

액체 침투 특성과 표면 거동 분석을 이용한 사이즈도 자동측정법

이지영 · 김경철 · 김철환[†] · M.I. Sheikh · 박현진 · 김성호 · 심성웅 · 조후승
접수일(2012년 3월 7일), 수정일(2012년 3월 23일), 채택일(2012년 4월 9일)

Automatic Test Method of Sizing Degree by Analysis of Liquid Penetration and its Surface Behavior

Ji-Young Lee, Gyung-Chul Kim, Chul-Hwan Kim[†], M.I. Sheikh, Hyun-Jin Park,
Sung-Ho Kim, Sung-Woong Sim, and Hu-Seung Cho

Received March 7, 2012; Received in revised form March 23, 2012; Accepted April 9, 2012

ABSTRACT

This study was to develop a novel automatic system for measuring Stöckigt sizing degree and contact angle at a time. The conventional methods to measure sizing degree had serious problems in obtaining significant differences according to different dosages of a sizing agent, and moreover they disclosed unique limitation due to liquid types used and tester's subjectivity. However, the newly developed system could get reproducible results through total automation of all procedures including liquid dropping, image acquisition and measurement of both Stöckigt sizing degree and contact angle. For the Stöckigt sizing test, the automatic system could measure sizing degree with more definite differences according to different dosage of AKD, compared to the conventional method. For the contact angle test, the automatic system showed a similar trend to the conventional method but had smaller contact angles due to distortion of an image focus by a sheet curl than the conventional testing machine. The problem from the image out of focus due to specimen curl will be overcome with adopting a new specimen holder for the future system.

Keywords: *automatic system, sizing, Stöckigt sizing test, contact angle, image acquisition*

1. 경상대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Products, IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea)

[†] 교신저자 (corresponding author's E-mail: jameskim@gnu.ac.kr)

1. 서론

티슈나 위생용지를 제외하고는 초지 공정을 통해 생산되는 대부분의 지종은 액체의 습윤과 침투에 대해 저항성을 가져야 한다. 사이징은 친수성 셀룰로오스 섬유들로 구성되어 있는 종이에 발수성을 부여할 목적으로 사이즈제라 불리는 약품을 첨가하여 내수성을 부여하는 과정이다. 특히 지료 조성 단계에서 사이즈제를 첨가하여 사이징 효과를 발휘시키는 과정을 내침 사이징이라 하고, 이와는 달리 건조된 지필의 표면에 사이즈제를 도포하는 과정을 표면 사이징이라 한다. 사이징을 하는 목적은 사이즈 프레스나 도공과 같은 가공공정에서 액체의 침투 속도를 조절하고, 인쇄공정에서 액체 흡수나 습윤 속도를 조절하고, 마지막으로 우유 팩 원지, 포장지, 벽지 등과 같이 많은 지종의 사용성(serviceability)을 제어하는 것이다.¹⁾

습윤된 표면과 습윤되지 않은 표면을 실제로 구분하는 것은 물이 연속적인 필름 형태로 표면을 덮는가, 아니면 표면에 작고 분리된 액적 형태(접촉각)로 만들어지는가이다.²⁾ 사이즈제와 같이 긴 탄소 체인을 갖는 분자는 가장 낮은 자유에너지 상태로 만들기 위해 흡착 동안 선택적으로 배향한다. 즉, 분자의 극성 부분은 종이의 표면을 향해 배향되고, 비극성 부분은 종이의 표면 바깥쪽으로 남겨 놓는다. 종이 표면과 접촉한 액체는 큰 접촉각과 낮은 습윤성을 주는 탄화수소층과 접촉하게 된다.³⁾ 이와 같이 시편 표면의 습윤 특성의 차이를 이용하여 사이즈도를 측정하는 방법이 접촉각 측정법이다.

침투란 섬유들 사이의 모세관, 공극, 그리고 틈을 통하여 액체가 이동하는 것을 의미한다. 이러한 액체 침투는 사이징 정도, 시트의 내부 구조, 그리고 종이의 표면 구조에 영향을 받는다.⁴⁾ 또한 종이를 통하여 액체가 이동하는 것은 종이 소수성뿐만 아니라 액체의 표면장력과 화학적 성질에 따라 달라질 수 있다.^{5,6)} 이러한 액체의 침투 특성을 이용하여 사이즈도를 측정하는 방법은 허쿨리스 사이즈도 시험법, 스테키히트 사이즈도 시험법 등이 있다. 허쿨리스 시험법은 Neimo (1994)에 의해 확인된 바와 같이 formic acid를 포함하는 잉크를 사용하기 때문에 CaCO₃로 충전된 종이의 경우 잉크에 포함된 formic acid에 의해 Ca²⁺ 이온이 용해될 수 있다.⁵⁾

칼슘 이온의 용해는 강사이징된 종이일수록, 곧 시험 시간이 길어질수록 가속화되어 사이즈도 비교를 어렵게 할 수 있다. 이는 탄산칼슘이 충전된 지종과 클레이가 충전된 지종을 비교할 때 사이즈도 시험의 재현성에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 스테키히트 사이즈도는 실험실에서 간이 시험법으로 널리 사용되고 있지만 Song 등(2006)이 지적한 바와 같이 스테키히트 시험법은 측정자에 따라, 측정 각도에 따라, 그리고 투하되는 FeCl₃(II)의 양에 따라 측정 중점을 인지하는 시점이 달라질 수 있어 재현성에 문제점을 드러낸다.⁷⁾

이외에도 종이의 사이즈도를 측정하는 방법으로 액체의 흡수 특성을 이용하는 콤파이즈도 시험법이 있다. 콤파이즈도는 판지와 같이 평량이 매우 높은 지종에 많이 사용되지만 강사이징된 종이나 약 사이징된 종이에 있어서 민감하게 그 차이를 보여주지 못하는 단점이 있다.⁸⁾

