

접촉각 측정 원리를 이용한 새로운 사이즈도 측정기 (제2보)

- 자동 접촉각 측정 시스템의 신뢰성 및 재현성 -

이찬용¹⁾ · 김철환[†] · 최경민²⁾ · 박종열 · 권오철³⁾

(2003년 5월 13일 접수; 2003년 6월 20일 채택)

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

- Reliability and Reproducibility of the New Automatic Measuring System for Contact Angle -

Chan-Yong Lee¹⁾, Chul-Hwan Kim[†], Kyeong-Min Choi²⁾,

Chong-Yawl Park, and Oh-Cheol Kweon³⁾

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

ABSTRACT

The newly developed system for measuring a contact angle on a sheet was examined to investigate reliability and reproducibility of the measured results. It was clearly confirmed that the automatic contact angle measuring system was much faster and more reliable way to determine the water resistance of a sheet, comparing with Cobb and Stöckigt sizing tests. Cobb test showed less significant results with stringently sized sheets, and Stöckigt test exhibited the big deviations by discrepancy of the recognition point of coloring according to different testers in spite of explicit test results. On the other hand, the contact angles measured by the automatic system were reproduced with less deviations, irrespectively of different testers. It was interesting to note that the contact angle might be able to used to predict Cobb and Stöckigt sizing degree, based upon the high correlation coefficients of 0.95 and 0.97. Hereafter the automatic system will be upgraded to predict Cobb and stockigt sizing degree through the measurement of contact angle.

Keywords : *Contact angle, Stöckigt sizing test, Automatic system, Cobb test, recognition point*

· 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)미래로시스템 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

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 가지는 각을 의미하며, 고체와 액체 사이에서 이루는 접촉각의 측정은 접착, 표면처리 그리고, 고분자의 표면분석과 같은 많은 분야에서도 잘 알려진 분석기술이다.¹⁾ 제 1보에서는 종이의 사이즈도를 간편하게 측정할 수 있는 새로운 측정 원리를 개발하여 소개하였다. 가우시안 미분법과 8방향 체인 코드를 활용한 접촉각 측정 원리^{2~3)}는 종이와 같이 흡수성이 크고 표면 거칠기가 큰 재료의 접촉각 측정에 매우 효과적으로 적용할 수 있었다. 특히 사이징이 강하게 처리된 종이의 경우에는 처리 수준별로 사이즈도의 유의성 있는 차이를 확인하기 어려울 수도 있었지만 접촉각이 0°가 될 때까지 소요된 시간을 측정함으로써 종이의 내수성을 측정할 수 있었다. 또한 Young의 식⁴⁾을 적용하여 사이징 처리된 종이 표면이 갖는 표면 에너지도 측정함으로써 종이와 잉크 사이의 흡수성의 정도를 평가하는데 이용할 수 있었다.

현재 제지 산업에서 많이 사용되고 있는 사이즈도 측정법은 Stöckigt 시험법과 Cobb 시험법, 그리고 Hercules 시험법이다.^{4~6)} 이들 시험법들이 갖는 장단점들이 분석되어 새로이 개발된 자동 접촉각 측정법이 갖는 상대적 우수성을 입증할 필요가 있다. 일반적으로 알려진 Stöckigt 시험법은 실험자가 자주색이 발색되는 시점을 결정하는 방법이기 때문에 실험자의 주관 이 많이 개입될 수 있으므로 동일 시편일지라도 측정하는 사람들마다 서로 다른 측정 결과를 나타낼 수 있으며 또한 측정 시간이 오래 걸리는 단점을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 Stöckigt 시험법은 간편성, 정확성 및 재현성 면에서 많은 문제점들을 내포한다. Cobb 시험법은 일정 사이징 처리 이상이 되면 사이징의 차이를 확인 할 수 없다는 단점이 있다. Hercules 방법은 표준 잉크를 사용하여 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. 또한 다른 시험법들과는 비교적 많은 양의 표준 잉크(10 mL)를 사용하여야 하기 때문에 잉크 구입 비용과 사용 후 처리 시 문제점을 가진다.⁷⁾ 이에 반해 자동 접촉각 측정법은 사이징 처리된 종이 상에 일정량의 액적(중류수)을 투하한 후 액적이 형성하는 접촉각을 측정하기 때문에 빠르고 간편하게 이용할 수 있다는 장점이 있다.⁷⁾

