

PVAm 용액의 종이 두께 방향 침투에 영향을 미치는 인자들

최도침 · 원종명 · 조병욱[†]

접수일(2015년 9월 25일), 수정일(2015년 10월 15일), 채택일(2015년 10월 17일)

Factors Affecting Z-direction Penetration of PVAm Solution into Paper

Do-Chim Choi, Jong Myoung Won and Byoung-Uk Cho[†]

Received September 25, 2015; Received in revised form October 15, 2015; Accepted October 17, 2015

ABSTRACT

Factors influencing penetration of PVAm solution into paper during impregnation were investigated with ultrasonic Penetration Evenness Analyzer (PEA). Paper structure was varied by changing basis weight, freeness of pulp, calendering, and filler addition, and hydrophobicity of paper was varied by adding AKD. In addition, the viscosity of PVAm solution was varied by changing the concentration of PVAm solution. Important factors influencing penetration of PVAm solution into paper were found to be the pore structure and the hydrophobicity of paper, and the viscosity of PVAm solution. Pore structure of paper could be controlled by refining degree and filler addition and hydrophobicity of paper could be controlled by internal sizing. Denser structure of paper, higher hydrophobicity and higher liquid viscosity slowed down the penetration of PVAm solution into paper.

Keywords: PVAm (polyvinylamine), ultrasonic Penetration Evenness Analyzer (PEA), liquid penetration, impregnation

1. 서론

국내 크라프트지 제조업체들은 virgin pulp의 가격 상승으로 인한 제조원가 상승과 저가 크라프트지의 수입으로 인하여 어려움을 겪고 있다. 경쟁력을 향상 시키는 한 방법으로는 virgin pulp보다 저급, 저가 원료인 OC-C(old corrugated container)를 사용하여 원가를 절감

하는 방법이 있다. 저급 펄프를 많이 사용하게 되면 종이 제품의 강도가 저하되는 문제가 발생하여 그 사용에 한계가 있다. 이는 펄프를 재사용함에 따라 섬유와 각질화가 일어나며 단섬유화가 발생하여 종이 강도가 저하하기 때문이다.^{1,2)}

종이 강도를 증가시키는 방법으로 지력증강제를 사용하는 방법이 있다. 지력증강제를 사용하면 인열강도

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

저하, bulk 감소, 구조 변화 등에 영향을 적게 미치면서 건조된 종이의 물리적 성질을 개선시킬 수 있다. 지력증강제로 전분이나 vegetable gum같은 천연 고분자, CMC(carboxyl methyl cellulose)나 MC(methyl cellulose)같은 셀룰로오스 유도체, polyamine이나 PAM(polyacrylamide)같은 합성고분자가 사용되어져 왔다.³⁾ 그 중 낮은 가격과 상대적으로 우수한 강도 향상 능력으로 인해서 양성 전분이 주로 이용되고 있다.

최근 PVAm(polyvinyl amine)을 지력증강제로 사용하는 경우가 점차 증가하고 있다. PVAm은 제조 방법에 따라서 두 가지 종류가 있다. PVAm은 vinylformamide를 중합하여 poly(N-vinylformamide)(PNVF)를 제조한 후, 이를 가수분해 하여 제조되었다.⁴⁾ 이러한 PVAm의 특성과 PVAm을 이용하여 지력증강제로 사용한 예는 Pelton 연구팀과 Geffroy, Ghulga에 의해서 보고되었으며⁵⁻¹¹⁾ 국내에서는 Son과 Kim에 의한 연구결과가 보고되었다.^{12,13)} 또한 PAM을 원료로 사용하여 Hofmann rearrangement에 의해서 카르복실기를 제거하여 생산할 수도 있다.¹⁴⁾ 이전 연구 결과에서 kraft지를 생산하는 공정에서 PVAm과 A-PAM의 이중고분자 시스템을 내첨으로 적용한 지력증강제를 적용하여 종이의 강도를 증가시킨 결과를 보고하였다.¹⁵⁾

외첨에 의한 방법으로는 size press, spray, 함침 등을 고려할 수 있다. 이전 연구에서 라이너지에 Hofmann PVAm을 함침시켜서 라이너지의 인장강도, 압축강도, 파열강도, 습윤인장강도를 향상시킬 수 있음을 보고하였다.¹⁶⁾ PVAm 용액에 종이를 함침시켜 강도 향상을 시도하기 위해서는 PVAm의 pick up 제어가 중요하다. PVAm의 pick up을 제어하기 위해서는 종이의 두께방향에서 흡수되는 액체의 양을 제어할 필요가 있다.