이와 같이 종이의 내수 특성을 정량화하기 위한 사이즈도 측정법은 여러 측정법들이 사용되고 있지만 그 사용법의 특성에 따라 고유의 장단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 액체의 침투 특성과 표면 특성과 관련된 시험법으로 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 동시에 측정할 수 있는 자동측정 시스템을 개발하고자 하였다. 이를 위해 이들 시험법이 안고 있는 문제점들을 보완하여 새로운 측정시스템에 반영하여 신뢰성 및 재현성 있는 자동측정법을 개발함으로써 완벽한 시스템 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 공시재료

침엽수 표백크라프트 펄프와 활엽수 표백크라프트 펄프를 ISO 5264-1에 근거하여 실험실용 Valley beater를 이용하여 각각 여수도 350 mL CSF로 고해한 후 3:7로 혼합하였다. 고해 후 혼합된 지료는 Table 1의 조건과 같이 지료를 조성한 후 실험실용 사각 수초지기를 이용하여 ISO 5269-1에 기초하여 평량 80 g/m², 크기 25×25 cm의 수초지를 제조하였다. 사이징 처리는 중성사이즈제인 Alkyl Ketene Dimer (AKD)를 사용하였고, 정착제로는 양이온성 전분(cationic starch)을 사용하였다.

Table 1. Stock preparation condition

Pulp	Softwood BKP : Hardwood BKP = 3:7
Beating (mL CSF)	350 mL CSF
Cationic starch	0.4% based on OD pulp weight
AKD(%)*	blank 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0

* Based on OD pulp weight

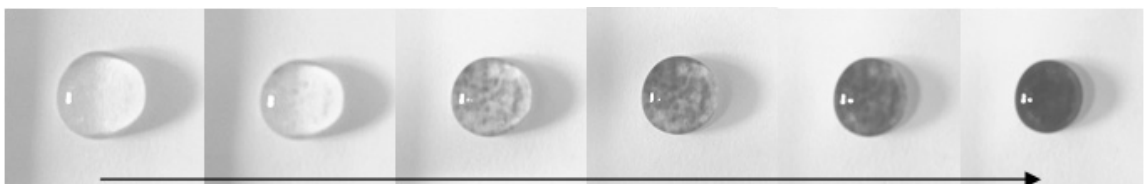
2.2 사이즈도 측정

종이의 사이즈도는 콤파 사이즈도, 스테키히트 사이즈도, 접촉각, 그리고 허쿨리스 사이즈도를 측정하였다. 각 사이즈도 측정을 위해 사용한 측정법은 Table 2와 같다.

스테키히트 사이즈도 측정법의 경우 6% NH₄SCN 용액 위에 놓인 종이 시편 위에 7% FeCl₃(II) 용액 0.06 mL를 떨어뜨린 후 완전한 적갈색이 나타날 때까지 걸린 시간을 측정하여 “스테키히트 사이즈도”로 기록하였다. 아래의 Fig. 1은 FeCl₃(II) 용액이 시편 위에 투하된 후 적갈색으로 변해가는 과정을 경시적으로 보여주고 있다. Fig. 2는 콤파 사이즈도 측정을 위한 기구를 보여준다. 콤파 사이즈도 측정을 위해서는 물을 담을 수 있는 링 모양의 실린더와 시트 표면 위에 물을 제거할 때 사용하는 쿠치 롤로 구성된다. 콤파 사이즈도 측정 방법은 100 mL의 물을 종이 시편 위에 올려진 실린더 내부로 물을 부은 후 120초 후에 물을 버리고 종이 시편이 흡수한 물의 양에 100을 곱하여 g·m⁻²의 값으로 나타낸다. Fig. 3은 허쿨리스 사이즈도 시험기와 측정 원리를 보

Table 2. Standard test method for sizing degree of pper

Testing methods	Standard methods to test sizing degree of paper
Cobb sizing degree	ISO 535:1991, Paper and board — Determination of water absorptiveness — Cobb method
Stöckigt sizing degree	TAPPI Useful Method UM 429, Sizing of Paper (Thiocyanate Flotation)
Hercules sizing degree	TAPPI Standard Method T 530 om-96, Size test for paper by ink resistance (Hercules-type method)
Contact angle	TAPPI Standard Method T 458 cm-94, Surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester

**Fig. 1. Coloration progression during the Stöckigt sizing test.****Fig. 2. Cobb sizing tester: (a) left – testing apparatus, (b) right - couch roll.**

여준다. 허쿨리스 사이즈도 시험법은 종이 시편 위에 포름산 (formic acid) 10 mL을 부은 후 포름산이 종이를 침투함으로써 미리 고정해 놓은 반사 값보다 낮아지는 순간까지 걸린 시간을 측정하여 “허쿨리스 사이즈도”로 기록한다. Fig. 4는 본 실험에서 이용한 접촉각 측정기 (AMS-2001)를 보여준다. 접촉각 측정기는 종이 시편 상에 미량의 액적을 투하한 후 형성되는 액적 영상의 접촉각을 측정한다.