본 연구에서는 새로운 원리를 적용하여 개발된 자동

접촉각 측정 시스템이 갖는 신뢰성 및 재현성을 검증하고, 이것을 토대로 기존의 Cobb 시험법이나 Stöckigt 시험법과의 시험 결과를 비교함으로써 범용 사이즈도 시험법으로 대체할 수 있는가를 검토할 뿐만 아니라 자동 접촉각 측정 시스템의 향후 개선 방향을 찾고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료 및 초치

공시재료로는 캐나다산 침엽수 및 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/m²로 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, 분산제로서 양성 전분을 펄프 섬유의 전건 중량(g)에 대하여 0.2% 첨가하였다.

2.2 사이즈도 측정에 사용된 자동 접촉각 측정 시스템

본 연구를 통해 개발된 자동 접촉각 측정 시스템의 신뢰성 및 재현성을 분석하기 위해 네명의 시험자가 Table 1과 같은 항목을 시험하였다. 접촉각 측정 시스템은 종이 상에 형성된 일정량의 증류수 액적(droplet)이 형성하는 윤곽선을 추적하기 위해서 액적의 디지털 영상을 8방향의 화소 단위로 추적하는 방향 체인 코드(chain code)¹⁾와 가우시안(Gaussian) 함수²⁾를 적용하였다.

Table 1. Factors applied for confirming reliability and reproducibility of the automatic contact angle measuring system

Tester	Measuring factors
A	· Contact angle on a same specimen
B	· Contact angle variation along an elapsed time
C	· Relationship of contact angle with Cobb and
D	· Stöckigt sizing degree

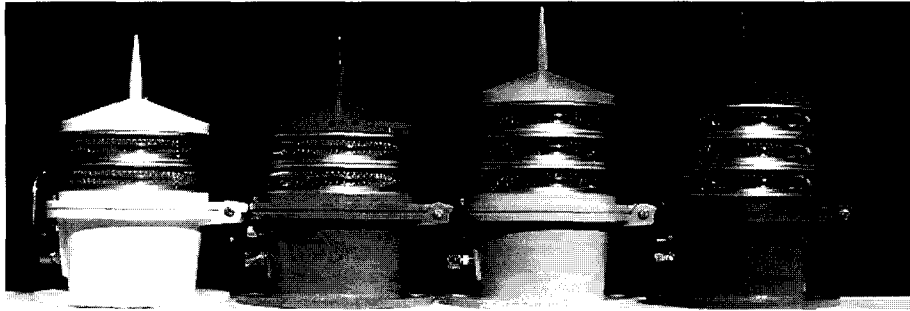


그림 4. 해상용 LED 등명기

아직까지는 해상용 LED 등명기를 개발하여 생산하고 있는 국내 기업은 (주)코솔라 엔지니어링이 유일하며, 그 성능은 기존의 백열등 등명기와 외국의 LED 등명기 제품에 비해서도 외형, 현장 적용성 및

광학기능 등 모든 부분에서 아주 우수하였다. <표 7>은 (주)코솔라 엔지니어링에서 생산하고 있는 LED 등명기의 성능을 측정된 결과를 정리한 것이다.

표 7. 해상용 LED 등명기 성능시험 결과

시 험 항 목	시 험 방 법	시 험 결 과			
		적색	황색	녹색	백색
소 비 전 력 검 사	LED 광학계의 입력에 정격전압을 인가하여 점등시 소비전력을 측정	7.9(W)	7.2(W)	8.9(W)	8.9(W)
절 연 저 항 검 사	전원입력단자와 등체를 DC 500V 절연저항계로 측정	20(MΩ) 이상			
절 연 내 력 검 사	전원입력단자와 등체간에 DC 500V를 1분간 인가하여 이상유무를 확인	정상동작			
등 질 측 정 검 사	점등제어회로의 출력에서 등질주기 명(적)시간 및 암(멸)시간을 측정	±10% 이내			
광 학 적 특 성 검 사	등명기를 점등시키고 광색, 수평광도 및 수직광도를 거리 10M 이상에서 측정	200cd / 단위모듈			
온 도 검 사	광학계 및 제어장치에 대해 고온과 저온에서 동작상태를 확인	정상동작			