종이 두께방향에서 액체의 흡수성은 종이의 중요한 특성 중 하나이며, 도공 공정에서 바인더와 안료의 migration 제어와 인쇄공정, 표면 사이징 시 전분 용액의 침투 특성 제어 등 여러 부분에서 중요하게 적용된다. 표면사이징, 함침지 제조 공정에서 종이 액체를 흡수하는 특성은 종이의 두께 방향으로 액체의 침투(penetration)가 중요하다 할 수 있다. 액체가 투과성물질(porous material)에 침투하는 현상을 모델링 할 때 가장 일반적으로 사용되는 이론은 Lucas-Washburn 이론¹⁷⁾이다. Lucas-Washburn 이론에 따르면 액체의 침투 속도에 영향을 끼치는 주요 인자들은 모세관 직경과 접촉각,

액체의 표면장력, 점도 등 이다.

본 연구에서는 종이의 두께방향에서 액체의 흡수속도를 측정할 수 있는 장치인 ultrasonic Penetration Evenness Analyzer(PEA)를 사용하여, PVAm 용액이 종이에 흡수 시, 침투속도 영향을 인자들을 탐색하고자 하였다. 종이의 구조적, 표면화학적 특성들이 다른 샘플들을 제작하고, PVAm 용액 농도에 따른 두께방향에서의 침투속도를 평가, 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

국내 H사에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(SwBKP)를 사용하였다. PVAm 용액은 Hofmann type의 PVAm을 S사에서 분양받아 사용하였다. PVAm의 총 고형분 농도는 30%, active content는 9%이며 전하밀도는 7 meq./g이었다. PVAm의 고형분 농도를 0, 10, 30%로 조절하여 비교하였으며 각각의 농도에서의 점도는 Table 1에 나타내었다. 점도 측정은 부르크필드 점도계(Brookfield viscometer DV-II+Pro, Brookfield Engineering, USA)를 이용하여 측정하였다(spindle no. 3 사용, 상온(20°C), 60 rpm). 사이징 처리는 AKD(alkyl ketene dimer)를 S사에서 분양받아 사용하였다. 충전제는 PC-C(precipitated calcium carbonate)를 H사에서 분양받아 사용하였다. PCC의 평균입径은 2.2 μm 이었다. 보류향상제로는 APAM(anionic polyacrylamide, 평균분자량: 1,000-1,200 $\times 10^4$ g/mol, 전하밀도: -0.86 meq./g)과, micro-polymer(600-700 $\times 10^4$ g/mol, 전하밀도: -1.58 meq./g), PAC(poly-aluminium chloride, 농도: 12%, Al₂O₃ 환산함량: 10.5%, %염기도: 44.7%)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성 및 수초지 제작

HwBKP와 SwBKP는 각각 원하는 여수도로 분리 고해 하되 기본조건으로는 500 mL CSF로 하였다. HwBKP와 SwBKP를 8:2 비율로 혼합한 후, 증류수를 사용하여 0.3% 농도로 희석하였다. 필요한 경우 AKD, 충전제 순

Table 1. Viscosity of PVAm solutions depending on concentration

PVAm concentration (% w/w)	Viscosity (cPs)
0	0
10	188
30	492

으로 투입하여 지료를 조성하였다. 기본조건으로 AKD는 전건 펄프대비 0.8%를 첨가하였고, 충전제 첨가와 캘린더링 처리는 수행하지 않았다. 종이의 구조적 성질과 화학적 성질을 변화시키기 위하여, Table 2와 같이 인자들을 조절하여 수초지를 제작하였다. 수초지는 원형 수초지기를 이용하여 제작하였다. 각 인자들을 변화시킬 경우 한 가지 인자만 변화시켰으며, 다른 인자들은 기본 조건과 동일하게 하여 수초하였다. 캘린더링은 실험실용 수퍼캘린더(Supercalender, Beloit Corporation, USA)를 사용하여 온도 70°C, 압력 400 psi에서 지정된 횟수만큼 통과시켰다.