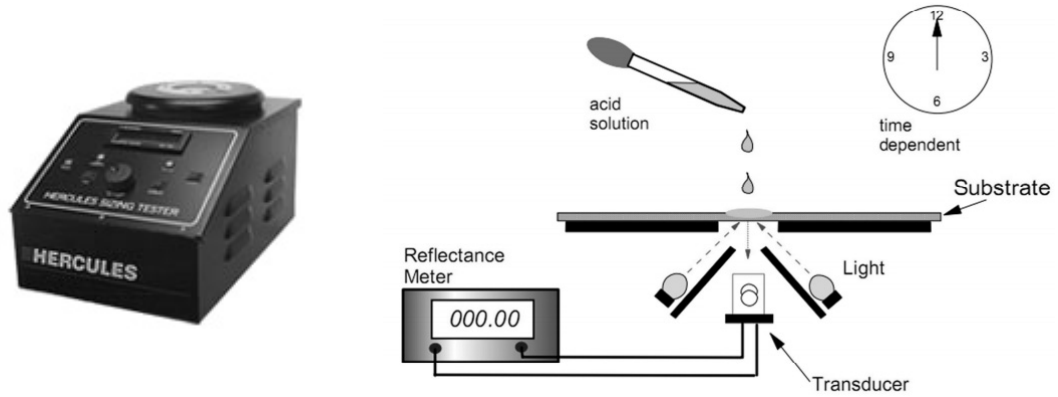


Fig. 3. Hercules sizing tester and its measuring principle.



Fig. 4. Contact angle tester and the image of a liquid droplet.

2.3 스테키히트 사이즈도와 접촉각의 동시 측정을 위한 자동측정시스템의 구성

2.3.1 자동측정시스템의 하드웨어 구성

종이의 사이즈도를 스테키히트 시험법과 접촉각 시험법에 근거로 하여 자동으로, 그리고 동시에 측정할 수 있는 알고리즘을 완성한 후 이를 적용한 자동측정 시험용 시작품을 제작하였다. 시작품의 구성은 아래의 Fig. 5와 같다. Fig. 6은 사이즈도 자동측정시스템은 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 동시에 측정할 수 있도록 액적 투하 장치 및 액적 입력용 카메라로 구성되어 있는 본체와 입력된 영상을 기초로 자동으로 사이즈도와 접촉각을 측정하는 장치로 구성되어 있다. 액적정량 토출장치는 스테키히트 사이즈도 측정을 위해 $FeCl_3(II)$

용액을 정량 토출시켜 주도록 토출 양과 토출 속도를 제어해 주는 장치이고, 조도조절장치는 종이 시편 위에 투하된 액적을 카메라가 명확히 인지할 수 있도록 광원

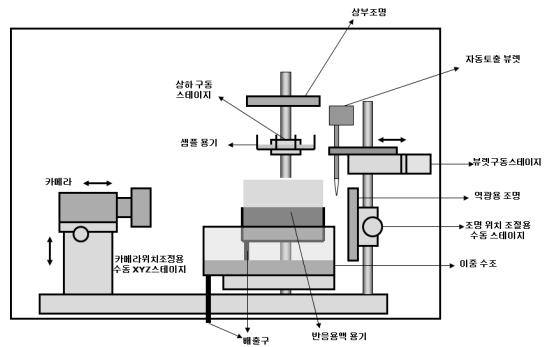


Fig. 5. Schematic diagram for measuring a Stöckigt sizing degree and a contact angle.

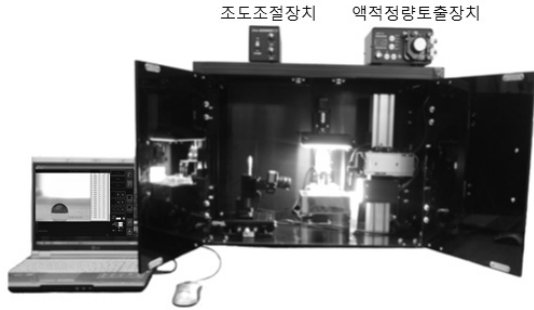


Fig. 6. Automatic system for measuring a Stöckigt sizing degree and a contact angle.

의 세기를 조절해 주는 장치이다.

Fig. 7은 본체 내부의 구성 장치를 확대하여 나타낸 사진들이다. 본체 내부에는 액적 영상을 입력해 주는 카메라, 액적을 정량투하해주는 장치, 종이 시편을 올려놓는 시편 홀더 (holder), 그리고 NH₄SCN 용액을 담은 용기 등으로 구성되어 있다. FeCl₃(II) 용액 정량투하 장치는 종이 시편이 놓여 있는 홀더로 자동으로 이동하여 용액을 정량 투하한다. 측정 시작과 함께 시편 홀더가 하강하여 NH₄SCN 용액이 담겨 있는 용기 안으로 내려와 종이 시편을 NH₄SCN 용액 위에 시편을 띄워 놓으면 정량투하장치가 자동으로 시편 위치로 이동하여 정해진 높이에서 FeCl₃(II) 용액을 정량 토출시킨 후 원 위치로 돌아간다.

카메라는 NH₄SCN 용액 위에 놓여 있는 종이 시편 상에 투하되어 있는 FeCl₃(II) 용액의 영상을 컴퓨터로 실시간으로 전송하는 역할을 하고, XYZ 방향으로 위치 조절이 가능하다. 카메라 렌즈에는 줌 렌즈와 편광 필터가 장착되어 있고, 카메라 광원은 액적 위에 비추는 조명 반사를 최소화하기 위해 LED판 형태의 광원을 사용하였다.

하드웨어 제어 프로그램은 시편 홀더의 상하구동과 자동토출장치의 자동 이송을 제어하고, 측정의 종료 시점도 자동으로 제어한 후 결과 데이터를 생성한다. 영상 분석 프로그램은 액적이 떨어진 직후부터 실시간으로 변화하는 액적의 접촉각을 측정하고, 액적의 색 분석을 통하여 Hue 값의 변화를 모니터링한다.

