

# 접촉각 측정 원리를 이용한 새로운 사이즈도 측정기 (제1보)

- 자동 접촉각 측정 원리의 개발 -

이찬용<sup>1)</sup> · 김철환<sup>†</sup> · 최경민<sup>2)</sup> · 박종열 · 권오철<sup>3)</sup>

(2003년 5월 13일 접수; 2003년 6월 20일 채택)

## Development of a Novel System for Measuring Sizing Degree Based on Contact Angle (I)

- Development of a Novel Principle for Automatic Measurement of Contact Angle -

Chan-Yong Lee<sup>1)</sup>, Chul-Hwan Kim<sup>†</sup>, Kyeong-Min Choi<sup>2)</sup>,

Chong-Yawl Park, and Oh-Cheol Kweon<sup>3)</sup>

(Received on May 13, 2003; Accepted on June 20, 2003)

### ABSTRACT

The new principle to measure a sizing degree by a contact angle was developed using an automatic determination of the 3-end point coordinates of the water droplet on a sheet, which could diminish the operator's bias during measurement. A constant amount of water was first placed on a sample sheet by a water dispenser, and then an image of the liquid droplet was captured by a digital camera and then transmitted to a computer. The program measuring for contact angle extracted a liquid contour by Gaussian function combined with a 8-direction chain code. The Euclidean equation was applied to the binary image of the liquid contour in order to measure the diameter of the contour. Finally, the contact angle of the liquid was calculated by using the diameter and the top coordinates. In addition, a surface free energy of the sample sheet and an elapsed time taken up to the complete absorption into the sheet were simultaneously measured with the contact angle.

**Keywords** : *Contact angle, Repellency property, Sizing degree, Surface tension, 3-end point coordinates, Gaussian function, Euclidean equation, Elapsed time*

· 경상대학교 농업생명과학대학 임산공학과(농업생명과학연구원)(Department of Forest Products(IALS), College of Agriculture & Life Sci., Gyeongsang National University, JinJu, 660-701, Korea)

1) 태광화학(주), Taegwang Chemicals Co., Ltd., Daelim Acrotel, Suite #2912, 467-6 Dogok-Dong, Gangnam-Gu, Seoul 135-971 Korea

2) (주)미러로스시스템 기술연구소(Mirero Inc., Jie-Chang Bldg., 265-26 Yangjae-dong, Seoul, 137-130, Korea)

2) 한국포장개발연구원(Korea Institute of Packaging Development & Research, DongJu Bld, 852-24 Bangbae-Dong, Seoul, 137-060, Korea)

† 주저자(Corresponding author): E-Mail: jameskim@nongae.gsnu.ac.kr

## 1. 서론

종이는 최종 용도에 따라서 다양한 종류의 액체와 여러 가지 방법으로 접촉하게 되므로 한 종류의 사이즈 측정법으로 모든 지종의 사이즈도를 측정한다는 것은 불가능하다. 또한 액체는 다양한 기작으로 종이에 침투하며, 종이의 흡수성 측정 방법에 따라 한 기작이 다른 기작보다 중요하게 작용할 수 있으므로 적절한 시험 방법과 그 방법에 적합한 침투 액체를 선정하는 것 또한 복잡한 작업이다.<sup>1)</sup>

현재 약 50여 가지의 사이즈도 측정법이 사용되고 있는데, 이들을 크게 구분하여 보면 흡수 시간을 측정하는 방법, 액체 흡수량을 측정하는 방법 및 표면 측정법과 같이 세 가지로 나눌 수 있다. 이 중에서 널리 사용되는 방법들로는 Cobb 시험<sup>2)</sup>, Stökiht 시험<sup>3)</sup>, Drop 시험<sup>4)</sup>, Hercules 시험<sup>5)</sup>, Carson curl 시험<sup>6)</sup>, Dry indicator 시험<sup>7)</sup>, Pen & ink 시험<sup>8)</sup>, 접촉각 측정<sup>9~10)</sup> 등이 있다. 그러나 이러한 시험법들은 측정 방법 측면에서 장·단점을 가지고 있고, 가격적인 측면에서도 일부 측정 기기는 고가일 수 있기 때문에 어느 방법이 최적의 방법인가를 결정하기는 어렵다.

현재 제지 산업에서 많이 사용되고 있는 사이즈도 측정법은 Stökiht 시험법과 Cobb 시험법, 그리고 Hercules 시험법이다. 이 중에서 자주색이 발색되는 순간을 포착하는 Stökiht 방법은 실험자의 주관이 많이 개입되어 있어서 동일 시편일지라도 각 실험자마다 서로 다른 측정 결과를 나타낼 수 있으며 또한 측정 시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다. 따라서 간편성, 정확성 및 재현성 면에서 많은 문제점들을 내포한다. Cobb 시험법은 일정 사이징 처리 이상이 되면 사이징의 차이를 확인할 수 없다는 단점이 있다. Hercules 방법은 재현성 있는 사이즈도를 측정할 수 있지만, 잉크 흡수에 따라 반사율이 변하는 시간을 측정하기 때문에 시간이 오래 걸리고, 액체 침투 시간이 매우 짧은 경우 시험 자체가 불가능한 단점을 가진다. 이에 반해 접촉각 측정법은 사이징 처리된 종이 상에 일정량의 액적을 투하한 후 액적이 형성하는 접촉각을 측정하기 때문에 빠르고 간편하게 이용할 수 있다는 장점이 있다.<sup>11)</sup>

접촉각 측정을 위한 방법은 수동식과 자동식 측정법으로 나눌 수 있다. 수동식 측정법은 일정량의 액체를 시편 상에 투하한 후 액적의 형상을 CCD 카메라로 캡처(capture)하여 액적이 시편과 만나는 지점에서 접선을 그었을 때 형성되는 각을 측정하는 정적 측정 방식(static method)이고, 자동식 측정법은 CCD 카메라로 입력된 액적의 형상을 컴퓨터 소프트웨어가 인지하

