 점착제 등이 물속에 공존하여 점착물질로 존재하고 있다. 그 외에 Ca<sup>++</sup>이온은 충전제 등과 같은 다른 물질과 결합되어 부유물질로 백수 중에 남게 되며 이로 인하여 회분량이 증가하여 탁도는 증가하게 된다. 일반적으로 보류향상제 미 처리시에는 rpm이 750에서 1250으로 증가함에 따라 탁도가 284 NTU에서 357 NTU로 증가되었다. 반면 두 보류향상제를 첨가했을 때의 탁도는 200 NTU에서 약 270NTU로 상당히 낮아진 것으로 관찰되었다. 이러한 이유는 보류향상제의 분자량 증가와 더불어 전하밀도의 증가에 따라 미세 입자들을 응집할 수 있는 응집력이 커지게 되기 때문이며, 따라서 응집체의 크기가 커지고 우수한 보류특성과 더불어 고전단력에서 파괴되는 양이 적어 탁도가 낮아지는 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 Figure 2에서 관찰할 수 있다.

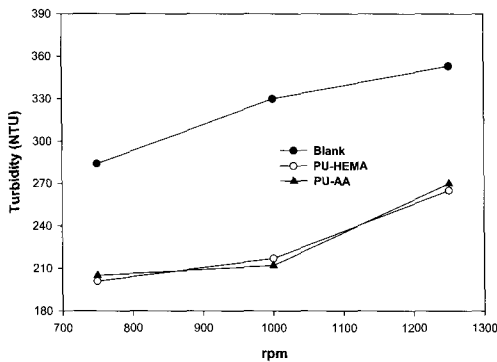


Figure 2. Variation of turbidity with various rpm

2.3 Chemical Oxygen Demand(COD)의 변화

본 연구에서 사용된 화학적 산소 요구량(COD)의 값이 5800 ppm 정도를 함유한 백수를 이용하여 보류향상제 첨가 후 COD의 변화량을 측정하였으며, 이를 Figure 3에 나타내었다. 750 rpm에서 보류향상제가 처리되지 않을 경우 COD가 미세하게 감소됨을 볼 수 있는 것은 입자와 입자간의 전기 층이 파괴되지 않는 것으로 생각되며 1250 rpm으로 고전단력이 작용시 미세한 van-der-Waals의 힘이 파괴되어 결합력을 오히려 약화시킴으로 백수 중에 용존된 이온입자에 의한 flocculation의 형성이 어려운 것으로 생각된다. 보류향상제 첨가시에는 지료 표면의 음전하를 가진 전하량의 증가로 단계적인 coagulation 현상이 일어나기 시작한다. 최근에는 coagulation 효과를 증가시키기 위해 양이온 폴리아크릴 아미드와 벤토나이트를 병용하여 가교결합을 촉진시키는 연구도 활발히 진행되고 있으나,<sup>11</sup> 본 연구에서는 보류제의 성능에 대한 평가로 벤토나이트를 사용한 가교거동은 제외하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 750 rpm의 경우, blank와 비교 시에는 PU-HEMA가 약 400 ppm, PU-AA가 약 330 ppm 정도의 COD가 감소됨을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 rpm이 낮을 때에는 전단력 작용이 작아 flocculation이 안정화되어 보류도 향상과 분포된 이온 물질들의 흡착으로 인하여 감소되기 때문이다. 교반속도가 1000 rpm으로 상승될 경우 COD가 750 rpm에 비해 적게는 120 ppm, 많게는 700 ppm 정도 상승되는 것을 볼 수 있었으며, 이러한

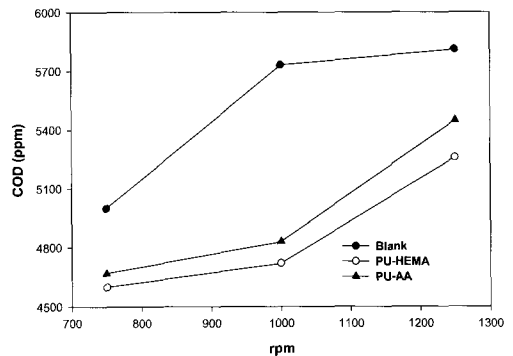


Figure 3. Variation of COD with various rpm

결과는 교반 속도가 고전단력에서 flocculation 안정도가 약간 파괴되기 때문인 것으로 판단된다.

### 3. 탈수량(Drainage)의 변화

Figure 4는 시간에 따른 보류항상제의 탈수량 변화에 대해 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 보류항상제를 첨가하지 않은 상태보다 첨가했을 경우에 탈수도가 개선되는 것으로 나타났다. 이는 공정상에서 탈수의 초기 부분에 해당하는 탈수도로, 초기 탈수도가 높다는 것을 의미한다. 고분자와 지료들 사이의 van-der-Waals 힘이 작용하여 응집이 커지게 됨으로써 입자들이 크게 생성되어 존재하게 된다. 따라서 초기 공정에서 많은 탈수가 이루어지는 것으로 생각된다.