2.2.2 PEA 측정

PEA를 이용하여 PVAm 용액이 종이의 두께방향으로 흡수되는 kinetics를 측정하였다. PEA는 Fig. 1과 같은 구조로 이루어져 있다.¹⁸⁾ Transmitter에서 초음파를 방출하고 receiver에서 방출된 초음파를 측정하게 된다. Receiver는 횡 방향으로 32개의 센서가 1 mm 간격으로 배치되어 구성된다. Receiver에 있는 sample holder에 종이 시편을 붙이고 PEA의 measuring cell에 넣으면 종이 시편은 물에 흡수, 침투하며 젖게 된다. 이 때 transmitter에서 방출된 초음파가 종이 샘플을 투과하여 receiver에서 측정이 된다. 측정되는 초음파의 세기는 물이 시편에 침투된 정도에 따라서 다르게 나타난다. 물이 침투되고, 종이 내 공극을 채워나감에 따라 intensity 값은 작아지게 된다.

Receiver에서 측정된 초음파의 세기를 컴퓨터에서 처

Table 2. Production conditions for handsheets

Factors	Conditions
Grammage (g/m ²)	80, 120, 160
Freeness (mL CSF)	300, 400, 600
Filler addition (% on pulp)	5, 10, 20, 25
AKD dosage (% on pulp)	0, 0.5, 1, 1.5, 2
Number of calender passes (pass)	1, 3, 5

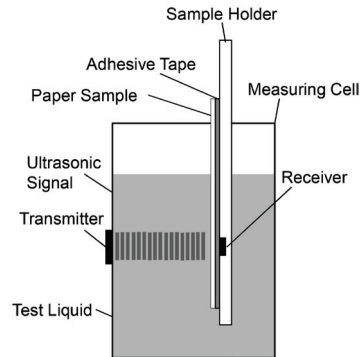


Fig. 1. Ultrasonic Penetration Evenness Analyzer (PEA).¹⁸⁾

리하여 1 mm 간격마다 종이의 흡수도를 측정할 수 있으며, 본 연구에서는 32개 센서의 평균값을 이용하였다. 종이 표면에 인쇄를 하게 되는 경우 인쇄 속도를 고려하면 1초 이내의 짧은 시간에서 이루어지기 때문에, 짧은 시간의 흡수거동을 평가하지만, 본 연구에서는 함침 시 액체의 침투거동을 측정하기 위하여 30초 동안의 흡수거동을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 여수도가 액체 침투에 미치는 영향

Fig. 2에 PVAm 용액 농도와 여수도를 달리하여 초치한 종이의 액체 침투 속도를 PEA를 사용하여 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 2의 A에서 보는 바와 같이 증류수만 사용하여 측정한 경우에 intensity 값이 초기에 급격히 감소하고, 이후에 시간에 증가함에 따라 서서히 감소한 것으로 나타났다. 이는 종이가 액체에 접한 초기에 액체 침투가 급격히 발생하고, 이후에 서서히 액체 침투가 발생하였다는 것을 의미한다. 펄프를 고해한 정도도 또한 intensity 값의 변화에 영향을 미쳤다. 300 mL CSF로 고해를 많이 한 경우에 intensity 감소폭이 가장 작았고, 동일 시간에서 가장 높은 intensity 값을 나타내었다. 이는 고해를 많이 할수록 종이 내 공극 부피가 감소하여, 액체를 흡수할 수 있는 부피가 감소한다는 것을 의미하고, PVAm 용액의 흡액량이 감소될 수 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 2의 B에서 보는 바와 같이 PVAm 용액의 농도를 30%로 높인 경우에 증류수를 사용하여 액체 침투를 측정