여 자동으로 접촉각을 측정하는 자동 측정 방식이다. 자동 측정 방식은 접촉각 측정기의 개발업체에 따라 상이한 측정 원리를 적용하고 있기 때문에 보편적인 원리를 찾기가 어렵다. 예를 들면, S사에서 판매하는 접촉각 측정 시스템은 액적의 영상이 시료 표면에 하단에 동일하게 반사되는 영상의 중간 값을 액적의 지름으로 인지하여 접촉각을 측정하지만, 만약 액적 영상이 반사되지 않으면 접촉각 측정이 불가능한 단점을 지니고 있다. 이와 같은 현상은 종이나 같은 흡수성 재료에서 쉽게 나타날 것으로 예측할 수 있다. 따라서 접촉각을 자동으로 측정하기 위해서는 종이 표면의 거칠음 정도, 투하되는 액체의 양, 액체의 투하 높이, 사용 액체의 종류 등 접촉각 측정에 영향을 줄 수 있는 인자가 모두 고려되어야 한다.<sup>12)</sup> 특히 종이 표면은 기타 고분자 재료들에 비하여 보다 거칠고 불규칙하기 때문에 액적의 좌우 접촉에서 형성되는 두 접촉각을 모두 측정하여야만 종이 시편이 갖는 젖음성(wettability)의 정도를 비교적 정확하게 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

현재 출시되고 있는 접촉각 측정기는 플라스틱과 같이 평활한 면을 갖는 재료의 접촉각을 측정하도록 설계되어 있기 때문에 종이나 같이 거친 표면을 가지면서 친수성을 띠는 재료는 정확한 측정이 어렵다. 특히 사이징 처리 되지 않은 종이나 약사이징 처리된 종이는 종이 상에 투하된 액체의 침투가 빠르게 이루어지기 때문에 접촉각 측정이 상당히 어렵다.

따라서 본 연구에서는 기존의 사이즈도 측정 방법들과 접촉각 측정기에서 발견된 단점들을 보완하면서 가장 일반적으로 사용되는 Stökiht 시험법이나 Cobb 시험법과의 우수한 상관관계를 나타내는 자동 접촉각 측정 장치 개발을 위하여 새로운 접촉각 측정 원리를 개발하고자 하였다. 먼저 종이 상에 정량 투하된 액적의 거동을 정확히 인지하여 자동으로 액적의 좌우 접촉각 변화를 측정하고, 강사이징 처리된 종이의 경우 액적의 완전 흡수 시간으로 사이즈도를 표기할 수 있게 하며, 접촉각 측정을 이용하여 사이징 처리된 종이의 표면 자유 에너지, 그리고 젖음 속도도 동시에 측정할 수 있는 접촉각 측정 시스템을 개발하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료 및 초치

공시 재료로는 캐나다산 침엽수와 활엽수 표백 크라프트 펄프(Kinleith)와 국내 H사에서 공급하는 고품분 함량이 20%인 AKD 합성 사이즈제를 사용하였다.

펄프는 TAPPI T-205에 의거하여 실험실용 Valley beater로 300 mL CSF까지 고해한 후 평량 80 g/m<sup>2</sup>로 초치하였다. 이 때 AKD를 펄프 섬유 전건 중량(g)에 대하여 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 3.0, 5.0% 첨가하였고, 양성 전분을 펄프 섬유의 전건 중량(g)에 대하여 0.2% 첨가하였다.

### 2.2 접촉각 측정 원리

#### 2.2.1 자동 접촉각 측정을 위한 적용 원리

본 연구에서는 Visual C++을 이용하여 접촉각 측정에 사용된 프로그램을 위한 알고리즘을 구성하였다. 먼저 종이 상에 형성된 일정량의 액적(droplet)이 형성하는 윤곽선을 추적하기 위해서 액적을 8 방향의 화소 단위로 추적하는 방향 체인 코드(chain code)<sup>13)</sup>와 가우시안(Gaussian) 함수<sup>14)</sup>를 적용하였다.

Fig. 1과 같이 방향 체인코드라는 알고리즘을 사용하여 액적과 종이의 윤곽선을 추출하여 좌표 값을 저장할 수 있었다. 윤곽선 추출과 함께 가우시안 1차 미분(Gaussian first derivative) 값을 얻어낸 후 Eq. [1]과 같은 1차 미분 값을 통해 액적의 윤곽선 상의 점들에 대한 기울기 정보를 얻음으로써 종이 상에 형성된 액적의 윤곽선이 갖는 형상을 정의하였다. 그러나 Eq. [1]의 미분식만을 적용하면 액적의 기울기 외에도 종이 표면에 형성된 작은 형상들(noises)의 기울기도 함께 계산되기 때문에 Eq. [2]와 같은 가우시안 함수를 적용하여 미세 형상들의 기울기를 제거하였다.

$$\nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. [1]}$$

$$G(s) = e^{-(s^2)/(2\sigma^2)} \quad \text{Eq. [2]}$$

where  $s$  is coordinates.

Fig. 2에서는 보는 바와 같이 액적의 형상과 함께 입력되는 잡음(noises)들은 종이 시편이 갖는 표면 요철이나 액적 영상 촬영시 사용되는 주변 광원의 조건에 의하여 형성되었다. 또한 약사이징 처리된 종이 시편은 액적 투하와 동시에 액체가 흡수되는 속도가 빠르기 때문에 액적 주변의 섬유 조직이 팽윤되면서 잡음이 만들어지기도 하였다.

