

118040-  
3

농업부산물로 제조된 화학펄프 및  
나노셀룰로오스를 활용한 친환경  
고강도 과일봉지 원지 개발

2021

농림축산식품부  
농림식품기술기획평가원

보안 과제( ), 일반 과제( O ) / 공개( O ), 비공개( )발간등록번호( O )  
농생명산업기술개발사업 2021년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-003578-01

## 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 개발

납본일자 2021. 6. 17

주관연구기관 / 경상대학교 산학협력단  
협동연구기관 / 남 강 제 지

농 릫 축 산 식 품 부  
(전문기관)농림식품기술기획평가원

## 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 개발”(개발기간 : 2018. 04. 26. ~ 2020. 12. 31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021 . 06 . 17 .

주관연구기관명 : 경상대학교 산학협력단 (대표자) 강 상 수 (인)  
협동연구기관명 : 남 강 제 지 (대표자) 하 준 식 (인)



주관연구책임자 : 이 지 영

협동연구책임자 : 하 준 식

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.



<보고서 요약서>

보고서 요약서

과제고유번호	118040-3	해 당 단 계 연 구 기 간	2018. 04. 26 - 2020. 12. 31	단 계 구 분	총 3 단 계
연구사업명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	농생명산업기술개발사업			
연구과제명	대 과 제 명	농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 개발			
	세부 과제명	- 농업부산물을 이용한 화학펄프 및 나노셀룰로오스 제조 및 활용 기술 개발 - 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 친환경 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발			
연구책임자	이 지 영	해당단계 참여연구원 수	총: 8 명 내부: 8 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 125,000 천원 민간: 115,001 천원 계: 166,667 천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 10 명 내부: 10 명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 345,000 천원 민간: 115,001 천원 계: 460,001 천원
연구기관명 및 소속부서명	경상대학교 농업생명과학대학			참여기업명: 남강제지(주)	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
협 동 연 구	연구기관명: 남강제지(주)			연구책임자: 하 준 식	
※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음					
연구개발성과의 보안등급 및					

사유	
----	--

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 ·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁 번호	7	2	1								

국가과학기술중합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설· 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)

보고서 면수

- 농업부산물을 이용한 화학펄프 및 나노셀룰로오스의 제조·활용 기술 개발
  - 주요 농업부산물인 왕겨와 감나무 부산물의 물성 분석 및 최적 펄프화·표백 조건 도출
  - 감나무 부산물 표백 화학펄프를 이용한 셀룰로오스 나노섬유 제조 및 물성 평가
  - 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유 적용 고강도 과일봉지 원지 제조 기술 완성
- 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 친환경 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발
  - 고강도 과일봉지 원지 제조를 위한 농업부산물 화학펄프의 고해 및 배합비 도출
  - 고강도 과일봉지 원지 제조를 위한 셀룰로오스 나노섬유의 내침 적용 기술 개발
  - 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유 내침 적용 효과 분석을 위한 현장 테스트 수행을 통해 제조된 고강도 과일봉지 원지 시제품의 물성 평가  
⇒ 주요 강도인 인장강도와 파열강도 모두 20% 이상 상승
- 주요 성과
  - 유상 기술이전 2건(정액기술료 총 20,000천원)
  - SCI급 논문 2건, 비SCI급 논문 5건
  - 국내 특허출원 1건, 학술대회 발표 9건, 인력양성 3명(취업 2명, 대학원 진학 1명)

310

<요약문>

<p>연구의 목적 및 내용</p>	<p><input type="checkbox"/> 본 연구개발에서는 작물재배 후에 발생하는 농업부산물을 이용하여 화학펄프와 차세대 소재로 평가되는 나노셀룰로오스를 제조하여 이를 적용하여 과수재배에 사용되는 친환경 고강도 과일봉지 원지를 개발하고자 하였음.</p> <p><input type="checkbox"/> 성능항목 및 목표치</p> <table border="1" data-bbox="395 434 1399 638"> <thead> <tr> <th>평가 항목</th> <th>평가 조건</th> <th>목표치</th> <th>비 고</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>인장강도 증가율</td> <td rowspan="3">착색지 48 g/m<sup>2</sup> (배봉지 원지)</td> <td>기존 대비 15% 상승</td> <td rowspan="3">한국건설생활환경시험연구원 분석 의뢰</td> </tr> <tr> <td>과열강도 증가율</td> <td>기존 대비 15% 상승</td> </tr> <tr> <td>불투명도 증가율</td> <td>기존 동등수준 (95% 이상)</td> </tr> </tbody> </table> <p>* 평가 지종은 남강제지에서 주력으로 생산하는 지종으로 선정하였으나 주요 성능은 고객 사에 따라 스펙이 다르기 때문에 각 평가항목을 절대치로 평가하기에는 어려움. 따라서 현장테스트 진행 시 농업부산물 나노셀룰로오스 미적용과 적용시 테스트 샘플을 채취하고 공인기관에서 평가한 후 증가율 계산</p>					평가 항목	평가 조건	목표치	비 고	인장강도 증가율	착색지 48 g/m <sup>2</sup> (배봉지 원지)	기존 대비 15% 상승	한국건설생활환경시험연구원 분석 의뢰	과열강도 증가율	기존 대비 15% 상승	불투명도 증가율	기존 동등수준 (95% 이상)
평가 항목	평가 조건	목표치	비 고														
인장강도 증가율	착색지 48 g/m <sup>2</sup> (배봉지 원지)	기존 대비 15% 상승	한국건설생활환경시험연구원 분석 의뢰														
과열강도 증가율		기존 대비 15% 상승															
불투명도 증가율		기존 동등수준 (95% 이상)															
<p>연구개발성과</p>	<p><input type="checkbox"/> 확보기술</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 농업부산물의 특성 분석 및 최적 펄프화 기술, 표백 기술 개발로 표백 화학 크라프트 펄프 제조기술 개발</li> <li>○ 착색지 원지 원료의 특성 분석 및 원료 변화에 따른 물성 평가로 최적 배합비 선정</li> <li>○ 농업부산물 펄프를 이용한 나노셀룰로오스 제조기술 개발</li> <li>○ 효소 전처리를 적용한 나노셀룰로오스 제조기술 개발</li> <li>○ 비목질계 나노셀룰로오스 적용 고강도 과일봉지 원지 제조기술 개발</li> </ul> <p><input type="checkbox"/> 주요 성과</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 유상 기술이전 2건(정액기술료 총 20,000천원)</li> <li>○ SCI급 논문 2건, 비SCI급 논문 5건</li> <li>○ 국내 특허출원 1건, 학술대회 발표 9건, 인력양성 3명(취업 2명, 대학원 진학 1명)</li> </ul>																
<p>연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p>	<p><input type="checkbox"/> 기술적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 세계 최초로 주요자원인 농업부산물을 이용한 나노셀룰로오스 제조 및 활용 기술 확보</li> <li>○ 국내 다양한 섬유자원에 대한 DB 확보 및 정보화 기반 마련</li> <li>○ 농업부산물의 고부가가치화 소재 제조기술의 개발 및 보급</li> <li>○ 기초연구를 통한 섬유자원이용의 기반 구축과 실용화 연구를 통한 성과 창출</li> <li>○ 친환경성·고기능성 나노소재의 개발을 통하여 천연섬유를 사용하는 산업분야의 생산제품 기능성을 부여함으로써 제품의 품질향상 및 국내 기업의 경쟁력 증대에 기여</li> </ul> <p><input type="checkbox"/> 사회적·경제적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 차세대 동력기술인 나노기술과 관련하여 전문 인력의 확보 및 인프라 구축에 기여</li> <li>○ 체계적인 국가 차원의 인피섬유자원 관리체계 구축 기반 마련</li> <li>○ 환경오염을 유발할 수 있는 복합재의 대체 소재 개발을 위한 기술 확보</li> <li>○ 국가적 환경규제강화를 위한 정책에 적합한 소재의 발굴</li> <li>○ 수입품에 대한 국내 섬유자원 활용 소재의 경쟁력 확보</li> <li>○ 농업부산물의 신규 활용처 개발을 통한 농업인의 신규 소득 창출</li> <li>○ 지역 기반의 경제 활성화 및 산림생명분야 신규 일자리 창출 가능</li> </ul>																
<p>국문핵심어 (5개 이내)</p>	농업부산물	나노셀룰로오스	과일봉지 원지	화학펄프	고강도												
<p>영문핵심어 (5개 이내)</p>	Agricultural byproduct	Nanocellulose	Base paper of fruit bag	Chemical pulp	High strength												



<본문목차>

< 목 차 >

제 1 장	연구개발과제의 개요 .....	31
1절	연구개발의 필요 .....	31
2절	연구개발의 목표 및 내용 .....	47
3절	연구개발의 추진전략·방법 및 추진체계 .....	50
제 2 장	연구수행 내용 및 결과 .....	55
1절	농업부산물을 이용한 신규 화학펄프 개발 및 특성 평가 .....	55
2절	농업부산물을 이용한 표백 화학펄프의 제조와 적용 및 나노셀룰로오스 제조와 특성 평가 .....	118
3절	농업부산물(비목질계) 화학펄프 기반 나노셀룰로오스 제조 및 내침 기술 개발 ..	190
4절	농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용에 따른 고강도 착색지의 생 산원가 분석 .....	279
제 3 장	목표 달성도 및 관련 분야 기여도 .....	283
1절	연구개발 목표 및 성과 .....	283
2절	연구 달성도 .....	293
3절	관련분야에의 기여도 .....	299
제 4 장	연구결과의 활용 계획 .....	303
제 5 장	참고문헌 .....	307

<별첨 1> 연구개발보고서 초록

<별첨 2> 주관연구기관의 자체평가의견서

<별첨 3> 연구결과 활용계획서





## List of tables & equations

Table 1.1. Development of recycling technology of agricultural byproduct in domestic research teams .....	37
Table 1.2. Development of new raw materials in domestic research teams .....	38
Table 1.3. Development of nanocellulose manufacturing and application technology in domestic research teams .....	38
Table 1.4. Domestic patents related to base paper of fruit bag .....	40
Table 1.5. Domestic patents related to nanocellulose manufacturing and applications .....	41
Table 1.6. Development of new raw materials in foreign research teams .....	43
Table 1.7. Development of manufacturing and application technology in foreign research teams	43
Table 1.8. Forecast of nanocellulose market in 2014 and 2023 .....	44
Table 1.9. Foreign patents related to nanocellulose manufacturing and applications .....	45
Table 1.10. Kraft pulping conditions in this research .....	50
Table 1.11. Measurements of nanocellulose made from agricultural byproducts .....	51
Table 2.1. Chemical composition of wood and non-wood based biomass .....	61
Table 2.2. Specifications of the chemicals used for soda and kraft pulping .....	66
Table 2.3. Kraft pulping conditions of rice husk .....	68
Table 2.4. Kraft pulping condition of persimmon byproducts .....	68
Table 2.5. Specifications of the chemicals used for bleaching .....	93
Table 2.6. E-P bleaching conditions .....	94
Table 2.7. D-E-D bleaching conditions .....	94
Table 2.8. Chemical compositions of oil palm byproduct .....	100
Table 2.9. Chemical compositions of major biomass .....	101
Table 2.10. Chemical compositions of sugarcane bagasse byproduct in brazil .....	102
Table 2.11. Raw materials as a function of types of specialty paper manufactured Namgang-paper .....	106
Table 2.12. Color of raw materials of colored paper .....	109
Table 2.13. Color of handsheets as a function of raw materials and freeness .....	112
Table 2.14. Color of handsheets as a function of mixing ratio and freeness of hardwood BKP and LCD interleaf .....	116
Table 2.15. Quality evaluation of colored paper as a function of raw material mixing ratio	117
Table 2.16. Properties of kraft pulp made from agricultural byproducts .....	118

Table 2.17. Chemical composition of agricultural byproducts .....	119
Table 2.18. Specifications of the chemicals used for pulping .....	122
Table 2.19. Kraft pulping conditions of persimmon byproducts .....	124
Table 2.20. Specifications of the chemicals used for bleaching .....	138
Table 2.21. D-E-D bleaching conditions .....	139
Table 2.22. Degree of polymerization as a function of belaching conditions .....	142
Table 2.23. Specifications of the chemicals used for solvent exchange .....	148
Table 2.24. Wood pulp and non-wood based pulp types used worldwide .....	165
Table 2.25. Evaluation results for selecting chemical pulp made from agricultural(non-woody) byproducts .....	165
Table 2.26. Mill test conditions for manufacturing colored paper containing bamboo BKP .....	178
Table 2.27. Measurements for mill test .....	178
Table 2.28. Items measured by certificate authority .....	183
Table 2.29. Performance indicate and goal achievement .....	184
Table 2.30. Developing solution based on production conditions .....	189
Table 2.31. Specifications of the enzyme used in this research .....	190
Table 2.32. Specifications of the chemicals used for enzyme pre-treatment .....	190
Table 2.33. Enzyme pretreatment conditions .....	192
Table 2.34. Specifications of the chemicals used for solvent exchange .....	210
Table 2.35. Specification of cationic polyelectrolytes .....	235
Table 2.36. Measurements for mill test .....	266
Table 2.37. Items measured by certificate authority .....	272
Table 2.38. Performance indicate and goal achievement .....	272
Table 2.39. Estimated production cost of the colored paper containing bamboo BKP or enzyme- pretreated CNF .....	280
Table 3.1. Optimal pulping conditions of agricultural byproduct kraft pulp .....	293
Table 3.2. Optimal bleaching conditions of persimmon byproduct kraft pulp .....	294
Table 3.3. Performance indicate and goal achievement .....	295
Table 3.4. Performance indicate and goal achievement .....	295
Eq. 2.1. Page' s equation .....	103
Eq. 2.2. Equation for the estimation of light scattering coefficient .....	125
Eq. 2.3. Equation for the estimation of crystallinity .....	125
Eq. 2.4. Equation for the estimation of degree of polymerization .....	140
Eq. 2.5. Equation for the estimation of crystallinity .....	193

Eq. 2.6. Equation for the estimation of degree of polymerization .....194

## List of figures

Fig. 1.1. Development technology target in this research .....	31
Fig. 1.2. Base paper of fruit bag(left) and application example(right) .....	33
Fig. 1.3. Annual changes in the list price of imported pulp .....	34
Fig. 1.4. Strategy and expected effects of this research .....	34
Fig. 1.5. TEM images of nanocellulose .....	35
Fig. 1.6. Final purpose and main development of this research .....	47
Fig. 1.7. Annual road-map of this research .....	49
Fig. 1.8. Evaluation of the drainage rate of nanocellulose .....	51
Fig. 2.1. Persimmon farm located in Micheon-myeon, Jinju-si .....	55
Fig. 2.2. Persimmon byproducts discarded at the farm .....	56
Fig. 2.3. Wood shredder(left) and crushed chips(right) .....	56
Fig. 2.4. Collection process of the persimmon byproducts .....	56
Fig. 2.5. Rice mill located in Geumseo-myeon, Sancheong-gun .....	57
Fig. 2.6. Threshing machine(left) and rice husk separator(right) .....	57
Fig. 2.7. Collection process of the rice husk .....	58
Fig. 2.8. Prepared rice husk for chemical composition analysis .....	58
Fig. 2.9. Classification and drying of the persimmon byproducts .....	59
Fig. 2.10. Prepared persimmon byproducts for chemical composition analysis .....	59
Fig. 2.11. Chemical composition analysis conditions of persimmon byproducts .....	60
Fig. 2.12. Schematic diagram of the chemical composition analysis .....	61
Fig. 2.13. Chemical composition of the rice husk .....	62
Fig. 2.14. Chemical composition of the persimmon byproducts (A) .....	63
Fig. 2.15. Chemical composition of the persimmon byproducts (B) .....	63
Fig. 2.16. Chemical composition of the persimmon byproducts (C) .....	63
Fig. 2.17. Chemical composition of persimmon byproducts and rice husk .....	64
Fig. 2.18. SEM images of the rice husk .....	64
Fig. 2.19. SEM images of rice husk surface part(left) and inner part(right) .....	65
Fig. 2.20. SEM images of the persimmon byproduct .....	65
Fig. 2.21. Prepared persimmon byproducts for pulping experiments .....	66
Fig. 2.22. Schematic diagram of the pulping process using laboratory digester .....	67
Fig. 2.23. Soda pulping conditions of rice husk .....	68

Fig. 2.24. Total yield of rice husk soda pulps .....	69
Fig. 2.25. Rice husk fiber after first soda pulping .....	69
Fig. 2.26. Rice husk fiber after second soda pulping (left: AA13%, right: AA16%) .....	70
Fig. 2.27. Total yield of rice husk kraft pulps .....	71
Fig. 2.28. Total yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	71
Fig. 2.29. Total yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	71
Fig. 2.30. Screen yield of rice husk kraft pulps .....	72
Fig. 2.31. Screen yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	72
Fig. 2.32. Screen yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	72
Fig. 2.33. Screened fiber of rice husk kraft pulps .....	73
Fig. 2.34. Screened fiber of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	73
Fig. 2.35. Screened fiber of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	74
Fig. 2.36. Initial freeness of rice husk kraft pulps .....	75
Fig. 2.37. Initial freeness of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	76
Fig. 2.38. Initial freeness of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	76
Fig. 2.39. Average initial freeness of agricultural byproducts and commercial BKPs .....	76
Fig. 2.40. Average fiber length of rice husk kraft pulps .....	77
Fig. 2.41. Average fiber length of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	77
Fig. 2.42. Average fiber length of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	78
Fig. 2.43. Average fiber length of agricultural byproducts and commercial BKPs .....	78
Fig. 2.44. Average fiber width of rice husk kraft pulps .....	78
Fig. 2.45. Average fiber width of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1) .....	79
Fig. 2.46. Average fiber width of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1) .....	79
Fig. 2.47. Average fiber width of agricultural byproduct and commercial BKPs .....	79
Fig. 2.48. Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 20% (left: 2hr, right: 3hr) .....	80
Fig. 2.49. Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 25% (left: 2hr, right: 3hr) .....	80
Fig. 2.50. Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 30% (left: 2hr, right: 3hr) .....	81
Fig. 2.51. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	81
Fig. 2.52. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	81
Fig. 2.53. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of	

30% and liquid ratio 5:1(left: 2hr, right: 3hr) .....	82
Fig. 2.54. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	82
Fig. 2.55. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	82
Fig. 2.56. Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	83
Fig. 2.57. Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 20% (left: 2hr, right: 3hr) .....	83
Fig. 2.58. Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 25% (left: 2hr, right: 3hr) .....	83
Fig. 2.59. Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 30% (left: 2hr, right: 3hr) .....	84
Fig. 2.60. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	84
Fig. 2.61. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	84
Fig. 2.62. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	85
Fig. 2.63. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	85
Fig. 2.64. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	85
Fig. 2.65. Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr) .....	86
Fig. 2.66. Microscopic image of rice husk soda pulp .....	86
Fig. 2.67. Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 20% .....	87
Fig. 2.68. Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 25% .....	87
Fig. 2.69. Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 30% .....	88
Fig. 2.70. SEM image of the rice husk kraft pulp at mild pulping condition .....	88
Fig. 2.71. SEM images of the rice husk kraft pulp at strong pulping condition .....	88
Fig. 2.72. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1 .....	89
Fig. 2.73. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1 .....	89

Fig. 2.74. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 5:1 .....	90
Fig. 2.75. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1 .....	90
Fig. 2.76. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1 .....	91
Fig. 2.77. Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1 .....	91
Fig. 2.78. SEM images of persimmon byproduct kraft pulp at mild pulping condition .....	92
Fig. 2.79. SEM images of persimmon byproduct kraft pulp at strong pulping condition .....	92
Fig. 2.80. Schematic diagram of bleaching process .....	93
Fig. 2.81. Persimmon byproduct pulps as a function of E-P bleaching time .....	95
Fig. 2.82. Persimmon byproduct pulps as a function of E-P bleaching chemical addition .....	96
Fig. 2.83. Rice husk pulps as a function of E-P bleaching chemical addition .....	96
Fig. 2.84. Rice husk pulps as a function of D-E-D bleaching chemical addition .....	97
Fig. 2.85. Persimmon byproduct pulps as a function of D-E-D bleaching chemical addition .....	97
Fig. 2.86. Major byproducts from oil palm .....	100
Fig. 2.87. Byproducts of the sugarcane bagasse .....	102
Fig. 2.88. Mechanism of paper strength enhancement according to nanocellulose .....	103
Fig. 2.89. Effect of surface modified nanocellulose on the paper strength .....	103
Fig. 2.90. Effect of cationic nanocellulose on the paper strength .....	104
Fig. 2.91. SEM images of base paper(left) and barrier-coated paper with nanocellulose (right) .....	105
Fig. 2.92. Hardwood BKP used for manufacture of colored paper .....	106
Fig. 2.93. LCD interleaf used for manufacture of colored paper .....	106
Fig. 2.94. ONP used for manufacture of colored paper .....	106
Fig. 2.95. Initial freeness of raw materials used for manufacture of colored paper .....	108
Fig. 2.96. Average fiber length of raw materials used for manufacture of colored paper .....	108
Fig. 2.97. Average fiber width of raw materials used for manufacture of colored paper .....	109
Fig. 2.98. Ash content of raw materials used for manufacture of colored paper .....	109
Fig. 2.99. Microscopic images of commercial hardwood BKP (left: ×40, right: ×100) .....	109
Fig. 2.100. Microscopic images of LCD interleaf (left: ×40, right: ×100) .....	110
Fig. 2.101. Microscopic images of ONP (left: ×40, right: ×100) .....	110
Fig. 2.102. Bulk of handsheet as a function of freeness and raw materials .....	111
Fig. 2.103. Tensile strength of handsheet as a function of freeness and raw materials .....	111
Fig. 2.104. Burst strength of handsheet as a function of freeness and raw materials .....	111



Fig. 2.105. Opacity of handsheet as a function of freeness and raw materials .....	112
Fig. 2.106. Papermaking process of Namgang-paper .....	113
Fig. 2.107. Raw materials and structure of colored paper .....	113
Fig. 2.108. Bulk of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf .....	115
Fig. 2.109. Tensile strength of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf .....	115
Fig. 2.110. Burst strength of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf .....	115
Fig. 2.111. Opacity of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf .....	116
Fig. 2.112. Microscopic images of rice husk pulp .....	119
Fig. 2.113. Persimmon farm located in the Jinseong-myeon, Jinju-si .....	120
Fig. 2.114. Persimmon byproducts discarded at the farm .....	120
Fig. 2.115. Collection process of the persimmon byproducts .....	121
Fig. 2.116. Wood cutting machine(left) and persimmon byproduct chip(right) .....	121
Fig. 2.117. Images of commercial softwood BKP and hardwood BKP .....	122
Fig. 2.118. Screen yield of persimmon UKP (Liquid ratio 5:1) .....	123
Fig. 2.119. Screen yield of persimmon UKP (Liquid ratio 4:1) .....	123
Fig. 2.120. Schematic diagram of the experiment process using persimmon byproduct kraft pulps	124
Fig. 2.121. Evaluation of the crystallinity .....	126
Fig. 2.122. Average fiber length of persimmon UKP and commercial BKPs .....	126
Fig. 2.123. Average fiber width of persimmon UKP and commercial BKPs .....	127
Fig. 2.124. Fiber length distribution of the persimmon UKP .....	127
Fig. 2.125. Fiber length distribution of the hardwood BKP .....	127
Fig. 2.126. Fiber length distribution of the softwood BKP .....	128
Fig. 2.127. Fiber width distribution of the persimmon UKP .....	128
Fig. 2.128. Fiber width distribution of the hardwood BKP .....	128
Fig. 2.129. Fiber width distribution of the softwood BKP .....	129
Fig. 2.130. Initial freeness of persimmon UKP and commercial BKPs .....	129
Fig. 2.131. Microscopic images of the persimmon UKP .....	130
Fig. 2.132. Microscopic images of the hardwood BKP .....	130
Fig. 2.133. Microscopic images of the softwood BKP .....	130
Fig. 2.134. Images of handsheet made from persimmon UKP (600 mLCSF freeness) .....	131
Fig. 2.135. Density of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF	

freeness) .....	131
Fig. 2.136. Density of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness) .....	132
Fig. 2.137. Tensile strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness) .....	132
Fig. 2.138. Tensile strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness) .....	132
Fig. 2.139. Burst strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness) .....	133
Fig. 2.140. Burst strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness) .....	133
Fig. 2.141. Average fiber length of persimmon UKP as a function of freeness .....	134
Fig. 2.142. Average fiber length of hardwood BKP as a function of freeness .....	134
Fig. 2.143. Average fiber width of persimmon UKP as a function of freeness .....	134
Fig. 2.144. Average fiber width of hardwood BKP as a function of freeness .....	135
Fig. 2.145. Opacity of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness) .....	136
Fig. 2.146. Opacity of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness) .....	136
Fig. 2.147. Light scattering coefficient of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness) .....	136
Fig. 2.148. Light scattering coefficient of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness) .....	137
Fig. 2.149. Crystallinity of handsheet made from persimmon UKP as a function of freeness	137
Fig. 2.150. Crystallinity of handsheet made from hardwood BKP as a function of freeness	137
Fig. 2.151. Schematic diagram of D-E-D bleaching process .....	139
Fig. 2.152. ISO Brightness of persimmon BKP after D <sub>0</sub> bleaching step .....	141
Fig. 2.153. ISO Brightness of persimmon BKP after D <sub>1</sub> bleaching step .....	141
Fig. 2.154. CED viscosity of persimmon BKP as a function of bleaching conditions .....	142
Fig. 2.155. Appearance and color of handsheet as a function of bleaching steps and pulp type	143
Fig. 2.156. Effect of bleaching on the average fiber length of persimmon kraft pulps .....	143
Fig. 2.157. Effect of bleaching on the average fiber width of persimmon kraft pulps .....	144
Fig. 2.158. Fiber length distribution of the persimmon BKP .....	144
Fig. 2.159. Fiber width distribution of persimmon BKP .....	144
Fig. 2.160. Effect of bleaching on the initial freeness of persimmon kraft pulps .....	145

Fig. 2.161. Microscopic images of persimmon UKP .....	145
Fig. 2.162. Microscopic images of persimmon BKP .....	145
Fig. 2.163. Microscopic images of hardwood(left) and softwood(right) BKP .....	146
Fig. 2.164. Images of rotor stone used for manufacture of CNF .....	147
Fig. 2.165. Mechanism of manufacture nanocellulose using Super Masscolloider .....	147
Fig. 2.166. Fiber width measurement method of nanocellulose .....	148
Fig. 2.167. Images of CNF made from persimmon BKP as a function of pass number .....	149
Fig. 2.168. Images of CNF made from hardwood BKP as a function of pass number .....	149
Fig. 2.169. Viscosity of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number .....	150
Fig. 2.170. Average particle size of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number .....	151
Fig. 2.171. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number .....	151
Fig. 2.172. Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1) ..	151
Fig. 2.173. Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3) ..	152
Fig. 2.174. Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5) ..	152
Fig. 2.175. Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7) ..	152
Fig. 2.176. Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9) ..	153
Fig. 2.177. Particle size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 1) ..	153
Fig. 2.178. Particle size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 3) ..	153
Fig. 2.179. Particle size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 5) ..	154
Fig. 2.180. Particle size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 7) ..	154
Fig. 2.181. Particle size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 9) ..	154
Fig. 2.182. Zeta potential of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number	155
Fig. 2.183. Zeta potential of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number	155
Fig. 2.184. Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1)	156
Fig. 2.185. Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3)	156
Fig. 2.186. Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5)	156
Fig. 2.187. Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7)	157
Fig. 2.188. Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9)	157
Fig. 2.189. Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 1)	157
Fig. 2.190. Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 3)	158
Fig. 2.191. Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 5)	158
Fig. 2.192. Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 7)	158
Fig. 2.193. Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 9)	159

