

제지공정의 유기 충전제로서 침엽수 잎 분말 적용

성용주 · 김동성 · 이지영^{1†} · 서영범 · 임창국² · 권완오² · 김진두²
접수일(2014년 8월 14일), 수정일(2014년 8월 20일), 채택일(2014년 8월 22일)

Application of Conifer Leave Powder to the Papermaking Process as an Organic Filler

Yong Joo Sung, Dong-Sung Kim, Ji-Young Lee^{1†}, Yong-Bum Seo, Chang-Kuk Im²,
Wan-oh Gwon² and Jin-Doo Kim²

Received August 14, 2014; Received in revised form August 20, 2014; Accepted August 22, 2014

ABSTRACT

The application of conifer leave to the papermaking process as a functional organic filler was investigated in this study. The powder of the conifer leave after hot water extraction for the functional extract, such as phytoncide, was applied to OCC stock. The comparison between the commercial wood flour and the conifer leave powder as organic filler for OCC paper were conducted with various wet pressing conditions. The amount of the water removal by the wet pressing process and the bulk of handsheet were increased by the addition of the wood flour and the conifer leave powder, although the tensile strength was decreased. At the higher pressure condition of the wet pressing, the wet pressing efficiency was greatly increased by the wood flour and the conifer leave powder. There was a little difference in the performance of the wood flour and the conifer leave powder as an organic filler. Those results showed the conifer leave powder could be an alternative resource to the wood powder for papermaking organic filler.

Keywords: *Conifer leave, wood flour, organic filler, bulk, water removal*

1. 서론

최근 국내 생활수준의 향상과 함께 건강에 대한 관

심은 크게 증대되고 있으며 특히, 친환경적이고 자연 친화적인 천연소재기반 제품에 대한 수요증대로 인해 이와 관련 산업분야의 지속적인 발전이 이루어지고 있

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ, Daejeon, Republic of Korea)

1 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원 (Dept. of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

2 동일제지주식회사 (Dongil Paper Company Inc., Ansan, Kyungki Do, Republic of Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: paperyjy@gnu.ac.kr

다. 실제 국내외에서는 천연물을 기반으로 한 다양한 건강 기능성 제품들이 개발되고 있는데 임산자원으로서 대표적인 건강기능성 소재로서는 침엽수 잎으로부터 추출되는 다양한 정유 성분을 포함한 유기화합물들¹⁾이라고 할 수 있다. 실제 침엽수 잎에는 다양한 종류의 정유 성분(α -pinene, β -pinene, camphene, borneol, phellandrene)과, 폴리페놀 및 플라보노이드 류(queretin, kaempferol), 비타민 등의 많은 종류의 기능성 유기화합물이 함유되어있으며, 그 효능과 기능성에 대한 연구들이 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다. 예를 들어 침엽수 잎에서 추출되는 테르펜(terpenes)과 같은 정유 성분은 곰팡이 및 세균 등의 성장을 저해하는 항균능력을 갖고 있는 것으로 알려져 있고,²⁾ 소나무 잎 등에 많이 존재하는 폴리페놀은 항산화제 작용³⁾을 하면서 혈중콜레스테롤을 낮추는 효능이 있는 것으로 알려지면서 건강식품이나, 상처 치료제, 건축자재, 벽지 등의 다양한 용도로 적용되고 있다.⁴⁾

다양한 기능성 소재들의 원료로서 활용성이 높아지고 있는 침엽수 잎 및 잔가지 등은 숲 가꾸기 사업이나 간벌 등의 사업장에서 임지부산물로서, 별로 이용되지 않고 방치되거나 버려지는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 국내 임지에서 버려지는 침엽수 잎의 활용성을 증대하기 위한 방안으로서 침엽수 잎의 제지 적용 가능성을 알아보고자 하였다. 침엽수 잎에 존재하는 기능성 유기화합물은 다양한 추출방법을 통해 분리, 정제되어 고부가가치 기능성 소재로서 활용이 가능하며 이러한 과정 중에 발생하는 잔사들의 경우 특별한 활용방안이 제시된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 침엽수 잎의 부가가치 향상을 위한 추출물이 분리된 잔사의 특성을 분석하고 이의 제지 적용성을 알아보고자 하였다. 특히, 침엽수 잎의 직접적인 제지원료로서의 적용은 이러한 유기화합물이 피치트러블 등을 일으킬 수 있기 때문에 실제 유기화합물이 제거된 잔사의 경우 상대적으로 안전한 유기충전제 활용이 가능할 것으로 판단되었다.