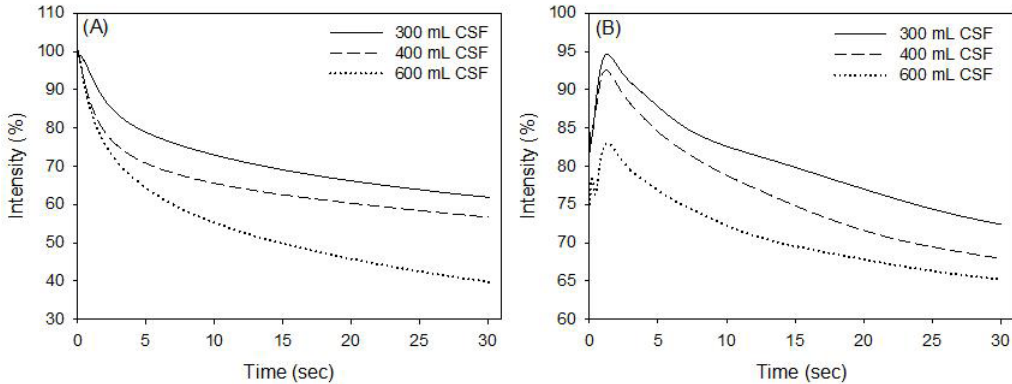


Fig. 2. Effect of refining degree (Canadian standard freeness, CSF) on Z-direction penetration kinetics of 0% (A) and 30% (B) PVAm solutions into paper.

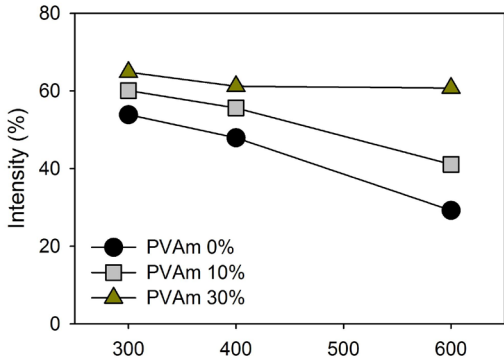


Fig. 3. Effect of refining degree of pulp on liquid absorption of paper at various PVAm concentrations.

한 것과 다른 액체 침투 유형을 나타내었다. 액체와 접한 초기에 intensity 값이 초기치보다 급격히 증가하였고, 그 이후에 서서히 감소하였다. 이는 PVAm 용액의 점도와 관계가 있다고 사료된다. Table 1에 나타난 바와 같이 부르크필드 점도계로 측정된 경우에 증류수의 점도는 0 cPs로 낮았고, 30% PVAm 용액의 경우에 492 cPs로 상대적으로 높게 나타났다. PVAm 용액의 점도가 높은 경우에 증류수에 비해서 종이로 액체가 침투해 들어가는 속도가 늦게 된다. 이 경우에 종이 표면과 액체 사이의 공기층이 초음파를 반사시켜, intensity 값을 낮게 나타내게 할 수 있다.¹⁵⁾ 젖음에 의해서 액체가 공기를 종이 내부로 밀고, 액체와 종이의 접촉이 향상되면, 공기에 의한 초음파 반사가 없어지고, intensity 값은 증가하게 된다. 이후에 액체가 종이 내부로 침투해 들어가면서 intensity 값은 감소하게 된다. PVAm 농도 0%인 경우, 즉 증류수에

사용하여 측정된 경우에 초기 피크가 보이지 않는 것은, 물의 점도가 낮아서 종이 액체와 접촉하는 순간에 즉시 젖음이 발생하였기 때문이다.

Fig. 3은 액체 침투 30초 후의 intensity 값을 보여준다. 본 연구에서는 PVAm 용액에의 함침 시, 용액의 종이 내부로의 침투 정도를 측정하기 위해서, 30초에서의 intensity 값을 비교하였다. 일정시간에서의 intensity 값은 종이 액체를 흡수한 부피와 상관관계가 있고, Cobb 사이즈도와 높은 상관관계를 나타낸다고 보고되었다.¹⁸⁾

동일 여수도에서 비교한 경우에, PVAm 용액의 농도가 높은 경우에 intensity 값이 높게 나타났다. 이는 액체의 점도가 높아서, 두께방향으로의 침투속도가 느리다는 것을 의미한다. 또한 모든 PVAm 용액 농도에서 동일하게, 펄프의 고해 정도가 액체 침투 정도에 영향을 미쳤다. 고해를 많이 한 경우에 동일 시간대에서 intensity 값이 높게 나타났다. 일반적으로 고해를 하게 되면 섬유 길이가 짧아지며 미세분이 발생하고, 소섬유화가 진행되어, 섬유 간 결합이 증가하고, 종이 구조는 치밀해진다. 결과적으로 공극의 비와 크기가 감소하여 액체 침투가 느려졌을 것으로 사료된다.