Fig. 2.194. SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1) .....	159
Fig. 2.195. SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3) .....	160
Fig. 2.196. SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5) .....	160
Fig. 2.197. SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7) .....	160
Fig. 2.198. SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9) .....	161
Fig. 2.199. SEM images of CNF made from hardwood BKP (left: pass number 3, middle: pass number 6, right: pass number 9) .....	161
Fig. 2.200. Average fiber width of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number .....	162
Fig. 2.201. Average fiber width of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number .....	162
Fig. 2.202. Bamboo BKP used in this research .....	166
Fig. 2.203. Hardwood BKP used in this research .....	166
Fig. 2.204. Initial freeness as a function of types of pulp .....	168
Fig. 2.205. Average fiber length as a function of types of pulp .....	168
Fig. 2.206. Average fiber width as a function of types of pulp .....	168
Fig. 2.207. Microscopic images of bamboo BKP .....	169
Fig. 2.208. Microscopic images of persimmon BKP .....	169
Fig. 2.209. Microscopic images of hardwood BKP .....	169
Fig. 2.210. Microscopic images of softwood BKP .....	170
Fig. 2.211. Raw materials and structure of colored paper .....	171
Fig. 2.212. Bulk of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining .....	172
Fig. 2.213. Tensile strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining .....	172
Fig. 2.214. Burst strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining .....	173
Fig. 2.215. Light scattering coefficient of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining .....	173
Fig. 2.216. Opacity of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining .....	173
Fig. 2.217. Bulk of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining .....	174
Fig. 2.218. Tensile strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining .....	175

Fig. 2.219. Burst strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining .....	175
Fig. 2.220. Light scattering coefficient of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining .....	175
Fig. 2.221. Opacity of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining .....	176
Fig. 2.222. Stock preparation process of Namgang-paper .....	177
Fig. 2.223. Papermaking process of Namgang-paper .....	177
Fig. 2.224. Bamboo BKP used for manufacture of colored paper .....	178
Fig. 2.225. Bamboo BKP addition into the stock for refining .....	179
Fig. 2.226. Manufacturing process of the colored paper containing bamboo BKP .....	179
Fig. 2.227. Consistency(left) and COD(right) of white water collected in mill test .....	180
Fig. 2.228. pH(left) and conductivity(right) of white water collected in mill test .....	180
Fig. 2.229. Colored paper prototype manufactured by the addition bamboo BKP (left:top side, right: bottom side) .....	181
Fig. 2.230. Basis weight(left) and tensile strength(right) of colored paper prototype containing bamboo BKP .....	181
Fig. 2.231. Burst strength(left) and opacity(right) of colored paper prototype containing bamboo BKP .....	181
Fig. 2.232. Images of bamboo bleached kraft pulp (bamboo BKP) (left) and hardwood bleached kraft pulp(hardwood BKP) (right) .....	191
Fig. 2.233. Schematic diagram of enzyme pretreatment and CNF making process .....	192
Fig. 2.234. Evaluation of the crystallinity .....	193
Fig. 2.235. Average fiber length of the bamboo BKPs as a function of enzyme addition .....	194
Fig. 2.236. Average fiber length of the hardwood BKPs as a function of enzyme addition .....	195
Fig. 2.237. Fiber length distribution of untreated(left) and refined(right) bamboo BKPs .....	195
Fig. 2.238. Fiber length distribution of the bamboo BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5%(right) of enzyme .....	196
Fig. 2.239. Fiber length distribution of the bamboo BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme .....	196
Fig. 2.240. Fiber length distribution of the bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	196
Fig. 2.241. Fiber length distribution of untreated(left) and refined(right) hardwood BKPs .....	197
Fig. 2.242. Fiber length distribution of the hardwood BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5% (right) of enzyme .....	197
Fig. 2.243. Fiber length distribution of the hardwood BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%	

(right) of enzyme .....	197
Fig. 2.244. Fiber length distribution of the hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme	198
Fig. 2.245. Average fiber width of the bamboo BKPs as a function of enzyme addition .....	199
Fig. 2.246. Average fiber width of the hardwood BKPs as a function of enzyme addition .....	199
Fig. 2.247. Fiber width distribution of untreated(left) and refined(right) bamboo BKPs .....	199
Fig. 2.248. Fiber width distribution of the bamboo BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5%(right) of enzyme .....	200
Fig. 2.249. Fiber width distribution of the bamboo BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme .....	200
Fig. 2.250. Fiber width distribution of the bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	200
Fig. 2.251. Fiber width distribution of untreated(left) and refined(right) hardwood BKPs .....	201
Fig. 2.252. Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5% (right) of enzyme .....	201
Fig. 2.253. Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0% (right) of enzyme .....	201
Fig. 2.254. Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 5.0% of enzyme	202
Fig. 2.255. Fines content of the bamboo BKP as a function of enzyme addition .....	202
Fig. 2.256. Fines content of the hardwood BKP as a function of enzyme addition .....	203
Fig. 2.257. Microscopic images of untreated bamboo BKP .....	203
Fig. 2.258. Microscopic images of refined bamboo BKP .....	204
Fig. 2.259. Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme .....	204
Fig. 2.260. Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme .....	204
Fig. 2.261. Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 1.0% of enzyme .....	204
Fig. 2.262. Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 2.0% of enzyme .....	205
Fig. 2.263. Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	205
Fig. 2.264. Microscopic images of untreated hardwood BKP .....	205
Fig. 2.265. Microscopic images of refined hardwood BKP .....	205
Fig. 2.266. Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme .....	206
Fig. 2.267. Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme .....	206
Fig. 2.268. Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 1.0% of enzyme .....	206
Fig. 2.269. Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 2.0% of enzyme .....	206
Fig. 2.270. Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	207
Fig. 2.271. Crystallinity of bamboo BKPs as a function of enzyme addition .....	208
Fig. 2.272. Crystallinity of hardwood BKPs as a function of enzyme addition .....	208
Fig. 2.273. CED viscosity of bamboo BKPs as a function of enzyme addition .....	208

Fig. 2.274. CED viscosity of hardwood BKPs as a function of enzyme addition .....	209
Fig. 2.275. Viscosity of the CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition	211
Fig. 2.276. Viscosity of the CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition	212
Fig. 2.277. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 1) .....	212
Fig. 2.278. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 3) .....	213
Fig. 2.279. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 5) .....	213
Fig. 2.280. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 7) .....	213
Fig. 2.281. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 9) .....	214
Fig. 2.282. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 1) .....	214
Fig. 2.283. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 3) .....	214
Fig. 2.284. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 5) .....	215
Fig. 2.285. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 7) .....	215
Fig. 2.286. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 9) .....	215
Fig. 2.287. Schematic diagram of particle size analyzer .....	216
Fig. 2.288. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 1) .....	217
Fig. 2.289. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 3) .....	218
Fig. 2.290. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 5) .....	218
Fig. 2.291. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 7) .....	218
Fig. 2.292. Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 9) .....	219
Fig. 2.293. Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed	

	as a function of enzyme addition (pass 1) .....	219
Fig. 2.294.	Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 3) .....	219
Fig. 2.295.	Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 5) .....	220
Fig. 2.296.	Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 7) .....	220
Fig. 2.297.	Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 9) .....	220
Fig. 2.298.	Zeta potential of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition	221
Fig. 2.299.	Zeta potential of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition	222
Fig. 2.300.	Zeta potential distribution of CNF made from refined bamboo BKP .....	222
Fig. 2.301.	Zeta potential distribution of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% enzyme .....	222
Fig. 2.302.	Zeta potential distribution of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme .....	223
Fig. 2.303.	Zeta potential distribution of CNFs made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	223
Fig. 2.304.	Zeta potential distribution of CNF made from refined hardwood BKP .....	223
Fig. 2.305.	Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme .....	224
Fig. 2.306.	Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme .....	224
Fig. 2.307.	Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme .....	224
Fig. 2.308.	TEM images of CNF made from refined bamboo BKP .....	225
Fig. 2.309.	TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme	226
Fig. 2.310.	TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme	226
Fig. 2.311.	TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme	226
Fig. 2.312.	TEM images of CNF made from refined hardwood BKP .....	227
Fig. 2.313.	TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme	227
Fig. 2.314.	TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme	227
Fig. 2.315.	TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme	228
Fig. 2.316.	SEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with refining(left) and 0.1% of enzyme(right) .....	228



Fig. 2.317. SEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5%(left) and 5.0%(right) of enzyme .....	229
Fig. 2.318. SEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with refining(left) and 0.1% of enzyme(right) .....	229
Fig. 2.319. SEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5%(left) and 5.0%(right) of enzyme .....	229
Fig. 2.320. Average fiber width of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition .....	230
Fig. 2.321. Average fiber width of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition .....	231
Fig. 2.322. Fiber width distribution of CNFs made from bamboo BKP as a function of the enzyme addition .....	231
Fig. 2.323. Fiber width distribution of CNFs made from hardwood BKP as a function of the enzyme addition .....	231
Fig. 2.324. Film images of CNF made from bamboo BKP as a function of the enzyme addition	232
Fig. 2.325. Film images of CNF made from hardwood BKP as a function of the enzyme addition	232
Fig. 2.326. Pressure dehydration tester(left) and perforation plate(right) .....	234
Fig. 2.327. Evaluation of the drainage rate of CNF .....	234
Fig. 2.328. Drainage curve of CNF made from refined bamboo BKP .....	236
Fig. 2.329. Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme	236
Fig. 2.330. Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme	237
Fig. 2.331. Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme	237
Fig. 2.332. Drainage curve of CNF made from refined hardwood BKP .....	237
Fig. 2.333. Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme	238
Fig. 2.334. Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme	238
Fig. 2.335. Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme	238
Fig. 2.336. Drainage rate of the CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition	239
Fig. 2.337. Drainage rate of the CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition	239
Fig. 2.338. Bulk of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP .....	240
Fig. 2.339. Bulk of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP .....	240
Fig. 2.340. Tensile strength of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP .....	241
Fig. 2.341. Tensile strength of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP .....	242
Fig. 2.342. Burst strength of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP .....	242
Fig. 2.343. Burst strength of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP .....	242
Fig. 2.344. Opacity of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP .....	243

Fig. 2.345. Opacity of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP .....	243
Fig. 2.346. Light scattering coefficient of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP	244
Fig. 2.347. Light scattering coefficient of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP	244
Fig. 2.348. Drainage curve of hardwood furnish .....	245
Fig. 2.349. Drainage curve of furnish containing 1.0%(left) and 1.5%(right) of bamboo EN-CNF	245
Fig. 2.350. Drainage curve of furnish containing 2.0% of bamboo EN-CNF .....	245
Fig. 2.351. Drainage curve of furnish containing 1.0%(left) and 1.5%(right) of hardwood EN-CNF .....	246
Fig. 2.352. Drainage curve of furnish containing 2.0% of hardwood EN-CNF .....	246
Fig. 2.353. Drainage rate of the furnish as a function of bamboo EN-CNF addition .....	247
Fig. 2.354. Drainage rate of the furnish as a function of hardwood EN-CNF addition .....	247
Fig. 2.355. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF(left) and bamboo EN-CNF with 0.01% of C-PAM(right) .....	248
Fig. 2.356. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.03%(left) and 0.06%(right) of C-PAM .....	248
Fig. 2.357. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.10%(left) and 0.20%(right) of C-PAM .....	249
Fig. 2.358. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF(left) and bamboo EN-CNF with 0.01% of Poly-DADMAC(right) .....	249
Fig. 2.359. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.03%(left) and 0.06%(right) of Poly-DADMAC .....	249
Fig. 2.360. Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.10%(left) and 0.20%(right) of Poly-DADMAC .....	250
Fig. 2.361. Drainage rate of the furnish containing bamboo EN-CNF as a function of polyelectrolyte addition (left: C-PAM, right: Poly-DADMAC) .....	250
Fig. 2.362. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF(left) and hardwood EN-CNF with 0.01% of C-PAM(right) .....	250
Fig. 2.363. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.03%(left) and 0.06%(right) of C-PAM .....	251
Fig. 2.364. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.10%(left) and 0.20%(right) of C-PAM .....	251
Fig. 2.365. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF(left) and hardwood EN-CNF with 0.01% of Poly-DADMAC(right) .....	251
Fig. 2.366. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.03%(left) and 0.06%(right) of Poly-DADMAC .....	252

Fig. 2.367. Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.10%(left) and 0.20%(right) of Poly-DADMAC .....	252
Fig. 2.368. Drainage rate of the furnish containing hardwood EN-CNF as a function of polyelectrolyte addition (left: C-PAM, right: Poly-DADMAC) .....	252
Fig. 2.369. CNF manufacturing process of Moorim P&P : mixture of bamboo and hardwood BKPs(left) and enzyme pretreatment(right) .....	254
Fig. 2.370. CNF manufacturing process of Moorim P&P : enzyme pretreated BKP mixture(left) and homogenizing process after enzyme pretreatment(right) .....	254
Fig. 2.371. Image of final CNF prototype made by moorim P&P .....	254
Fig. 2.372. Average particle size of the first CNF prototype made by Moorim P&P .....	257
Fig. 2.373. Viscosity of the first CNF prototype made by Moorim P&P .....	257
Fig. 2.374. Zeta potential of the first CNF prototype made by Moorim P&P .....	258
Fig. 2.375. Zeta potential distribution of the first CNF prototype made by Moorim P&P .....	258
Fig. 2.376. Average particle size of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P .....	259
Fig. 2.377. Viscosity of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P .....	259
Fig. 2.378. Zeta potential of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P .....	259
Fig. 2.379. Zeta potential distribution of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P .....	260
Fig. 2.380. Average fiber width of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P .....	260
Fig. 2.381. SEM images of the CNF made by Moorim P&P .....	260
Fig. 2.382. Bulk of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition .....	263
Fig. 2.383. Tensile strength of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition .....	263
Fig. 2.384. Burst strength of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition .....	263
Fig. 2.385. Opacity of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition .....	264
Fig. 2.386. Light scattering coefficient of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition .....	264
Fig. 2.387. Stock preparation process of Namgang-paper and CNF addition point .....	265

Fig. 2.388. Papermaking process of Namgang-paper .....	265
Fig. 2.389. Hardwood BKP used for manufacture of colored paper(left) and CNF prototype made by moorim P&P(right) .....	266
Fig. 2.390. CNF addition into the stock prepared by refining .....	267
Fig. 2.391. Manufacturing process of the colored paper containing CNF prototype .....	267
Fig. 2.392. Final colored paper containing CNF prototype .....	267
Fig. 2.393. Consistency(left) and COD(right) of white water collected in mill test .....	268
Fig. 2.394. pH(left) and conductivity(right) of white water collected in mill test .....	268
Fig. 2.395. Colored paper prototype manufactured by the addition of enzyme CNF prototype (left: top side, right: bottom side) .....	269
Fig. 2.396. Basis weight(left) and tensile strength(right) of colored paper prototype containing enzyme CNF .....	270
Fig. 2.397. Burst strength(left) and Opacity(right) of colored paper prototype containing enzyme CNF .....	270
Fig. 2.398. Light scattering coefficient of colored paper prototype containing enzyme CNF	270



# 제 1장      연구개발과제의 개요



# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 1절. 연구개발의 필요

### 1-1. 연구개발의 필요성

- 본 연구개발은 작물재배 후에 발생하는 농업부산물을 이용하여 표백 화학펄프(chemical pulp)와 차세대 소재로 평가되는 나노셀룰로오스(nano-cellulose)를 제조하고 이를 적용하여 과수재배에 사용되는 친환경 고강도 과일봉지 원지를 개발하고자 하였음<Fig. 1.1>.
  - 목표(개발) 기술 : 농업부산물로부터 화학펄프 및 나노셀룰로오스 제조 기술, 농업부산물 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 고강도 과일봉지 원지 제조 기술
  - 개발 제품 : 농업부산물 화학펄프, 농업부산물 및 비목질계 펄프 나노셀룰로오스, 고강도 과일봉지 원지



<Fig. 1.1> Development technology target in this research.

- 본 연구개발의 목표를 달성하기 위한 핵심기술을 정리하면 다음과 같음.
  - 농업부산물(왕겨, 과수부산물)로부터 펄프화 및 나노화 기술
    - 셀룰로오스 펄프화(섬유 추출) : 크라프트 펄프화법(kraft pulp) 및 표백기술 적용 화학펄프 제조
    - 셀룰로오스 섬유의 나노화 : 고해공정, 마이크로 그라인딩 공정 조합으로 나노화 유도
  - 농업부산물 화학펄프 적용 과일봉지 원지 제조 기술
    - 농업부산물 화학펄프 기계적 처리 : 해리 및 여수도 조절을 위한 고해공정 최적화
    - 농업부산물 화학펄프 배합비 선정 : 목질계 화학펄프와의 배합비에 따른 과일봉지 원지의 물성변화 분석



- 농업부산물 나노셀룰로오스의 내첨적용을 통한 고강도 과일봉지 원지 제조 기술
  - 내첨용 나노셀룰로오스 제조 : 강도, 보류도, 탈수성 조건을 모두 충족시키는 나노셀룰로오스 제조
  - 나노셀룰로오스 내첨적용 기술 : 내첨용 나노셀룰로오스의 투입위치, 투입방법, 투입량 선정 및 고강도 발현을 위한 과일봉지 원지의 원료 선정
  
- 국내 농업부산물의 발생량과 활용 현황을 분석해 보면 대부분 단순 폐기되거나 유용 자원으로 활용되지 못하고 있음.
  - 2014년 농림축산식품부 연구과제 보고서에 따르면 2013년 24종류 농업부산물의 이론적 발생량은 8,909,489톤임.
  - 농업부산물 중 벼부산물(왕겨 및 벼짚)이 65%로 가장 많이 발생되고 과수부산물 16%, 밭부산물 18% 순임.
  - 벼짚은 가축사료용 등으로 다양하게 이용되고 있지만 농업진흥청 자료에 따르면 국내 발생량의 80% 이상은 자원으로 활용되지 못하고 있음.
  - 대부분의 농업부산물은 섬유소계 바이오매스로 바이오에너지 전환 측면과 경량·고강도 소재로서의 높은 활용성이 있다고 평가되고 있으나 실질적으로 활용되고 있는 양은 매우 낮기 때문에 천연자원이 부족한 국내에서는 폐기되고 있는 농업부산물의 자원화 기술 개발이 시급함.
  
- 주관기관 연구팀의 선행연구에서 진행된 주요 농업부산물의 물리적·화학적 특성 분석 결과
  - 왕겨, 땅콩박, 마늘대를 포함하는 농업부산물은 주요 목질계·비목질계 자원과 비교했을 때 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 함량은 유사하고 리그닌 함량은 낮게 나타남.
  - 크라프트 펄프화법으로 왕겨, 땅콩박, 마늘대로부터 셀룰로오스 섬유를 추출한 결과 목질계 자원 수준으로 섬유를 추출할 수 있었고 농업부산물 펄프로 제조된 종이는 재생 펄프로 제조된 종이 수준의 물리적 특성을 나타냄.
  
- 농업부산물은 섬유화 자원으로 충분히 활용 가능한 것으로 판단되고 고부가가치 섬유 소재로 활용할 수 있는 연구개발이 필요함.
  
- 과일봉지(fruit bag)는 과일봉지 원지로 일컫는 종이 제품으로 과실의 상품성과 품질향상을 위해 사용되는 부자재임<Fig. 1.2>.
  - 과일봉지의 역할은 과실의 착색 방지, 해충과 조수에 의한 피해 보호, 수분에 의해 감염될 수 있는 병균 차단, 농약 사용으로부터 안전성 확보 등임.
  - 과일봉지는 주로 포도, 배, 사과, 복숭아, 망고 등의 과실 재배에 사용됨.



<Fig. 1.2> Base paper of fruit bag(left) and application example(right).

- 과일봉지는 불확실한 외부 환경에서 과실을 보호해야 하기 때문에 우수한 물리적 특성이 요구됨.
  - 비, 바람에도 잘 찢어지지 않는 높은 습인장강도 및 복원력
  - 각 지역의 기후에 가장 알맞은 투기도
  - 높은 내수성 및 광택도 등
  - 전체적으로 판단해 보면 고품질의 과일봉지에 요구되는 물성은 고강도와 고내수성으로 요약
  
- 과일봉지를 제조하는 원지(base paper)는 일반 종이제품에 비해 평량(basis weight)이 낮은 지종이기 때문에 강도와 내수성을 부여하기 위해서는 다양한 기술 개발이 필요함.
  - 일반적으로 종이의 강도와 내수성을 향상시키기 위해서는 장섬유 펄프 혹은 지력증강제 첨가, 표면사이징 및 코팅 기술 등이 적용됨.
  - 그러나 일반적인 부원료로는 한계가 있기 때문에 합성고분자를 포함하는 석유화학계 약품을 적용하여야 함.
  
- 과일봉지 원지의 시장 경쟁력을 확보하기 위해서는 원가 경쟁력 확보를 위해서는 신규 펄프 자원 확보가 필요함.
  - 과일봉지 원지는 과일과 직접 맞닿기 때문에 유해성분을 함유할 수 없으므로 재생펄프 보다는 가격이 상대적으로 높은 천연 화학펄프 위주로 사용됨.
  - 과일봉지 원지의 생산원가 중 변동비를 살펴보면 원재료비가 1위를 차지하고 있기 때문에 저가의 친환경 펄프 발굴 및 적용을 통해 생산원가 확보가 필요함.
  - 국내 펄프·제지산업의 펄프 자급률은 20% 수준으로 매우 낮고 펄프 제조에 사용되는 목재 칩이 대부분 수입에 의존하고 있기 때문에 국내 제지산업의 원료 기반이 지극히 해외의존적임을 보여줌. 특히 Fig. 1.3에 나타난 것과 같이 해외 환경변화에 따라 국내 제지산업은 펄프원료 공급의 불안정성과 가격의 상승으로 인해 어려움을 겪고 있음.



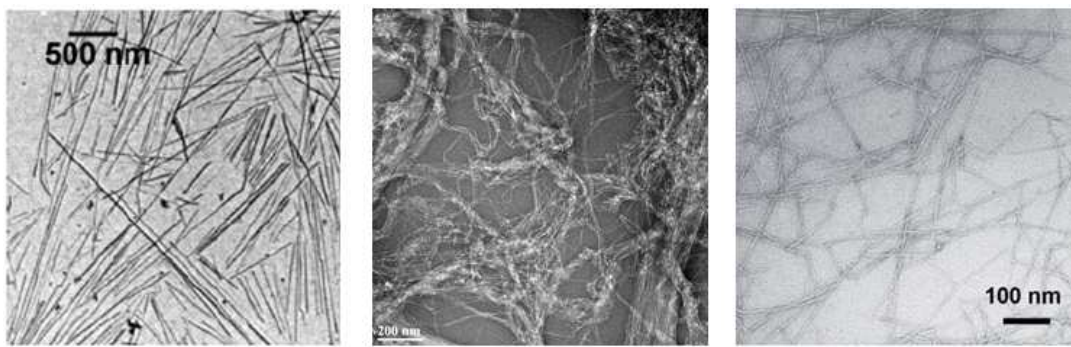
<Fig. 1.3> Annual changes in the list price of imported pulp.

- 본 과제에서는 과일봉지 원지의 원가 및 품질 경쟁력 강화 전략으로 농업부산물에서 유래하는 고부가가치 소재를 개발하고 적용하고자 하였음<Fig. 1.4>.
  - 상대적으로 가격이 저렴하면서 기존 펄프와 품질 차이가 크지 않은 신규 화학펄프 개발 및 적용
  - 친환경성을 고려한 종이의 강도를 향상할 수 신규 소재 개발 및 적용 → 나노셀룰로오스 개발 및 적용
  
- 농업부산물을 이용한 고부가가치 소재와 이를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지를 제조하기 위해서는 적절한 농업부산물 선정이 우선적으로 진행되어야 함.
  - 왕겨는 농업부산물 중 벚짚과 함께 가장 많이 발생되는데 연간 1,000 천톤 발생됨. 주로 땀감이나 퇴비로 사용되나 최근 다양한 분야에서 활용되고 있지만 대부분 부가가치가 낮은 소재로 활용됨.
  - 국내 과수 재배면적은 81,000 ha로 과수 수산물은 연간 1,411 천톤으로 벚짚 다음으로 많이 발생되고 이중 잔가지는 파쇄하여 퇴비로 사용하고 굵은 가지는 땀감으로 사용되거나 과수원 내에 방치되고 있음.
  - 따라서 본 과제에서는 발생량과 활용도를 고려하여 왕겨와 과수부산물을 대상으로 하고자 하였음.



<Fig. 1.4> Strategy and expected effects of this research.

- 나노셀룰로오스(nanocellulose)는 천연 셀룰로오스 섬유를 다양한 처리를 통해 섬유폭이 100 nm 이하 수준으로 나노화한 기능성 천연섬유임.
  - 나노셀룰로오스는 강한 결정체로 구성되어 있기 때문에 철금속에 비해 5배 강도와 유리섬유의 1/10 이하의 열팽창계수를 가지고 있고 무엇보다도 식물자원으로 제조되기 때문에 지속가능한 차세대 소재임. 나노셀룰로오스의 전자현미경 이미지를 Fig. 1.5에 나타냄.
  - 나노셀룰로오스는 처리방법에 따라 세 가지로 구분되는데 화학적 처리인 산가수분해를 통해 제조되는 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC), 기계적 처리를 통해 제조되는 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibril, CNF), 박테리아를 이용하여 합성되는 박테리아 셀룰로오스(bacterial cellulose, BC)로 구분됨.



<Fig. 1.5> TEM images of nanocellulose.

- 해외 컨설팅업체에 따르면 나노셀룰로오스는 매우 다양한 분야에서 활용될 전망이고 향후 세계 시장은 매년 급속히 성장할 것으로 나타남.
  - 다양한 산업에서 나노셀룰로오스의 수요가 지수 함수적으로 증가하면서 2014년에서 2023년까지 세계 나노셀룰로오스의 생산량이 약 1,500% 증가하고 2023년에는 세계 나노셀룰로오스 매출액이 약 9,000 억원 시장으로 성장할 것으로 예상하고 있음.
- 많은 연구들을 통해 나노셀룰로오스의 다양한 기능성과 유용성이 보고됨에도 불구하고 현재 국내에서는 나노셀룰로오스 시장이 형성되지 않고 있는데 이는 현재까지 나노셀룰로오스의 산업화를 위해서는 해결해야 할 문제들이 다수 존재하고 있다는 것으로 나타냄.
- 무엇보다도 나노셀룰로오스의 산업화를 제한하고 있는 것은 동일한 성능을 나타내는 합성 유기소재에 비해 높은 가격과 명확한 활용처 혹은 활용기술이 부재하기 때문이고 이를 해결하기 위해서는 다음과 같은 방안이 도출되어야 함.
  - 나노셀룰로오스 원료로 목질계 섬유 이외 신규 셀룰로오스 공급자원 발굴
  - 경제적이면서 효율적인 전처리(pretreatment) 및 단리(isolation) 기술 개발
  - 나노셀룰로오스를 활용한 고부가가치 소재화 기술 개발
- 나노셀룰로오스의 제조에 있어 주공급원으로 목질계 섬유인 목재펄프를 활용하는 기술

들이 대부분이기 때문에 원료의 다변화를 피하는 것이 필요할 것으로 판단됨.