1	2	3
8	0	4
7	6	9

Fig. 1. Directional chain code to define a contour of a liquid droplet.

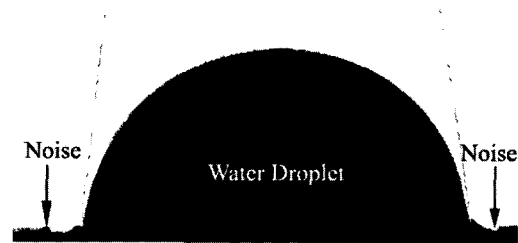


Fig. 2. Noises formed on a sheet surface.

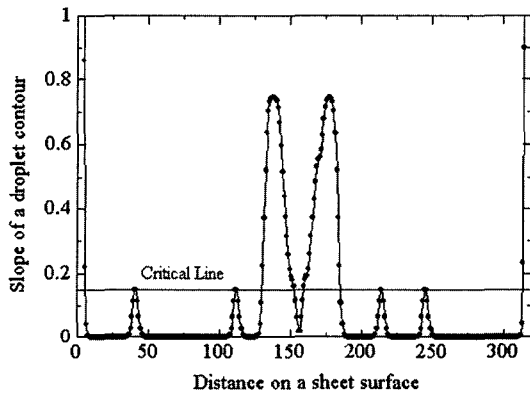
Eq. [3]과 [4]는 가우시안 함수와 미분 함수를 결합하여 가우시안 미분 함수를 생성하는 식을 보여주고 있다. 가우시안 1차 미분 필터를 사용하여 윤곽선의 기울기를 구하면 Fig. 3에 나타난 것과 같이 종이 표면에 형성된 액적 윤곽의 각 점에 대한 기울기 값을 얻을 수 있었다. 이들 기울기 값들 중에서 액적 윤곽의 최소 기울기에 해당하는 임계치(critical line)를 결정하고 난 후 그 이하의 기울기 값들은 종이 상의 미세 노이즈에 해당하는 것으로 간주하여 모두 제거되도록 하였다.

$$\nabla GF = G * \nabla F \quad \text{Eq. [3]}$$

where \* is convolution,  
 $\nabla GF = G * s \quad \text{Eq. [4]}$

wheres is coordinates.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 액적의 양 끝점이 갖는

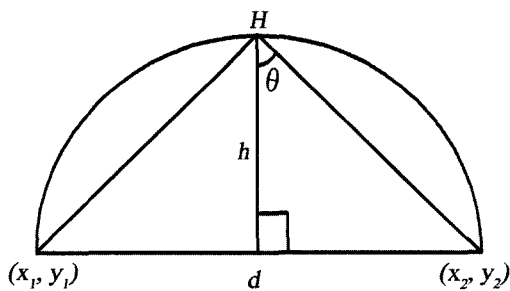


**Fig. 3. Slope variation of a droplet contour formed on a sheet.**

좌표가 정해진 후 액적의 높이( $h$ ), 지름( $d$ ), 각도( $\theta$ )를 추출하였다. 좌표  $(x_1, y_1)$ 는 물방울의 왼쪽 끝점이고, 좌표  $(x_2, y_2)$ 는 액적의 오른쪽 끝점이다. 지름( $d$ )은 Eq. [5]와 같이 유클리드 거리(Euclidean distance) 공식을 이용하였다.

$$\text{Diameter, } d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad \text{Eq. [5]}$$

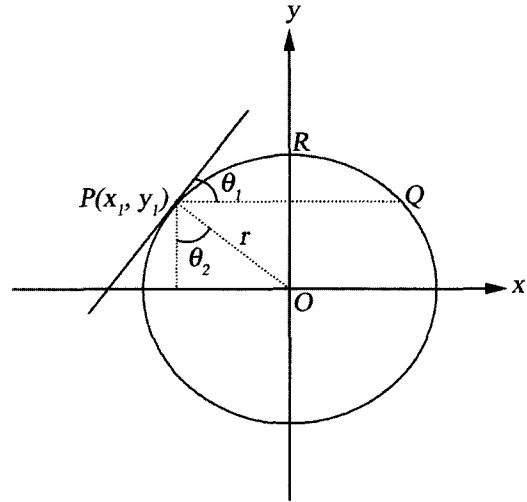
그리고 높이( $h$ )는 위의 공식들을 이용하여 얻어진 윤곽선 좌표를 이용하였다. Fig. 4에서처럼 오른쪽 끝점과 왼쪽 끝점에서 액적의 윤곽선을 따라 좌표를 그렸을 때 이들 사이에 형성되는 각도를 계산하여 각도가 가장 큰 부분을 가장 높은 화소(즉, 정점)  $H$ 로 정한 후 높이  $h$ 를 계산하였다.



**Fig. 4. Schematic diagram to calculate a droplet height.**

높이  $h$ 를 구하게 되면 삼각함수의 정의를 이용하여 Fig. 4에 나타난 각도  $\theta$ 를 구할 수 있다. 여기에서 Fig. 5에서 나타난 것과 같이 각  $\theta$ 를 유지한 상태에서

왼쪽 좌표  $P(x_1, y_1)$ 와 오른쪽 좌표  $Q(x_2, y_2)$ , 그리고 정점  $H$ 를 지나는 원을 그릴 수 있고, 이것을 이용하여 Fig. 5에서 각  $\theta_1$ 을 구하게 된다.