현재 제지산업은 종이의 건조에 필수적인 에너지의 사용비율이 상대적으로 높은 산업 군으로서 이와 관련된 에너지 절감을 위한 다양한 규제 및 관리의 대상이 되고 있는 상황이다.⁵⁻⁷⁾ 특히, 이와 함께 에너지 비용의 지속적인 증가로 인한 생산비 증가 등은 국내 제지산업의 경쟁력 약화에 주요한 원인이 되기 때문에 제지산업

에서 에너지를 감소하기 위한 다양한 연구개발들이 집중적으로 이루어지고 있는 실정이다.⁸⁻¹⁰⁾

특히, 재활용 고지를 주원료로 생산되는 산업용지의 경우 최종제품의 품질에 있어서 종이의 강직도(stiffness)와 이에 직접적인 영향을 미치는 종이의 두께는 매우 중요한 특성이다. 이러한 품질의 향상을 위해 종이의 평량을 높이게 되고 높아진 평량 만큼 상대적으로 높은 건조에너지의 소모를 가져오게 됨에 따라 동일 평량에서 종이 두께의 향상을 가져올 수 있는 종이 벌크 향상 기술은 산업용지 생산에서 대단히 중요한 기술이라고 할 수 있다. 실제 벌크가 향상된 지필의 경우 탈수와 건조특성이 개선되기 때문에 제지공정의 에너지 감소에서도 핵심적인 기술이라고 할 수 있다. 현재 종이의 벌크를 향상시키기 위한 다양한 충전제의 적용기술들이 연구되고 소개되고 있는데 스페이서 적용을 통해 산업용지의 탈수성을 개선하기 위한 연구들이 보고된 바 있다.¹¹⁾ 이러한 유기충전제의 효과를 증대하기 위한 목분의 개질처리를 통한 제지용 충전제 활용 가능성을 평가가 이루어진 바^{12,13)} 있고 농업부산물¹⁴⁾을 포함한 땅콩박과 마늘대¹⁵⁾ 및 맥주박 등 다양한 종류의 유기충전제,^{16,17)} 무기충전제¹⁸⁾의 적용성 평가에 대한 연구들이 진행된 바 있다.

본 연구에서는 현재 특별한 활용성을 가지고 있지 않은 침엽수 잎 추출 잔사의 특성을 평가하고 초지공정 적용성을 알아보았다. 특히 임지·임목 부산물에서 나오는 침엽수 잎의 증류과정 후 발생되는 침엽수 잎 잔사의 이화학적 특성과 기존 벌크 향상제로 적용되는 목분과 비교하여 제지 적용성을 평가하여 향후 기능성 유기첨가제로서의 침엽수 잎 잔사의 기본특성을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 적용된 침엽수 잎은 충남대학교 학내의 소나무에서 직접 채집하여 사용하였다. 채집한 솔잎은 휘발성 성분의 건조로 인한 성분변화를 최소화하기 위해 채집 후 12 시간 이내에 실험에 적용하였으며, 불순물을 제거한 솔잎시료를 증류수를 적용하여 액비 1:10의 조건으로 1 시간동안 증류시켜 정유성분을 제거한 후 실험실용 햄머밀을 적용하여 분말화하여 사용하였

다. 분말화한 시료는 40~100 mesh로 분급하여 제지 적용성을 평가하였다. 대조용 목분으로는 실제 백판지 제조공정 등에 적용되고 있는 제품을 H사에서 분양받아 적용하였고 침엽수 분말과 같이 40~100 mesh로 분급하여 본 실험에서는 사용하였다. 제지적용성 평가를 위한 수초지 제조원료는 산업용지를 생산하는 D사에서 생산되던 골심지 원지를 분양받아 재 해리하여 사용하였다.