3.2 평량이 액체 침투에 미치는 영향

Fig. 4에서 보는 바와 같이 PVAm 용액의 농도가 30%인 경우에, 평량의 변화에 따른 액체 침투 정도는 큰 차이가 없었다. 그러나 PVAm 농도가 0 및 10%, 즉 액체의 점도가 낮은 경우에 종이의 평량이 낮을수록 intensity가 낮게 나타났다. 즉, 액체 침투가 더 수월하다는

것을 의미한다.

일반적으로 종이의 평량이 낮으면 종이의 두께는 얇게 된다. 이로 인하여 액체의 침투 경로가 짧아지게 되며 침투 속도가 빨라질 수 있다. 또한, 수초지 제조 시 동일한 프레스 압력을 가하게 되면, 종이의 평량에 따라서 종이의 밀도 또는 벌크도 영향을 받게 된다. Table 3에서 보는 바와 같이 평량을 달리하여 초지한 샘플들의 경우, 평량이 낮은 경우에 종이의 벌크가 높게 나타났다. 평량을 80에서 160 g/m²으로 증가시킨 경우에, 종이의 벌크는 2.06에서 1.86 cm³/g으로 9.71% 감소하였다. 종이의 밀도가 높은 경우에, 종이 내 공극의 부피가 감소하고 공극의 직경이 감소하여, 액체의 침투가 느려지게 되었다고 사료된다.

3.3 Calendering이 액체 침투에 미치는 영향

Fig. 5는 평량 80 g/m²인 종이를 캘린더 통과 횟수를 달리하여 밀도를 변화시킨 종이의 액체 침투 정도를 측정된 결과를 보여준다. Table 5에서 보는 바와 같이 벌크가 2.06 cm³/g인 종이를 1회 캘린더링 함에 따라 벌크가 1.23 cm³/g으로 감소하였고, 5회 통과 시 1.13 cm³/g으로 캘린더링 하지 않은 시편에 비해서 45.15% 감소하

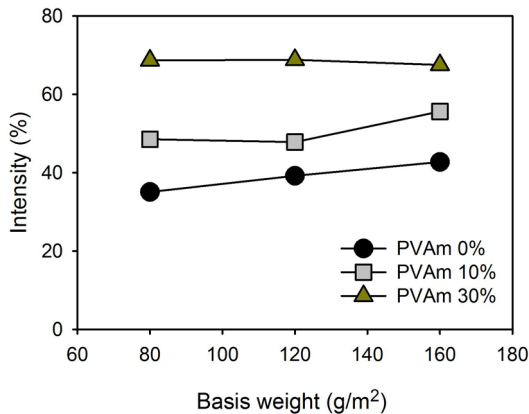


Fig. 4. Effect of basis weight on liquid absorption of paper at various PVAm concentrations.

Table 3. Effect of basis weight on the bulk of paper

Grammage (g/m ²)	Bulk (cm ³ /g)
80	2.06
120	1.99
160	1.86

였다. 종이를 캘린더링 처리를 하면, 종이가 평활해지고 동시에 종이의 두께가 감소하며 공극구조가 치밀해진다 는 것은 일반적으로 알려진 사실이다. 캘린더 횟수를 증가시키에 따라서 intensity 값이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 종이의 두께가 얇아져, 액체 이동 경로가 짧아졌음에도 불구하고 intensity 값이 증가하였다는 것을 의미한다. 즉, 종이의 두께보다는 액체가 이동할 경로를 제공하는 공극 구조가 더 주요한 인자라는 것을 암시한다. 캘린더 통과 횟수가 증가함에 따라, 종이 내의 공극 구조가 치밀해졌고, 이에 따라 액체의 침투가 느려져서 intensity 값이 커졌다고 판단된다.