**Fig. 5. Measurement of a contact angle of a liquid droplet formed on a sheet.**

여기에서 점  $P(x_1, y_1)$ 의 접선과 선분  $PQ$ 와의 각  $\theta_1$ 이 점  $P$ 에서의 접촉각으로 정의한다. 이 각( $\theta_1$ )을 구하기 위하여 원 내부의 다른 각  $\theta_2$ 를 이용하였다. 각  $\theta_2$ 는  $\theta_1$ 과 같기 때문에 아래의 수식 Eq. [6]을 이용하여 접촉각을 구하였다.

$$\theta_2 = \arcsin\left(\frac{x_1}{r}\right) \times \frac{180}{\pi}, \theta_1 = \theta_2 \quad \text{Eq. [6]}$$

여기서  $r$ 은 액적의 윤곽선  $PRQ$ 를 따라 그려진 원의 반지름을 나타내고,  $x_1$ 은 점  $P$ 에서의 좌표 값을 의미한다.

위와 같은 방법으로 측정된 접촉각은 액적의 좌우 모두 동일한 각이 측정된다. 그러나 Fig. 2에 나타난 실제 액적의 모양에서 보는 바와 같이 실제 액적의 접촉각은 액적이 투하된 종이 표면의 상태에 따라 좌우에서 다르게 측정될 수 있는 개연성이 충분히 내재되어 있기 때문에 우측의 접촉각도 위의 수식 Eq. [1]-[6]을 동일하게 적용할 필요가 있다. 따라서 최종 접촉각은 액적의 좌우에서 측정된 각들의 평균으로 나타나도록 하였고, 이를 통해 계산된 최종 접촉각을 겉보기 접촉각(apparent contact angle)으로 정의하였다.

### 2.2.2 액체의 침투 시간 측정

일정 수준 이상으로 사이징 처리된 종이에 액적을 투하하면 액적 자체가 갖는 무게로 인하여 비슷한 접촉각을 갖는 액적이 형성되기 때문에 사이즈제 처리 수준별 접촉각의 유의성 있는 차이를 확인하기가 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 종이 상에 투하된 액적의 접촉각이 0°가 될 때까지 소요된 시간을 측정하여 사이즈도로 나타내었다.

### 2.2.3 표면 에너지의 측정

이상의 방법으로 측정된 액적의 접촉각을 이용하면 사이징 처리된 종이 표면의 자유표면에너지(dyne/cm)를 계산할 수 있다. 접촉각 측정 시 사용된 표준 용매가 증류수이기 때문에 Fig. 6에 나타난 표면장력과 온도의 회귀 그래프를 이용하여 특정 온도에서의 표면장력 계산이 가능한 식(Eq. [7])을 유도할 수 있고, 이를 통해 접촉각 측정 시 사용된 용매(증류수)의 온도를 대입하여 물의 표면장력을 계산할 수 있다.

$$r(\text{dyne/cm}) = -0.1457T + 75.6429 \quad \text{Eq. [7]}$$

여기에서  $\gamma$ (dyne/cm)는 물의 표면 장력, T(°C)는 온도를 나타낸다.

표면장력  $\gamma_1$ 을 갖는 액적(증류수)의 접촉각이  $\theta$ 일 때 종이의 젖음성을 평가하는데 사용되는 표면자유에너지( $G_p$ )는 Fig. 7에 나타난 Eq. [8]의 Young의 방정식을 이용하여 계산하였다.<sup>14)</sup> 일반적으로 침투 젖음 현상은 자유에너지가 감소하는 방향으로 일어나므로 표

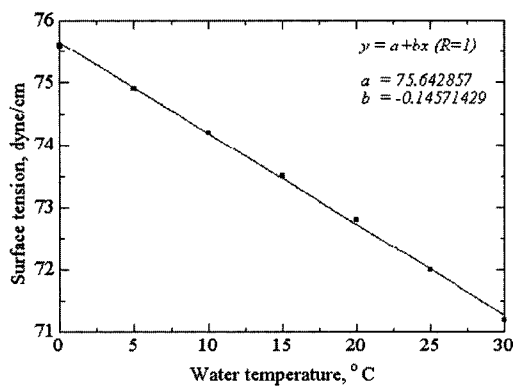
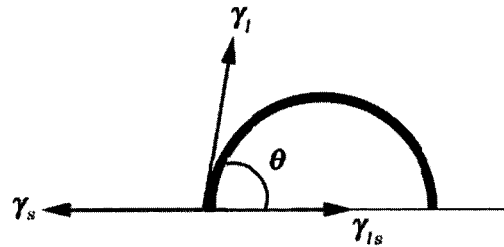


Fig. 6. Surface tension of distilled water according to temperature.

면자유에너지가  $G_p < 0$ 이면, 즉 접촉각  $\theta < 90^\circ$ 이면 침투 젖음이 일어남을 의미한다. 또한 고체 표면으로부터 액체를 분리하는데 필요한 일은 Eq. [9]와 같이 Young-Dupre 방정식을 이용하여 계산할 수 있다.<sup>12,14)</sup>



$$G_p = -r_{sl} - r_s = -r_l \cos \theta \quad \text{Eq. [8]}$$

$$W_{sl} = r_l (1 + \cos \theta) \quad \text{Eq. [9]}$$

Fig. 7. Young's and Young-Dupre's equation for evaluating wettability of a sheet surface.<sup>11), 12)</sup>

### 2.2.4 젖음 속도(wetting rate, R)

TAPPI T 458 cm-94에는 종이 표면에 형성되는 접촉각을 이용하여 종이의 젖음 속도(R)를 계산하는 공식을 정의하였다.<sup>9), 12)</sup> 이 규정에 따르면 종이 상에 액적이 투하되고 난 후 5초가 되는 시점에 형성된 접촉각( $C_5$ )과, 60초가 경과된 시점에 형성된 접촉각( $C_{60}$ )을 Eq. [10]에 대입하여 젖음 속도를 계산할 수 있게 하였다. 그러나 이와 같은 젖음 속도의 계산식은 약사이징된 종이에 대한 젖음성을 평가할 때는 유용하게 사용되지만, 강사이징 처리된 종이의 경우에는 5초와 60초 후의 접촉각 변화가 거의 없을 수 있기 때문에 유용한 측정기준으로 사용하기 어렵기 때문에 본 연구에서는 제외하였다.