2.2 표면관찰

침엽수의 잎의 표면과 단면, 수초지의 구조를 관찰하기 위하여 전계방사형주사현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)을 이용하여 사용하였다. 침엽수 잎의 단면을 관찰하기 위하여 동결건조 후 잎을 횡단면 등으로 절단하여 측정하였다.

2.3 입도분석

제지용 충전제로 적용한 침엽수 잎의 입자 크기를 파악하기 위하여 입도 분석기를 이용한 입도분포를 측정하였다. 입도 분석기는 Sympatec GmbH(Germany)사의 레이저회절 입도 분석기(HELOS (H1433) & RODOS)로, 측정범위는 0.1~3500 μm 까지 가능한 기

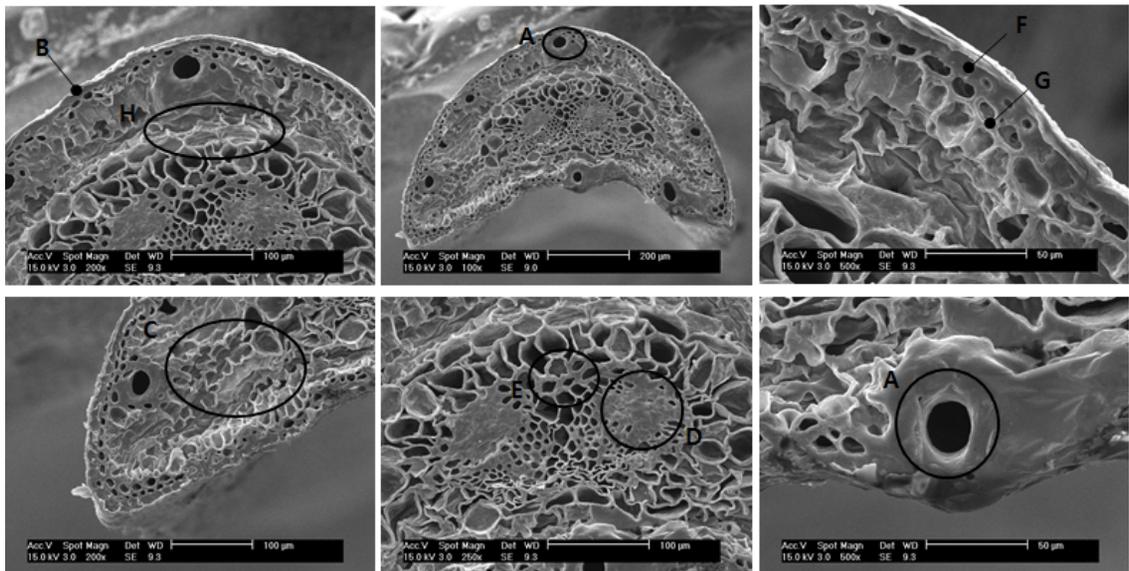
기를 사용하였다.

2.4 수초지 제조

침엽수 잎 분말의 제지용 유기충전제 적용성을 평가하기 위하여 골판지 지료에 첨가하면서 그 영향 정도를 비교분석하였다. OCC 지료에 침엽수 분말을 첨가하여 수초지를 제조하였다. 골판지 고지를 실험실용 Valley beater로 해리 20분, 고해 3분을 실시하여 여수도 406 ml CSF 지료를 준비하고 각각 평량 80 g/m^2 의 수초지를 제조하였다. 여기에 추출처리 후 침엽수 잎 분말과 목분을 OCC 지료 전건무게에 대해 각각 5, 10, 20 % 무게비로 첨가 및 균일하게 혼합하여 수초하였다. 그 후 고압프레스를 이용하여 압력 800, 1000, 1200 kg/cm^2 의 압착탈수 압력과 70 mm/s의 압착탈수 조건에서 각각 압착탈수를 실시하여 탈수 후 건조도 변화를 비교분석하였다. 압착탈수 후 드럼 드라이어를 이용하여 건조하여 수초지를 제조한 후 각각의 종이물성을 평가하였다.