4. 태양전지식 LED 항공장애등 기술연향

태양전지식 LED 항공장애등은 송전 철탑 또는 고층건물의 상부에 부착되어 비행기의 안전한 운항을 위해 사용되는 신호기구로, 요구 성능은 주 사용처인 한국전력공사에서 규정하고 있다. 이에 가공 송전선 지지물(60[m]이상 ~ 180[m]이하)에 설치되는 태양전지식 LED 항공장애등 및 그 조절장치에 대하여 적용하는 "태양전지식 LED 항공장애등에 대한 구매시방서"에서 규정하고 있는 요구 성능에 대하여 정리

하였다.

- 1) 등구는 광원의 중심을 포함하는 수평면 아래 15° 상방의 360° 모든 방향에서 일정하게 보여야 하며, 등의 광색은 항공법에 적합하여야 한다.
- 2) 중광도 등구는 1분당 20회~60회 점멸하는 적색 등으로서 실효 광도가 1600[cd] 이상, 저광도 등구는 1분당 60회~90회 점멸하는 황색등으로서 실효광도가 40[cd] 이상이어야 한다.
- 3) 램프는 LED ARRAY TYPE으로 5단 이상을 병렬로 적층하여야 하며, 하나의 LED단선시 다른

고 있는 것이 Cobb 시험법이다.^{7~9)}

Fig. 2는 침엽수 펄프로 초지된 종이의 Cobb 시험 결과를 나타낸 것이다. 예측한 바와 같이 Cobb 사이즈도는 사이즈제 투입량이 낮은 종이에서는 측정치의 변화가 크지만 사이즈도가 어느 수준 이상이 되면 펄프 섬유에 대한 전전 중량에 대하여 0.5% 이상의 사이즈제가 첨가되는 시점부터는 유의성 있는 사이즈도의 차이를 확인하기가 어려웠다. 일반적으로 제지 공장에서는 약 0.2~0.4% 정도의 사이즈 처리를 하고 있기 때문에 Cobb 시험법을 사용하고 있지만, 이 이상 첨가되는 종이의 사이즈도 분석에는 Cobb 시험법 사용을 통한 사이즈도 측정은 어려울 것으로 확인되었다.

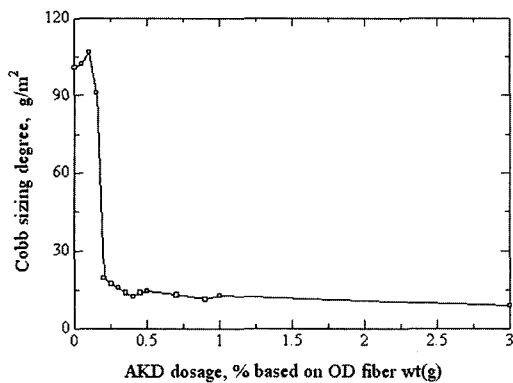


Fig. 2. Sizing degree variation measured by Cobb test.

3.2 Stöckigt 사이즈도 분석

Stöckigt 사이즈도는 1% 염화 제2철(ferric chloride) 용액과 2% 티오시안산암모늄(ammonium thiocyanate) 용액을 사용하여 시편 상에 갈색 반점이 나타날 때까지의 시간으로 나타내었다. Fig. 3은 침엽수 펄프로 제조된 종이에서 사이즈제 첨가량을 증가시키에 따른 Stöckigt 사이즈도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타낸 Cobb 사이즈도와는 달리 사이즈 첨가량이 증가되면서 사이즈도의 증가가 두드러지게 나타나는 것을 쉽게 알 수 있다. 그러나 사이즈 처리가 강하게 되었을 때는 사이즈도 측정 시간이 20~30분 이상 소요되기 때문에 상당한 측정 시간이요하는 단점을 안고 있다.