$$R = \frac{(C_5 - C_{60})}{55} \quad \text{Eq. [10]}$$

## 2.3. 접촉각 측정 시스템의 구성

### 2.3.1 접촉각 측정 과정

본 연구에서 개발된 접촉각 자동 측정 시스템의 개략적인 구성은 Fig. 8에 나타내었다. 정량토출기에서

시편 상에 일정량의 물방울(약 0.0298 mL)을 투하시키면 카메라로부터 정해진 시간 간격과 영상의 개수를 정하여 연속 이미지들을 입력하는 연속 영상 생성(sequence image creation) 과정을 거친다. 연속 영상에서 얻어진 칼라 영역을 임계값(threshold)을 이용하여 이진화(binary image)시켜서 종이 시편과 물방울은 검은색으로, 배경이 되는 부분은 흰색으로 변환시킨다. 이진화 과정을 통하여 검출된 액적이 형성하는 윤곽선을 추적하기 위하여 8 방향의 화소 단위로 추적하는 방향체인코드를 적용시켜 물방울 영역 검출(droplet area detection) 과정을 수행한다. 영역 검출 과정이 이루어지면 종이 상에 형성된 액적의 높이, 지름, 접촉각, 표면에너지 등에 관한 값들을 자동으로

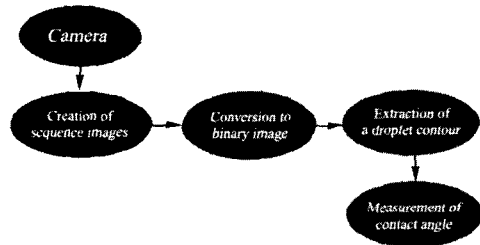


Fig. 8. The components of the automatic contact angle measuring system.

측정하게 한다.

2.3.2 접촉각 측정 시스템의 구성

Fig. 9은 종이 시편 상에 액적이 투하되고 난 후 정해진 시간 간격에 따라 액적이 종이로 침투하는 과정,

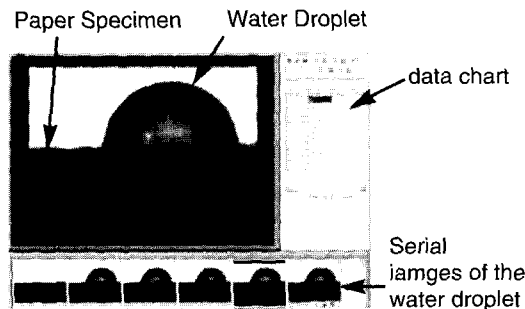


Fig. 9. The automatic contact angle measuring program.

측 접촉각이 정시적으로 변하는 과정을 보여주는 자동 접촉각 측정 프로그램을 나타낸다. 프로그램의 오른쪽에는 시간 경과에 따라 변하는 액적의 높이, 지름, 접촉각 그리고 표면에너지를 보여주는 data chart가 있고, data chart에 나타난 결과 값들은 Microsoft Excel로 전송되어 통계 분석과 그래프로 변환시킬 수 있도록 하였다.

Fig. 10에는 접촉각 측정 시스템을 구성하는 하드웨어를 나타내었다. 하드웨어는 일정량의 액체를 종이 시편 상에 투하하는 정량토출기(water dispenser), 액적의 영상을 촬영하여 접촉각 측정 프로그램으로 전송하는 화상 카메라(imaging camera), 액적 영상의 밝기를 조절해 주는 LED 광원으로 구성하였다. LED 광원은 시편 상에 형성된 액적의 영상을 배경으로부터 분리하여 일정하게 캡처(capture)할 수 있도록 하는데 유리한 광원이었다. 또한 외부 빛에 의한 액적의 왜곡 현상을 방지하기 위하여 시료 받침대, 화상 카메라 및 광원은 검은 색의 밀폐된 구조 안에 위치시켰다. Fig. 11은 자동접촉각 시스템을 구성하는 하드웨어 본체와 측정 프로그램이 설치되어 있는 컴퓨터를 함께 나타내었다.

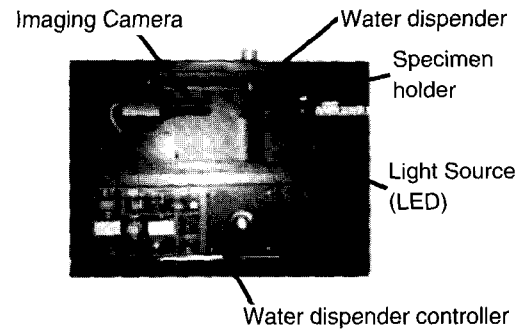


Fig. 10. The components of the contact angle measuring system.