2.5 물성측정

각각의 조건에서 제조된 수초지를 TAPPI Standard T402 om-83에 따라 온도 23 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 50 \pm 2%로



A: resin duct B: cuticle C: chlorenchyma D: xylem E: phloem F: epidermis G: hypodermis h: endodermis

Fig. 1. Cross section image of needle leaves of pine tree.

조습처리 한 후, 조건별 각각 TAPPI Standard T220 om-88에 따라 강도측정용 시편을 제작하여 인장강도 (T489 om-88, T403 om-85)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침엽수 잎의 특성 평가

3.1.1 침엽수 잎의 구조적 특성 평가

침엽수의 잎의 구조적 특성을 평가하고자 세척 및 동결건조를 실시하여 잎의 단면을 촬영하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 잎의 겉 층은 큐티클 층이 전체를 감싸고 있었으며, 그 안쪽에는 겉피(epidermis)안에 내표피(hypodermis)까지 자리 잡고 있어 일반 넓은 잎들에 비하여 수분의 증발이 억제 시키는 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.¹⁹⁾ 그리고 수지구(resin duct), 엽육조직(chlorenchyma)이 분포하였고, 그 안쪽에는 사부(phloem)와 목부(xylem)을 감싸고 있는 내피(dedodermis)를 확인할 수 있었다.

3.1.2 침엽수 잎 분말의 입도분석

본 실험에 적용된 침엽수 잎 분말의 입도를 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 침엽수 잎 분말은 목분에 비하여 입도의 분포가 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있었고 상대적으로 큰 입자의 분포가 많은 것을 확인할 수 있었다. 침엽수 잎의 구조적 특성으로 침엽수 잎의 크기가 100 μm 이상으로 구성된 것으로 판단되었다.

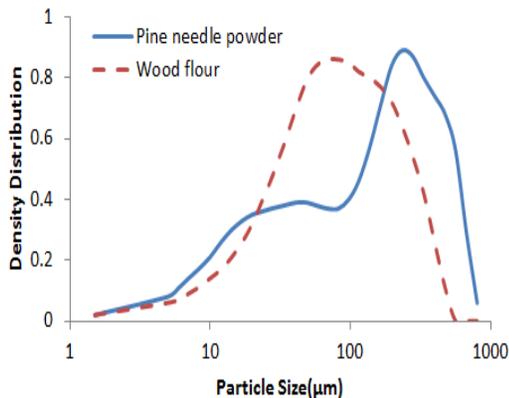
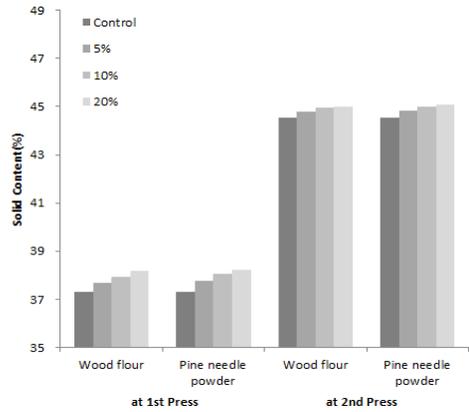
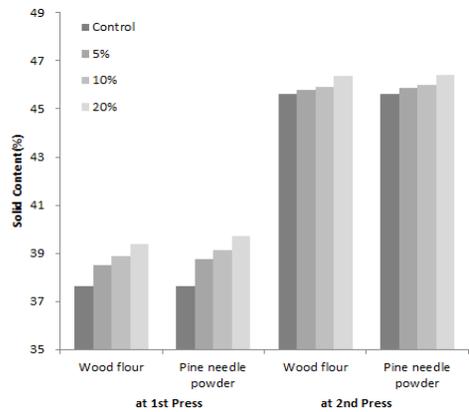