2.3.2 자동측정시스템의 프로그램 구성

Fig. 8은 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 자동으로

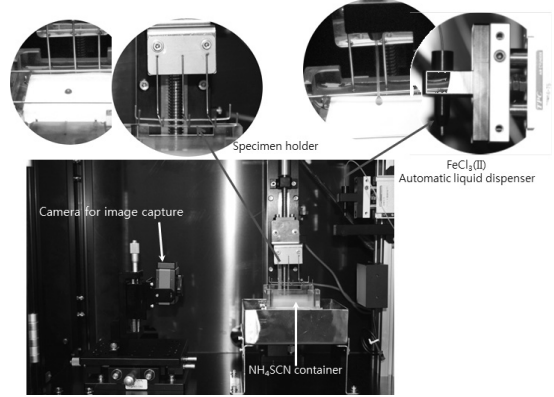


Fig. 7. Components of the automatic system for measuring a sizing degree.

측정하는 프로그램이다. 프로그램은 경시적으로 변하는 액적의 색상을 기록하면서 hue 값과 접촉각을 자동으로 측정하여 액적 영상의 오른쪽에 나타낸다. 프로그램 상의 시작 버튼을 누르면 모든 측정 과정이 자동으로 이루어진다. 즉, 시작 버튼을 누름과 동시에 시편 홀더 상에 놓여 있는 시편이 NH₄SCN 용액에 담겨 있는 용기 안으로 내려가고 FeCl₃(II) 용액이 자동으로 토출되어 종이 시편 위에 투하된다. 종이 상에 형성된 액적은 카메라를 통해 프로그램의 영상 창으로 전송됨과 동시에 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 자동으로 측정한다. 측정을 시작하기 전에 프로그램 상의 측정 간격(초)과 시험 종료 조건에 해당하는 최저 hue 값을 입력하면 입력된 hue 값에 도달할 때까지 걸린 시간을 “스테키히트 사이즈도(sec)”로 인지하게 되고, 동시에 측정이 종료되면서 시편 홀더가 원래 위치로 돌아가면서 측정이 종료된다. 측정 종료와 함께 시간에 따른 접촉각과 hue 값

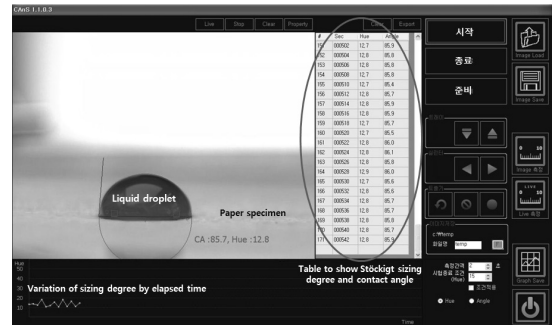


Fig. 8. Program for measuring Stöckigt sizing degree and contact angle.

이 생성되면 엑셀로 데이터 전송이 가능하고 지정된 시간 간격으로 입력된 영상을 불러올 수 있다. 이와 함께 액체의 hue 값 및 접촉각 변화를 동영상으로 저장한 후 관찰이 가능하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재래식 측정법을 이용한 사이즈도 측정

3.1.1 콥 사이즈도

Fig. 9는 펄프 섬유에 대한 전건중량에 대하여 중성 사이즈제인 AKD를 0-1.0%까지 첨가하였을 때 종이에 갖는 Cobb 사이즈도 변화를 보여준다. 콥 사이즈도는 AKD가 0.4% 첨가되었을 때까지는 처리 수준별 큰 차이를 보이지만 AKD가 0.4% 이상 처리되었을 때부터는 처리 수준별 차이를 확인하기가 어려운 단점이 있었다.

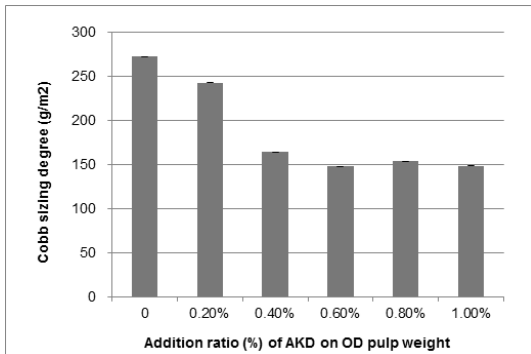


Fig. 9. Cobb sizing degree of paper treated by a different amount of AKD.

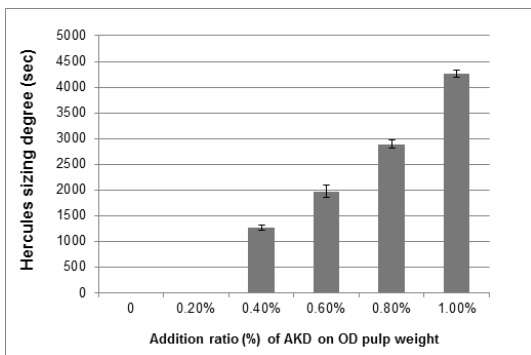


Fig. 10. Hercules sizing degree of paper treated by a different amount of AKD.

3.1.2 허큘리스 사이즈도

Fig. 10은 펄프 섬유의 전건중량에 대하여 중성 사이즈제인 AKD를 0-1.0%까지 첨가하였을 때 종이에 갖는 허큘리스 사이즈도 변화를 보여준다. 콥 사이즈도와는 달리 사이즈제의 처리 수준별로 사이즈도의 차이를 확인할 수 있다.

3.1.3 스테키히트 사이즈도

Fig. 11은 펄프 섬유의 전건중량에 대하여 중성 사이즈제인 AKD를 0-1.0%까지 첨가하였을 때 종이에 갖는 스테키히트 사이즈도를 측정하는 것이다. 이 시험법은 FeCl₃(II)가 NH₄SCN과 만나 Fe(SCN)₃이 만들어지면 서 붉은 적갈색으로 변하는 시점까지 소요되는 시간을 측정하는 것이다. 콥 사이즈도와는 달리 사이즈제의 처리량을 달리함에 따라 처리 수준별 상이한 사이즈도가 얻어졌다.