또한 Stöckigt 시험법은 측정자에 따라 결과가 상당히 달라지는 주관적인 실험 방법이지만, 실험상의 편

의성 때문에 현재 많은 제지업체 및 연구소에서 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Stöckigt 시험법의 재현성을 분석해 보고자 Fig. 4와 같이 A, B, C, D 4명의 실험자가 동일 조건 하에서 동일 시료를 사용하여 각 5회씩 Stöckigt 시험을 통하여 측정된 시간의 평균값을 나타내었다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 동일 시료일지라도 발색 순간을 인지하는 시점이 측정자에 따라 매우 달라지기 때문에 Stöckigt 시험법에 의한 사이즈도 측정법은 실험자에 따른 측정 오차의 편차가 매우 심한 것을 알 수 있다.

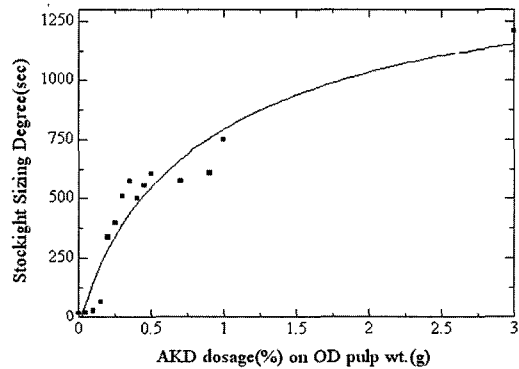


Fig. 3. Sizing degree measured by söckigt test.

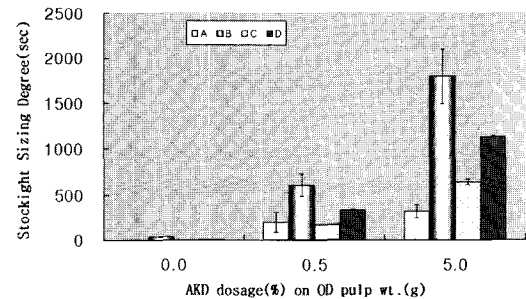


Fig. 4. Reproducibility comparison of Stöckigt sizing test.

3.3 자동 접촉각 측정 시스템의 재현성 조사

Fig. 5에서는 개발된 자동 접촉각 측정시스템의 재현성을 확인하고자 각각 A, B, C 3명의 측정자에게 동일 시료에서 채취한 시편을 각각 5회씩 실험하여 얻은 접촉각을 평균하여 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 사이즈제 함량이 낮을 때는 거의 유사한 접

촉각을 나타내고 있지만, 사이즈제 첨가량이 높아질수록 접촉각의 차이가 다소 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 과량의 사이즈제 첨가시 섬유 상에 제대로 정착되지 않은 AKD로 인하여 불균일한 사이즈도가 나타난 것에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 4에서 드러난 Stökiht 시험법과는 달리 AKD 첨가량이 1% 이하에서는 동일한 사이즈도 첨가 수준에서 측정자에 따른 차이가 매우 적게 나타나 재현성이 높은 사이즈도가 얻어진 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 이를 통해 볼 때 새로이 개발된 자동 접촉각 시스템에 의한 사이즈도 측정법은 현재 사용되고 있는 여러 방법의 사이즈도 측정법에 비교하여 종이 시편의 내수 특성 혹은 사이즈도를 평가하는데 있어서 더욱 높은 수준의 신뢰성 및 재현성을 갖는 측정 시스템이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

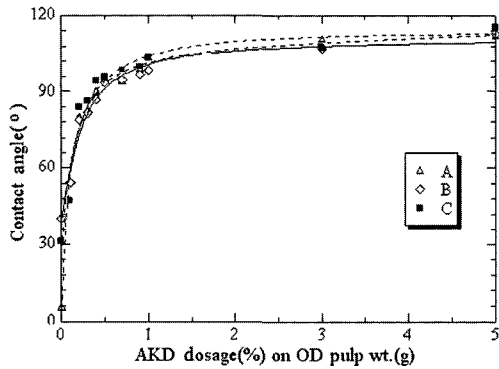


Fig. 5. Variation of contact angles of sheets measured by three different testers.