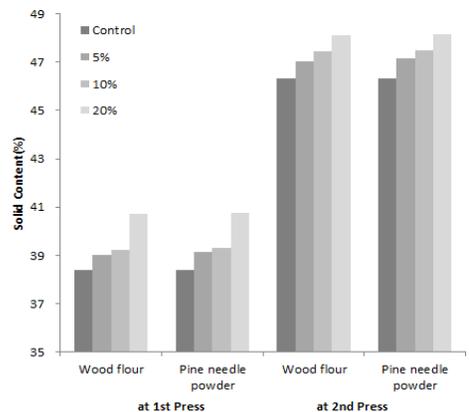
Fig. 2. Particle size distribution of pine needle leaf powder and wood flour.



(a) Pressure of wet pressing : 800 kg/cm²



(b) Pressure of wet pressing : 1000 kg/cm²



(c) Pressure of wet pressing : 1200 kg/cm²

Fig. 3. Change in the solid contents after 1st press and 2nd press depending on the wet press pressure, the filler type and the addition amount.

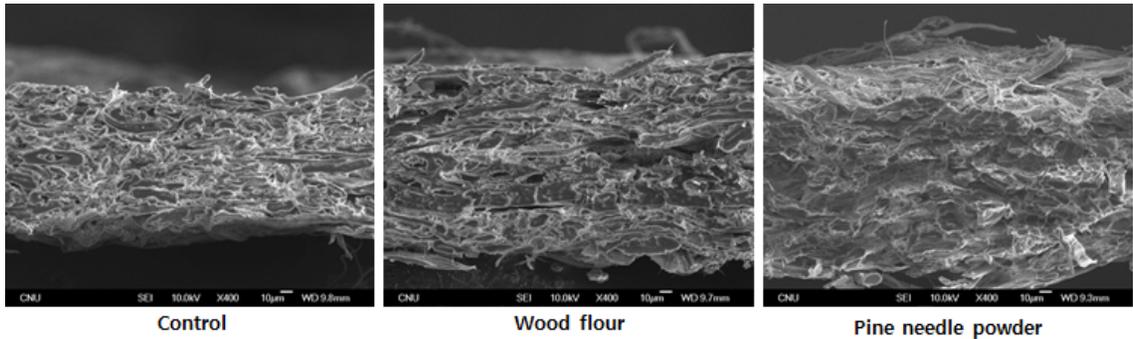


Fig. 4. SEM image of the cross-section of handsheet paper samples.

3.2 압착탈수 공정 조건과 충전제 첨가량에 따른 압착탈수성 변화

OCC 지료에 유기충전제로서 침엽수 잎 분말과 목분을 첨가하면서 이에 따른 압착탈수 후 건조도 변화를 비교 평가하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 1차 및 2차 압착 후 탈수 건조도를 비교한 결과 1차 압착탈수 공정에서 상대적으로 탈수정도가 큰 것을 알 수 있다. 유기충전제를 첨가하였을 때는 첨가량이 증가할수록 압착탈수 후 고형분 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 유기충전제가 지필 내에 공극의 증가를 가져와 압착탈수 시 탈수효율 증대를 가져오는 것으로 판단되었다. 유기충전제에 의한 압착탈수 효율증대 효과는 압착탈수 압력이 클수록 더욱 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 충전제의 종류별 압착탈수성 개선효과 비교 시 두 충전제의 효과에서 유의한 차이는 나타

나지 않았으나, 목분에 비하여 침엽수 잎 분말의 경우 모든 조건에서 상대적으로 다소 증가된 고형분 함량을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 침엽수 잎 분말의 입자크기가 목분에 비하여 다소 큰 것에 기인한 것으로 판단되었다.