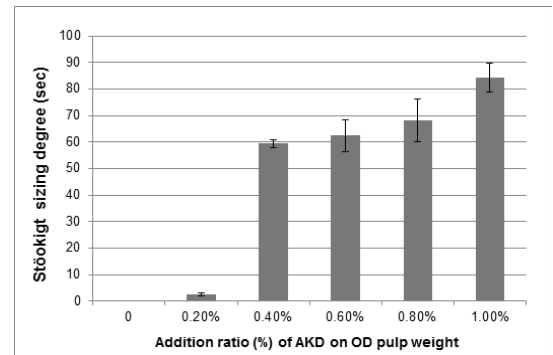


Fig. 11. Stöckigt sizing degree of paper treated by a different amount of AKD.

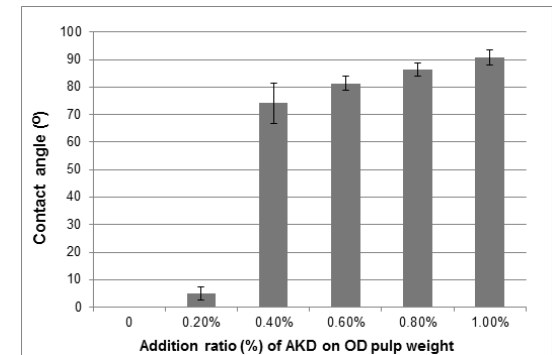


Fig. 12. Contact angle of paper treated by a different amount of AKD.

3.1.4 접촉각

Fig. 12는 펄프 섬유 전건증량에 대하여 증성 사이즈제인 AKD를 0-1.0%까지 첨가하였을 때 종이 표면 상에 액적이 투하된 직후 측정된 접촉각은 사이즈제 첨가량이 증가하면서 함께 커졌다. 이 방법에 따르면 사이즈제 첨가량의 차이에 따라 상이한 접촉각을 얻을 수 있지만 액적이 종이 표면에 투하되는 순간부터 접촉각 측정이 이루어지지 않으면 정확한 측정이 불가능하다. 본 연구에서 개발된 알고리즘은 액적이 종이 표면에 투하된 직후부터 영상을 입력하여 접촉각을 측정할 수 있도록 설계하였다.

3.2 자동측정시스템에 의한 사이즈도 측정

3.2.1 액적의 색 변화 추적

먼저 시스템 구동 프로그램에 액적의 색 변화 측정 간격을 2초로 지정하고 색 변화의 중점에 해당하는 hue 값을 15로 설정하였다. 사이징된 종이 시편을 시편 홀더에 올려놓고 시스템 구동 프로그램의 시작 버튼을 클릭하면 시편 홀더가 NH_4SCN 용액에 담겨 있는 용기 안으로 내려가고 동시에 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 종이 시편 위에 자동으로 정량 투하된다. 종이 시편 상에 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 투하됨과 동시에 시스템은 정해진 시간 간격에 따라 색 변화를 추적하면서 동시에 접촉각을 측정한다. Fig. 13은 AKD가 0.4% 첨가된 종이 시편 상에 투하된 액적의 색 변화 과정과 접촉각 변화 과정을 보여준다. 종이 시편 상에 투하된 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액의 초기 색상은 짙은 노랑색 계통이지만 시간이 경과하면서 NH_4SCN 용액이 종이 두께 방향으로 흡수되어 올라오면서 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액과 발색 반응이 일어나고, 이와 함께 약 130초가 지나면서 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 의 생성과 함께 적갈색 계통으로 변화되기 시작하고 280초가 되면서 완전한 적갈색으로 바뀌면서 반응이 종료된다. 시스템 구동 프로그램은 Fig. 8에

서 본 바와 같이 반응이 종료될 때까지 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 경시적으로 기록하여 엑셀 파일로 저장하게 된다.

새로운 시스템은 사이즈도 측정 동안 측정자의 주관에 의해 발생될 수 있는 문제점과, 동일 시편에 대해서도 투하량, 투하 높이 및 투하속도와 관찰 위치 등에 따라 발생하는 변수들을 모두 보완하였기 때문에 실험 변수에 따른 사이즈도 변이를 최소화할 수 있다. Fig. 14는 사이즈제 첨가 수준별로 자동측정시스템을 이용하여 발색 과정을 추적하면서 동시에 접촉각을 측정하는 이미지다. Fig. 14의 (a)와 같이 사이즈제를 처리하지 않은 무처리 시편의 경우 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 시편 상에 떨어뜨리자마자 적갈색으로 변하면서 액적의 형상이 사라져서 스테키히트 사이즈도와 접촉각 측정이 어려웠다. Fig. 14의 (b)는 AKD가 0.2% 첨가된 시트로서 사이징 발현이 약하게 이루어졌기 때문에 매우 작은 접촉각이 만들어지면서 짧은 시간 내에 적갈색으로 변하였지만 사이즈도와 접촉각 측정은 가능하였다. Fig. 14의 (c)는 AKD가 0.6% 처리된 시트로서 액적의 형상이 오랜 시간 유지되면서 적갈색으로 변하는 시간도 많은 시간이 소요되어 경시적으로 변하는 색상 변화와 접촉각 변화를 측정할 수 있었다. 마지막으로 Fig. 14의 (d)는 AKD가 1.0% 처리된 시트로서 강사이징 되었기 때문에 액적의 접촉각이 매우 크게 형성되었고 적갈색으로 발색되는 시간도 상당히 오랜 시간이 소요되었다.

3.2.2 스테키히트 사이즈도 및 접촉각 변화 추적

새로이 개발된 알고리즘을 적용한 시작품을 이용하여 사이징 처리된 종이의 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 측정하였다. Fig. 15는 AKD를 0.6% 첨가한 종이에 대한 액적의 색상 값 변화와 접촉각 변화를 보여주는 그래프이다. 스테키히트 사이즈도는 종점까지 걸린 시간인 316초가 소요될 때까지 지속적으로 감소하여 액적의 색 변화에 민감하게 반응하였다.