3.4 충전제 함량이 액체 침투에 미치는 영향

Fig. 6(A)에 충전제 첨가량이 여러 농도의 PVAm 용액의 종이 두께 방향에서의 침투에 미치는 영향을 나타 내었다. 세 가지 PVAm 용액 농도에서 모두, 충전제 첨가가 증가함에 따라 intensity 값은 감소하였고, 첨가량 20% 이후에서는 intensity 값의 변화가 없었다. 충전제 첨가량이 증가함에 따라서 액체의 침투 증가하지만 일정 수준 충전제가 첨가되게 되면 액체의 침투속도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

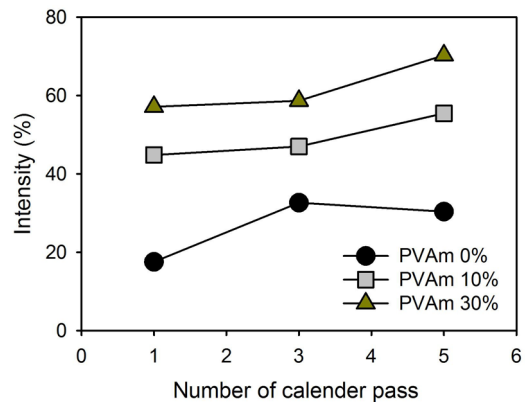


Fig. 5. Effect of the number of calender pass on liquid absorption of paper at various PVAm concentrations.

Table 4. Effect of calendering on the bulk of paper

Number of calender pass (pass)	Bulk (cm ³ /g)
1	1.23
3	1.14
5	1.13

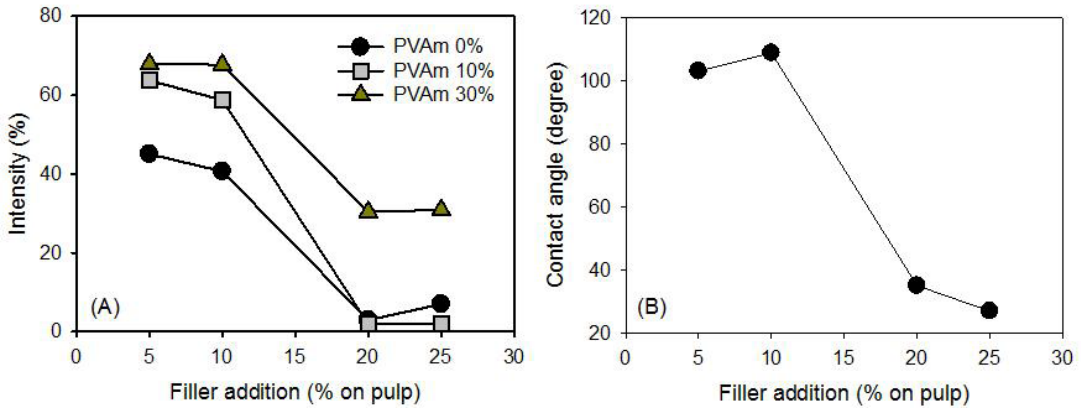


Fig. 6. Effect of filler addition on liquid absorption of paper at various PVAm concentrations (A) and on the contact angle of water on paper surface (B).

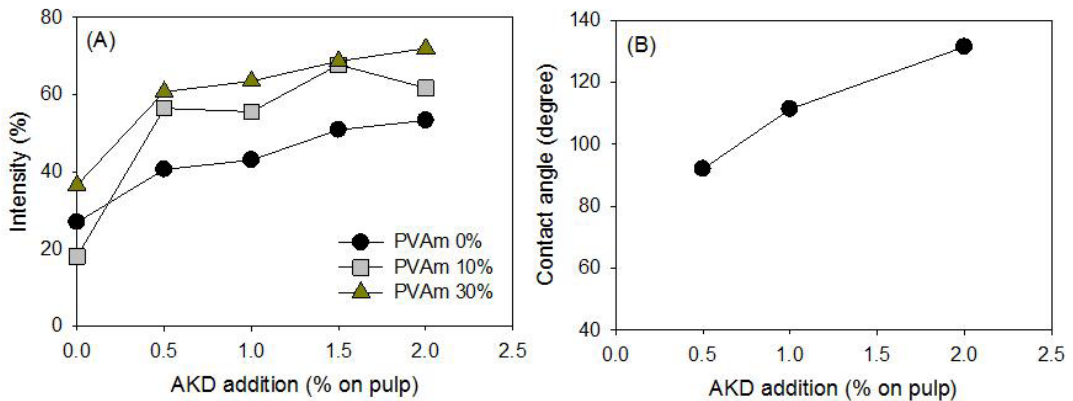


Fig. 7. Effect of AKD addition on liquid absorption of paper at various PVAm concentrations (A) and on the contact angle of water on paper surface (B).