- 셀룰로오스 섬유로 구성된 농업부산물은 우수한 셀룰로오스 공급자원으로 활용 가능함.

□ 농업부산물을 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하기 위한 단계별 요소기술 개발이 필요하고 정리하면 다음과 같음.

- 농업부산물로부터 셀룰로오스 섬유를 추출하기 위한 최적 펄프화법과 표백방법 도출 필요  
→ 농업부산물 종류에 따른 펄프화 기술 도출
- 농업부산물로 제조된 셀룰로오스 섬유의 기본물성과 화학조성이 다르기 때문에 이를 우선적으로 고려한 고해 및 마이크로 그라인딩 공정을 통해 나노셀룰로오스 제조 개발 필요  
→ 나노화 기술
- 제지공정에 적용 가능한 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스 제조 → 보류도, 탈수성 및 기존 코팅원료와의 상용성을 고려한 맞춤형 내침 및 표면처리용 나노셀룰로오스 제조

□ 본 연구를 통해 농업부산물로부터 화학펄프와 나노셀룰로오스를 제조하고 원가 및 품질 경쟁력 갖춘 친환경성 고강도 과일봉지 원지를 생산할 수 있는 제지 적용 기술을 확립할 수 있다는 측면에서 의의가 큼. 이 기술이 적용될 경우 농업분야 자원을 활용한 신규 화학펄프 및 나노셀룰로오스 시장을 형성할 수 있고 이를 활용한 제지기술을 바탕으로 고강도가 요구되는 다른 종이제품에도 활용될 수 있을 것으로 판단됨.

□ 본 연구에서는 단순 폐기되거나 활용이 제한적인 농업부산물을 이용한 표백 화학펄프와 나노셀룰로오스를 제조하고 과일봉지 원지 현장에 적용할 수 있는 기술을 개발하여 친환경 고강도 과일봉지 원지를 생산하는 친환경 제지 기반 재활용기술을 개발하고자 하였음.

## 1-2. 연구개발 대상의 국내·외 현황

### 가. 국내 기술 수준 및 시장 현황

#### (1) 기술현황

□ 주요 농업부산물의 활용성을 높이기 위해 사료화, 바이오 에너지화, 펄프화 등으로 많은 연구들이 수행되었음. 주로 기술 개발의 가능성을 타진한 것으로 국내 대학 중심으로 진행하였고 실제 산업화된 예는 많지 않음. 상세 내용은 Table 1.1과 같음.

<Table 1.1> Development of recycling technology of agricultural byproduct in domestic research teams

연구기관	기술개발 제목	주요 기술개발 내용
국내 대학	볏짚의 바이오매스 자원화	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 농업부산물 중 가장 많이 발생하는 볏짚의 활용성에 대한 연구</li> <li>○ 볏짚을 이용하여 바이오에탄올 제조 기술</li> <li>○ 다양한 전처리공정을 통한 에탄올 수율 향상</li> </ul>
국내 대학 및 국내 회사	대마 목부를 이용한 고밀화 펠릿 연료, 다양한 농업부산물을 이용한 펠릿 연료 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 대마, 땅콩박 등과 같은 농업부산물을 이용하여 펠릿 연료 제조 기술</li> <li>○ 부산물 종류, 펠릿 조건, 제조 방법 등에 따른 발열량 평가</li> <li>○ 발열량 향상을 위한 기술 개발</li> </ul>
국내 대학	농업부산물을 이용한 사료화	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 수분 함량이 높은 고구마줄기, 감자줄기, 보릿짚 및 무 부산물 등의 사료화 기술 개발</li> <li>○ 농업부산물을 신속하게 간이 사일로백에 수기하여 사료화한 다음 자가배합사료의 배합에 사용</li> </ul>
국내 대학	옥수수대, 왕겨, 마늘대를 이용한 펄프 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 옥수수대, 왕겨 등을 이용하여 비목질계 화학 펄프 제조</li> <li>○ 비목질계 펄프와 목질계 펄프의 특성 비교를 통해 이들 펄프의 적용 가능성 타진</li> </ul>
국내 대학	왕겨를 이용한 백판지용 유기충전제 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 왕겨를 이용하여 백판지 원료인 폐골판지를 대체할 수 있는 유기충전제 제조 기술 개발</li> <li>○ 백판지의 벌크 향상을 통한 원료와 건조에너지 절감 가능</li> </ul>

□ 천연펄프와 재생펄프의 가격이 지속적으로 상승하고 있기 때문에 국내 제지산업에서는 펄프원료를 절감할 수 있는 기술 개발에 많은 노력을 경주하고 있고 주로 대학과 제지업체 중심으로 연구가 진행되고 있음. 상세 내용은 Table 1.2와 같음.

<Table 1.2> Development of new raw materials in domestic research teams

연구기관	기술개발 제목	주요 기술개발 내용
국내 대학 및 국내 회사	회분함량 상향	○ 제지용 충전제인 GCC의 함량을 상향시키기 위해서 양이온성 고분자를 이용하여 선응집(pre-flocculation)을 유도함.
국내 대학	신규 펄프 탐색	○ 기존에 실용화 되지 못한 대나무, 케나프 등의 비목재펄프에 대해 연구가 진행되고 있음.
국내 제지회사	신규 부원료 탐색	○ 목분(wood powder)을 판지 제조시 부원료로 사용하여 재생펄프의 사용량을 절감하고 있음.

- 최근 친환경성을 겸비한 기능성 특수지에 대한 관심이 고조되면서 친환경 소재를 활용한 기능성 특수지 개발이 제조업체 중심으로 진행되고 있음. 특히 나노셀룰로오스의 대한 관심과 수요는 지속적으로 증가하고 있음.
- 국내 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 기술은 주로 대학 및 연구소 중심으로 개발이 시도되고 있고 업계의 관심도 증가하고 있으며 상세내용은 Table 1.3과 같음. 그러나 대부분의 연구에서 목질계 섬유 자원을 바탕으로 연구를 수행하고 있고 농업부산물을 이용한 나노셀룰로오스 연구는 진행된 바가 없음.

<Table 1.3> Development of nanocellulose manufacturing and application technology in domestic research teams

연구기관	기술개발 제목	주요 기술개발 내용
국내 대학	나노셀룰로오스 제조를 위한 전처리 기술	○ 효소 적용을 통한 셀룰로오스 섬유의 분자량과 결정화도를 낮추는 전처리 기술 ○ 셀룰로오스 섬유의 카르복시메틸화 유도를 통한 기계적 분쇄 효율을 향상시키는 전처리 기술 ○ 전자선 조사를 통해 셀룰로오스 섬유의 분자량을 낮춰 화학적 전처리 및 그라인딩 효율을 향상시키는 전처리 기술 개발
국내 대학 및 국내 연구소	나노셀룰로오스의 활용 기술	○ 셀룰로오스 나노피브릴을 이용한 리튬이온전지용 분리막, 종이 배터리 활용 방안 도출 ○ 셀룰로오스 나노피브릴 적용 수처리 필터와 공기필터 활용 방안 도출

국내 대학 및 국내 제지업체	나노셀룰로오스 생산원가 저감 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 셀룰로오스 나노피브릴의 생산량 증대를 위한 전처리(산화처리) 개발</li> <li>○ 나노셀룰로오스 대량 생산 기술 개발</li> </ul>
국내 대학	비목질계 섬유자원 활용 나노셀룰로오스 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 닥섬유 및 면섬유를 이용한 나노셀룰로오스 제조 기술 개발</li> </ul>

(2) 시장현황

국내 박엽지 시장 현황

- 박엽지 생산량은 2014년 기준 제지산업의 0.4% 비중을 차지하고 있고 금액으로는 2,100 억원 규모임.
- 국내 20여개의 중소기업 중심으로 박엽지 시장을 형성함.

과일봉지 원지 생산업체 현황

- 국내에서는 10개 업체에서 과일봉지 원지 원지를 생산하고 있음.
- 국내 과일봉지 원지 시장은 연간 200 억원 규모임.

국내 나노셀룰로오스 시장 현황

- 현재까지는 국내 나노셀룰로오스 시장에 대한 구체적인 통계자료는 없지만 2021년에는 국내 최대 제지업체인 무림P&P에서 셀룰로오스 나노피브릴을 대량생산할 계획이고 현재 국내 2곳 업체에서 나노셀룰로오스를 소량 생산하고 있음.

(3) 경쟁기관현황

- 나노셀룰로오스 관련 국내 연구기관은 크게 국책연구소, 대학, 기업 연구소로 구분되는데 대부분 연구기관은 목질계 자원을 이용한 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 기술에 집중하고 있음.

- 비목질계 섬유자원(닥섬유)을 활용한 나노셀룰로오스 관련 기술 개발은 국립산림과학원 남부산림자원연구소 중심으로 진행하고 있지만 현재까지는 초기 단계로 판단됨.

- 나노셀룰로오스 활용 제지기술 개발은 한국조폐공사에서 국책과제로 진행하고 있으나 특수지 분야이기 때문에 본 연구과제와는 관련이 낮음.

(4) 지식재산권현황

- 과일봉지 원지(과일봉지) 관련 국내 특허를 분석하면 Table 1.4와 같음.

- 과일봉지 원지(과일봉지) 생산업체는 주로 중소기업이기 때문에 대부분의 지식재산권출



원인은 개인이나 중소기업임.

- 과일봉지 원지 특허분야는 크게 1) 과일봉지 디자인, 2) 과일봉지 작업 장치, 3) 항균성과 같은 기능성 물질, 4) 과일봉지 관련 설비나 장치 등으로 구분됨.
- 본 연구과제와 같이 나노셀룰로오스를 활용한 과일봉지 원지 원지의 기능성을 향상하기 위한 국내 지식재산권은 없는 것으로 판단됨.

<Table 1.4> Domestic patents related to base paper of fruit bag

지식재산권명	지식재산권출원인	출원국 / 출원번호
① 우수한 투명도와 신선도 유지효과를 갖는 합성수지 플라스틱 포장봉투 및 그 제조방법	(주)대림그린팩	한국 / 1020170025530
② 농산물 신선도 유지 방법 및 장치	동국대학교 산학협력단	한국 / 1020160005469
③ 과일 보호용 봉지	(주)진영프로토	한국 / 1020150040475
④ 개봉부를 포함하는 과일봉투 및 그 제조방법	(주)늘푸른나무	한국 / 1020150098875
⑤ 과일포장용 용기	(주)미주산업	한국 / 1020140002385
⑥ 결속이 용이하며 착색이 양호한 과일봉지	산림청 국립산림과학원장	한국 / 1020100098886
⑦ 숙기 확인이 용이한 병해충 침입 방지용 과일봉지	(주)농협아그로	한국 / 1020120025968
⑧ 발수제 및 칼슘이 코팅된 과일 열과 방지용 패대 봉지	충북대학교 산학협력단	한국 / 1020110061136
⑨ 피톤치드를 함유하는 코팅제와 그 제조 방법 및 코팅제를 함유하는 과일 봉지	(주)피러스	한국 / 1020110075796
⑩ 기계작업용 과일보호봉자	(주)에드모텍	한국 / 1020090041413
⑪ 항균성 무기물 과일봉지 및 이의 제조방법	(주)농협아그로	한국 / 1020110028618
⑫ 과일 봉지 제조방법 및 그 방법에 따른 과일 봉지	(주)농협아그로	한국 / 1020100086075
⑬ 과일봉지 자동 씌움장치	(주)에드모텍	한국 / 1020080052470
⑭ 과실봉지	남해산업(주)	한국 / 1020147022142
⑮ 과수보호 봉지용 에멀전 및 그의 제조방법	(주)씨앤에이인더스트리	한국 / 1020130148800

□ 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 관련 국내 특허를 분석하면 Table 1.5와 같음.

- 나노셀룰로오스 분야는 기업보다는 국책연구기관이나 대학 중심으로 연구를 수행하고

있어 대부분의 특허도 이들 기관에 한정되고 있음.

- 나노셀룰로오스 특허분야는 크게 1) 나노셀룰로오스 제조방법, 2) 나노셀룰로오스 활용 방법으로 크게 구분됨.
- 제지기술과 관련된 특허는 서울대학교 산학협력단과 산림청 국립산림과학원에서 출원한 특허로 판단되는데 이 특허들은 나노셀룰로오스를 활용하여 고강도 종이 제조와 관련됨.
- 본 연구과제에서 개발하고자 하는 기술의 차별성은 1) 나노셀룰로오스 제조에 사용되는 원료, 2) 고강도 종이 제조시 나노셀룰로오스의 제조 및 투입방법으로 제시할 수 있음. 위 특허들은 모두 목질계 섬유를 사용하여 나노셀룰로오스를 제조하고 나노셀룰로오스 제조 후 슬러리 상태에서 단순 투입을 하게 되는데 본 연구과제에서는 보류도와 탈수성을 고려하여 나노셀룰로오스 슬러리를 양이온성 고분자 전해질로 추가처리를 실시하여 투입하게 됨. 따라서 본 연구과제를 통해 개발되는 기술의 특허 출원 및 등록은 가능할 것으로 판단됨.

<Table 1.5> Domestic patents related to nanocellulose manufacturing and applications

지식재산권명	지식재산권출원인	출원국 / 출원번호
① 나노피브릴화 셀룰로오스를 포함하는 판상엽 및 이의 제조방법	한국화학연구원	한국 / 1020120137309
② 나노피브릴화 셀룰로오스를 이용한 NFC 폼 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 NFC 폼	서울대학교 산학협력단	한국 / 1020140077928
③ 나노피브릴 셀룰로오스 함유 에어로젤 및 이의 제조방법	서울대학교 산학협력단	한국 / 1020140100536
④ 나노피브릴화 셀룰로오스 및 열가소성 매트릭스 고분자를 이용한 다층복합재료	한국생산기술연구원	한국 / 1020140183422
⑤ 탄소 나노피브릴, 그이 제조방법 및 이의 용도	재단법인 서울대학교 산학협력재단	한국 / 1020050105362
⑥ 셀룰로오스 나노섬유를 이용한 다공성 분리막 및 그 제조방법	산림청 국립산림과학원장	한국 / 1020100098886
⑦ 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 이차전지용 다공성 분리막 및 그 제조방법	산림청 국립산림과학원장	한국 / 1020110126752
⑧ 나노피브릴화 셀룰로오스의 제조방법	한국생산기술연구원	한국 / 1020130144890
⑨ 지력증강제용 NFC를 이용한 종이 제조방법	서울대학교 산학협력단 한솔홀딩스 주식회사	한국 / 1020110099926
⑩ 나노셀룰로오스를 포함하는 제지용 충전제의 제조 방법 및 이에 따라 제조되는 제지용 충전제를 포함하는 종이	충남대학교 산학협력단	한국 / 1020140085987
⑪ 나노셀룰로오스의 제조방법	한국원자력연구원	한국 / 1020140090607

⑫ 나노셀룰로오스 섬유를 이용하여 물성이 향상된 종이 및 이의 제조방법	산림청 국립산림과학원장	한국 / 1020090075800
⑬ 고강도 나노셀룰로오스 종이의 제조방법	산림청 국립산림과학원장	한국 / 1020090089257
⑭ 탄소나노튜브가 코팅된 박테리아 나노셀룰로오스 종이 및 고체 전해질을 포함하는 플렉서블 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법	고려대학교 산학협력단	한국 / 1020120057408
⑮ 나노셀룰로오스 섬유의 제조방법 및 제조장치	자동차부품연구원	한국 / 1020130148800
⑯ 셀룰로오스 나노 위스커가 충전된 폴리비닐알코올 필름 및 이의 제조방법	단국대학교 산학협력단	한국 / 1020140095605
⑰ 탄소나노튜브와 셀룰로오스를 포함하는 나노 복합체	전주대학교 산학협력단	한국 / 1020140063020
⑱ 나노섬유로 구성된 생분해성 산화 셀룰로오스 부직포 및 이의 제조방법	도레이케미칼 주식회사	한국 / 1020090009913
⑲ 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 셀룰로오스 아실레이트 필름 및 이의 제조방법	SK이노베이션 주식회사	한국 / 1020090132572

(5) 표준화현황

- 과일봉지 원지는 소비자가 요구하는 수준으로 품질수준을 선정하기 때문에 표준화된 제품이 없는 상태임. 또한 나노셀룰로오스 시장은 국내에서 형성되지 않았기 때문에 제품이나 기술에 대한 표준은 부재함.

(6) 기타현황

- 주관기관과 협동기관은 본 연구과제와 관련하여 높은 수준의 기술과 경험을 축적하고 있음.
- 주관기관인 경상대 연구팀은 농림축산식품부 연구과제로 “농업부산물을 이용한 농산물용 백판지의 기능성 원료 제조 및 적용기술개발” 과제를 수행하였고 최종평가와 추적평가에서 “우수” 평가를 받은 바가 있음.
  - 협동기관인 남강제지(주)는 일본에서 전량 수입에 의존하던 과일포장 원지를 1993년부터 연구, 개발하여 성공하였고 이를 바탕으로 국내 기능성 과일 특수 포장원지의 원지 시장의 80% 이상을 공급하고 있는 국내 1위 업체임. 또한 과일 특수 포장원지 중 모든 종류의 원지를 생산할 수 있는 기술력과 생산설비를 갖추고 있고 일본, 대만, 동남아에 제품을 수출하고 있음.

나. 국외 기술 수준 및 시장 현황

(1) 기술현황

- 해외 제지산업에서도 국내 산업과 마찬가지로 펄프원료를 절감할 수 있는 기술 개발에 많은 노력을 경주하고 있는데 최근 주요 대학 중심으로 연구결과가 발표되고 있으며 해당 내용을 Table 1.6에 나타냄.

<Table 1.6> Development of new raw materials in foreign research teams

연구팀	기술개발 제목	주요 기술개발 내용
스웨덴, 미국 대학	회분함량 상향	○ 제지용 충전제인 GCC나 clay 등에 양이온성 고분자로 전처리를 실시하거나 다층형성기술을 적용하는 기술에 대해 연구를 진행하고 있음.
미국, 핀란드, 동남아시아 지역 대학	신규 펄프 탐색	○ Kenaf 등 신규 비목재자원의 펄프 특성과 이를 이용한 종이의 물성에 대한 연구가 진행됨.
미국 대학	판지에 충전제 적용	○ 판지 생산공정에서는 충전제를 첨가하지 않지만 원가절감 측면에서 충전제를 투입하는 기술에 대하여 연구를 진행함. 이를 위해 양이온성 고분자로 충전제를 전처리함.

- 국외 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 기술은 주로 펄프 제지관련 기업 중심으로 개발되고 상세 내용은 Table 1.7과 같음. 그러나 해외에서도 대부분의 연구에서 목질계 섬유 자원을 바탕으로 연구를 수행하고 있고 해외 대학 1곳에서 캘리포니아 지역에서 발생하는 농업부산물을 이용하여 나노셀룰로오스를 제조한 바가 있음.

<Table 1.7> Development of manufacturing and application technology in foreign research teams

연구기관	기술개발 제목	주요 기술개발 내용
해외 기업연구소	나노셀룰로오스의 제조 기술 (셀룰로오스 나노크리스탈)	○ 목질계 자원을 이용하여 셀룰로오스 나노크리스탈 제조 ○ 세일 오일 시추공정에서 사용되는 윤활제의 유동성 조절제 활용 ○ 복합재의 충전물로 활용

해외 대학 및 해외 기업연구소	나노셀룰로오스 제조를 위한 전처리 기술 (셀룰로오스 나노섬유)	<ul style="list-style-type: none"> <li>TEMPO 산화처리를 통한 기계적 분쇄 효율 향상시키는 전처리 기술</li> <li>셀룰로오스 섬유의 카르복시메틸화 유도를 통한 기계적 분쇄 효율을 향상시키는 전처리 기술</li> <li>양이온화(quaternization)를 통한 셀룰로오스 나노피브릴 생산 효율 향상</li> <li>볼펜 잉크 첨가제, 3D 프린터 잉크 첨가제 활용</li> </ul>
해외 대학	비목질계 섬유자원 활용 나노셀룰로오스 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>농업부산물을 이용하여 셀룰로오스 나노크리스탈 제조 기술 개발</li> <li>목질계 섬유 자원 수준으로 셀룰로오스 나노크리스탈 제조 가능성 제시</li> </ul>

## (2) 시장현황

- 향후 세계적으로 나노셀룰로오스는 매우 다양한 분야에서 활용될 전망이고 세계 시장은 매년 급속히 성장할 것으로 예상됨<Table 1.8>.
- 해외 컨설팅업체에 따르면 다양한 산업에서 나노셀룰로오스의 수요가 지수함수적으로 증가하면서 2014년에서 2023년까지 세계 나노셀룰로오스의 생산량이 약 36.9% 증가하고 2023년에는 세계 나노셀룰로오스 매출액이 약 9,000 억원 시장으로 성장할 것으로 예상하고 있음.
  - 또한 나노셀룰로오스 종류 중에서 셀룰로오스 나노피브릴(CNF)이 50% 이상 점유할 것으로 예상되고 복합소재, 제지, 식품포장, 페인트 등이 가장 큰 시장으로 예상됨.

<Table 1.8> Forecast of nanocellulose market in 2014 and 2023

항 목	2014년	2023년
생산량 (톤)	706.4	10,908.7
매출액 (US\$ thousand)	54,958.5	699,564.9
최종사용분야	Composites: 37.3% Paper Processing: 18.4% Food & Beverages: 8.6% Paints & Coatings: 8.0% Oil & Gas: 2.1% Personal Care: 4.4% Others: 21.2%	Composites: 38.0% Paper Processing: 16.4% Food & Beverages: 8.8% Paints & Coatings: 8.5% Oil & Gas: 2.3% Personal Care: 4.6% Others: 21.3%

\* 출처 : Transparency Market Research사의 “Nanocellulose Market”

(3) 경쟁기관현황

- 나노셀룰로오스 관련 해외 연구기관은 주로 펄프·제지 생산기업 산하 연구소, 대학으로 구분되는데 대부분 연구기관은 목질계 자원을 이용한 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 기술에 집중하고 있음.
- 북미에서는 셀룰로오스 나노크리스탈 중심으로 연구가 진행되고 있어 본 연구과제와는 관련이 낮음.
- 일본 제지업체인 Nippon paper와 Oji paper 중심으로 셀룰로오스 나노피브릴 생산 및 기능성 소재 개발이 활발하게 진행되고 있음
- 유럽 제지업체인 Stora Enso와 Borregaard 중심으로 셀룰로오스 나노피브릴 생산 및 화장품, 판지용 배리어 코팅 소재 개발이 활발하게 진행됨.

(4) 지식재산권현황

- 나노셀룰로오스의 제조 및 활용 관련 국내 특허를 분석하면 Table 1.9와 같음.
  - 나노셀룰로오스 분야는 미국, 유럽, 일본 기업 중심으로 특허를 등록하고 있음.
  - 나노셀룰로오스 특허분야는 크게 1) 나노셀룰로오스 제조방법, 2) 나노셀룰로오스 활용 방법으로 크게 구분되나 활용방안에 더 많은 특허가 등록됨.
  - 그러나 전체적으로 분석해 보면 본 연구과제와 중복되는 특허는 검색되지 않음.

<Table 1.9> Foreign patents related to nanocellulose manufacturing and applications

지식재산권명	지식재산권출원인	출원국 / 출원번호
① 나노셀룰로오스 식용코팅 및 이의 사용	오레곤 스테이트 유니버시티	미국 / 1020157029325
② 나노피브릴 셀룰로오스 겔의 제조 방법	옴야 인터내셔널 아게	미국, 유럽특허청 / 1020127030761
③ 셀룰로오스 함유 폐기물로부터 셀룰로오스 나노겔 정들을 생산하는 방법	이섬 리서치 디벨러프먼트 컴파니 오브 더 히브루 유니버시티 오브 예루살렘 엘티디	미국 / 1020137005486
④ 비-유도체화 나노셀룰로오스의 제조를 위한 저 에너지법	사피 네덜란드 서비스즈 비.브이	유럽특허청/ 1020147034022
⑤ 셀룰로오스 나노섬유 함유 폴리올레핀 미세 다공 질연신 필름, 상기 필름의 제조 방법 및 비수 이차 전지용 설퍼레이터	더 재팬 스틸 위크스 엘티디	일본 / 1020147006257

⑥ 나노결정질 셀룰로오스를 사용해서 제제화한 항 공기 방빙 유체	알베르타 이노베이츠-테크놀로지 퓨처스	미국 / 1020117030428
⑦ 셀룰로오스 나노파이버의 제조 방법, 셀룰로오스 나노파이버, 마스터배치 및 수지 조성물	디아이씨 가부시끼가이샤	일본 / 1020147017438
⑧ 변성 셀룰로오스 나노 파이버 함유 폴리에틸렌 미다공막, 선펜레이터, 및 그것을 사용한 리튬이온 전지	디아이씨 가부시끼가이샤	일본 / 1020147028341
⑨ 셀룰로오스의 미세화 방법, 셀룰로오스 나노파이버, 마스터배치 및 수지 조성물	디아이씨 가부시끼가이샤	일본 / 1020137008788
⑩ 셀룰로오스 나노 파이버	니쁜세이시 가부시끼가이샤	일본 / 1020157012885

(5) 표준화현황

- 나노셀룰로오스 관련 표준화의 경우 셀룰로오스 나노크리스탈의 특성 평가법에 대해서는 표준 규격이 캐나다에서 마련되었으나 셀룰로오스 나노피브릴은 아직 표준화가 이루어지지 않았음. 국제표준기구 ISO에서도 현재 이와 관련하여 작업을 진행 중에 있음. 다만, 본 기술과 관련한 표준화는 아직 이루어지지 않았음.

(5) 기타현황

- 해당사항 없음.