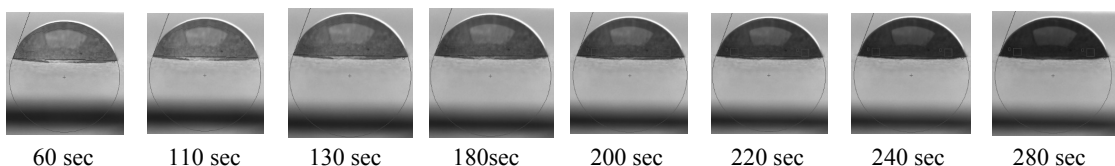


Fig. 13. Coloration procedure of a liquid droplet on a paper specimen sized by 0.6% of AKD.

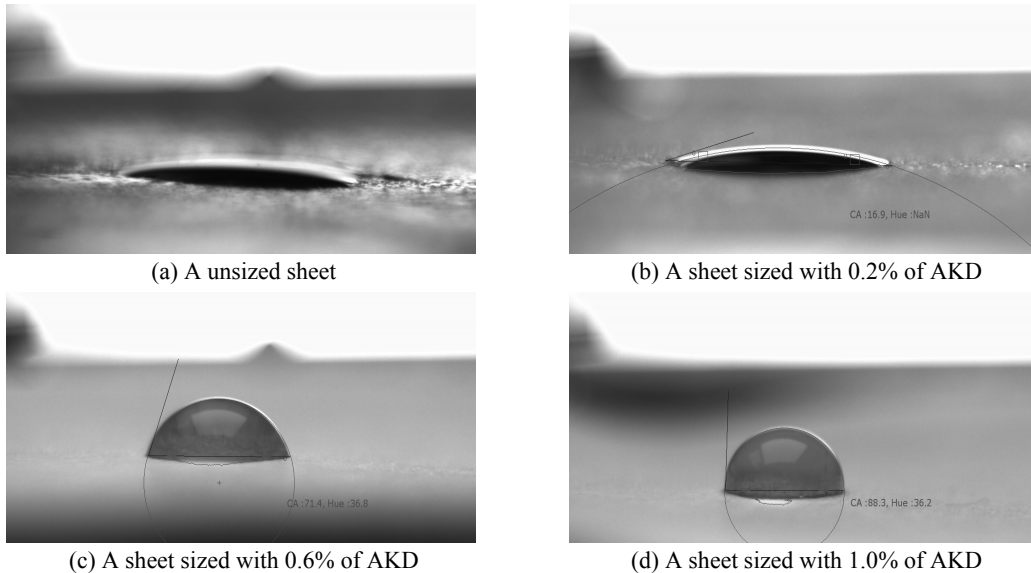


Fig. 14. Shape variation of liquid droplets by different addition ratios of AKD.

하지만 스테키히트 사이즈도와는 달리 접촉각의 경우 AKD 처리량과 무관하게 초기 접촉각의 변이가 매우 컸다. Fig. 15와 같이 AKD가 0.6% 처리된 종이의 경우에 8초 동안 접촉각은 52.5°에서 59.3°까지 약 7° 정도의 변화가 일어난다. 그 시간이 지나면 변화가 없는 일정한 접촉각이 유지되었지만 색상 값과는 달리 접촉각은 액적 투하 후 이와 같은 변이가 생기는 이유에 대해서 알아 볼 필요가 있다. 이것은 Fig. 16의 (a)와 같이 0.05 mL의 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 종이 시편 위에 투하되면서 NH_4SCN 용액 위에 놓인 종이 시편은 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 떨어지는 미세한 충격으로 인해 최초 위치로부터 좌우로 작은 움직임에 노출되기 때문이다. 이 때문에 액적을 입력하는 카메라는 종이 시편의 움직임에 의해 액적이 투하된 위치로부터 액적의 영상을 추적하지 못하고 놓치게 된다. 이로 인해 Fig. 16의 (b)와 같이 알고리즘은 액적이 아닌 초점에서 벗어난 다른 위치의 영상을 액적으로 인식하여 접촉각을 측정하게 된다. 이로 인해 액적이 갖는 그 자체의 접촉각이 아닌 주변의 다른 이미지를 액적으로 인식하여 접촉각을 측정하게 됨으로써 그로 인해 접촉각의 변이를 초래하게 되는 것이다. 하지만 종이 시편의 움직임이 사라지고 액적의 초점이 잡혀지면 알고리즘은 액적의 영상을 추적하여 정상적인 접촉각을 측정한다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 2초

에서 8초 사이에 접촉각의 변이가 관찰되고 그 이후부터는 정상적인 값으로 회복되었다. 따라서 향후 이러한 초기 변이를 방지할 수 있는 하드웨어, 즉 시편 홀더 개발이 필요한 것으로 판단되었다.

또 한 가지 흥미로운 사실은 색상 값이 종점에 도달할 때까지 접촉각은 거의 변화가 없다는 점이다. 일반 접촉각 측정기로 측정된 접촉각은 시간 경과에 따라 종이 갖는 표면장력과 흡수 능력으로 인해 접촉각이 점차 감소한다. 하지만 본 연구에서 개발한 시스템에서는 Fig. 15에서 보는 바와 같이 색상 값의 변화와는 달리 시간 경과에 따른 접촉각의 변화가 거의 없다. 이는 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 종이 시편 위에 투하되는 순간 종이 시편이 놓인 NH_4SCN 용액이 종이의 두께 방향으로 침투하여 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액의 흡수를 방해하게 되고, 이로 인해 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액이 만든 액적의 접촉각은 처음 형성된 접촉각에서 거의 변화가 없게 된다. 물론 종이 표면이 갖는 표면장력에 의해 시간 경과가 지속되면서 접촉각의 매우 작은 감소가 관찰은 되지만 최초 접촉각과의 차이는 미미하다. 그래서 NH_4SCN 용액 없이 접촉각을 측정해 그 변화를 알아볼 필요가 있었다.