본 연구에서 사용된 충전제는 scalenohedral 형태의 PCC를 사용하였다. 충전제는 섬유와 섬유사이의 결합을 방해하며 지필 형성 시 종이의 공극 구조에 큰 영향을 미치게 된다.^{19,20} Cho와 Garnier는 회분이 23% 정도 되도록 PCC로 충전한 종이는 0.07-4 μm 정도의 작은 공극이 증가함을 보고하였다.¹⁹ 종이 내 공극이 증가함에 따라 액체의 침투가 용이해져서 intensity가 감소한 것도 한 가지 이유라고 사료된다.

또한 사이즈제인 AKD와 충전제를 같이 사용하게 되면, AKD가 친수성인 섬유표면에 흡착하는 대신에 비표면적이 상대적으로 큰 충전제 표면에 흡착할 가능성이 높아진다. Karademir 등은 PCC는 clay나 TiO₂같은 다른 충전제들 보다는 AKD 흡착량이 작지만, AKD의 가

수분해를 가장 심각하게 촉진시키어, PCC의 사용량 증가는 사이징 효과를 크게 감소시킨다고 보고하였다.²¹ Fig 6(B)에 나타난 바와 같이 AKD를 펄프 대비 0.8% 투입하여 초지하였지만, PCC의 투입량이 20% 이상인 경우 사이징 효과가 거의 나타나지 않았다. PCC 첨가량을 증가시키에 따라 종이 표면의 친수성이 높아져 접촉각이 작아진 것도 액체의 침투가 용이해져 intensity 값이 감소된 이유라 사료된다.

3.5 사이즈제 첨가가 액체 침투에 미치는 영향

사이즈제로 사용한 AKD의 첨가량을 0%에서 2%로 증가시키에 따라 PVAm 용액의 종이 두께 방향 침투에 미치는 영향을 Fig. 7(A)에 나타내었다. 세 가지 PVAm 농

도에서 모두 AKD 첨가량이 증가함에 따라서 intensity가 증가되었다. 소수성 물질인 AKD를 첨가하면, AKD가 친수성 셀룰로오스 섬유 표면에 흡착하여, 소수화시킨다는 것은 잘 알려진 사실이다. Fig 7(B)에 나타난 바와 같이 종이 표면에서 증류수의 접촉각을 측정한 결과는 AKD 첨가량을 펄프섬유 대비 0.5% 이상 첨가하면 접촉각이 90° 이상으로 증가되어 소수화되었다는 것을 나타낸다. AKD의 첨가량을 증가시키면 친수성인 섬유의 표면이 소수화되어 액체의 침투가 힘들어지고, 결과적으로 intensity 값이 증가되었다고 판단된다.

4. 결론

PVAm 용액이 종이의 두께 방향으로의 침투 정도에 영향을 미치는 인자들에 대하여 조사하기 위해 고해도와 평량, 캘린더링 횟수, 충전제 첨가량, 사이즈제 첨가량을 변화시켜 시편을 제작하고, 세 가지 농도의 PVAm 용액과 PEA를 사용하여 종이 두께 방향에서의 PVAm 침투 정도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

PVAm 용액이 종이의 두께방향으로 침투 시 종이의 공극 구조와 표면화학특성, 또한 PVAm 용액의 점도가 침투정도에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 종이의 공극구조는 고해도와 충전제 첨가에 의해서 조절할 수 있고, 종이의 소수성은 내침사이징에 의해서 조절할 수 있어, 이들 인자들의 조절에 의해서 함침 시 액체의 흡수 속도를 조절 할 수 있으리라 판단된다. 상대적으로 별키한 구조에서 액체의 침투 속도가 빠르며 종이의 구조가 치밀해 지면 액체 침투 속도가 느려졌다. AKD로 사이징 처리 시 펄프 섬유 표면의 소수성이 강해지며, 이로 인해서 액체 침투가 원활하지 않은 것을 확인하였다. 또한 함침 시 액체의 침투 속도를 최대한으로 빠르게 하려면 함침 용액의 점도를 낮추는 것이 유리하다고 판단된다.