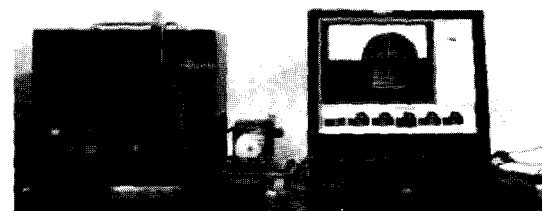
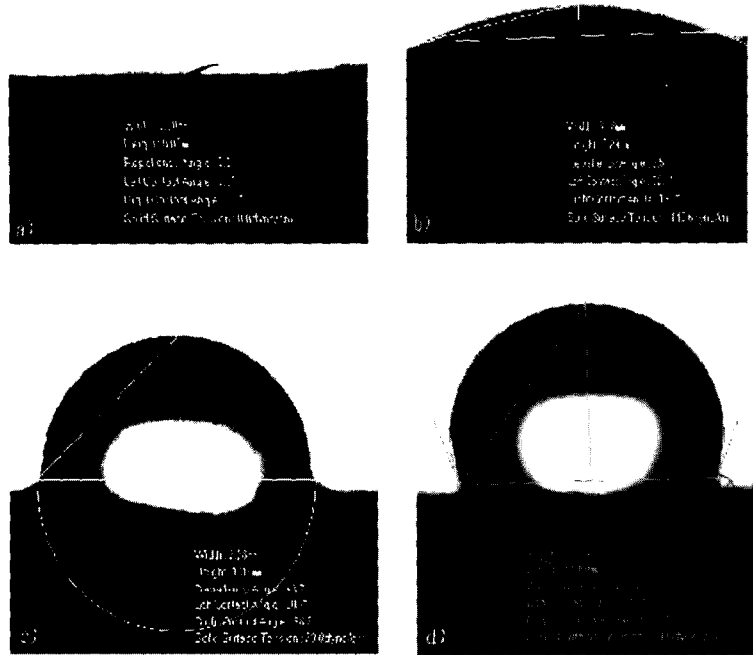


Fig. 11. The contact angle measuring system.



**Fig. 12. Shapes of a water droplet formed on a sheet: (a) a sheet surface before loading a water droplet, (b) a non-sized sheet, (c) a sheet treated with 0.3% of AKD, (d) a sheet treated with 0.7% of AKD. (AKD dosages were based on OD weight of pulp fibers.)**

## 2.4 접촉각 측정

가로 8 cm, 세로 1.5 cm 크기의 종이 시편에 액적(droplet)을 떨어뜨린 후 액체가 완전히 흡수될 때까지 입력한 시간 간격에 따라 액체의 접촉각을 측정하였다. 이 때 각 시간 간격마다 액적의 정지영상이 입력되어 시스템 컴퓨터에 저장되었고, 데이터 차트(data chart)에 나타난 결과 값들은 접촉각의 경시적 변화, 접촉각의 지름 및 높이, 표면에너지 변화, 젖음 속도 등이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 자동접촉각 측정 시스템에 의한 사이즈도 측정

자동접촉각 측정 시스템을 이용하여 사이징 처리를

달리한 시편에 대한 접촉각을 측정하였다. 종이 시편을 시료대에 고정시킨 후 정량토출기로부터 일정량의 액적(droplet)을 시편 상에 투하함과 동시에 종이 상에 형성된 액적의 좌우 접촉각을 측정하여 종이가 갖는 내수성의 정도를 평가하였다. Fig. 12는(a) 액적이 떨어지기 전의 시편의 표면 영상, (b) 사이징 처리되지 않은 시편 상에 형성된 액적의 영상, (c) 펄프 섬유 전건 중량 기준 0.3%의 AKD가 첨가된 종이 표면에 형성된 액적의 영상, 그리고 (d) 펄프 섬유 전건 중량 기준 0.7%의 AKD가 첨가된 종이 표면에 형성된 액적의 영상을 보여 주고 있다. 접촉각 측정 프로그램은 액적이 형성하는 접촉각, 종이 표면의 자유에너지, 액적의 지름 및 높이에 해당하는 값들을 함께 나타낸다.

Fig. 12의 (b)에서 보는 바와 같이 사이징 처리되지 않은 종이는 액적이 종이 상에 떨어짐과 동시에 흡수되어 액적의 형상이 거의 사라지면서 종이 시편의 팽윤을 초래하였고, 반면에 사이즈제 투입량이 증가하면서 액적의 형상이 명확하게 형성되어 가는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 시편 상에 사이즈제 투입량이 증

가할수록 포함되어 있는 AKD 분자들이 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 수산기와 ether 결합을 증가시키고, 이것들이 소수성을 부여함으로써 종이 공극으로의 액체 침투를 지연시키기 때문일 것이다. 또한 소수성 물질인 AKD가 종이 섬유 표면의 표면을 피복함으로써 종이 표면의 표면장력을 감소시켜 액적이 종이 표면에서 흡수되어 퍼져나가는 것을 지연시키고, 이로 인해 종이 표면에 놓여진 액적의 퍼짐 현상이 감소되어 접촉각이 크게 형성되어졌다. 본 연구에서 개발된 접촉각 자동 측정 시스템을 통하여 침투수 펄프로 초지된 종이에 처리된 사이즈제의 첨가량에 따라 변화되는 액적의 접촉각( $^{\circ}$ ), 표면에너지(dyne/cm), 액적의 지름(mm) 및 액적의 높이(mm)를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 사이즈제의 첨가량을 증가시키면 따라 액적의 접촉각이 증가하였고, 이와 함께 종이 표면의 자유에너지도 증가하였다. 접촉각이 증가한다는 개념은 종이와 접한 액적의 지름은 감소하고 액적의 높이는 증가한다는 것을 의미하는데, Table 1에서도 이와 같은 경향을 확인할 수 있었다. 또한 표면 자유에너지는 AKD 첨가량이 0.5%가 넘어 서면서 (+)의 값이 나타나는 것으로 보아 AKD 첨가량이 약 0.5% 미만에서는 침투 젖음 현상이 일어남을 쉽게 확인할 수 있다.