## 2절. 연구개발의 목표 및 내용

### 2-1. 연구개발의 최종목표

#### 가. 최종목표

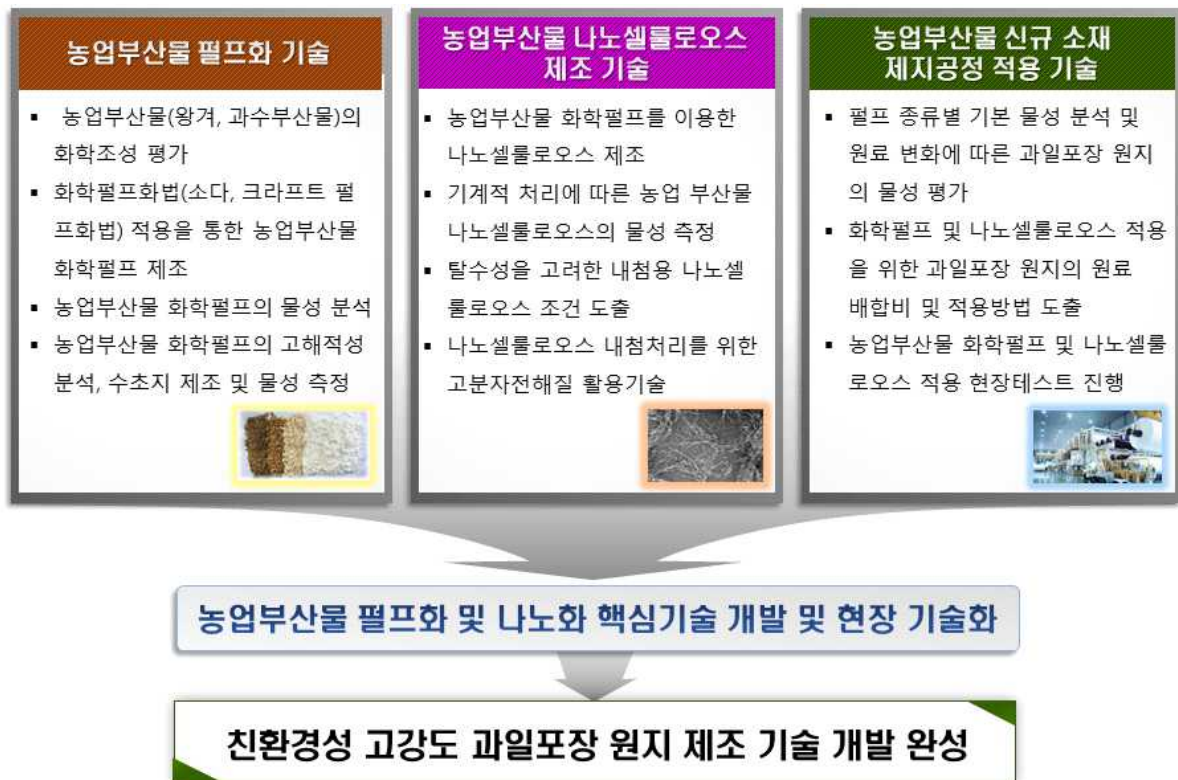
- 본 연구개발은 작물재배 후에 발생하는 농업부산물을 이용하여 화학펄프(chemical pulp)와 차세대 소재로 평가되는 나노셀룰로오스(nano-cellulose)를 제조하고 이를 적용하여 과수재배에 사용되는 친환경 고강도 과일봉지 원지를 개발하고자 함.
- 성능항목 및 목표치

평가 항목	평가 조건	목표치	비 고
인장강도 증가율	착색지 48 g/m <sup>2</sup> (배봉지 원지)	기존 대비 15% 상승	한국건설생활환경 시험연구원 분석 의뢰
파열강도 증가율		기존 대비 15% 상승	
불투명도		기존 동등 수준 (95% 이상)	

\* 평가 지중은 남강제지에서 주력으로 생산하는 지중으로 선정하였으나 주요 성능은 고객사에 따라 스펙이 달라 각 평가항목을 절대치로 평가하기는 어렵기 때문에 현장테스트 진행할 때 농업부산물(비목질계) 펄프 혹은 나노셀룰로오스 미적용과 적용시 테스트 샘플을 채취하고 공인기관에서 평가한 후 증가율 계산

#### 나. 세부목표

- 농업부산물을 이용한 화학펄프 및 나노셀룰로오스 제조 및 활용 기술 개발
- 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 친환경 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발



<Fig. 1.6> Final purpose and main development of this research.



## 2-2. 연차별 개발목표 및 내용

### <1차년도>

#### □ 연구개발 목표

- 주관연구기관(경상대학교) : 농업부산물의 화학적·물리적 특성 분석 및 펄프화 기술 개발
- 협동연구기관(남강제지) : 신규 원료 적용에 대한 자료 조사 및 과일봉지 원지의 원료 특성 분석

#### □ 개발 내용 및 범위 (시스템 구성도, 구조 등을 그림으로 구체적 표현)

- 주관연구기관(경상대학교)
  - ① 농업부산물(왕겨, 과수부산물)의 화학조성·물리적 특성 평가
  - ② 화학펄프화법(소다, 크라프트 펄프화법) 적용을 통한 농업부산물 화학펄프 제조
  - ③ 농업부산물 화학펄프의 주요 물성 분석
- 협동연구기관(남강제지)
  - ① 문헌조사 및 특허분석을 통한 신규 펄프 및 나노셀룰로오스 적용 사례 분석
  - ② 과일봉지 원지에 사용되는 펄프 종류별 기본 물성 분석 및 원료 변화에 따른 원지의 물성 평가
  - ③ 신규 화학펄프 적용을 위한 과일봉지 원지 원료 배합비 도출

### <2차년도>

#### □ 연구개발 목표

- 주관연구기관(경상대학교) : 농업부산물 화학펄프로 제조된 종이의 물성 분석 및 나노셀룰로오스 제조 기술 개발
- 협동연구기관(남강제지) : 농업부산물 화학펄프의 적용 조건 도출 및 현장테스트 진행

#### □ 개발 내용 및 범위 (시스템 구성도, 구조 등을 그림으로 구체적 표현)

- 주관연구기관(경상대학교) :
  - ① 농업부산물 화학펄프의 고해적성 분석, 수초지 제조 및 물성 측정
  - ② 농업부산물 화학펄프(비목질계 펄프)를 이용한 나노셀룰로오스 제조
  - ③ 기계적 처리 조건에 따른 농업부산물 나노셀룰로오스의 물성 측정
- 협동연구기관(남강제지) :
  - ① 농업부산물 화학펄프의 물성 측정 및 적용기술 도출
  - ② 농업부산물 화학펄프(비목질계 펄프) 적용 현장테스트 진행
  - ③ 현장테스트 조건별 시제품의 물성 측정 및 문제 해결방안 도출

### <3차년도>

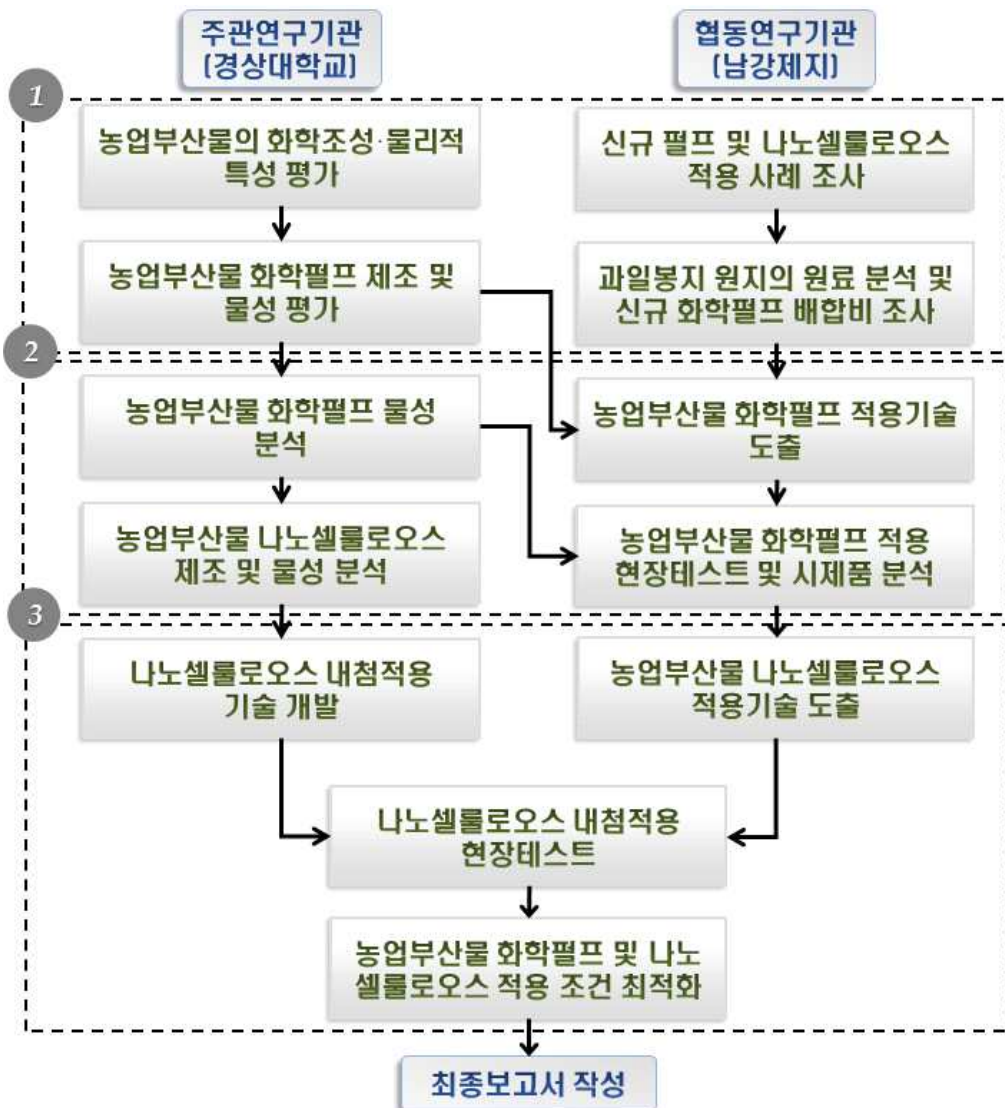
#### □ 연구개발 목표

- 주관연구기관(경상대학교) : 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스 내첨 적용 기술 개발

- 협동연구기관(남강제지) : 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스의 적용 조건 도출 및 현장테스트 진행

□ 개발 내용 및 범위 (시스템 구성도, 구조 등을 그림으로 구체적 표현)

- 주관연구기관(경상대학교) :
  - ① 탈수성을 고려한 내첨용 나노셀룰로오스 조건 도출
  - ② 나노셀룰로오스 내첨처리를 위한 양이온성 고분자전해질 활용기술
  - ③ 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 공동 진행
- 협동연구기관(남강제지) :
  - ① 농업부산물 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 진행
  - ② 현장테스트 조건별 시제품의 물성 측정 및 문제 해결방안 도출
  - ③ 농업부산물 화학펄프(비목질계 펄프) 및 나노셀룰로오스 적용 조건 최적화



<Fig. 1.7> Annual road-map of this research.

### 3절. 연구개발의 추진전략 · 방법 및 추진체계

#### 3-1. 추진전략 · 방법

##### ① 주관연구기관(경상대학교)

###### □ 농업부산물의 화학조성 · 물리적 특성 평가

- 왕겨, 과수부산물의 홀로셀룰로오스(holocellulose) 함량 분석 : TAPPI UM 249에 의거
- 왕겨, 과수부산물의 리그닌(lignin) 함량 분석 : TAPPI T 236에 의거
- 왕겨, 과수부산물의 회분, 추출물 함량 분석 : TAPPI T 211, T 204에 의거
- 왕겨, 과수부산물의 해부학적 특성 및 형태 분석 : 주사전자현미경(SEM) 이용

###### □ 화학펄프화법 적용을 통한 농업부산물 화학펄프 제조 및 주요 물성 측정

- 소다펄프화법과 크라프트 펄프화법 적용 최대 수율을 얻을 수 있는 조건 도출

<Table 1.10> Kraft pulping conditions in this research

유효알카리(% (as Na <sub>2</sub> O))	온도(°C)	안트라퀴논(%)	처리시간(min)	백액과 농업부산물의 비율
13.0	170	0.1	120	5 : 1
15.5	170	0.1	120	5 : 1
17.0	170	0.1	120	5 : 1
15.5	150	0.1	120	5 : 1

- 여수도 측정 : Canadian Freeness(CSF) tester 이용
- 섬유장 측정 : Fiberlab 이용
- 섬유형태 분석 : 주사전자현미경(SEM)과 광학 현미경 이용

###### □ 농업부산물 화학펄프의 고해적성 분석, 수초지 제조 및 물성 측정

- 왕겨, 과수부산물 펄프 종류별로 실험실용 고해기(valley beater)를 이용하여 600, 500, 400 mL CFS로 고해를 실시한 후 평량 60 g/m<sup>2</sup>으로 수초지 제조
- TAPPI T402에 의거하여 조습처리를 실시한 후 평량(TAPPI T410), 두께(TAPPI T411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T807), 불투명도, 광산란계수(TAPPI T1214) 측정

###### □ 농업부산물 화학펄프를 이용한 나노셀룰로오스 제조 및 농업부산물 나노셀룰로오스의 물성 측정

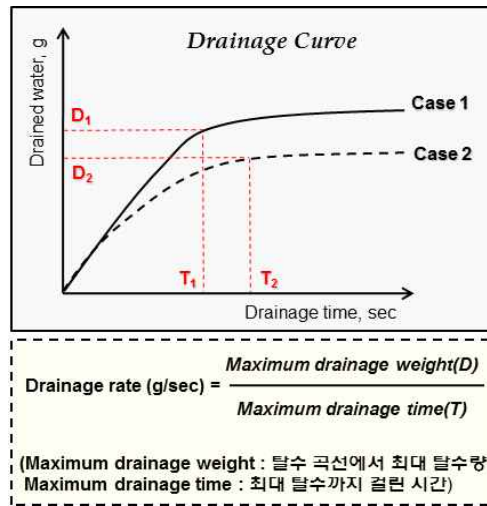
- 펄프 종류별(왕겨, 과수부산물 펄프)로 고해와 마이크로 그라인딩 공정을 통해 나노셀룰로오스 제조

<Table 1.11> Measurements of nanocellulose made from agricultural byproducts

분 류	항 목
고해 전후	▷ 여수도(freeness) ▷ 평균 섬유장(fiber length) 및 분포(distribution) ▷ 결정화도(crystallinity) ▷ 광학 현미경 이미지 혹은 SEM 이미지
그라인딩 처리 후	▷ 저전단 점도(viscosity) ▷ 평균입도(average particle size) 및 분포(distribution) ▷ 결정화도(crystallinity) ▷ 제타전위(zeta-potential) ▷ SEM 이미지 혹은 TEM 이미지

□ 탈수성을 고려한 내침용 나노셀룰로오스 조건 도출

- 내침용 나노셀룰로오스 자체의 탈수성 평가 : 가압 탈수장치(Dehydration tester, Quro, Korea)를 사용하여 나노셀룰로오스 슬러리의 자체 탈수성 측정
- 탈수시간에 따른 탈수량으로 곡선을 얻은 후 최대 탈수량과 최대 탈수까지 걸린 시간을 분석한 후 탈수속도(drainage rate)를 계산하여 각 나노셀룰로오스의 탈수성 평가<Fig. 1.8>



<Fig. 1.8> Evaluation of the drainage rate of nanocellulose.

□ 나노셀룰로오스 내침처리를 위한 양이온성 고분자전해질 활용 방안 도출

- 나노셀룰로오스 투입량에 따른 착색지 지료의 탈수성 평가
- 양이온성 고분자전해질 종류 및 투입량에 따른 착색지 지료의 탈수성 평가
- 탈수성을 고려한 나노셀룰로오스 및 양이온성 고분자전해질의 각각 종류, 투입량 선정

② 협동연구기관(남강제지)

- 문헌조사 및 특허분석을 통한 신규 펄프 및 나노셀룰로오스 적용 사례 분석

- Dbpia, Science-direct, 키프리스 등 논문, 특허분석 사이트 활용 정보 검색
  - 국내 기업별 주부원료 조사 진행
- 과일봉지 원지에 사용되는 펄프 종류별 기본 물성 분석 및 원료 변화에 따른 원지의 물성 평가
- 과일봉지 원지에 사용되는 펄프 원료 분류 : 천연펄프, 재생펄프
  - 펄프의 여수도, 섬유특성 분석 : Canadian Freeness(CSF) tester, Fiber analyzer, 광학현미경 및 SEM 이미지 분석
  - 원료 변화에 따른 원지의 물성 평가 : 펄프 종류별로 고해를 실시한 후 배합비를 조절하여 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지 제조
  - TAPPI T402에 의거하여 조습처리를 실시한 후 평량(TAPPI T410), 두께(TAPPI T411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T807), 불투명도, 광산란계수(TAPPI T1214) 측정
- 농업부산물 화학펄프의 물성 측정 및 적용기술 도출
- 현장테스트용 농업부산물 화학펄프의 주요 물성 측정 : Canadian Freeness(CSF) tester, Fiber analyzer, 광학현미경 및 SEM 이미지 분석
  - 기존 착색지 펄프와 신규 화학펄프의 배합비에 따른 수초지 제조 및 물성 평가 : 평량 60 g/m<sup>2</sup>으로 수초지 제조 후 TAPPI T402에 의거하여 조습처리를 실시한 후 평량(TAPPI T410), 두께(TAPPI T411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T807), 불투명도, 광산란계수(TAPPI T1214) 측정
  - 기존 착색지 48 g/m<sup>2</sup>의 스펙을 고려하여 여수도 및 배합비 선정
- 농업부산물 화학펄프 적용 현장테스트 진행 및 시제품 물성 측정
- 남강제지 착색지 48 g/m<sup>2</sup> 생산 스케줄에 맞춰 현장테스트 진행
  - 남강제지 품질관리팀에 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정 : 평량(TAPPI T410), 두께(TAPPI T411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T807), 불투명도, 광산란계수(TAPPI T1214) 측정
- 농업부산물 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 진행 및 시제품 물성 측정
- 시생산에 사용될 나노셀룰로오스의 생산을 위해 무림P&P와 협의를 진행
  - 본 과제에서 도출된 나노셀룰로오스의 물성 기본 물성에 적합한지를 판단하기 위해 현장테스트용 나노셀룰로오스의 주요물성 측정 : 점도, 입도, 제타전위
  - 남강제지 착색지 48 g/m<sup>2</sup> 생산 스케줄에 맞춰 현장테스트 진행
  - 남강제지 품질관리팀에 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정 : 평량(TAPPI T410), 두께(TAPPI T411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T807), 불투명도, 광산란계수(TAPPI T1214) 측정

## 제 2장 연구수행 내용 및 결과



## 제 2 장 연구수행 내용 및 결과

### 1절 농업부산물을 이용한 신규 화학펄프 개발 및 특성 평가

#### 1. 농업부산물의 화학조성·물리적 특성 평가

##### 가. 연구방법

###### (1) 환경조사

- 2차년도 연구결과에 따라, 감나무 화학펄프의 모델 펄프로 농업부산물 및 비목질계 화
- 단감은 국내 3대 과일로 꼽히며 2016년 기준 10,000 ha 이상의 재배면적으로, 13만 5천 톤 이상을 생산하는 대규모 과수시장임. 진주를 포함한 서부경남 지역에서 과실류의 생산통계에서 단감의 재배면적 및 생산량이 가장 높게 나타났음.
- 본 실험에서 사용할 과수부산물을 수집하기 위해 방문한 과수원에서는 단감나무 3500 주(株) 규모로 운영되고 있었고 현재 가지치기 부산물을 파쇄하거나 일부는 소각하는 방법으로 처리하고 있는 실정이었음. 해당 과수원에서의 연간 부산물의 발생량은 1톤 트럭 130대 용량으로, 파쇄 및 폐기 비용이 매년 발생하고 있음<Figs. 2.1-2.4>.
- 이에 따라 과수부산물 펄프를 생산하기 위한 과실수 수종으로는 단감 과수부산물이 가장 적절하다고 판단되며, 본 연구를 진행하는 진주 지역에는 무림페이퍼를 비롯하여 과일 포장지를 생산하는 남강제지 등 실제 공정을 적용시킬 수 있는 지역적 환경이 조성되어 있으므로 매년 발생하는 과수부산물의 펄프화를 실현시킬 수 있는 가능성이 큼.



<Fig. 2.1> Persimmon farm located in Micheon-myeon, Jinju-si.





<Fig. 2.2> Persimmon byproducts discarded at the farm.



<Fig. 2.3> Wood shredder(left) and crushed chips(right).



<Fig. 2.4> Collection process of the persimmon byproducts.

- 국내 농업부문에서 왕겨는 연간 바이오매스 발생량 중 벚짚에 이어 두 번째로 많은 양이 발생하고 있으며 그 양이 100만톤에 이르는 수준임.
- 왕겨의 경우 주식으로 소비되는 쌀의 걸껍질을 벗긴 것으로, 작물 수확기에 발생하는

경향이 있으나 소비되기 직전에 정미되는 경우가 크기 때문에 연중 발생하는 바이오매스임. 쌀을 주식으로 하는 국내 농업 조건에서 대표적인 폐기성 농업부산물이며, 지역별로 미곡종합처리장이나 정미소가 설치되어 바이오매스로 활용하고자 할 경우 재료의 수급 및 공급이 용이한 재료라고 할 수 있음<Figs. 2.5-2.7>.

- 현재 왕겨는 많은 생산량에도 불구하고 활용처가 제한되어 있는데 축사 바닥에 깔아 보온재로 사용하거나 퇴비로 사용하는 등 농축산업에서 이용되고 있지만 이 또한 사용 후에 그대로 전량 폐기하게 됨. 특히 충분히 발효되지 않은 왕겨를 매립할 경우 물빠짐이 나빠져 농업 및 과수업에 악영향을 줄 수 있음.
- 이러한 왕겨를 그 자체로써 자원으로 활용하기 위하여 목재자원의 대체 소재로 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있고 연중 발생, 수급 용이, 친환경적 바이오매스라는 장점으로 제지분야에 적용할 수 있을 것으로 판단됨.



<Fig. 2.5> Rice mill located in Geumseo-myeon, Sancheong-gun.



<Fig. 2.6> Threshing machine(left) and rice husk separator(right).



<Fig. 2.7> Collection process of the rice husk.

(2) 공시재료

- 지역 농가 및 정미소에서 2종류의 농업부산물을 제공받아 사용하였음.
- 왕겨 (Rice husk) : 경남 산청군 금서면에 위치한 정미소에서 왕겨를 제공받아 사용하였음. 이 때 탈곡 시 발생하는 분진과 이물질을 걸러내기 위해 60 mesh 체로 분급한 후 청수로 충분히 세척한 뒤  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$  조건에서 24시간 이상 건조시킨 후 실험에 사용하였고 해당 이미지를 Fig. 2.8에 나타냄.



<Fig. 2.8> Prepared rice husk for chemical composition analysis.

- 과수부산물 (Persimmon) : 경남 진주시 미천면에 위치한 단감농장에서 가지치기 후 수집한 과수부산물을 제공받아 사용하였음. 심하게 부식되었거나 웅이만 존재하는 부분을 제거하고 24시간 자연건조 시켰음. 화학조성 분석 및 특성 평가를 위해 폭 2-4 mm, 길이 5-10 mm로 제조하여 실험에 사용하였음<Figs. 2.9-2.10>.



<Fig. 2.9> Classification and drying of the persimmon byproducts.



<Fig. 2.10> Prepared persimmon byproducts for chemical composition analysis.

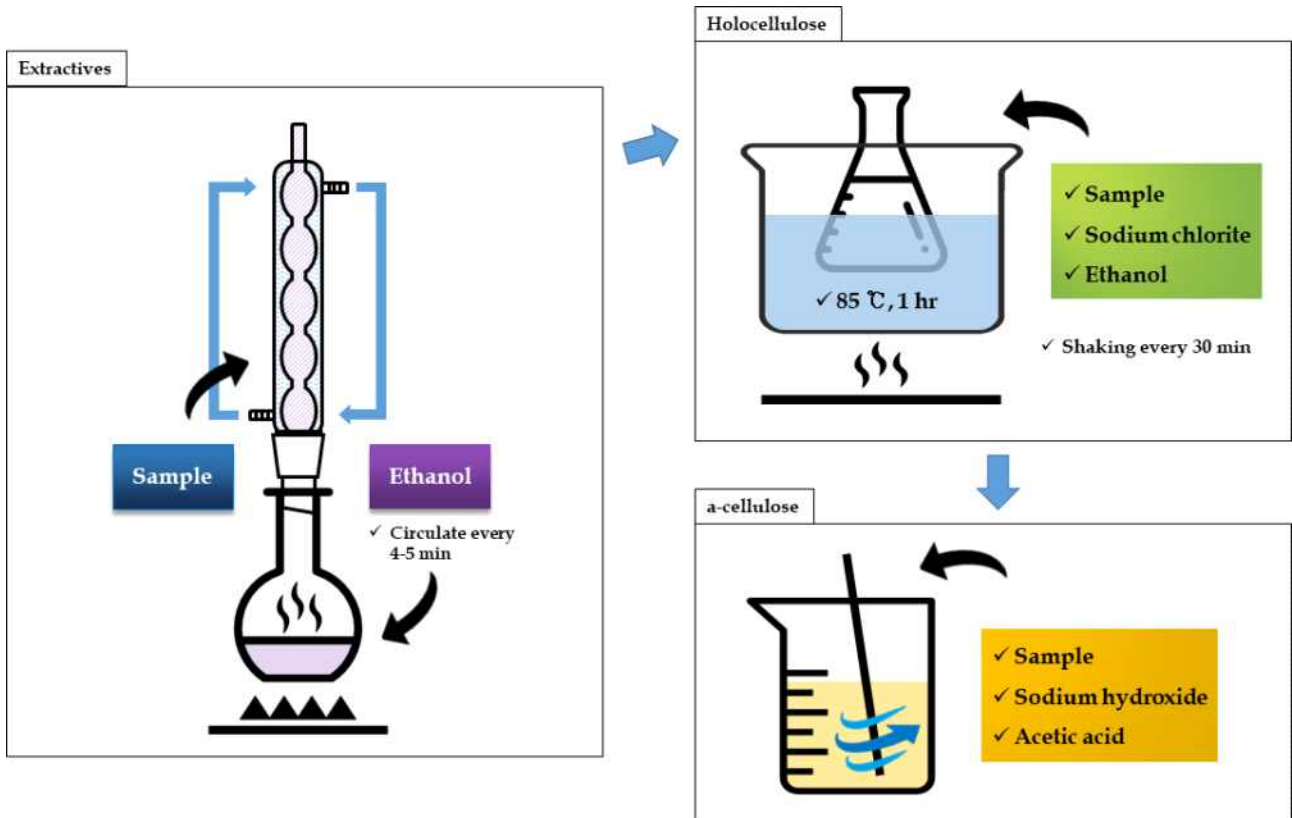
(3) 실험방법

- 과수부산물 화학조성의 분석 시 부산물 수집 방법과 수피의 제거 유무에 따라 3가지로 시료를 준비하여 분석을 진행하였고 해당 조건들을 Fig. 2.11에 도시하였음.



<Fig. 2.11> Chemical composition analysis conditions of persimmon byproducts.