침엽수 잎 분말 및 목분에 의한 종이의 구조변화를 평가하고자, 각각 10%의 충전제를 첨가한 시료의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 실제로 같은 배율로 촬영한 결과 충전제를 첨가한 시료의 경우 내부 구조 내에 공극이 넓게 형성되며 벌크가 향상된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 압착탈수 공정 조건과 충전제 첨가량에 따른 종이 물성변화

충전제의 종류와 함량, 압력의 변화에 따른 수초지의 강도특성 변화를 평가하여 Fig. 5에 나타내었다. 충

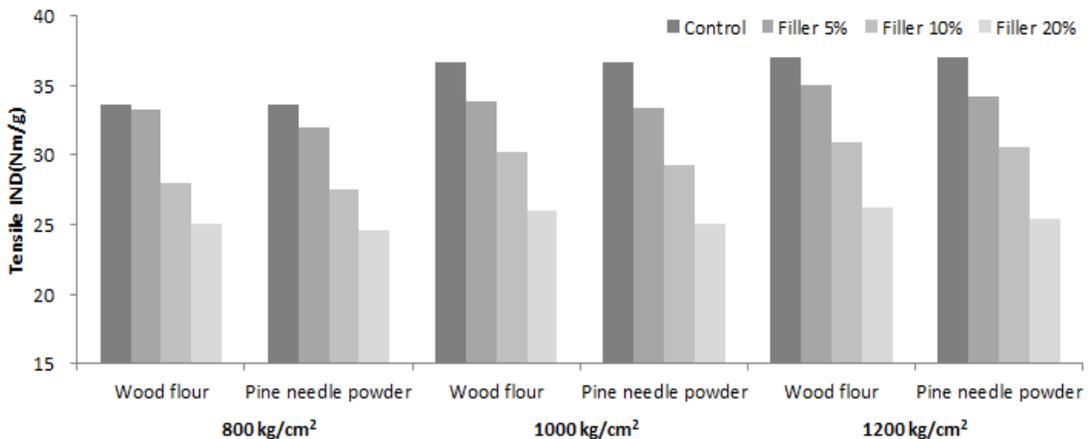


Fig. 5. Change in tensile index depending on the press pressure and filler content.

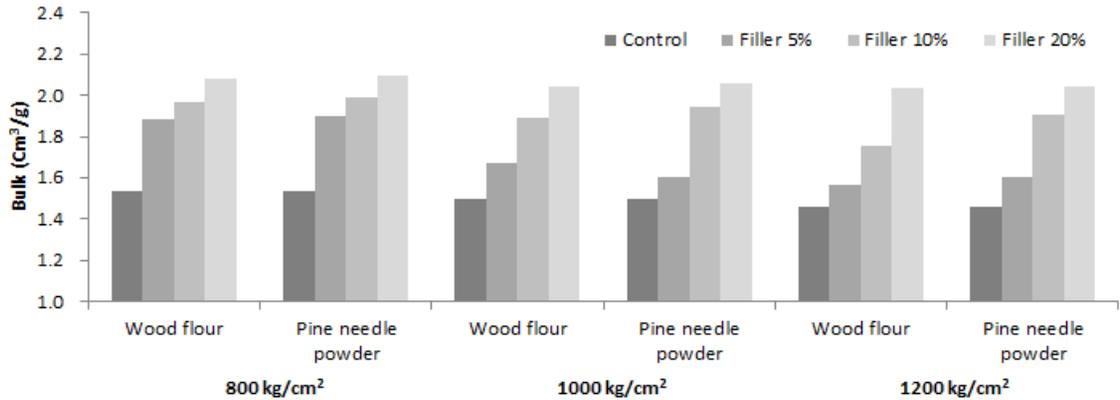


Fig. 6. Change in bulk depending on the press pressure and filler content.