사사

본 연구는 2013년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2013201010211B).

Literature Cited

1. Kato, K. L. and Cameron, R. E., A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification, *Cellulose* 6:23-40 (1999).
2. Nazhad, M. M., Recycled fiber quality - A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11(3):314-329 (2005).
3. Ketola, H. and Andersson, T., Dry-strength additives, In *papermaking Science and Technology*, Neimo, L. (ed.), Vol. 4, Fapet Oy, Finland, pp. 269-287 (1999).
4. DiFlavio, J.-L., Bertoia, R., Pelton, R., and Leduc, M., The mechanism of polyvinylamine wet-strengthening, *Proceedings of 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK, pp. 1293-1361 (2005).
5. Hong, H. and Pelton, R., The surface tension of aqueous polyvinylamine and copolymers with N-vinylformamide, *Colloid and Polymer Science* 280:203-205 (2002).
6. Chen, X., Wang, Y., and Pelton, R., pH-dependence of the properties of hydrophobically modified polyvinylamine, *Langmuir* 21(25):11673-11677 (2005).
7. Notley, S. M., Chen, W., and Pelton, R., Extraordinary adhesion of phenylboronic acid derivatives of polyvinylamine to wet cellulose: A colloidal probe microscopy investigation, *Langmuir* 25(12):6898-6904 (2009).
8. Geffroy, C., Labeau, M. P., Wong, K., Cabane, B., and Cohen Stuart, M. A., Kinetics of adsorption of polyvinylamine onto cellulose, *Colloids and Surfaces A* 172:47-56 (2000).
9. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E., Champ, S., and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers I - Adsorption from salt-free solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 258:219-227 (2003).

10. Shulga, A., Widmaier, J., Pefferkorn, E., Champ, S., and Auweter, H., Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers II – Adsorption from electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 258:228–234 (2003).
11. Chen, W., Leung, V., Kroener, H., and Pelton, R., Polyvinylamine–phenylboronic acid adhesion to cellulose hydrogel, *Langmuir* 25(12):6863–6868 (2009).
12. Son, D. J. and Kim, B. Y., Study of paper strength properties with polyvinylamine, *Journal of Korea TAPPI* 37(4):26–31 (2005).
13. Son, D. J. and Kim, B. Y., Improvement of wet-end performance and paper strength with polyvinylamine, *Journal of Korea TAPPI* 37(5):63–69 (2005).
14. Tanaka, H. and Senju, R., Preparation of polyvinylamine by the Hofmann degradation of polyacrylamide, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 49(10):2821–2823 (1976).
15. Cho, B.-U., Ryu, J.-Y., Son, D. J., and Song, B.-K., Application of cationic PVAm–anionic PAM dry strength aids system on a Kraft paper mill, *Journal of Korea TAPPI* 42(3):50–57 (2010).
16. Kim, H.-J., Won, J. M., and Cho, B.-U., Strength improvement of linerboard by impregnation with PVAm, *Journal of Korea TAPPI* 44(1):58–63 (2012).
17. Washburn, E. W., The dynamics of capillary flow, *Physical Review* 17:273–283 (1921).
18. Skowronski, J., Gruener, G., and De Groot, W., Ultrasonic systems for liquid absorption measurements: Part 2. Validation of ultrasonic testing for liquid absorption uniformity, *Practical Papermaking Conference Proceedings, Session 5*, TAPPI Press, Milwaukee (2005).
19. Cho, B.-U. and Gariner G., Effect of the paper structure and composition on the surface sizing pick-up, *Tappi Journal* 83(12):60 (2000).
20. Singh, R., Lavrykov, S., and Ramarao, B. V., Permeability of pulp fiber mats with filler particles, *Colloids and Surfaces A* 333:96–107 (2009).
21. Karademir, A., Chew, Y. S., Hoyland, R. W., and Xiao, H., Influence of fillers on sizing efficiency and hydrolysis of alkyl ketene dimer, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 83:603–606 (2005).