- 왕겨와 과수부산물의 화학조성 분석 과정을 Fig. 2.12에 도시하였음.
- 추출물 분석 : 추출물 분석은 TAPPI T 204에 의거하여 에탄올을 이용한 용매 추출법으로 분석하였음. 이 때 약 4분간에 1회 비율로 용매가 속슬렛 추출관을 환류하는 정도로 12시간 가열하여 추출을 진행하였음.
- 홀로셀룰로오스(holocellulose) 및 알파셀룰로오스 분석 : 홀로셀룰로오스는 추출물이 추출되어 탈지된 시료로 TAPPI UM 249에 의거하여 아염소산염법(Wise법)으로 분석하였음. 이 때 홀로셀룰로오스 식을 산출하여 리그닌 값을 보정하였고 17.5%의 NaOH로 알파셀룰로오스를 용해하여 정량하였음.
- 회분함량 측정 : 회분은 TAPPI T 211에 의거하여 시편이 들어 있는 도가니를 정량하고  $800 \pm 25^\circ\text{C}$  에서 6시간 탄화시킨 후 0.1 mg까지 무게를 측정하였음.



<Fig. 2.12> Schematic diagram of the chemical composition analysis.

- 농업부산물의 화학조성 분석 결과와 다른 목질계·비목질계 바이오매스의 화학조성을 비교하기 위해 문헌조사를 실시하였음.
- 왕겨와 감나무 과수부산물의 물리적 형태를 분석하기 위해 주사전자현미경(JSM-5600LV, JEOL, Japan)을 이용하여 현미경 이미지를 촬영하였음.

#### 나. 연구결과

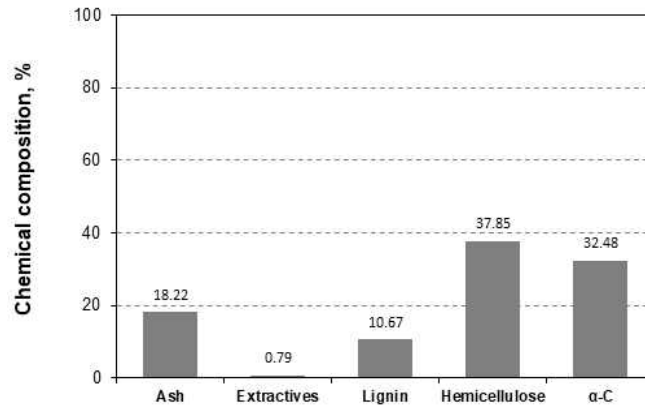
- 왕겨와 과수부산물의 화학조성 분석 결과를 Figs. 2.13-2.17에 도시하였고 이와 비교하기 위한 문헌조사 결과를 Table 2.1에 나타냈음. 왕겨는 R, 과수부산물은 P로 나타냈음.

<Table 2.1> Chemical composition of wood and non-wood based biomass

화학조성 (%)	R <sup>a)</sup>	P <sup>a)</sup>	Baggasse <sup>b)</sup>	Bamboo <sup>b)</sup>	Straw <sup>b)</sup>	Orange tree pruning <sup>b)</sup>	Olive tree residues <sup>b)</sup>
셀룰로오스	32.5	40.3	40-43	-	28-36	42.2	35.7
헤미셀룰로오스	37.9	31.2	20	20-22	20-22	21.2	25.8
리그닌	10.7	22.0	20	27	12-14	19.95	19.7
추출물	0.8	3.4	-	-	-	3.57	-
회분함량	18.2	2.8	2	-	14-20	3.37	-

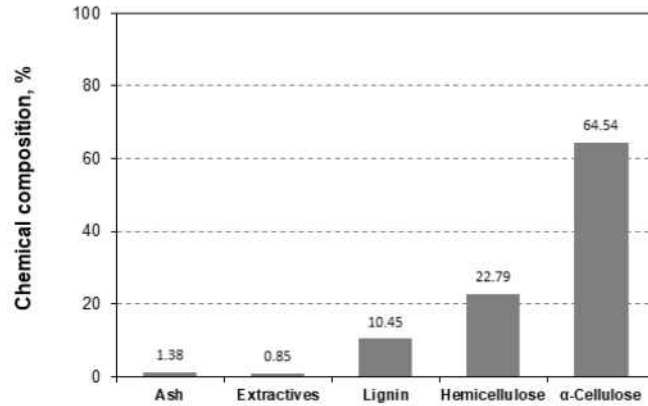
a) Measured in laboratory, b) cited from references

- 왕겨의 화학조성을 분석한 결과 다른 바이오매스에 비해 낮은 리그닌 함량과 높은 회분량을 나타냈음. 리그닌 함량이 낮고 홀로셀룰로오스 함유량이 높게 나타났는데 이는 타 비목질계 바이오매스에 비하여 높은 수율과 표백공정에 유리할 것으로 판단됨. 그러나 높은 왕겨의 회분은 대부분 무기질로 이루어져 있고 실리카 성분을 함유한다고 알려져 있는데 이는 다른 성분에 비해 다소 부정적인 영향을 미치는 요인이 될 것으로 판단됨.

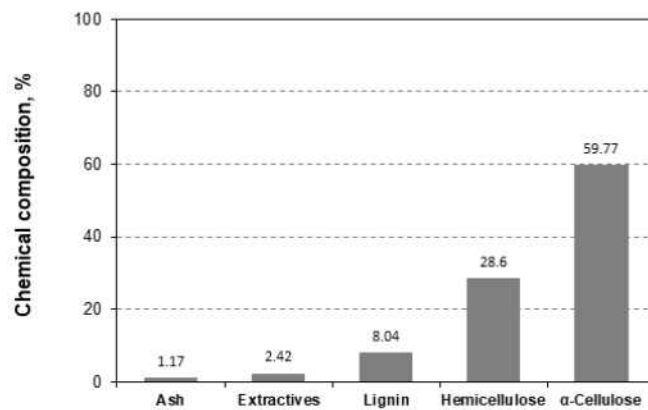


<Fig. 2.13> Chemical composition of the rice husk.

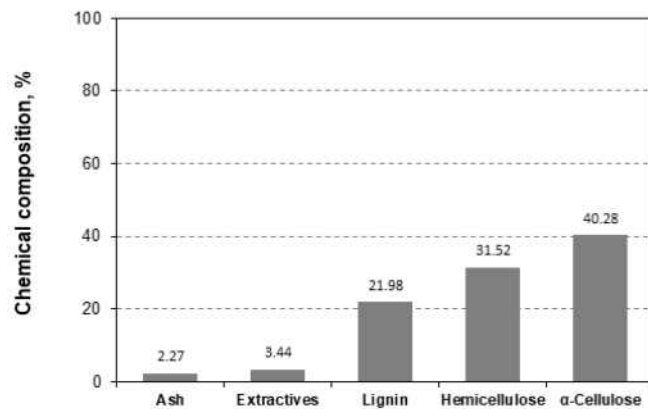
- 과수부산물의 수집 방법과 수피의 유무에 따라 세 조건으로 화학조성 분석을 진행한 결과, 폐기용으로 분쇄된 상태를 수집한 (A) 조건의 경우 리그닌 함량이 낮고 알파 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 함량의 합을 나타내는 홀로셀룰로오스 함량이 매우 높게 나타남. 이는 해당 조건의 과수부산물 칩이 전체적으로 열화되어 있었고 수피가 거의 제거된 상태였기 때문에 일반적인 목재의 화학조성과는 다소 다른 결과를 나타내었다고 판단되었음.
- 과수부산물의 목질부 부분만 채취한 (B) 조건의 화학조성을 분석한 결과 리그닌이 다량 함유되어 있는 수피 및 내피를 제거하였기 때문에 높은 홀로셀룰로오스 함량 값을 나타냄. 그러나 본 실험에서 수집한 과수부산물의 경우 직경 5 cm 미만의 잔가지가 다량 포함되어 있기 때문에 목질부 부분만 이용하게 될 경우 펄프 제조에 있어 수피를 벗기는 과정에 소모되는 비용이 커지고 수율이 크게 떨어져 비효율적일 것으로 사료됨.
- 따라서 본 연구에서는 직경 0.8 cm 이상의 잔가지를 그대로 이용하여 화학조성을 분석하였고 이를 (C) 조건으로 나타냈음. 문헌조사에 따른 목질계 바이오매스의 화학조성 분석 결과와 비교하였을 때 과수부산물의 화학적 조성은 다른 종류에 비하여 상대적으로 높은 셀룰로오스와 낮은 회분량을 나타냄.



<Fig. 2.14> Chemical composition of the persimmon byproducts (A).



<Fig. 2.15> Chemical composition of the persimmon byproducts (B).

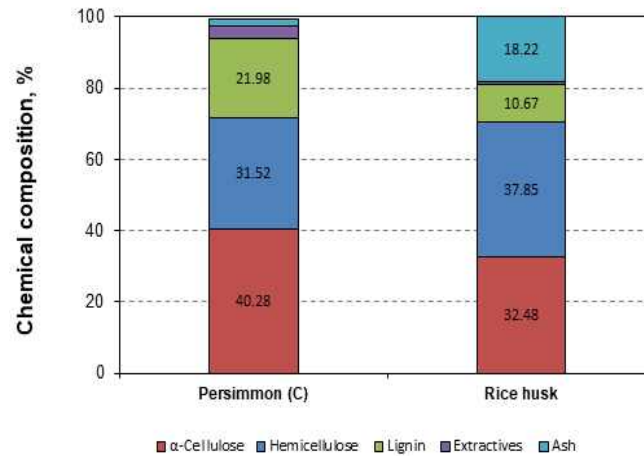


<Fig. 2.16> Chemical composition of the persimmon byproducts (C).

- 본 연구에서 실험에 이용하게 될 과수부산물 (C) 조건과 왕겨의 화학조성 분석 결과를 비교해 보면 홀로셀룰로오스의 함량은 비슷하게 나타났고 그 중 알파셀룰로오스는 과수부산물이 더 높은 것으로 나타남. 리그닌 함량은 과수부산물이 높게 나타났고 회분함량은 왕겨가 높게 나타났는데 왕겨의 경우 회분으로 잔여하는 대부분이 무기질 실리카 성

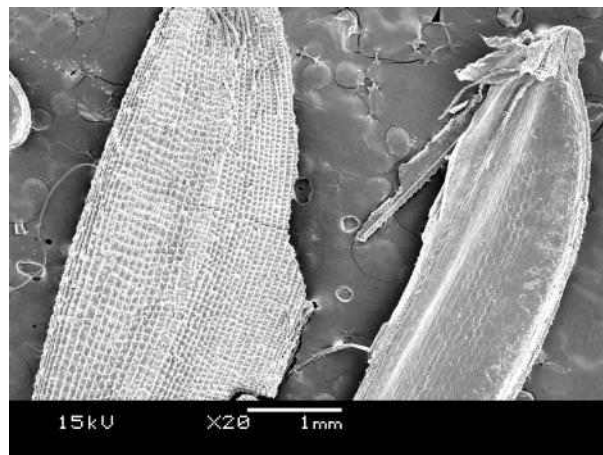


분으로 존재하나, 펄핑 시 리그닌과 함께 용출되어 제거할 수 있을 것으로 판단됨.

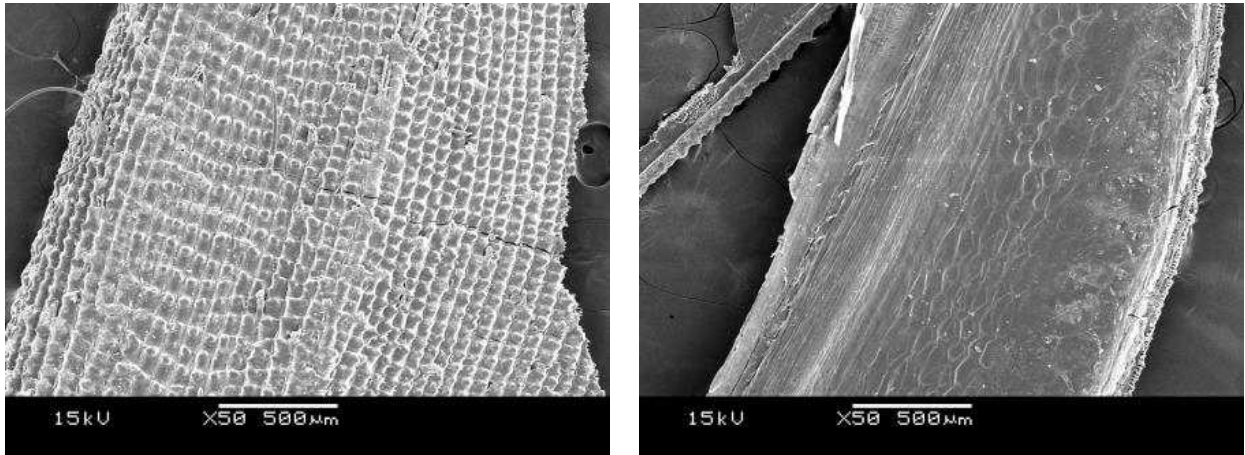


<Fig. 2.17> Chemical composition of persimmon byproducts and rice husk.

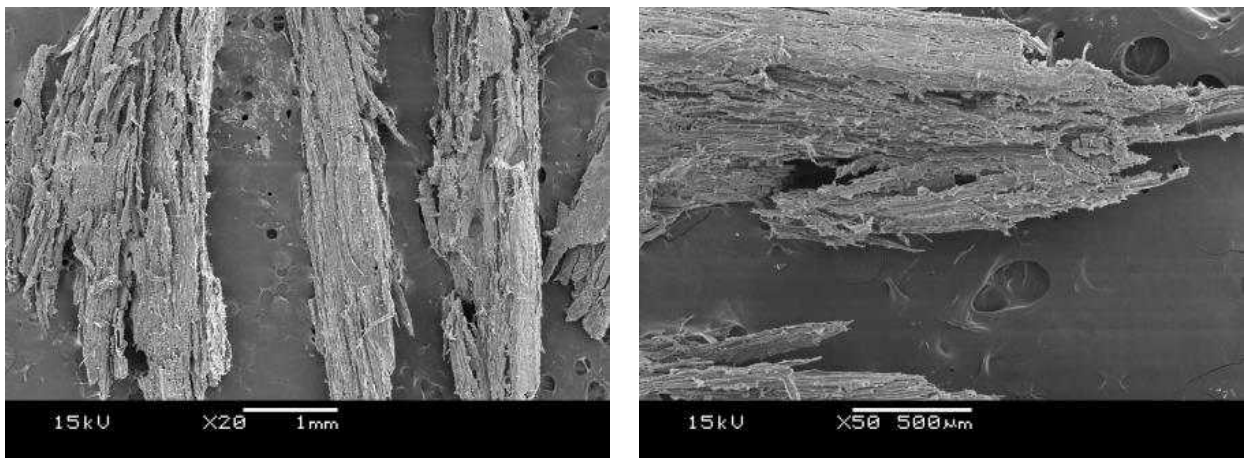
- 주사전자현미경을 이용하여 왕겨와 과수부산물의 표면 형태를 관찰한 결과를 Figs. 2.18-2.20에 나타냄. 왕겨 겉면은 균일한 입체감이 선형으로 이어지는 모양을 나타냈으며 안쪽은 무정형이나 경계면을 살펴보면 벌집과 같은 형상을 나타냈음. 과수부산물은 목재 섬유와 유사한 줄기특성과 같이 일정한 방향성을 띠는 섬유상 형태를 나타냈음.



<Fig. 2.18> SEM images of the rice husk.



<Fig. 2.19> SEM images of rice husk surface part(left) and inner part(right).



<Fig. 2.20> SEM images of the persimmon byproduct.

#### 다. 결론

- 왕겨는 다른 비목질계 바이오매스에 비해 셀룰로오스 함량과 회분 함량이 다소 높은 수준을 나타냈으며 목질계 바이오매스와 비교하였을 때 회분 함량이 높은 것으로 나타났다. 반면 리그닌 함량은 낮게 나타남.
- 효율성과 수율 면에서 과수부산물을 펄프화하기 가장 유리한 조건인 과수부산물 (C) 조건으로 화학조성을 분석한 결과 다른 목질계·비목질계 바이오매스에 비해 홀로셀룰로오스 함량과 리그닌 함량이 다소 높게 나타났음.
- 왕겨와 과수부산물의 색상과 리그닌 함량 결과로 보아 표백 진행 시에는 왕겨가 다소 유리할 것으로 판단됨.
- 왕겨는 거친 입체면과 벌집 형태의 모양으로 밀도가 낮았고 과수부산물은 전형적인 목재 섬유 형태를 나타냈음. 화학조성 및 섬유형태로 보아 제지공정에 사용하기 위한 목재 펄프 대체재로 불리한 영향을 줄 수 있는 인자는 크게 나타나지 않았음.

## 2. 화학펄프화법 적용을 통한 농업부산물 화학펄프 제조

### 가. 연구방법

- 지역 농가 및 정미소에서 2종류의 농업부산물을 제공받아 사용하였음.
- 왕겨 (Rice husk) : 경남 산청군 금서면에 위치한 정미소에서 왕겨를 제공받아 사용하였음. 이 때 탈곡 시 발생하는 분진과 이물질을 걸러내기 위해 60 mesh 체로 분급한 후 청수로 충분히 세척한 뒤  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  조건에서 24시간 이상 건조시킨 후 실험에 사용하였음.
- 과수부산물 (Persimmon) : 경남 진주시 미천면에 위치한 단감농장에서 가지치기 후 수집한 과수부산물을 제공받아 사용하였음. 심하게 부식되었거나 용이만 존재하는 부분을 제거하고 24시간 자연건조 시켰음. 펄핑에 적합한 시료로 사용하기 위해 두께 약 0.5-1.5 cm의 칩으로 제조하여 사용하였고 이 때 수피와 칩 제조에서 발생하는 분진을 걸러내기 위해 60 mesh 체로 분급한 후 실험에 사용하였음<Fig. 2.21>.



<Fig. 2.21> Prepared persimmon byproducts for pulping experiments.

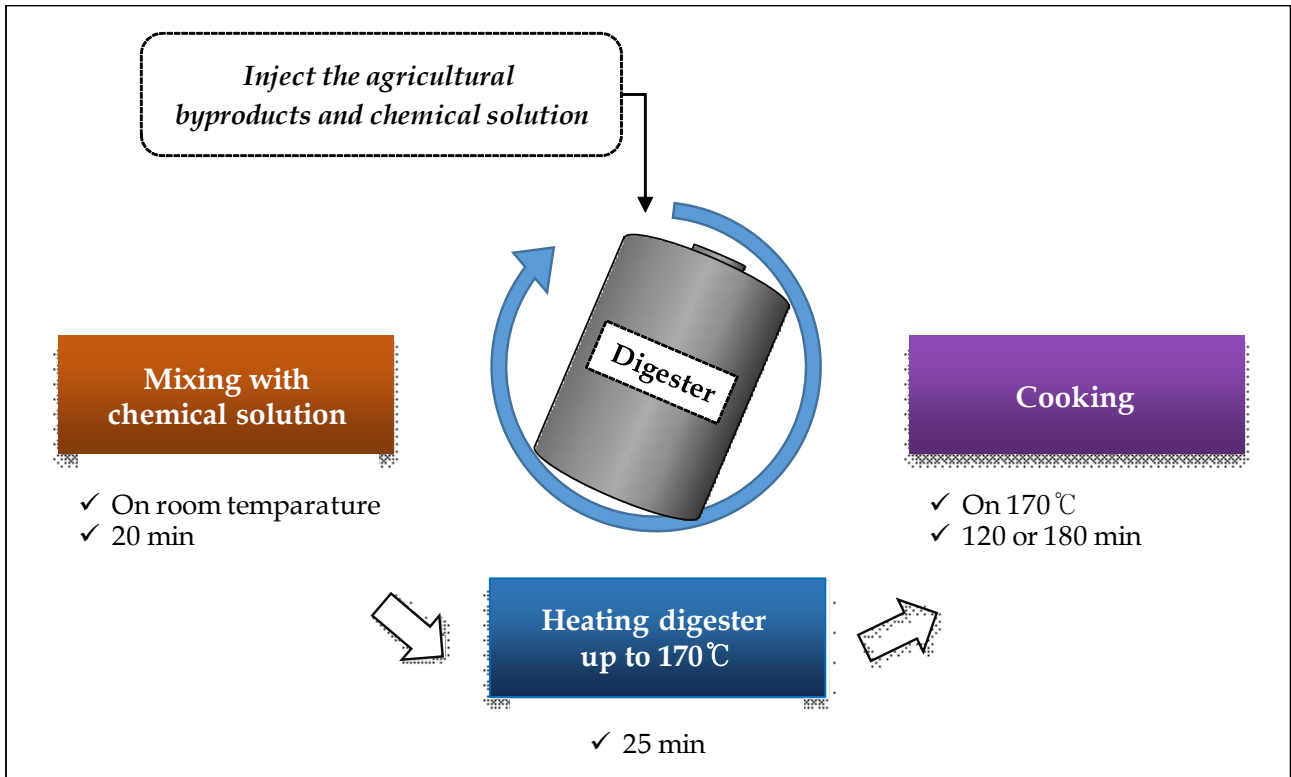
- 펄핑 약품으로는 NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$ 를 사용하였고 소다 펄핑 시에는 안트라퀴논 (Anthraquinone)을 농업부산물 전건 중량 대비 0.1%씩 첨가하였음. 실험에 사용한 약품 목록을 Table 2.2에 나타냈음.

<Table 2.2> Specifications of the chemicals used for soda and kraft pulping

약품명	농도 (%)	제조사
NaOH	97	DAEJUNG
$\text{Na}_2\text{S}$	98	DAEJUNG
Anthraquinone	97	Sigma-Aldrich

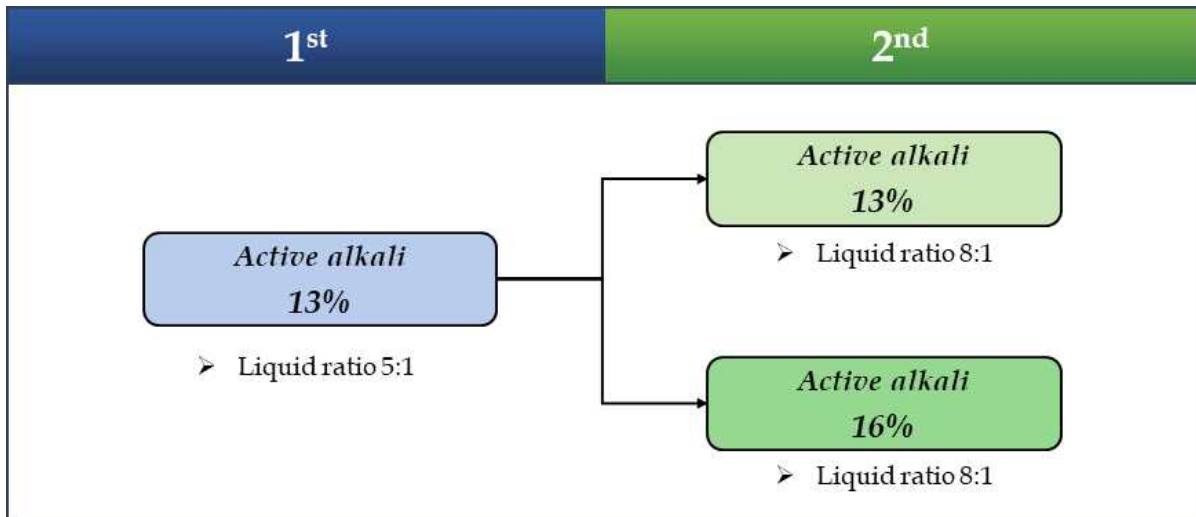
- 본 실험에서 진행한 전체적인 펄핑 과정을 Fig. 2.22에 나타냈음. 실험실용 다이제스터 (Digester)를 사용하였고 농업부산물과 약액을 투입한 뒤 열을 가하지 않고 상온(약 2

0℃)에서 20분간 교반하였음. 그 후 증해 온도를 170℃로 설정하였고 펄핑 시간은 조건에 따라 선정하였음. 상온에서 170℃까지 도달하는 시간은 25분이 소요되었음.



<Fig. 2.22> Schematic diagram of the pulping process using laboratory digester.

- 소다펄프화법을 적용한 펄핑을 위해 왕겨 펄핑을 먼저 진행하였고 이 때 펄핑 진행 조건을 Fig. 2.23에 나타냈음.
- 전건 섬유 기준 300 g의 왕겨를 사용하였고 활성알칼리(Active alkali, AA) 13%, 액비 5:1 조건으로 약액을 제조하여 1차 펄핑을 진행하였음. 펄핑이 완료된 펄프를 수득하여 세척한 뒤 중량과 함수율을 측정하여 수율을 계산하였음.
- 1차 펄핑을 진행한 펄프를 전건 섬유 기준 50 g씩 정량하여 2차 펄핑을 진행하였고 이 때 활성알칼리 13%와 15%, 액비 8:1 조건으로 약액을 제조하였음.
- 소다 펄핑 시 펄핑 약품으로는 NaOH를 사용하였으며, 리그닌 분해를 촉진시키고 수율을 증가시키기 위한 방안으로 사용되는 안트라퀴논을 0.1%씩 첨가하였음.
- 왕겨 소다 펄핑 후 섬유의 증해 정도를 확인하기 위하여 페트리 디쉬에 섬유를 물과 함께 풀어 섬유의 해리유무를 파악하였음.



<Fig. 2.23> Soda pulping conditions of rice husk.

- 크라프트 펄프화법을 적용한 농업부산물 화학펄프를 제조하기 위해 왕겨 및 과수부산물 펄핑을 진행하였고 이 때 약액 조건을 각각 Table 2.3과 Table 2.4에 나타냈음. 활성 알칼리와 액비, 시간에 따른 펄핑 조건을 선정하였으며 모든 조건에서 황화도(Sulfidity)는 30%로 고정하였음. 왕겨 6조건, 과수부산물 12조건으로 실험을 진행하였고 펄핑 약품으로는 NaOH, Na<sub>2</sub>S를 사용하였음.
- 크라프트 펄핑 후 섬유유 증해 정도와 색상을 대략적으로 확인하기 위하여 페트리 디쉬에 섬유유를 물과 함께 풀어 섬유유 해리유무를 파악하였음.

<Table 2.3> Kraft pulping conditions of rice husk

액비(L:S)	활성 알칼리도(%)	황화도(%)	시간(hr)
5:1	20, 25, 30	30	2, 3

<Table 2.4> Kraft pulping condition of persimmon byproducts

액비(L:S)	활성 알칼리도(%)	황화도(%)	시간(hr)
5:1	20, 25, 30	30	2, 3
4:1	20, 25, 30	30	2, 3

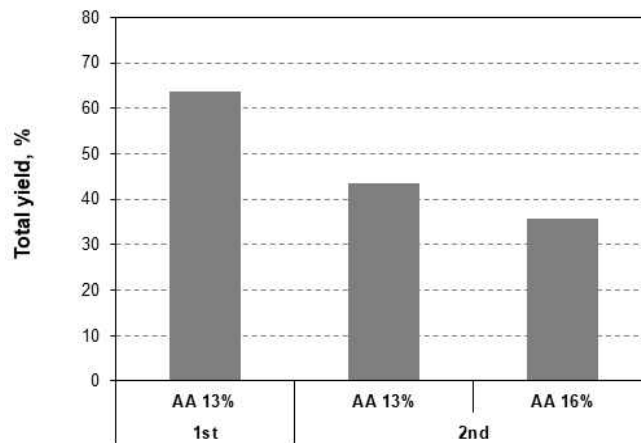
- 조건별로 펄핑 후 수득한 펄프를 취하여 섬유분급기(Somerville screen, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 세로 45 mm, 폭 0.15 mm 이상의 flake를 분급하였고 분급된 섬유유를 세척 및 함수율을 측정하여 총 수율과 섬유 수율을 계산하였음.