전제의 투입량이 증가될수록 수초지의 강도는 감소하는 경향을 나타내었고 압착탈수 압력이 높은 경우에 감소폭이 상대적으로 크게 나타나는 것으로 확인되었다. 침엽수 잎 분말과 목분의 경우 강도적 특성의 변화는 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있었고 상대적으로 침엽수 잎 분말의 경우에 강도가 다소 낮게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 침엽수 잎 분말의 크기에 의한 영향으로 판단되나 실제 첨가량에 따른 변화 정도 등을 고려할 때 침엽수 분말로 기존의 목분을 대체할 경우 종이물성의 큰 차이는 나타나지 않을 것으로 판단되었다.

Fig. 6에서는 충전제 첨가 등에 의한 수초지의 구조적 특성을 나타내었다. 충전제의 첨가량이 증가할수록 종이의 벌크는 크게 상승하는 것을 볼 수 있었고 고압 조건에서도 벌크의 상승효과는 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 충전제 첨가량이 작은 조건에서는 압착탈수 압력이 커지는 경우 벌크 향상효과 감소하였지만 충전제 첨가량이 큰 경우에는 고압의 압착탈수 조건에서도 벌크 증대효과가 지속되고 있음을 볼 수 있었다. 침엽수 잎 분말을 적용하였을 때 상대적으로 벌크의 향상효과가 다소 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 기능성 정유 성분을 추출한 후 잔사 침엽수 잎의 활용방안을 모색하고자 산업용지 제조 시 벌크향상효과를 가져올 수 있는 유기충전제로서의 적

용성을 평가하여 보았다. 침엽수 잎 분말의 경우 대조구로 적용된 목분에 비해 상대적으로 큰 입자크기를 가지고 있음에 따라 압착탈수 시 탈수개선 효과 등이 다소 증가되는 특성을 나타내었다. 다양한 압착탈수 조건에서 실시한 실험결과 실제 유기충전제에 의한 압착탈수 효율증대 효과는 압착탈수 압력이 클수록 더욱 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 충전제의 첨가에 따라 탈수성은 크게 개선되었으나 상대적으로 지필이 벌크한 구조를 가짐에 따라 종이의 인장강도는 감소하는 특성을 나타내었다. 충전제 첨가가 압착탈수성 개선효과에 미치는 영향을 목분과 침엽수 분말을 적용하여 비교평가 하였을 때 침엽수 분말 적용시 상대적으로 압착탈수성이 다소 개선됨을 볼 수 있으나 인장강도의 비교평가 시에는 상대적으로 침엽수 분말에서 감소폭이 큰 것을 확인할 수 있었다. 실제 침엽수 잎 분말과 목분의 영향성을 서로 비교하였을 때 탈수성 및 물성의 변화정도가 투입량 자체에 의한 영향에 비해 유의할 정도로 크지 않고 유사한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 침엽수 잎 분말의 경우 종이의 벌크향상을 위한 유기충전제로서 목분을 대체하여 적용할 수 있을 것으로 판단되었고, 추가적인 기능성을 부여하고 최적의 분말화 조건 등을 확보한다면 그 활용가치는 클 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 ‘지식경제부 한국에너지기술평가원 에

너지기술개발과제(과제명: 에너지저감을 위한 탈수 압착기술개발)'의 지원을 받아 수행되었음.