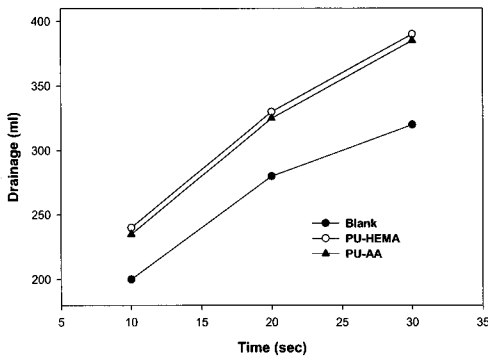


Figure 4. Variation of drainage with various time

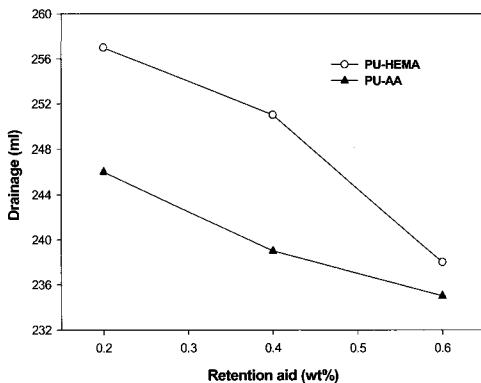


Figure 5. Variation of drainage with various retention aid.

Figure 5에는 탈수시간을 30초로 하고 보류항상제의 투입량에 따른 탈수량의 변화를 나타내었다. 우선 PU-HEMA의 경우, 투입량이 증가할수록 탈수량이 확연히 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 PU-HEMA의 투입량이 증가할수록 flocculation의 증가로 인해서 물이 섬유 사이를 빠져 나오기가 점점 어려워지는 것으로 생각된다. PU-AA의 경우는 PU-HEMA보다 훨씬 변화의 폭도 적고, 탈수량도 적어 PU-HEMA보다 적은 범위의 flocculation이 일어나는 것으로 추측되어진다. 탈수도만을 가지고 생각했을 경우, 0.2 wt%의 보류항상제가 첨가했을 경우가 가장 이상적인 양으로 여겨진다.

### 4. 비압축강도(specific compression)의 변화

#### 4.1 보류항상제의 종류에 따른 비압축강도의 변화

보류항상제를 사용하여 탈수조건이 우수하면 건조부분의 부하량이 적게 되어 에너지 절약 효과가 있고 압축강도도 탈수조건에 의해서 큰 영향을 받게 된다. 이러한 압축강도는 섬유장의 길이가 길어지거나 지필 형성이 안정화되고 지필 밀도의 증가에 따른 조건 하에서 향상되어진다. 보류항상제의 사용시, 백수 내에 함유하고 있는 물질의 첨가로 인해서 밀도가 향상되어 비압축강도가 증가된다고 알려져 있다. 120°C에서 건조했을 때 보류항상제에 따른 비압축강도의 변화는 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 blank는 9.7정도를 나타내며, 보류항상제 0.2 wt% 첨가시 PU-HEMA는 11.2,

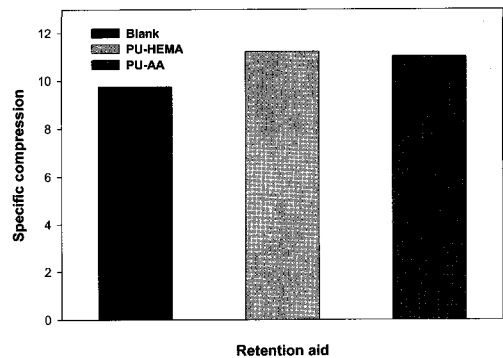


Figure 6. Variation of the specific compression with various retention aid.

PU-AA는 11정도로 비압축강도가 10 %정도 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 보류향상제가 섬유와 섬유간의 coagulation과 flocculation 등과 같은 섬유간의 겉보기 가교화 현상으로 인해서 비압축강도를 증가시킨다. 특히 섬유 표면에 보류향상제가 접합됨으로써 섬유 표면의 카르복실 그룹의 수소와의 반응을 촉진시키는 것으로도 생각되어진다.

#### 4.2 건조온도에 따른 비압축강도의 변화

탈수도가 우수할 경우 낮은 온도에서 건조할 때, 건조가 잘 되어 물리적 강도가 증가되고 펄프의 각질화가 잘 발생하지 않는다. 공정 내에서 건조 온도에 따른 비압축강도를 측정된 결과를 Figure 7에 나타내었다. 120, 130 그리고 140 °C에서 건조했을 때 온도에 따른 비압축강도의 값은 합성된 PU-HEMA와 PU-AA를 사용했을 때가 blank 보다 높은 비압축강도를 나타내고 있으며, 온도가 증가함에 따라 비압축강도가 증가하는 경향을 나타내었다.