### 3.2 사이즈제 첨가 수준별 액체의 침투 시간 변화

Fig. 13에서 볼 수 있는 바와 같이 일정 수준 이상의 사이즈제가 첨가되면 접촉각 측정에 있어서 유의성 있는 차이를 확인하기가 어렵다. 접촉각이  $90^{\circ}$ 가 넘어 서면서 침투 젖음이 지연되어 액적의 형상이 어느 정도 유지되지만, Fig. 14에 나타난 바와 같이 액적의 자체 무게(W)로 인하여 구형의 형상이 눌리면서 실제 크기가 줄어드는 현상이 발생하였다. 이로 인해 최초

접촉각  $\theta_1$ 이  $\theta_2$ 로 측정되는 한계를 나타내게 되는데 이러한 문제점은 대부분의 접촉각 측정기에서 나타나는 일반화된 현상으로 간주된다. 따라서 접촉각 측정을 통하여 사이즈도를 측정하고자 할 때에는 액적의 눌림 현상으로 인하여 사이즈제 첨가량이 1% 미만에서 이용되어야만 유의성 있는 결과를 얻을 수 있고, 그 이상에서는 액적의 침투 시간 등으로 사이즈도를 평가하는 방법을 이용하여야 할 것으로 사료되었다.

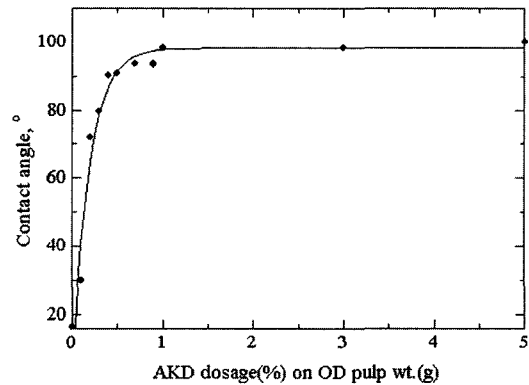


Fig. 13. Contact angle variation of handsheets with addition of AKD.

이러한 문제를 해결하기 위하여 액적의 접촉각이  $0^{\circ}$ 가 되는 시점까지, 즉 액적이 시편 상에 완전히 흡수될 때까지 걸린 시간을 측정할 수 있는 새로운 기능을 이용하여 사이즈도를 측정할 수 있었다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 접촉각 측정과는 달리 사이즈제 첨가 수준별로 접촉각이  $0^{\circ}$ 가 될 때까지 소요된 시간들이 다르게 나타나는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 그러나 사이즈제 첨가량 0.2~0.4%까지는 액체의 완전한 침투가 일어날 때까지 소요된 시간이 큰 차이를 보이지 않고 있는데, 액체가 종이 내로 침투하면서 접촉각 측정의 기준이 되는 기준점이 왜곡되면서  $0^{\circ}$ 가 되는 시점

Table 1. Measured factors on a droplet of water formed on a sheet surface through the automatic contact angle measuring system

AKD(%)*	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.0	3.0	5.0
Contact angle( $^{\circ}$ )	10.6	29.9	57.2	72.3	90.3	91	93.6	93.5	98.2	98.3	100.2
Height (mm)	0.18	0.57	0.91	1.28	1.32	1.4	1.44	1.53	2.59	2.64	2.71
Width (mm)	3.15	4.13	2.96	3.06	2.91	2.92	2.62	2.73	2.65	2.11	2.77
Surface free energy(dyne/cm)	-71.5	-63	-22.1	-12.9	-0.38	1.3	4.6	4.4	10.3	10.5	12.9

\* AKD addition rate was based on OD weight(g) of pulp fibers.



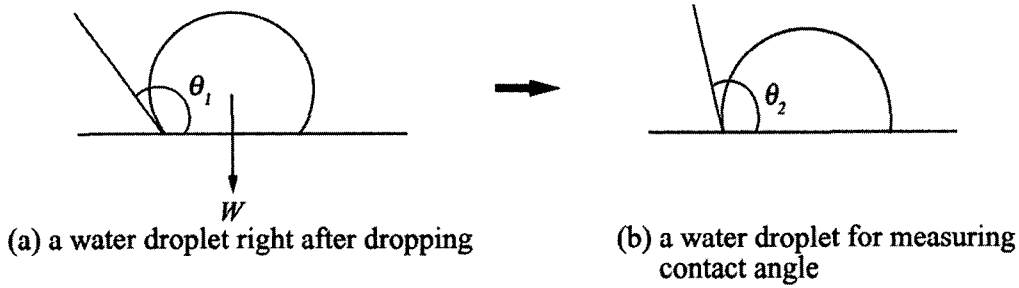


Fig. 14. Distorted contact angle by a weight of water droplet( $\theta_1 > \theta_2$ ).

이 빨리 인식되어 일어난 것으로 추정된다. 따라서 접촉각 측정용 시편을 균일하게 펼쳐진 상태로 고정시켜야만 액체 침투와 함께 시편이 들어 올려지는 현상을 차단할 수 있다. 일반적으로 종이의 사이징에는 사이즈제 첨가량이 0.2-0.4% 범위에서 이루어지지만, 강 사이징된 종이에서도 접촉각 측정을 통하여 액체 흡수까지 소요된 시간이 측정 가능한 지를 확인할 수 있었다.

결론적으로 액체 침투에 의한 사이즈도 측정법이라는 측면에서는 Hercules 시험법이나 Stökiht 시험법과 유사하지만 측정용 시약을 별도로 준비하지 않고 사이즈도를 자동으로 측정할 수 있다는 측면에서 보면 보다 유리한 점으로 간주될 수 있을 것이다.