이러한 경향은 M사에서 제조한 시판 백상지에 대하여 A, B, C, D 4명의 측정자를 통하여 접촉각을 측정 한 실험에서도 유사한 결과를 확인할 수 있었다(Fig. 6 참조). 물론 동일 회사의 지종이라 할지라도 종이마다 그리고 시편을 채취한 위치마다 사이즈도의 차이가 다소 다르게 나타났다. 이것은 종이의 지합과 그리고 사이즈제의 분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 접촉각 자동 측정 시스템의 불안정성에 기인한 것이 아님을 확인할 수 있었다.

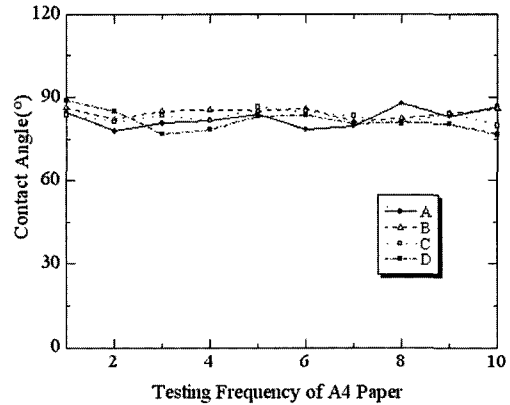


Fig. 6. Comparison of contact angles measured by the automatic contact angle system on a commercial printing paper.

3.4 기존 사이즈도 시험법과 접촉각간의 상관관계 분석을 통한 향후 개발 방향

본 연구를 통하여 개발된 자동 접촉각 시스템은 현재까지 범용적으로 사용되고 있는 Cobb 시험법과 Stökiht 시험법에 비교하여 재현성이나 신뢰성에 있어서 보다 우수한 측정법임이 확인되었다. 따라서 사이징 처리된 종이의 접촉각 측정을 통해서 Cobb 사이즈도 및 Stökiht 사이즈도와 상관 관계를 분석하여 접촉각 측정을 통한 이들 사이즈도의 예측 수단으로 이용될 수 있는가를 연구하였다.

Cobb 시험법의 경우 접촉각 측정과는 달리 일정 사이즈도 이상이 되면 사이즈제 첨가 수준별 사이즈도 변화를 확인하기 어렵기 때문에 접촉각과의 상관 관계가 낮을 것으로 추정되었지만, 회귀 방정식의 유도를 통하여 Fig. 7에서 보는 바와 같이 상관계수(R)가 0.95로 매우 높게 나온 것을 볼 수 있다. 이것은 자동 접촉각 측정 시스템에 의하여 측정된 접촉각과 Cobb 사이즈도 사이의 편차에 대한 보정만 해 준다면 일정한 조건 하에서 측정된 접촉각을 통하여 Cobb 사이즈도까지도 예측 가능함을 보여주는 증거라 하겠다.

Fig. 8의 Stökiht 사이즈도와 접촉각 사이의 회귀 곡선에서도 Cobb 사이즈도와 유사한 관계를 볼 수 있다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 Stökiht 사이즈도는 Cobb 사이즈도에 비하여 보다 높은 상관계수(R)인 0.97를 나타내었고, 이것은 본 연구에서 개발된 자동 접촉각 측정 시스템을 통하여 Stökiht 사이즈도의 예측에 보다 유용하게 사용될 수 있음을 의미하는 것이다.

위의 연구 결과를 모델로 하여 Cobb 사이즈도와

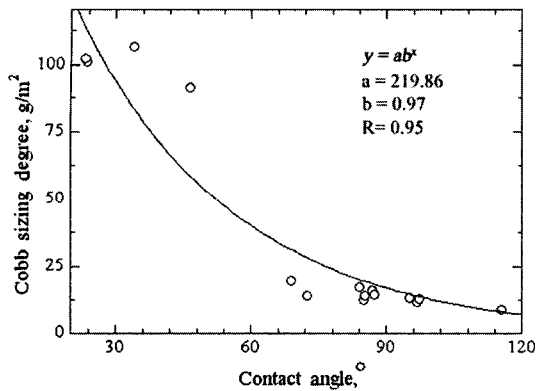


Fig. 7. Correlation between contact angle and Cobb sizing degree.