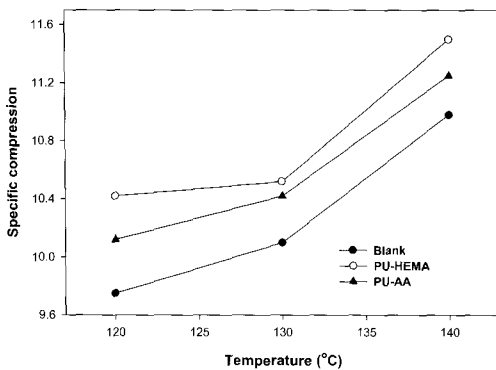


Figure 7. Variation of the specific compression with various drying temperature.

## IV. 결 론

Polyurethane prepolymer에 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)와 acrylamide(AA)를 반응시켜 두 가지 타입의 polyurethane-acrylate계 중합체들을 합성하였으며, 이렇게 제조한 중합체들을 benzyl chloride와 증류수를 이용하여 수용성 양이온성 폴리우레탄-

아크릴레이트계 보류향상제를 제조하였다. 이렇게 제조된 보류향상제들의 전기적 특성은 제조시 사용한 다른 시약들이 분순물로 작용하여 낮은 전하값이 관찰되었다. 양이온성 폴리우레탄-아크릴레이트계 보류향상제의 보류특성은 rpm에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며 70 % 내외의 보류도를 유지하였다. COD의 경우는 보류향상제의 첨가로 인하여 미첨가시의 COD보다 상당히 낮은 값이 관찰되었다. 그러나 PU-HEMA 보류향상제는 dynamic shear에 견디는 것으로 사료되는 반면에 PU-AA 보류향상제는 그렇지 않은 것으로 관찰되었다. 탈수량의 경우 보류향상제의 첨가시 무처리한 펄프보다 탈수성이 20 % 이상 향상되었으며, PU-HEMA를 사용했을 때 11.2, PU-AA 사용했을 때는 11정도로 비압축강도가 10 % 정도 소량 증가되었다. 이와 같은 강도의 증가는 보류향상제가 섬유와 섬유간의 coagulation과 flocculation 등으로 섬유간의 겉보기 가교화 현상이 발생한 것으로 판단되어진다.

## 감사의 글

이 논문은 2003년도 조선이공대학 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

## 참고 문헌

1. 김용식, "탈수제의 개발동향", *공업화학전망*, 5, 35 (2002).
2. A. swerin, G. Risinger, L. Odberg, "Flocculation in suspensions of microcrystalline cellulose by micro-particle retention aid system:", *J. Pulp & Paper Sci.*, 23, 8 (1997).
3. G. Petzold, H. M. Buchhammer, K. Lunkwitz, "The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids", *Colloids and Surfaces A*, 119, 92 (1996).
4. 藤本武彦, 高分子薬劑入門, 三洋化成工業株式會社, 420 (1992).
5. Lindstrom, T., "Some Fundamental Chemical Aspects on Paper Forming" in "Fundamentals of Papermaking", C. F. Baaker and V. W. Punton, Eds., Trans.

- Ninth Fundam. Res. Symp. At Cambridge, Mech. Eng. Publ. Ltd., London, p.311 (1989).
6. 함충현, 양이온성 구아검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템, 서울대학교, 석사학위논문, 2000
  7. "Wet and dry strength short course note", TAPPI press, Atlanta, LA (1998).
  8. Hilpolit, K. J. Ed., "Chemical Processing Aid in papermaking : A practical Guide", TAPPI press (1992).
  9. G. Petzold, H. M. Buchhammer, K. Lunkwitz, "The use of oppositely charged polyelectrolytes as flocculants and retention aids", *Colloids Surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, **119**, 187 (1996).
  10. Ahmad Yekta, Bai Xu, Mitchell A. Winnik, "The functionality of associative polymer networks: the association behavior of hydrophobically modified urethane-ethoxylate(HEUR) associative polymers in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, **112**, 239 (1996).
  11. "Advanced Topics in wet and Chemistry seminar notes", TAPPI press, Atlanta, LA (2001).
  12. K. C. Tam, R. D. Jenkins, M. A. Winnik, D. R. Bassett, "A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate(HEUR) associative polymers in shear flows", *Macromolecules*, **31**, 4149 (1998).
  13. H. X. Xiao, K. C. Frisch Ed., "Advances in urethane ionomers", Technomic Publ. Ltd., USA, p.111 (1995).