### 3.3 접촉각의 경시적 변화 측정

Fig. 16은 침엽수 펄프로 제조된 종이에 사이즈제를 0.4% 첨가하였을 때 시간 경과에 따른 액적의 폭, 높이 및 접촉각의 변화를 보여주는 그래프이다. 접촉각과 액적의 높이는 시간 변화에 함께 감소하지만 액적 폭은 접촉각이 0°가 되기 전까지 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 사이징 처리된 종이에 있어서 액체 침투 젖음 현상이 종이의 폭 방향으로 일어나는 것이 아니라 대체로 종이의 두께 방향으로 일어남을 보여주는 증거라 할 수 있다. 이와 같이 종이 상에 놓여진 액적의 접촉각 및 치수 변화 관찰을 통하여 인쇄 잉크의 경시적 거동을 분석하는데도 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

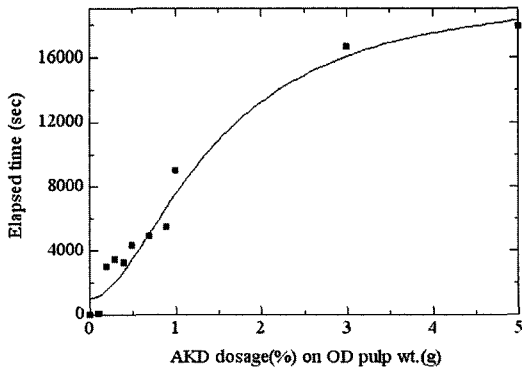


Fig. 15. Elapsed time taken up to the complete absorption of liquid into a sheet.

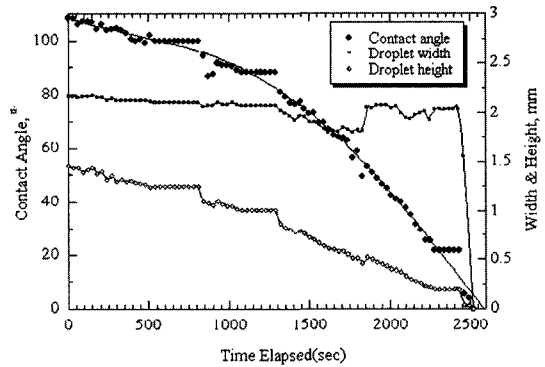


Fig. 16. Change of contact angle, width and height of a water droplet on a sheet surface with time.

Table 2. Elapsed time taken up to the complete absorption of liquid, i.e., the contact angle of 0°

AKD(%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.0	3.0	5.0
Contact angle(°)	10.6	29.9	57.2	72.3	90.3	91	93.6	93.5	98.2	98.3	100.2
Elapsed time(sec)	4	61	3037	3425	3285	4345	4900	5450	9000	16620	17880

## 4. 결론

종이는 본질적으로 물을 잘 흡수하는 특성을 지니고 있지만 대부분의 종이는 내수성을 필요로 하고 있고, 이러한 내수 특성을 평가하기 위한 방법의 일환으로 접촉각을 이용한 사이즈도 측정 방법을 개발하였다. 이는 기존의 접촉각 측정법에 의한 사이즈도 분석의 한계를 벗어나 종이와 같은 흡습성 재료를 대상으로 자동으로 접촉각을 측정할 수 있는 분석법이라 할 수 있다. 측정 원리는 종이 시편 상에 정량도출기를 이용하여 일정량의 액적을 투하하여 액적이 형성하는 액적의 윤곽만을 가우시안 미분법(Gaussian differentials)을 이용하여 추출한 후 유클리드 거리 공식(Euclidean equation)을 이용하여 액적의 지름을 구하였고, 사인 함수를 이용하여 종이 시편 상에 형성된 접촉각을 측정할 수 있도록 구성하였다.

이 시스템에서는 접촉각 측정뿐만 아니라 종이 시편이 갖는 표면자유에너지 변화, 액적이 침투할 때까지 걸린 시간, 액적의 지름 및 높이 등을 동시에 측정할 수 있기 때문에 접촉각 측정 자체만으로 얻기 힘든 다양한 결과 값들을 얻을 수 있게 구성하였다. 또한 경시적으로 변하는 액적의 형상을 연속적으로 캡처(capture)할 수 있기 때문에 종이 상에 인쇄되는 인쇄 잉크의 거동 평가까지도 할 것으로 생각된다. 특히 종이에 대한 사이징 처리를 강하게 할수록 접촉각의 변화가 매우 작기 때문에 유의성 있는 차이를 확인하기 어려웠지만, 액적이 투하된 순간부터 접촉각 0°가 되는 순간까지 소요된 시간을 측정함으로써 종이의 내수 특성을 정량화할 수 있었다.

## 인용문헌

1. Reynolds, W. F., Sizing of Paper, TAPPI Press(1989).
2. TAPPI T 441 om-98, Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard(Cobb test).
3. KS M 7025, Testing method for sizing degree of paper(Stockigt method).
4. TAPPI T 831 om-99, Water absorption of corrugating medium: Water drop penetration test.
5. TAPPI T 530 om-96, Size test for paper by ink resistance (Hercules-type method).
6. TAPPI T 433 cm-84, Water resistance of sized paper and paperboard (Dry indicator method).
7. TAPPI T 832 om-98, Water absorption of corrugating medium: Float curl method.
8. TAPPI T 431 cm-99, Ink absorbency of blotting paper.
9. TAPPI T 458 cm-94, Surface wettability of paper (angle of contact method)
10. TAPPI T 558 om-97, Surface wettability and absorbency of sheeted materials using and automated contact angle tester.
11. Leo Neimo, Papermaking Chemistry, in a series of Papermaking Science and Technology, the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI: pp.151~204 (1999).
12. Hiemenz, P. C., "Surface Tension and Contact Angle." Chapter 6 in Principles of Colloid and Surface Chemistry. pp. 287~352, New York: 287~352(1986).
13. Freeman, H., On the Encoding of Arbitrary Geometric Configurations. IEEE Trans. Elec. Computers, vol. EC-10: 260~268(1961).
14. Papoulis, A., Probability, Random Variables, and Stochastic Processes, McGraw-Hill, New York(1991).