#### 나. 연구결과

- 소다펄프화법을 적용하여 왕겨 펄핑을 진행한 결과 1차 펄핑 시 총 수율 63%로 높은 수준을 나타냈으나 섬유분급을 위한 스크린 처리가 불가능한 수준이었음<Figs.

2.24-2.26>.

- 따라서 수득한 섬유의 증해를 유도하기 위해 1차 펄핑에서 수득한 섬유를 전건 섬유 50 g이 되도록 정량하여 2차 펄핑을 진행한 결과 1차 펄핑과 마찬가지로 펄프화되어 충분히 해리된 섬유를 얻었다고 보기 어려운 결과를 나타냈음.
- 1차 펄핑 시 수율이 높게 나타난 것은 증해가 충분히 이루어지지 않아 섬유의 분해가 잘 일어나지 않았고 그에 따라 미증해 섬유가 다량 잔여하기 때문인 것으로 판단됨.
- 2차 펄핑 시에는 약액이 증가함에 따라 수율이 점차 감소하였으나 약액과 펄핑단계가 진행됨에 비하여 섬유의 해리가 충분히 발생하지 않았고 오히려 반복되는 고온·고압에 노출되어 소실되는 섬유가 나타난 것으로 판단됨.



<Fig. 2.24> Total yield of rice husk soda pulps.



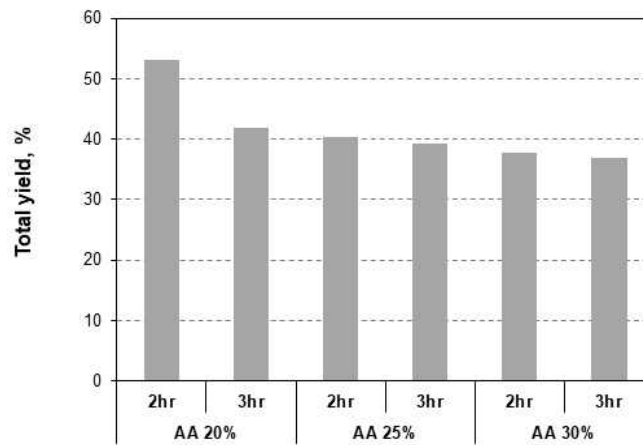
<Fig. 2.25> Rice husk fiber after first soda pulping.



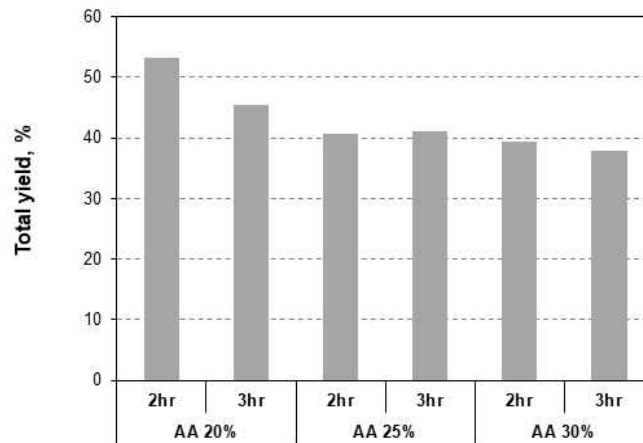
〈Fig. 2.26〉 Rice husk fiber after second soda pulping(left: AA13%, right: AA16%).

- 크라프트 펄프화법을 적용하여 왕겨 및 과수부산물 펄핑을 진행한 결과 펄핑 약액의 농도가 높아짐에 따라 총 수율이 감소하는 경향을 나타냈음. 펄핑 시간에 따른 수율의 변화로는 2시간보다 3시간 펄핑한 조건에서 총 수율이 더 낮게 나타남〈Figs. 2.27-2.29〉.
- 이는 펄핑 조건이 강해짐에 따라 강한 약액과 고온·고압에서의 반응시간에 의해 리그닌이 용출되면서 헤미셀룰로오스 및 알파셀룰로오스가 함께 손실되기 때문이라고 판단됨. 그러나 소다 펄핑의 결과에서 확인한 것처럼 수율이 높은 것이 반드시 펄핑이 원활하게 진행되었다는 것을 의미하지는 않음.
- 분급을 위해 진행한 스크린 처리 후 통과한 섬유 수율을 측정된 결과 약액의 농도가 높아지고 펄핑 시간이 길어질수록 섬유 수율이 점차 증가하다가 다시 감소하는 것을 확인할 수 있음〈Figs. 2.30-2.32〉.
- 따라서 펄핑 조건이 약한 조건에서 총 수율이 높게 나타나는 것은 증해가 충분히 이루어지지 않아 제지공정에 사용할 수 있을 정도의 섬유가 충분히 생성되지 않았다는 것을 나타내며 이에 따라 섬유 수율이 낮게 나타나는 것으로 확인됨.
- 섬유 수율이 점차 증가하다가 감소하는 것은 최적 수율을 도출할 수 있는 펄핑 조건이 존재한다는 것을 의미하고 그 이상으로 펄핑 조건이 강해지면 셀룰로오스 섬유가 분해되어 흑액과 함께 용출되기 때문에 다시 수율이 떨어지는 것으로 판단됨.
- 왕겨의 경우 최적 섬유 수율 도출 조건은 활성 알칼리도 25%에서 2시간 펄핑한 조건, 과수부산물에서는 액비 5:1, 4:1 조건에서 모두 활성 알칼리도 25%, 3시간 펄핑한 조건이었음.
- 과수부산물의 펄핑에서 액비에 따른 결과에서는 약액의 농도가 낮을 때 5:1 조건이 4:1 조건에 비하여 총 수율은 높고 섬유 수율은 낮은 결과를 나타냈음. 이는 액비가 높을수록 약액의 희석이 많이 되기 때문에 약품의 농도를 다소 감소시키고 이에 따라 반응 속도와 펄핑 정도를 감소시킨 것으로 판단됨.
- 가장 강한 펄핑 조건에서 섬유 수율이 다소 증가하는 것은 강한 약액과 시간에 의해 섬유의 미분화가 크게 발생하여 스크린을 통과한 미세분이 다량 잔여하게 되는 것으로

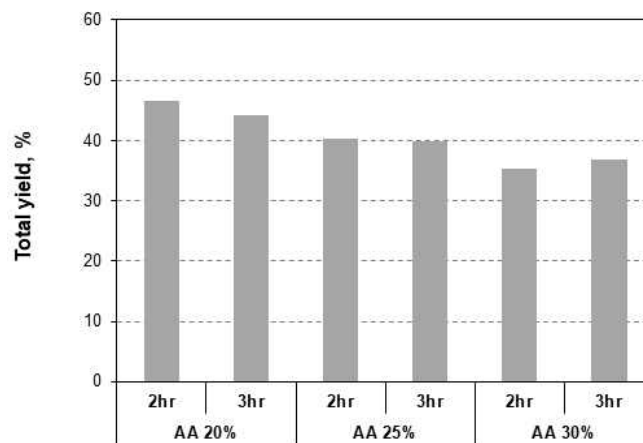
판단됨.



<Fig. 2.27> Total yield of rice husk kraft pulps.

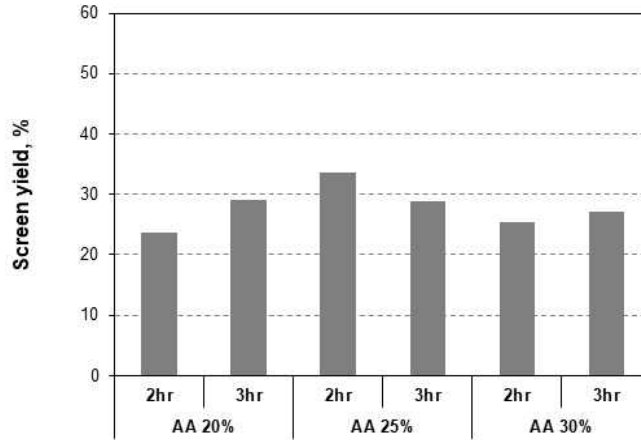


<Fig. 2.28> Total yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).

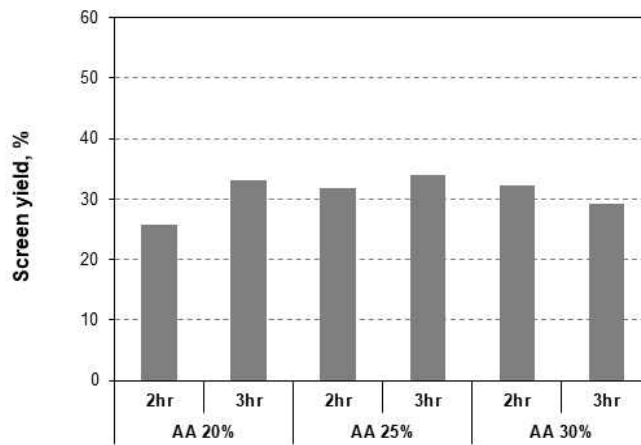


<Fig. 2.29> Total yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).

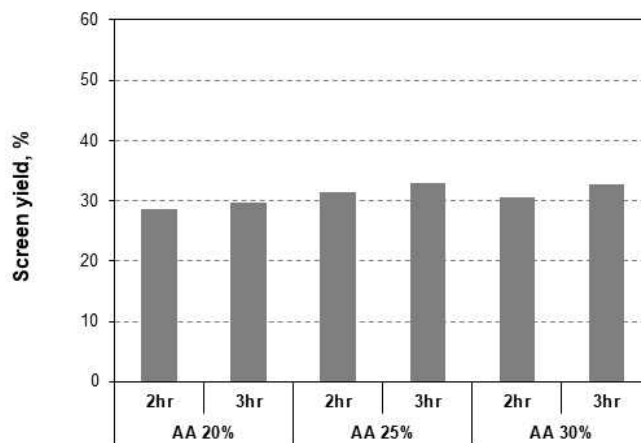




<Fig. 2.30> Screen yield of rice husk kraft pulps.



<Fig. 2.31> Screen yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).

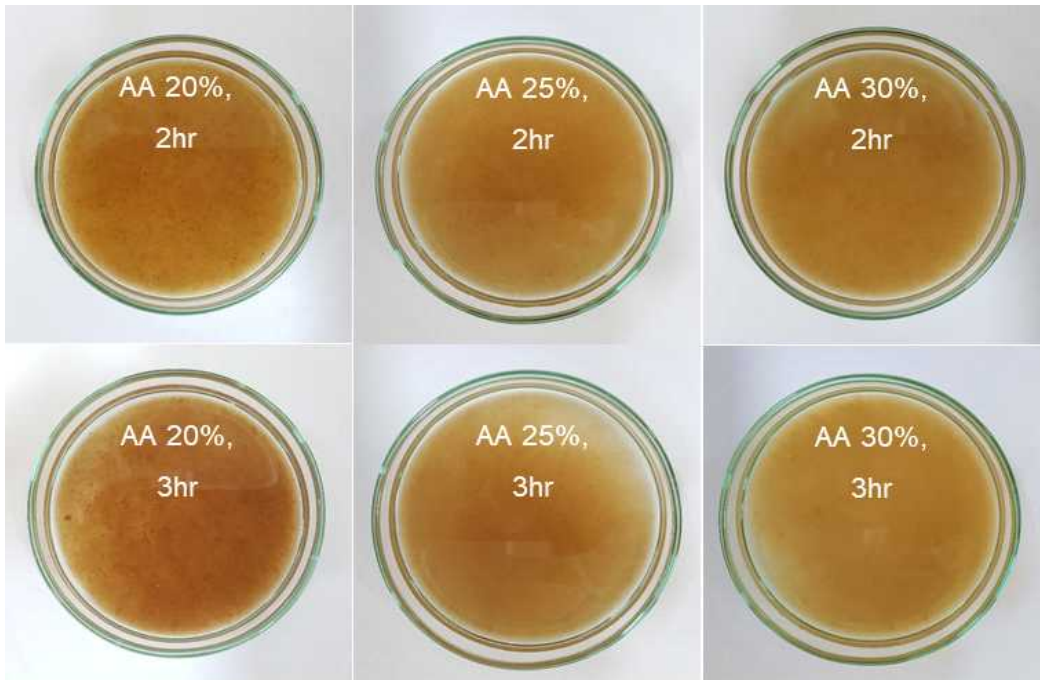


<Fig. 2.32> Screen yield of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).

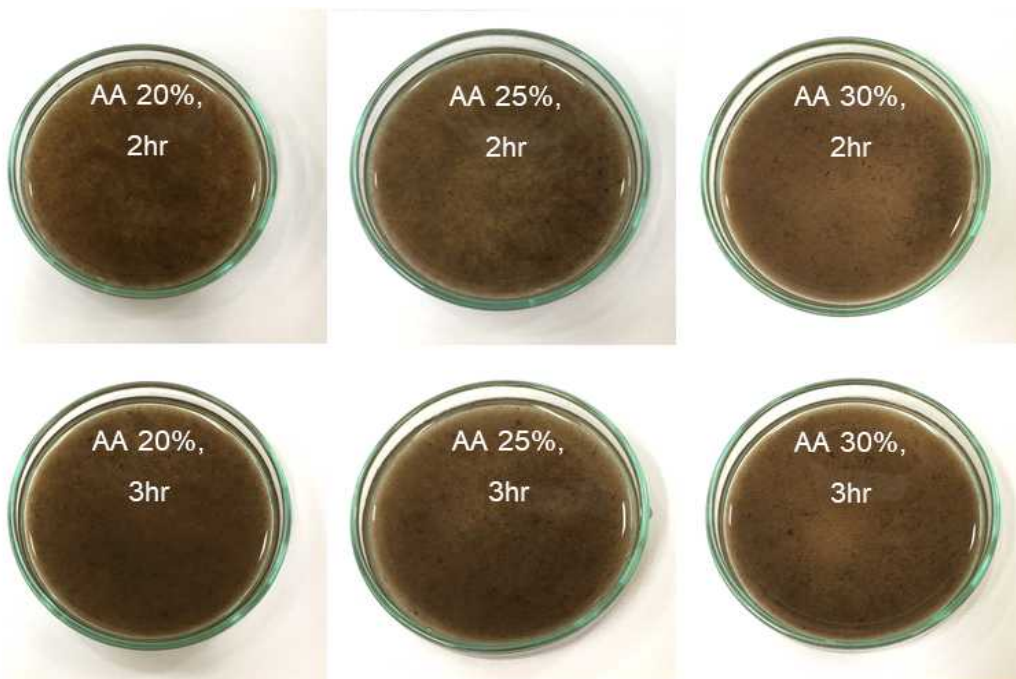
- 왕겨와 과수부산물의 크라프트 펄핑 후 섬유 분급 처리한 펄프를 물에 희석하여 섬유의 해리정도와 색상을 관찰한 결과 왕겨의 경우 약한 펄핑 조건에서 증해되지 않은 섬

유 조각들이 발견되었으며 이에 따라 색상이 진하게 보이는 경향을 나타내었고, 강한 펄핑 조건에서는 섬유들이 충분히 분해되어 다소 밝은 색상을 나타냄<Fig. 2.33>.

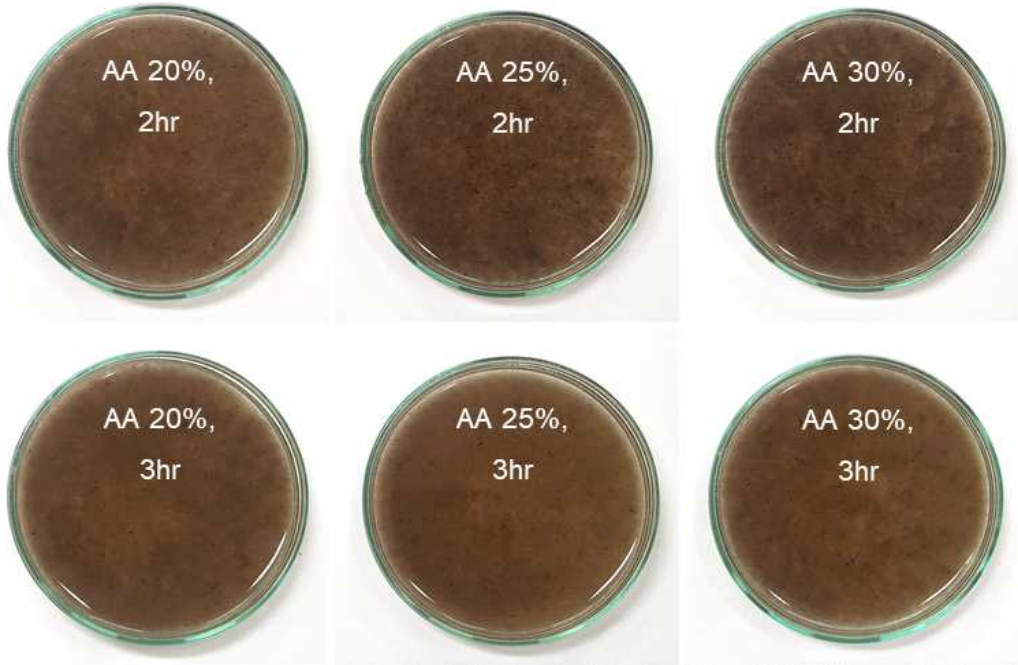
- 과수부산물 크라프트 펄프의 경우 활성 알칼리 농도 및 펄핑 시간에 따른 색상 차이는 크게 나타나지 않았음. 두 종류의 농업부산물 펄프를 표백공정에 적용한다면 다소 밝은 색상의 왕겨 펄프가 유리할 것으로 예상됨<Figs. 2.34-2.35>.



<Fig. 2.33> Screened fiber of rice husk kraft pulps.



<Fig. 2.34> Screened fiber of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).



<Fig. 2.35> Screened fiber of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).

#### 다. 결론

- 소다 펄프화법을 적용한 경우 펄핑을 반복 진행하고 약액을 증가시켰음에도 섬유화가 충분히 이루어지지 않음. 2차 펄핑 시 셀룰로오스 섬유가 소실되어 수율을 감소시키고 미증해 섬유가 잔존함.
- 따라서 한 종류의 약액만을 사용하는 소다 펄핑은 왕겨 및 과수부산물 펄프화에 있어 불리한 방법인 것으로 판단됨.
- 크라프트 펄프화법을 적용한 경우 약액의 농도가 높아지고 펄핑 시간이 증가함에 따라 총 수율은 감소하고 섬유 수율은 점차 증가하다가 다시 감소하였음.
- 최고 수율 도출 가능한 펄핑 조건 : 왕겨는 활성 알칼리도 25%, 2시간 펄핑한 조건, 과수부산물은 액비와 관계없이 활성 알칼리도 25%, 3시간 펄핑한 조건.
- 왕겨와 과수부산물 화학펄프의 해리 정도와 색상을 관찰한 결과 왕겨의 경우 약한 펄핑 조건에서 미해리 섬유가 존재하여 진한 색상을, 강한 펄핑 조건에서 다소 연한 색상을 나타냈음. 과수부산물의 경우 펄핑 조건에 관계없이 유사한 색상을 나타냄.
- 종합적으로는 왕겨와 과수부산물 화학펄프 제조 시 크라프트 펄핑 방법에서 최적 펄핑 조건을 선정하여 섬유 수율 약 35%의 펄프를 제조할 수 있으며 섬유가 충분히 해리된 이후에는 색상의 차이가 없는 것으로 나타남.

### 3. 농업부산물 화학펄프의 주요 물성 분석

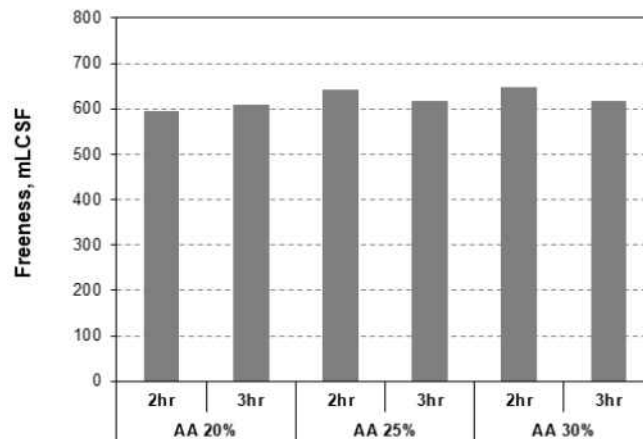
#### 가. 연구방법

- 초기 여수도 측정 : 제조된 농업부산물 펄프 섬유의 탈수성 특성을 분석하기 위해 TAPPI T 227에 의거하여 Canadian Standard Freeness(CSF) tester를 이용하여 초기 여수도(initial freeness, mLCSF)를 측정하였음.

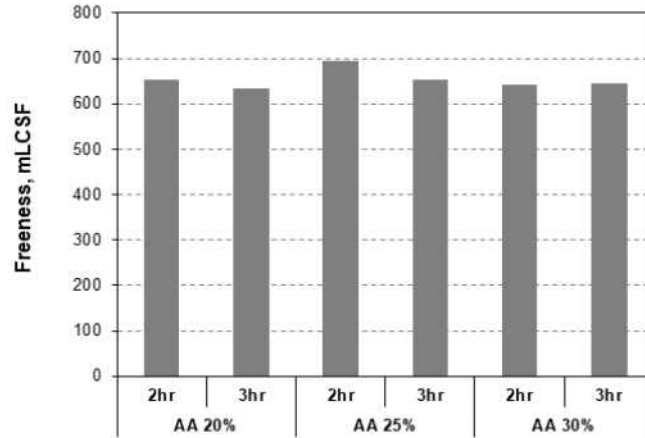
- 섬유장 및 섬유폭 측정 : 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 섬유장(length weighted average fiber length) 및 섬유폭(average fiber width)을 측정하였고 분포도를 분석하였음.
- 섬유 형태 분석 : 스크린을 통과한 펄프 섬유의 형태를 분석하기 위해 광학현미경(BX51, Olympus, Japan)을 이용하여 x40배, x100배, x200배로 촬영하였고 주사전자현미경(JSM-5600LV, JEOL, Japan)을 이용하여 이미지 촬영 및 분석하였음.
- 농업부산물 화학펄프의 대조군으로 상업용 활엽수 및 침엽수 펄프를 사용하였음. 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP)는 무림 P&P에서 여러 수종의 목재칩을 수입하여 생산한 펄프이며, 침엽수 표백 화학펄프(SwBKP)는 해외 소나무 수종으로 생산된 펄프임.

## 나. 연구결과

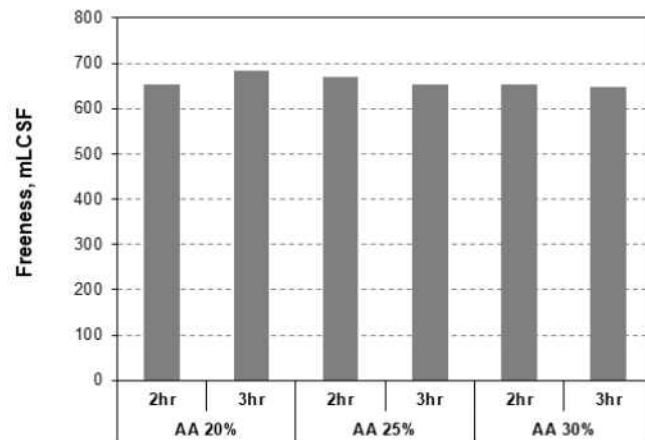
- 여수도는 펄프 현탁액(pulp suspension)이 탈수되는 속도를 측정하는 방법으로, 제조한 펄프의 대략적인 탈수성을 파악할 수 있는 지표임.
- 왕겨 및 과수부산물 화학펄프의 초기 여수도를 측정된 결과를 Figs. 2.36-2.38에 나타냈고 왕겨 펄프가 과수부산물 펄프에 비하여 비교적 낮은 여수도를 나타냈음. 액비에 따른 과수부산물 펄프의 초기 여수도는 농도가 높고 강한 조건인 액비 4:1 조건이 액비 5:1 조건에 비해 다소 낮은 여수도를 나타냈으나 표준편차를 고려하면 탈수성에 차이가 있다고 보기 어려움.
- 목재 펄프와 비교하였을 때에는 왕겨의 경우 활엽수 목재 펄프와 비슷한 여수도를 나타냈고, 과수부산물 펄프는 활엽수와 침엽수 목재 펄프의 사이에서 여수도를 나타냈으나 활엽수 목재 펄프의 여수도와 유사하였음<Fig. 2.39>.



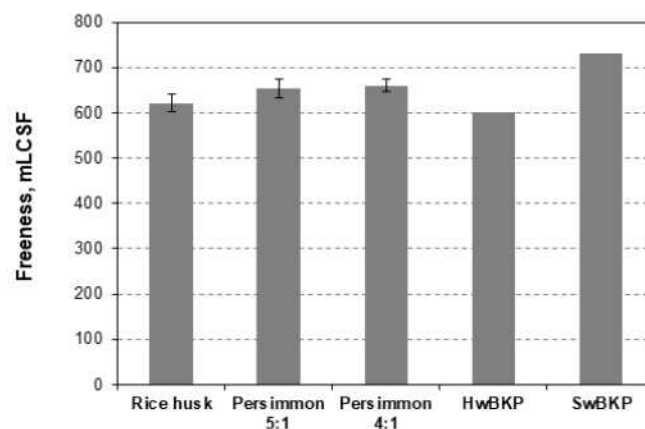
<Fig. 2.36> Initial freeness of rice husk kraft pulps.



<Fig. 2.37> Initial freeness of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).



<Fig. 2.38> Initial freeness of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).

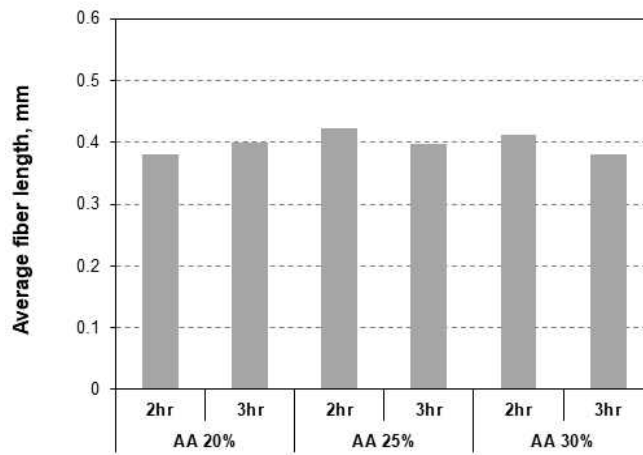


<Fig. 2.39> Average initial freeness of agricultural byproducts and commercial BKPs.