Literature Cited

1. Kang, D. J., and Kim, K. W., Effect of temperature and wind velocity on phytoncide concentration in korean pine(*pinus koraiensis*) forest, *Journal of Korean Society for Plants, People and Environment* 15(1): 15-20 (2012).
2. Auh, Q., S., Hong, J. P., and Chun, Y. H., Antibacterial effect on oral normal flora of phytoncide from *chamaecyparis obtusa*, *Journal of Oral Medicine and Pain* 34(4):353-362 (2009).
3. Kim, Y. J., Cho, B. J., Ko, M. S., Jung, J. M., Kim, H. R., Song, H. S., Lee, J. Y., Sim, S. S., and Kim, C. J., Anti-oxidant and anti-aging activities of essential oils of *pinus densiflora* needles and twigs, *The Pharmaceutical Society of Korea* 54(4):215-225 (2010).
4. Nam, E. S., and Uhm, D. C., Effects of phytoncides inhalation on serum cortisol level and life stress of college students, *Korean Journal of Adult Nursing* 20(5):697-706 (2008).
5. Won, J. M., Improvement of water removal efficiency in papermachine wet press, *The 31th KTAPPI International Symposium Proceedings*, Korea TAPPI, pp. 43-69 (2005).
6. Kim, D. S., Sung, Y. J., Kim, S. B., Lee, J. W., and Park, G. S., Environmental management strategies of Korean paper industry for response to climate change, *Journal of Korea TAPPI* 45(4):42-51 (2013).
7. Lee, S. Y., and Park, S. Y., *Korea industry rating methodology*, Korea Investors Service Inc. (2013).
8. Cho, J. H., Environmental features and actions of pulp & paper industry, *Journal of Korea TAPPI* 41(3): 13-21 (2009).
9. Kang, D. O., and Suh, H. H., Isolation of microorganisms and development of microbial augmentation for treatment of paper mill wastewater, *Journal of Life Science* 21(4):554-560 (2011).
10. Kim, D. S., Sung, Y. J., Lee, J. W., Kim S. B., and Park, G. S., Investigation into methods for reducing greenhouse gas emission in paper industry with development of greenhouse gas inventory, *Journal of Korea TAPPI* 44(2):49-57 (2012).
11. Hwang, I. Y., Lee, Y. H., Jung, J. G., Sung, Y. J., and Seo, Y. B., Application of spacers for increasing OCC solid content in wet pressing process(I), *Journal of Korea TAPPI* 44(4):1-7 (2012).
12. Shin, T. G., Kim, C. H., Chung, H. K., Seo, J. M., and Lee, Y. R., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking(I), *Journal of Korea TAPPI* 40(2):8-15 (2008).
13. Kim, C. H., Lee, J. Y., Lee, Y. R., Chung, H. K., Back, K. K., Lee, H. J., Gwak, H. J., Gang, H. R., and Kim, S. H., Fundamental study on developing lignocellulosic fillers for papermaking(II) - Effect of lignocellulosic fillers on paper properties -, *Journal of Korea TAPPI* 41(2):1-6 (2009).
14. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, Y. H., Lee, S. R., Kim, M. Y., Kim, C. H., Kim, S. Y., and Kim, J. S., Evaluation of the physical properties of organic fillers made from agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 45(4):34-41 (2013).
15. Lee, J. Y., Lee, E. K., Sung, Y. J., Kim, C. H., Choi, J. S., Kim, B. H., Lim, G. B., and Kim, D. M., Application of new powdered additives to paperboard using peanut husk and garlic stem, *Journal of Korea TAPPI* 43(4):40-48 (2011).
16. Lee, J. Y., Kim, C. H., Choi, J. S., Kim, B. H., Lim, G. B., and Kim, D. M., Development of new powdered additive and its application for improving the paperboard bulk and reducing drying energy(I) - Analysis of chemical and physical properties of brewers grain -, *Journal of Korea TAPPI* 44(2):58-66 (2012).
17. Lee, J. Y., Kim, C. H., Kim, S. Y., Kim, B. H., Lim, G. B., and Kim, J. S., Development of new powdered additive and its application for improving the paperboard bulk and reducing drying energy(II) - surface modification of brewers grain(BG) and oil palm frond(OPF) powders with cationic and oxidized starches -, *Journal of Korea TAPPI* 45(2):33-40 (2013).
18. Lee, J. Y., Lee, E. K., Lee, D. Y., Yun, K. T., Sung, Y. J., Choi, J. S., Kim, D. M., Kim, B. H., and Lim, G. B., Study on the application of inorganic byproduct from fertilizer manufacture process as an alternative filler, *Journal of Korea TAPPI* 44(1):52-57 (2012).