Fig. 17은 NH_4SCN 용액 없이 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액만을 AKD 0.6%를 첨가한 종이 시편 위에 투하하여 접촉각과 hue 값 변화를 측정하여 그 변화를 알아본 것이다. 중

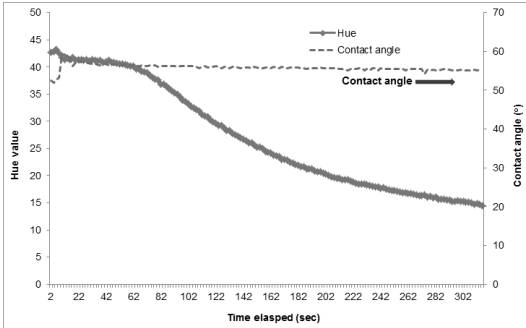


Fig. 15. Change of hue value and contact angle of paper sheets treated with 0.6% of AKD.

이 시편 위에 투하된 용액의 침투 및 흡수를 방해하는 NH_4SCN 용액이 종이 시편 아래에 존재하지 않기 때문에 접촉각은 시간 경과와 함께 일반 접촉각 측정 결과와 마찬가지로 감소하였다. 하지만 색상 값은 $\text{FeCl}_3(\text{II})$ 용액과 NH_4SCN 용액 사이의 발색 반응이 일어나지 않기 때문에 시간이 경과하더라도 거의 변화가 없는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 접촉각의 경우 시간 경과에 따라 접촉각이 감소는 하지만 사이즈제의 첨가에 따라 종이 시편의 표면장력이 감소함으로써 액체의 흡수 및 번짐을 방해하여 시간이 경과하더라도 그 감소 정도가 크지는 않았다. 이러한 현상은 재래식 측정법이나 새로운 알고리즘을 적용한 측정법에서도 동일하게 재현되었다.

3.2.3 재래식 측정법과의 비교

Fig. 18은 자동측정시스템으로 측정된 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 측정한 결과를 재래식 측정법과

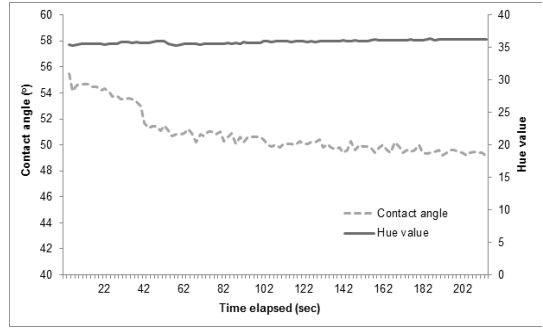
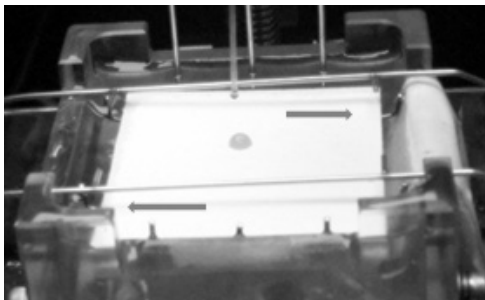


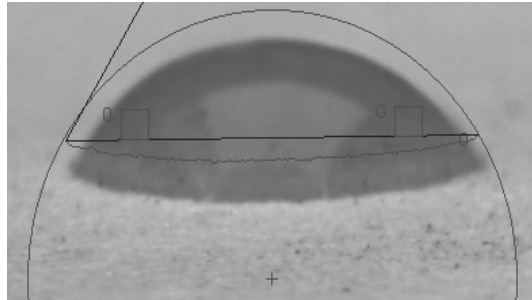
Fig. 17. Contact angle and hue value change measured by the new algorithm according to elapsed time.

비교한 결과를 보여준다. Fig. 18의 (a)에서 보는 바와 같이 스테키히트 사이즈도의 경우 재래식 측정법과 자동측정시스템과는 유사한 경향을 보였지만 자동측정시스템이 AKD 첨가 수준별로 재래식 측정법보다 보다 더 명확한 차이를 나타내었다. 이는 자동측정시스템이 사이즈제 처리 수준별로 사이즈도 차이를 보다 더 확실하게 측정할 수 밝혀 낼 수 있음을 의미하는 것이다. 한 가지 흥미로운 사실은 자동측정시스템으로 측정된 사이즈도가 재래식 측정법으로 측정된 사이즈도보다 20-40초 더 큰 사이즈도를 나타내었다는 사실이다. 자동측정시스템은 정해진 종점까지 발색되는 과정을 추적하여 측정을 종료하기 때문에 인간의 주관적 판단에 의해 시험의 종점이 결정되는 것보다 보다 더 정확하게 사이즈도를 측정할 수 있다.

Fig. 18의 (b)에서 보는 바와 같이 접촉각의 경우 사이즈제 처리 수준별로 일반 접촉각 측정 장치로 측정된 값과 자동측정시스템으로 측정된 값이 유사한 경향을



(a)



(b)

Fig. 16. (a) Minute movement of a paper specimen after dropping $\text{FeCl}_3(\text{II})$ solution, and thereafter (b) a droplet image deviated from a focus.