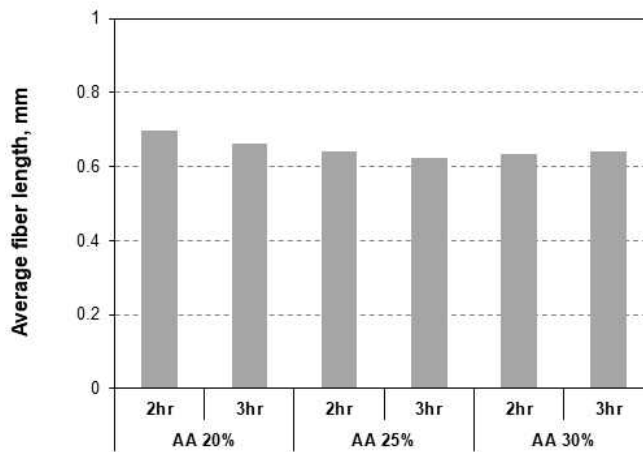
- 농업부산물의 종류와 펄핑 조건에 따른 섬유장 및 섬유폭을 측정한 결과 여수도 결과와 마찬가지로 동일한 종류의 농업부산물에서 펄핑 조건에 따른 큰 차이는 나타나지

않았음<Figs. 2.40-2.42>.

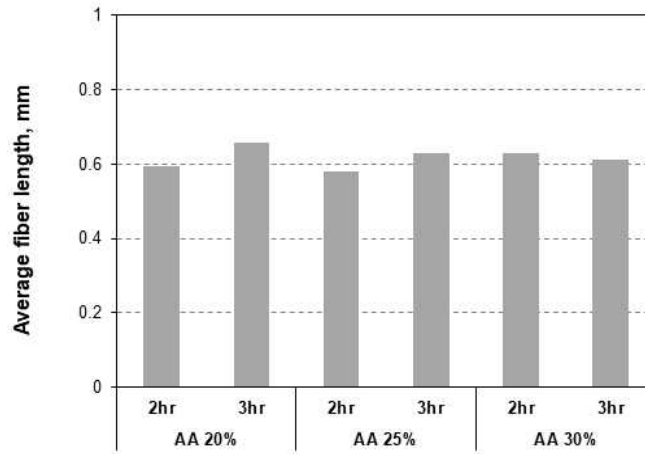
- 펄프 종류별 평균 섬유장을 비교하여 Fig. 2.43에 나타냈는데 왕겨의 평균 섬유장이 0.4 mm로 가장 짧았고 과수부산물과 활엽수 표백 화학펄프가 0.6 mm 이상으로 유사했으며 침엽수 표백 화학펄프가 2 mm대로 가장 높게 나타남.
- 펄프 종류별 평균 섬유폭을 비교해 보면 평균 섬유장 결과와 마찬가지로 왕겨가 가장 낮은 섬유폭을 나타냄. 과수부산물의 경우 액비에 따른 차이는 거의 없었으며 활엽수 표백 화학펄프보다 높은 섬유폭을 나타내었고 침엽수 표백 화학펄프가 가장 큰 섬유폭을 나타냄<Figs. 2.44-2.47>.



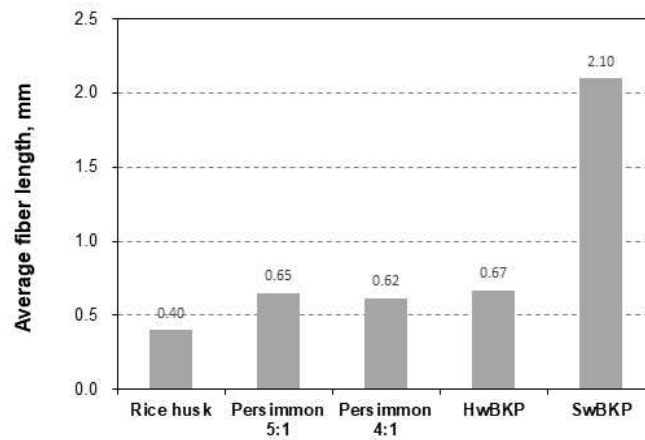
<Fig. 2.40> Average fiber length of rice husk kraft pulps.



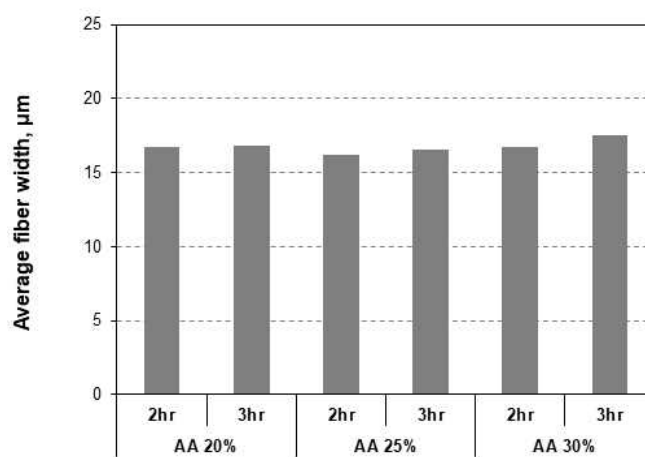
<Fig. 2.41> Average fiber length of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).



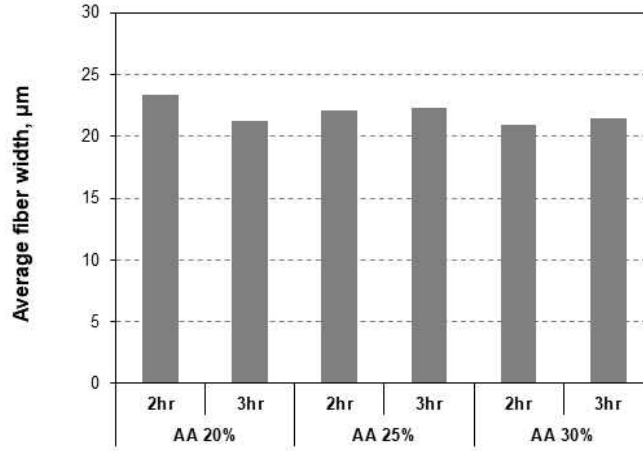
<Fig. 2.42> Average fiber length of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).



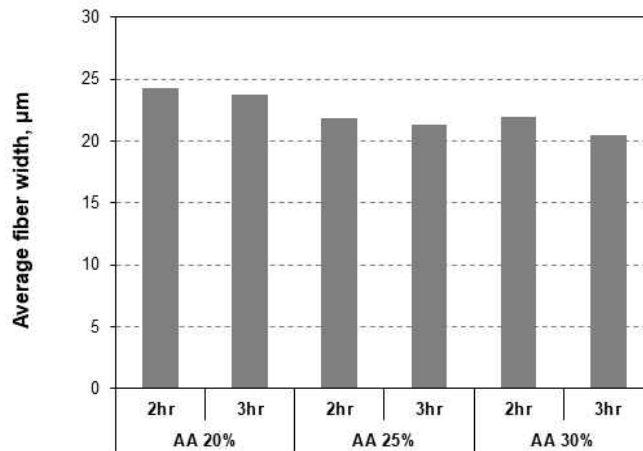
<Fig. 2.43> Average fiber length of agricultural byproducts and commercial BKPs.



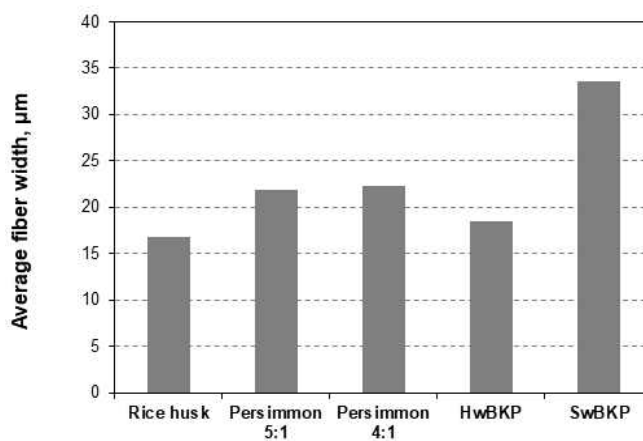
<Fig. 2.44> Average fiber width of rice husk kraft pulps.



<Fig. 2.45> Average fiber width of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 5:1).



<Fig. 2.46> Average fiber width of persimmon byproduct kraft pulps (liquid ratio 4:1).

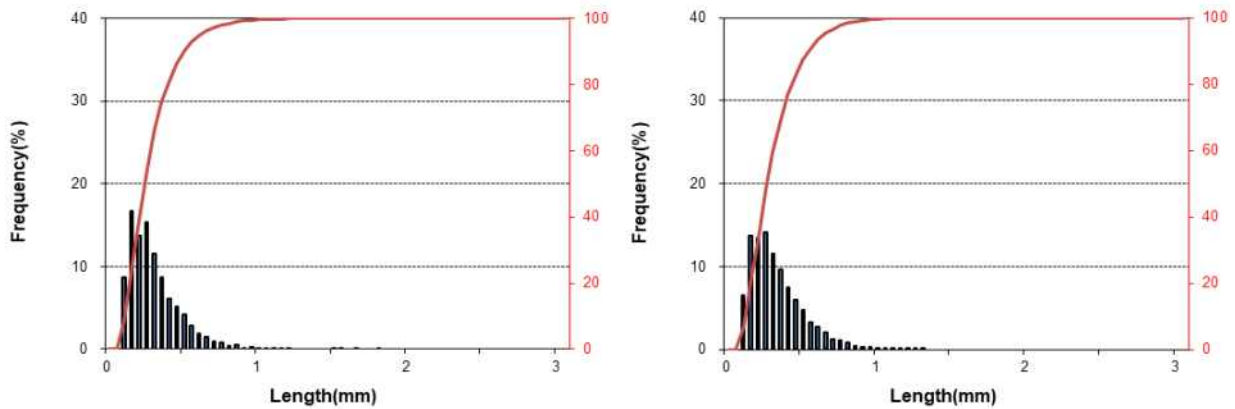


<Fig. 2.47> Average fiber width of agricultural byproduct and commercial BKPs.

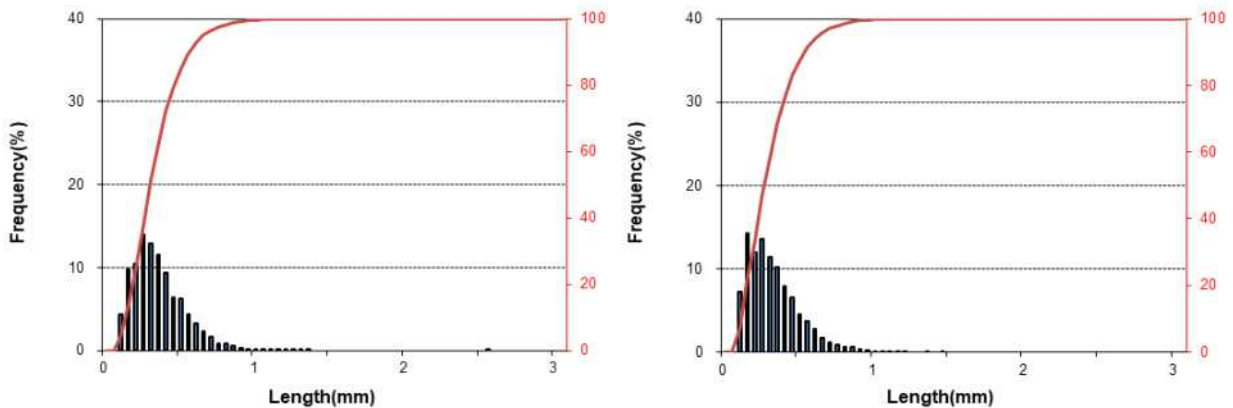
- 농업부산물의 종류와 펄핑 조건에 따른 섬유장 및 섬유폭을 측정한 뒤 이에 따른 분포도를 분석한 결과 약액의 농도나 시간에 따른 차이는 크게 나타나지 않았음.



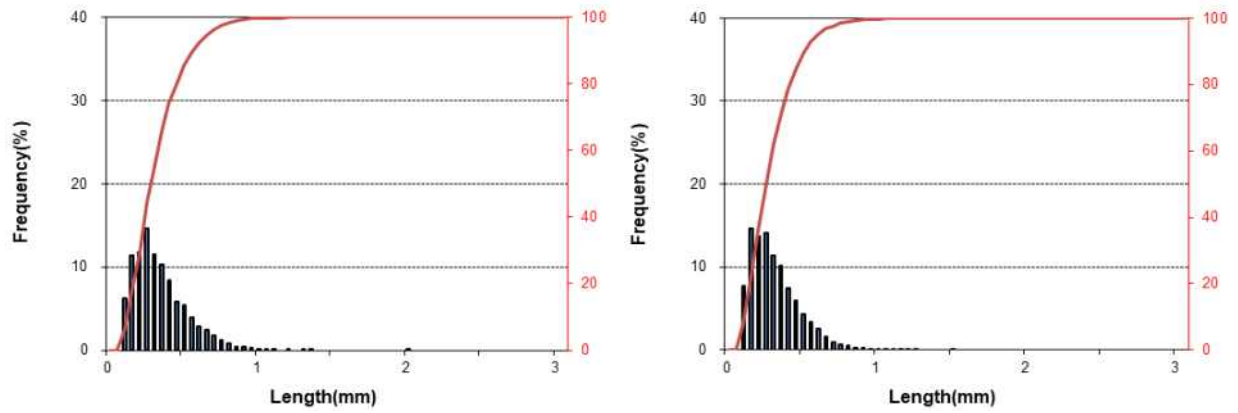
- 왕겨의 섬유장 분포도에서는 0.2-0.4 mm에서 가장 많은 섬유가 분포하는 것으로 나타났고 약액의 농도가 높아짐에 따라 1.0 mm 이상에서 발견되는 섬유가 점차 줄어들었음<Figs. 2.48-2.50>.
- 과수부산물의 섬유장 분포도에서는 피크가 두 곳에서 나타났으며 0.1-0.3 mm에 집중된 피크와 0.5-1.0 mm에 고르게 퍼진 피크 형태가 나타났음<Figs. 2.51-2.56>.
- 평균섬유장 측정결과와 동일하게 왕겨는 0.5 mm 이하, 과수부산물은 0.5 mm 이상에서 많은 섬유가 분포하는 것으로 나타남.
- 왕겨의 섬유폭 분포도에서는 10-25  $\mu\text{m}$ 에서 넓고 고른 분포가 나타났고 그 이상의 섬유폭에서는 분포 섬유가 급격히 줄어들어 30  $\mu\text{m}$  이상의 섬유폭을 가지는 섬유가 적은 것으로 나타남<Figs. 2.57-2.59>.
- 과수부산물의 섬유폭 분포도에서는 20  $\mu\text{m}$  근처에서 피크가 나타났고 30  $\mu\text{m}$  이상의 섬유폭부터 60  $\mu\text{m}$ 의 섬유폭까지 적은 양의 섬유가 꾸준히 분포하였음<Figs. 2.60-2.65>.



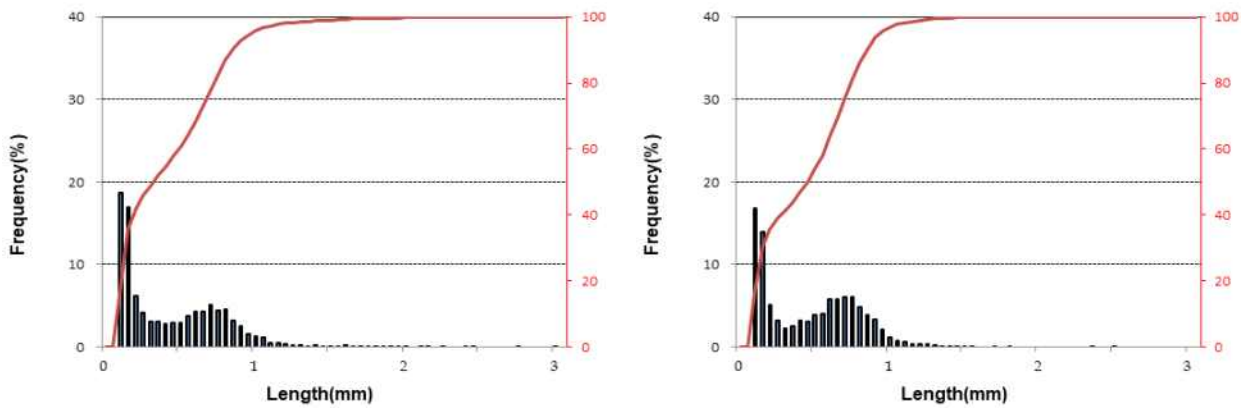
<Fig. 2.48> Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 20% (left: 2hr, right: 3hr).



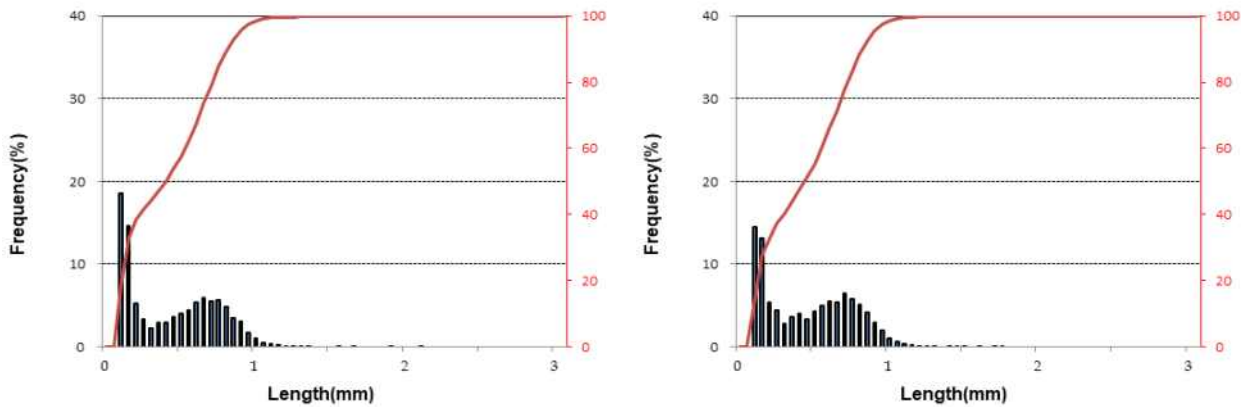
<Fig. 2.49> Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 25% (left: 2hr, right: 3hr).



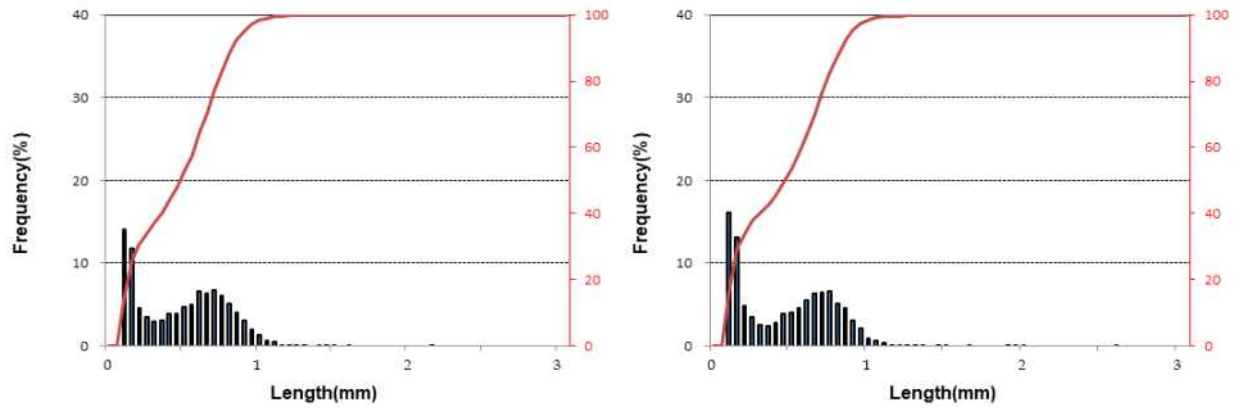
<Fig. 2.50> Fiber length distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 30% (left: 2hr, right: 3hr).



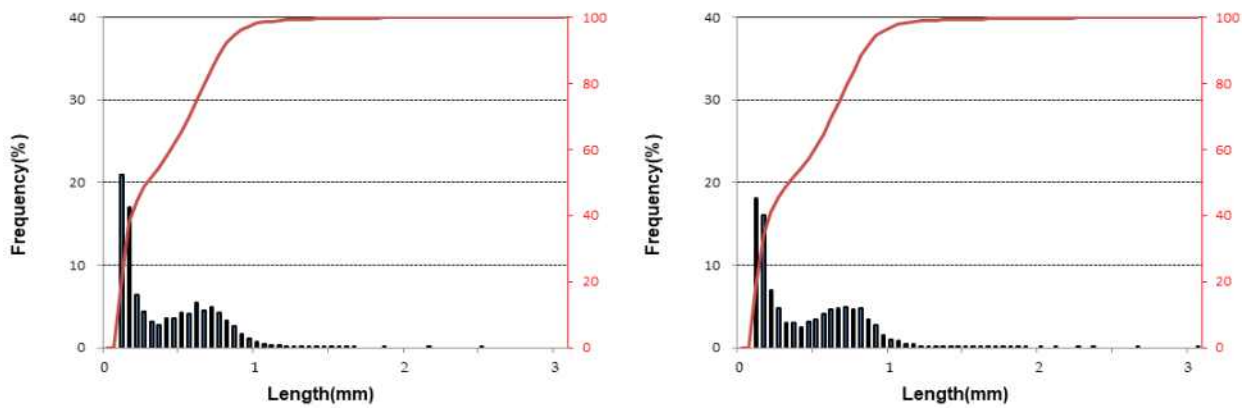
<Fig. 2.51> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr).



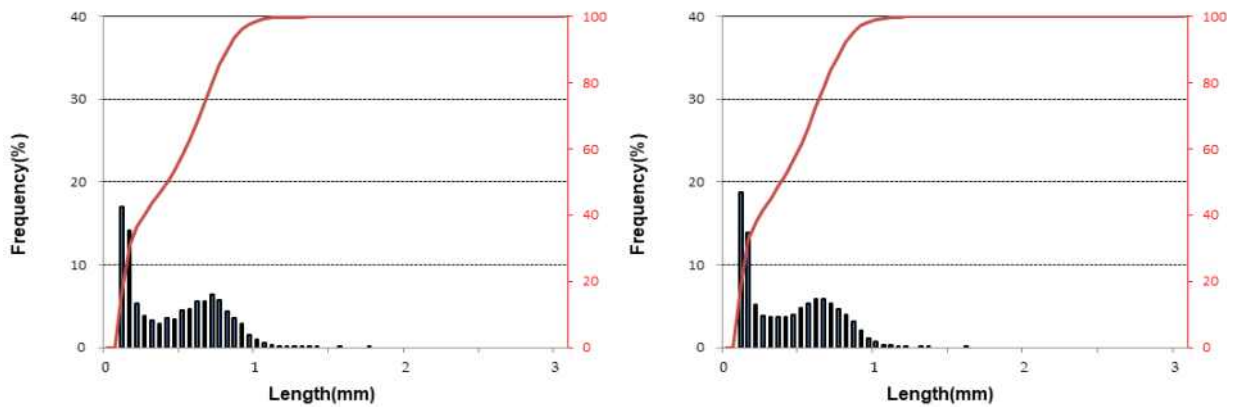
<Fig. 2.52> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr).



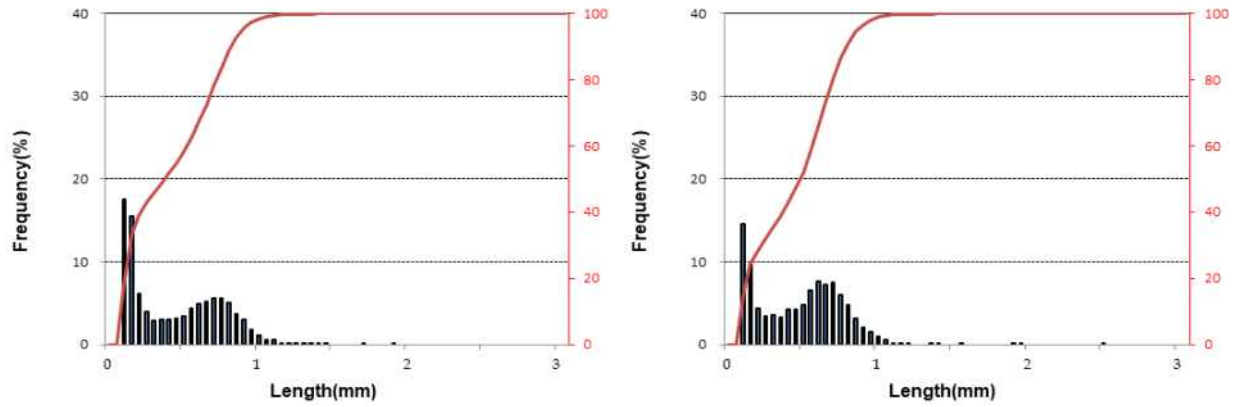
<Fig. 2.53> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 5:1(left: 2hr, right: 3hr).



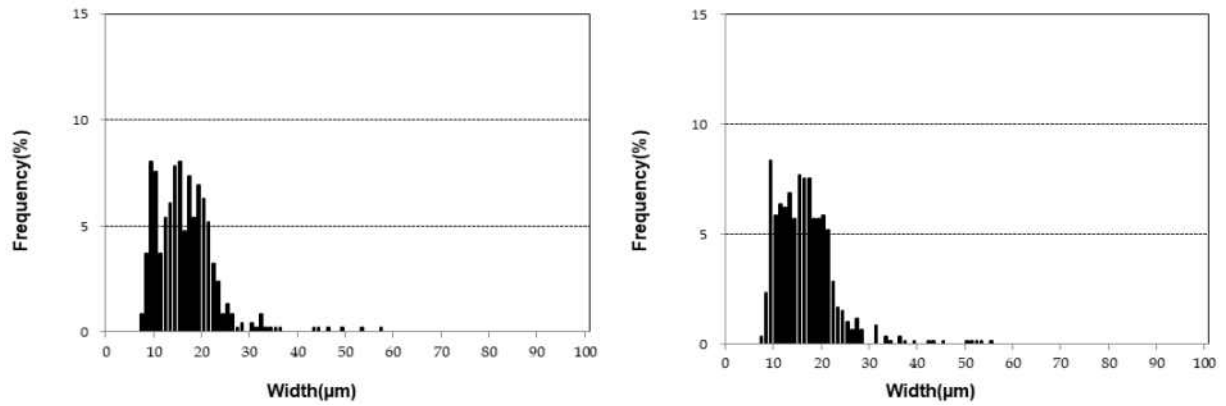
<Fig. 2.54> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).