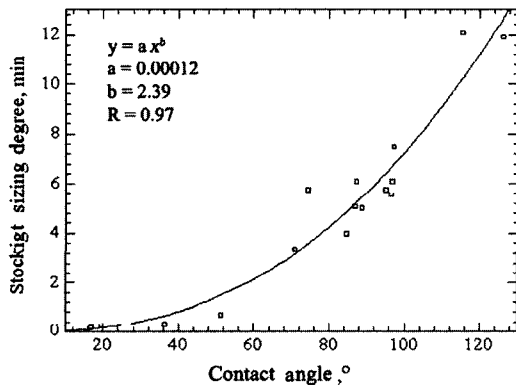


Fig. 8. Correlation between contact angle and Stöckigt sizing degree.

Stöckigt 사이즈도를 동시에 예측할 수 있는 프로그램을 부가하여 자동 접촉각 측정 시스템을 성능 개선을 시도할 예정이고, 이렇게 향상된 성능을 바탕으로 접촉각 측정 하나만으로 Cobb 및 Stöckigt 사이즈도를 동시에 예측할 수 있게 될 것이다. 물론 종이 원료나 첨가제 종류 등과 같은 다양한 변수들에 따라 회귀식의 경향이 달라질 수 있기 때문에 이들 변수를 고려하기 위한 충분한 검토가 이루어져야 할 것이다. 결론적으로 새로이 개발된 자동 접촉각 측정 시스템은 종이나 판지의 내수 특성을 평가하거나 인쇄 잉크 침투 시간을 예측하는데 유용한 도구로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 개발된 자동 접촉각 측정 시스템의 신뢰성 및 재현성을 검증을 위하여 동일한 사이징 처리 조건에서 네 명의 측정자로부터 얻어진 사이즈도를 각 측정 방법별로 비교·분석하였다. Cobb 사이즈도는 일정 사이징 처리 후에는 유의성 있는 차이를 확인하기 어려웠고, Stöckigt 사이즈도는 사이즈 처리 조건별 유의성 있는 차이를 확인할 수는 있었지만 측정자들 사이의 오차가 매우 크게 나타났다. 반면에 자동 접촉각 측정 시스템에 의하여 측정된 접촉각은 사이징 처리 수준별로 측정자들 사이의 편차가 매우 적게 나타나 재현성 있는 측정 결과를 얻을 수 있었다.

접촉각과 Cobb 사이즈도 및 Stöckigt 사이즈도 사이의 상관 관계를 비교한 결과는 접촉각과 Stöckigt 사이즈도 사이의 상관계수(R)가 0.97로 Cobb 사이즈도와 상관계수인 0.95 보다 더 크게 나타났지만 두 측정 방법 모두 접촉각과 매우 높은 상관관계를 보였다. 따라서 측정 방법별 오차에 대한 보정만 하여 준다면 접촉각 측정을 통한 Cobb 및 Stöckigt 사이즈도의 예측이 가능할 것으로 확신할 수 있었다.

인용문헌

1. Hiemenz, P. C., "Surface Tension and Contact Angle." Chapter 6 in Principles of Colloid and Surface Chemistry. pp. 287~352, New York: (1986).
2. Freeman, H., On the Encoding of Arbitrary Geometric Configurations. IEEE Trans. Elec. Computers, vol. EC-10: 260~268(1961).
3. Papoulis, A., Probability, Random Variables, and Stochastic Processes, McGraw-Hill, New York(1991).
4. Tappi T 441 om-98, Water absorptiveness of sized(non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard(Cobb test).
5. KS M 7025, Testing method for sizing degree of paper(stokight method).
6. Tappi T 530 om-96, Size Test for Paper by Ink Resistance (Hercules-Type Method).
7. Leo Neimo, Papermaking Chemistry in a series of Papermaking Science and Technology, the Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI: 151~204 (1999).