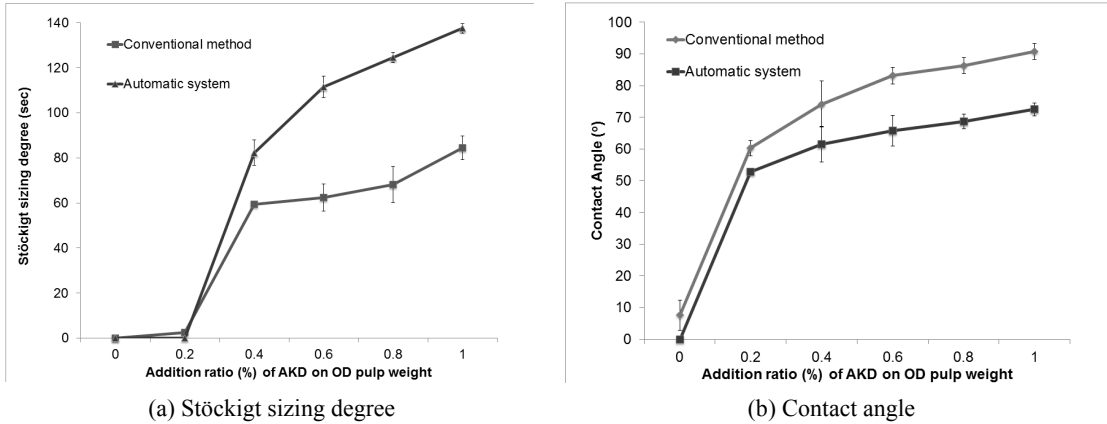


Fig. 18. Variation of Stöckigt sizing degrees and contact angles measured by the automatic measuring system and the conventional testing methods.

나타내었다. 하지만 접촉각의 크기에 있어서는 일반 접촉각 측정 장치로 측정된 값과 자동측정시스템으로 측정된 값 사이에는 10-20° 정도가 차이가 있었다. 즉, 자동측정시스템으로 측정된 접촉각이 일반 접촉각 측정 장치로 측정된 값보다도 10-20° 정도 작은 값을 나타내었다. 이는 액적의 영상을 입력하는 카메라의 각도 차이에서 비롯된 것으로 볼 수 있다. 일반 접촉각 측정 장치는 종이 시편과 90° 각도에서 액적 영상을 입력하여 각도를 측정하지만 자동측정시스템은 액적으로부터 약 2-3° 정도 위쪽에서 액적의 영상을 입력하기 때문에 이러한 차이가 발생하는 것으로 추정된다. 또한 가지는 종이 시편이 NH₄SCN 용액 위에 놓이는 순간 컬(curl)이 발생하여 카메라의 최초 액적 영상 입력 지점으로부터 차이가 발생하게 된다. 반면에 일반 접촉각 측정 장치는 종이 시편의 컬을 방지하기 위하여 종이 시편의 양 끝을 잡아주는 장치가 되어 있어 이와 같은 현상은 일어나지 않았다. 따라서 향후 시스템 개량 단계에서 시편의 컬로 인한 측정 오차를 줄일 수 있는 시편 고정 장치를 추가하여 적용할 계획이다.

4. 결론

본 연구는 스테키히트 사이즈도와 접촉각을 동시에 측정할 수 있는 자동측정시스템을 개발하기 위한 연구이다. 기존 재래식 측정 방법들은 사이즈제 처리 정도에 따라 유의성 있는 차이를 발견하기 어려운 것도 있

고, 측정 과정에서 사용된 시약이나 측정자의 주관 등에 의해 재현성 있는 측정 결과를 얻기 어려운 것도 있었다. 하지만 새로이 개발된 자동측정시스템에서는 측정 과정 동안에 발생할 수 있는 문제점을 보완하여 액적 투하에서부터 측정 단계에 이르기까지 모든 과정을 자동으로 수행되게 함으로써 재현성 있는 결과를 얻을 수 있게 하였다. 자동측정시스템으로 측정된 스테키히트 사이즈도는 재래식 측정 방법보다 사이즈제 처리 수준 별로 보다 더 명확한 차이를 얻을 수 있었다. 접촉각의 경우에는 일반 측정 방식과 마찬가지로 유사한 결과를 얻을 수 있었지만 각 사이즈도 첨가량별로 더 작은 접촉각을 나타내었다. 이는 종이 시편이 NH₄SCN 용액 위에 놓이는 순간 컬(curl)이 발생하여 카메라의 최초 액적 영상 입력 지점으로부터 차이가 발생했기 때문으로 향후 이러한 부분을 보완한 새로운 시스템을 개발할 예정이다.

사 사

이 연구는 2011년도 교육과학기술부 산하 한국연구재단의 지원(No.2012-0005235)을 받아 수행된 연구입니다.

인용문헌

1. Neimo, L., Chapter 7. Internal Sizing of Paper, a Series

- of Papermaking Science and Technology, Vol.4: 150-203(1999).
2. Swanson, J.W., "Mechanisms of paper wetting," *The Sizing of Paper* (W.F. Reynolds, Ed.) TAPPI PRESS, Atlanta, 1989.
 3. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., 1990.
 4. Wilson, W. S., Mechanism of water resistance. *Tappi* 32(9): 429-432(1949).
 5. Neimo, L., Measurement of the hydrophobicity of paper, *Paper Science Centre Communication No. 61*, KCL, Finland: 45(1994).
 6. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solution, *Jr. of Colloid and Interface Science*, 98(2): 500-514 (1984).
 7. Song, D.B., Kim, C.H., Kim, J.O., Byeon, H.S., and Moon, S.O., Automatic Stöckigt sizing test using an automatic recognition principle of colour expression, *APPITA Jr.* 59(5): 396-400(2006).
 8. Kumler, R.W., Testing paper and board for sizing, in *The Sizing of Paper* (W.F. Reynolds, Ed.) TAPPI PRESS, Atlanta: 103(1989).