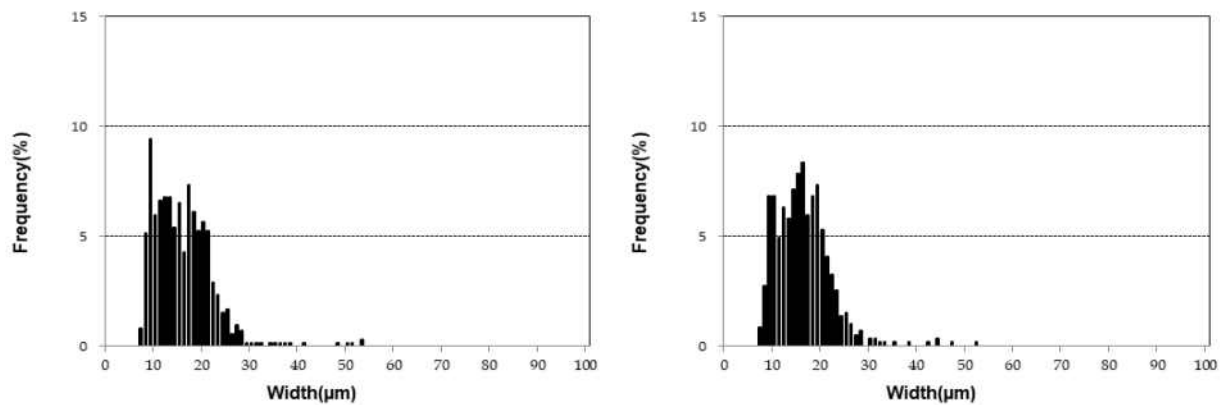
<Fig. 2.55> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).



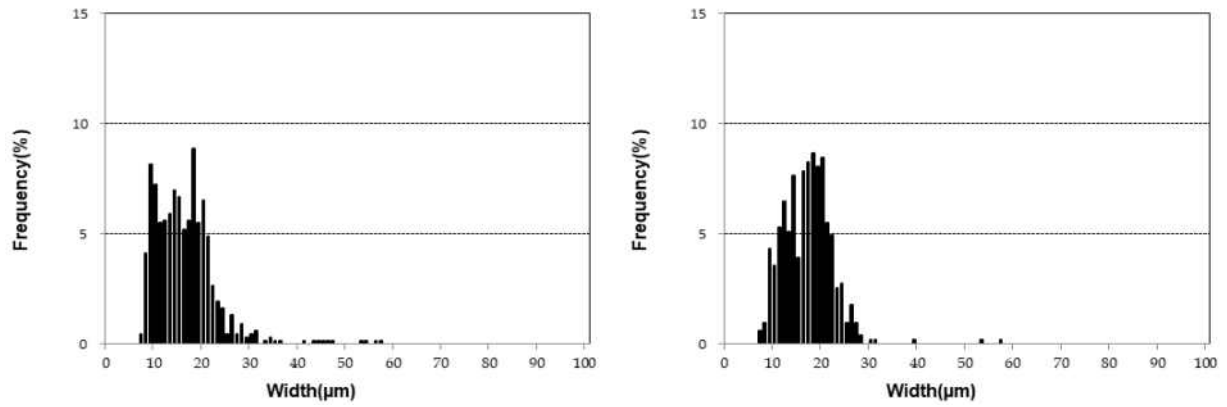
<Fig. 2.56> Fiber length distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).



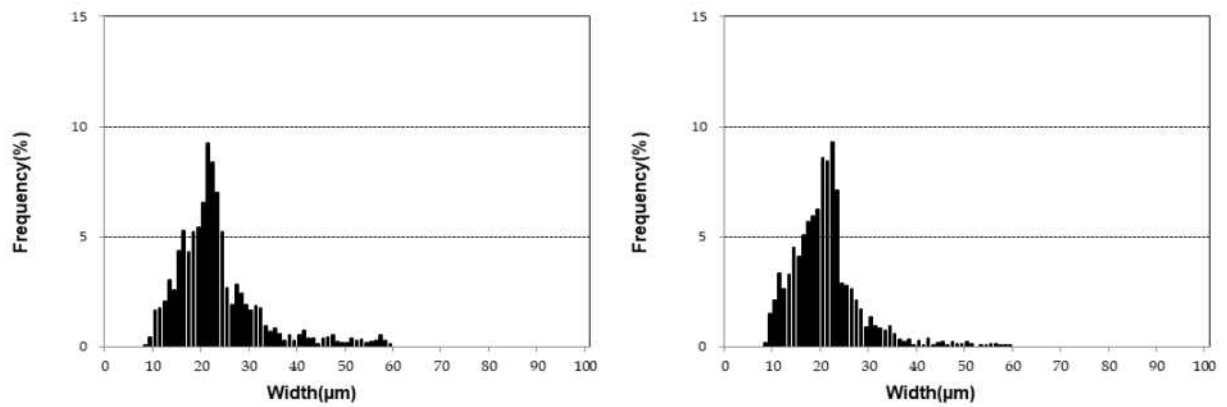
<Fig. 2.57> Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 20% (left: 2hr, right: 3hr).



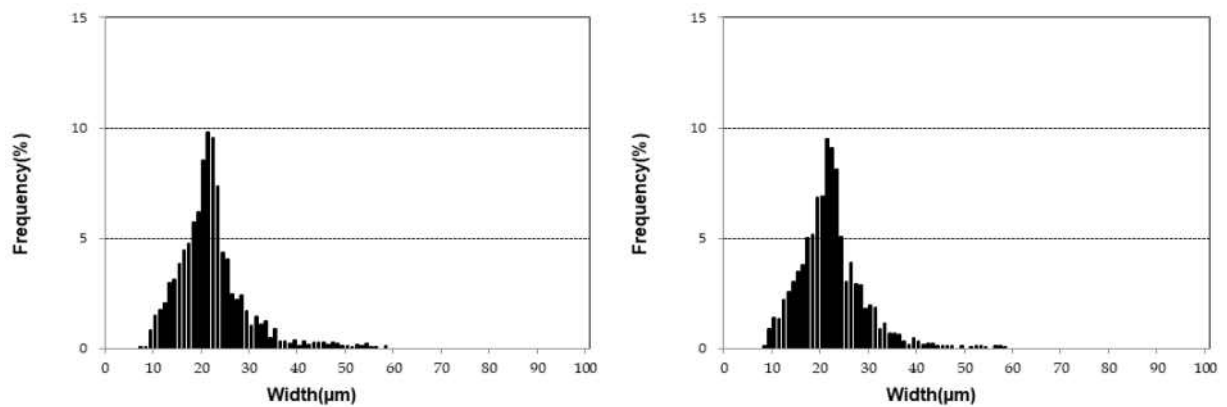
<Fig. 2.58> Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 25% (left: 2hr, right: 3hr).



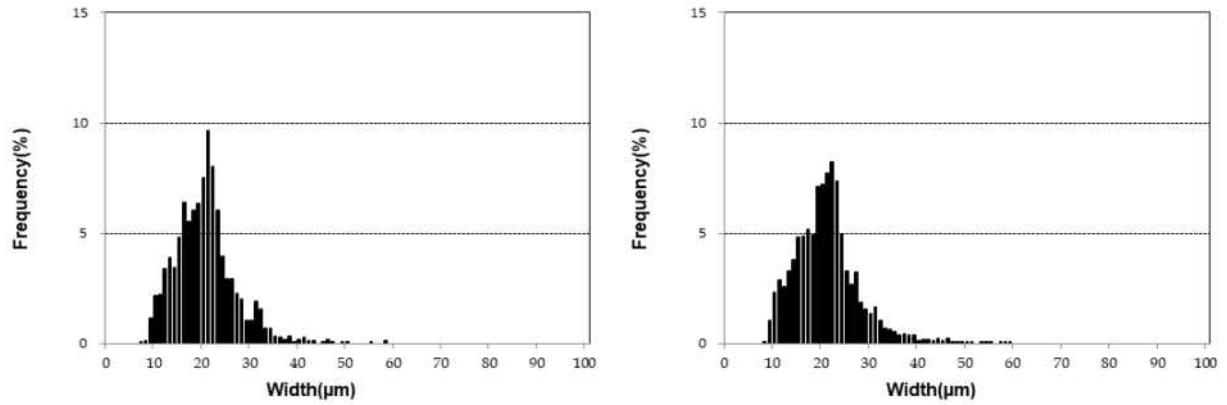
<Fig. 2.59> Fiber width distributions of rice husk kraft pulps under active alkali of 30% (left: 2hr, right: 3hr).



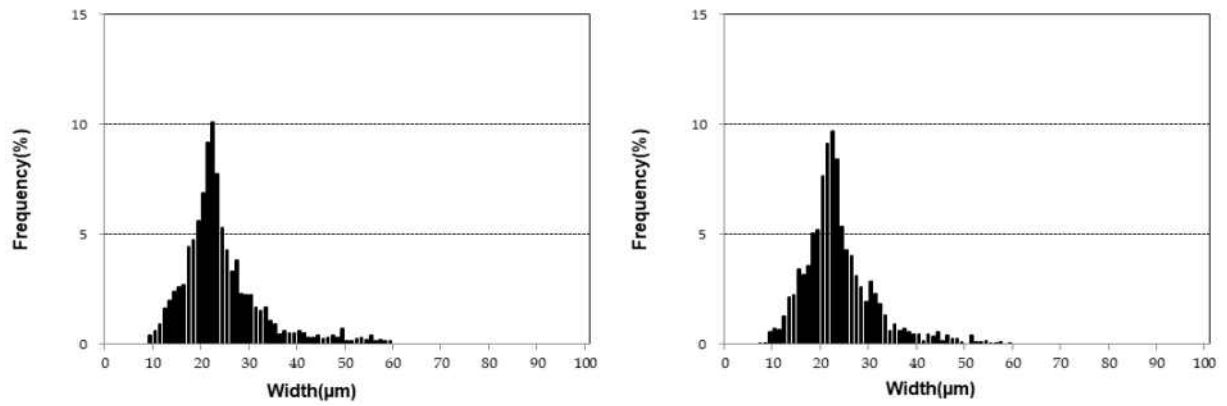
<Fig. 2.60> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr).



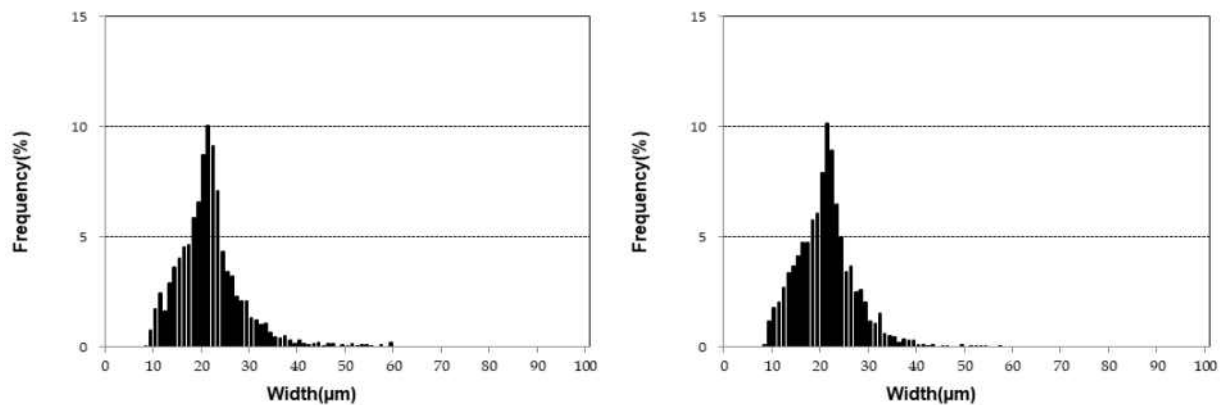
<Fig. 2.61> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr).



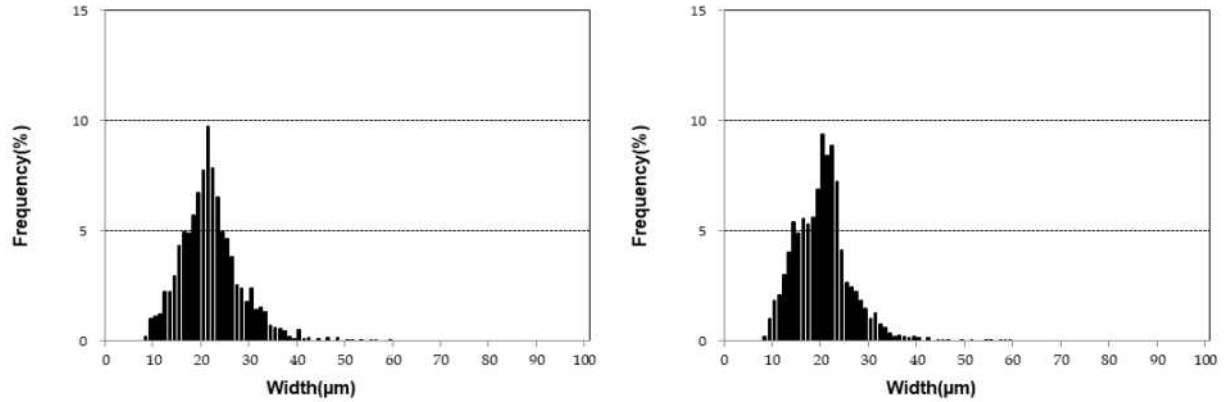
<Fig. 2.62> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 5:1 (left: 2hr, right: 3hr).



<Fig. 2.63> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).

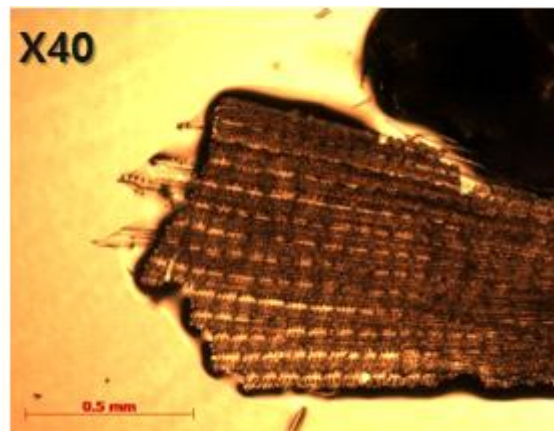


<Fig. 2.64> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).



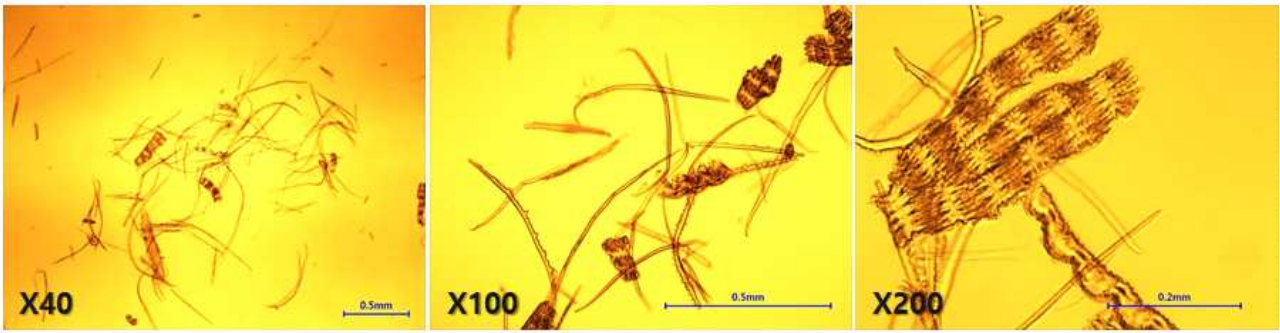
<Fig. 2.65> Fiber width distributions of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1 (left: 2hr, right: 3hr).

- 광학현미경으로 소다 펄핑한 왕겨를 관찰한 결과 왕겨 섬유가 빛이 통과할 만큼 충분히 해섬되지 않고 두꺼운 형태로 유지되어 있기 때문에 개별적인 섬유의 형태를 관찰하기 어려웠음<Fig. 2.66>.
- 광학현미경을 이용하여 왕겨 화학펄프와 과수부산물 화학펄프의 섬유 형태를 관찰한 결과 약액의 농도와 펄핑시간이 낮은 약한 펄핑 조건에서는 분리되지 않고 원래 형태를 유지하는 섬유가 관찰되었음. 펄핑 조건이 강해짐에 따라 미헤리 섬유가 줄어들어 개별 섬유의 형태를 잘 나타냄<Figs. 2.67-2.79>.
- 이는 주사전자현미경을 이용하여 화학펄프를 관찰한 결과와 동일하며 주사전자현미경 촬영 결과에서도 강한 펄핑 조건에서 섬유의 해섬이 더욱 원활하게 일어났음을 확인할 수 있음.
- 왕겨 섬유의 경우 고배율로 관찰한 이미지를 살펴보면 섬유에 가시가 돋은 것과 같은 울퉁불퉁한 돌기를 가지는 형태를 띠고 있었고 강한 펄핑 조건의 경우 이러한 돌기가 다소 제거되는 경향을 나타냄.
- 왕겨와 과수부산물 펄프 모두 최고 수율을 나타냈던 조건에서 섬유의 해리가 잘 발생하였으므로 이후 제지공정 적용이나 셀룰로오스 나노피브릴 제조에 무리가 없을 것으로 판단됨.

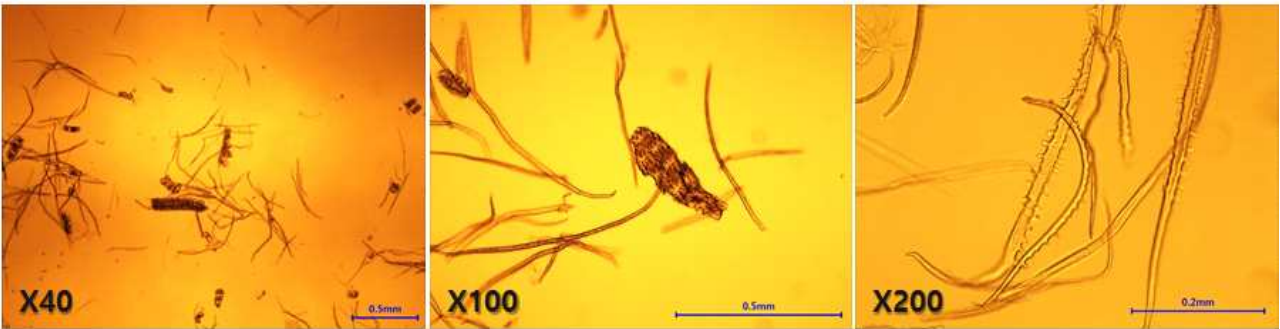


<Fig. 2.66> Microscopic image of rice husk soda pulp.

➤ **AA20%, 2hr**

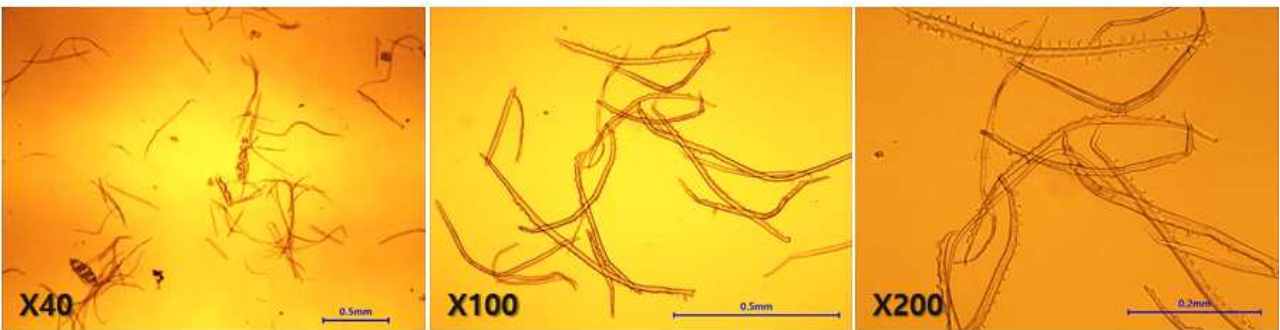


➤ **AA20%, 3hr**



<Fig. 2.67> Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 20%.

➤ **AA25%, 2hr**



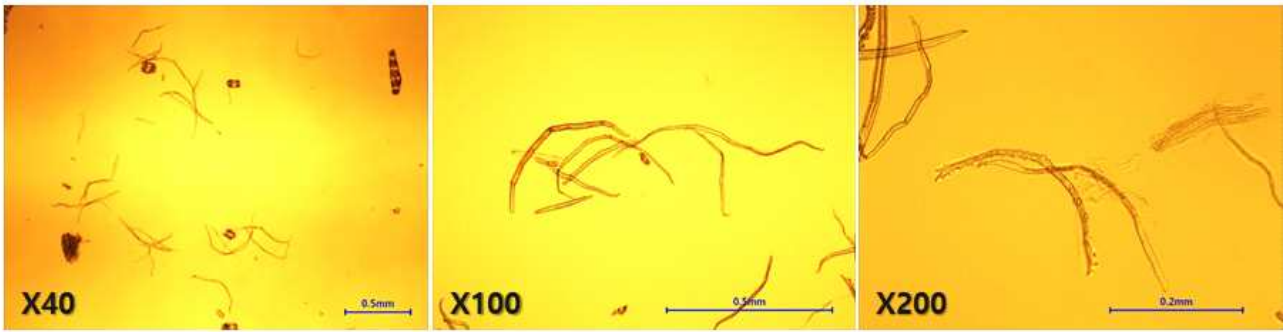
➤ **AA25%, 3hr**



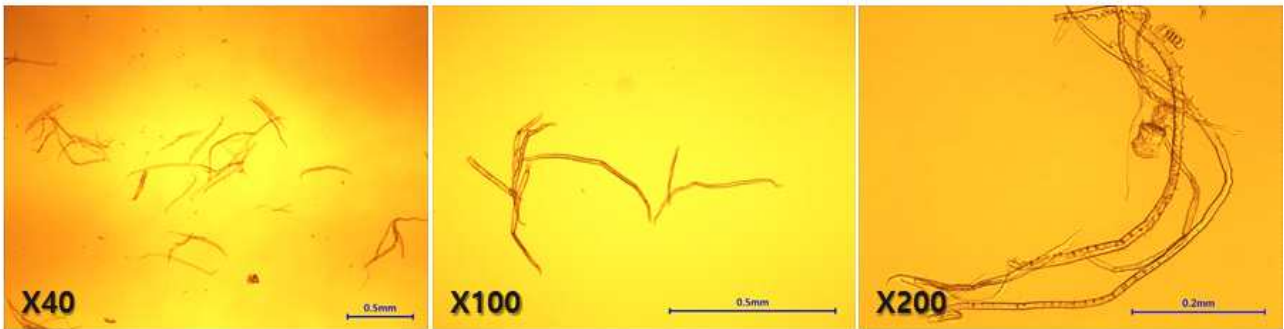
<Fig. 2.68> Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 25%.



➤ **AA30%, 2hr**

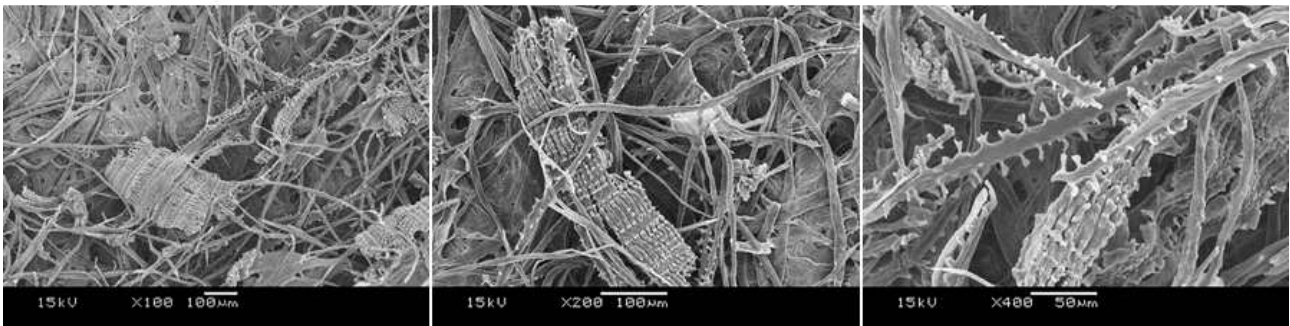


➤ **AA30%, 3hr**



〈Fig. 2.69〉 Microscopic image of rice husk kraft pulps under active alkali of 30%.

➤ **AA20%, 2hr**



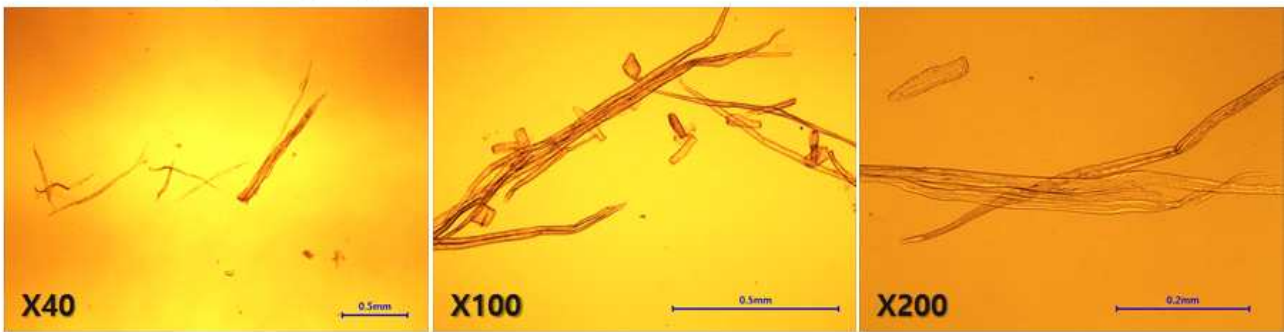
〈Fig. 2.70〉 SEM image of the rice husk kraft pulp at mild pulping condition.

➤ **AA30%, 3hr**

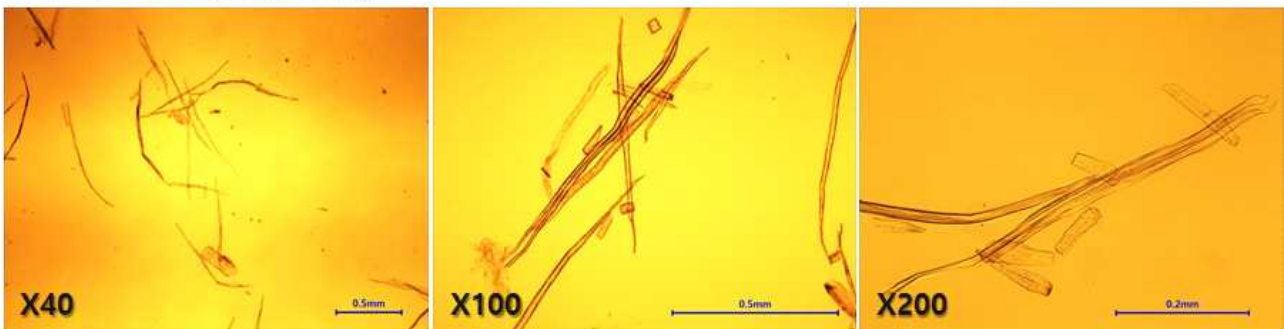


〈Fig. 2.71〉 SEM images of the rice husk kraft pulp at strong pulping condition.

➤ **AA20%, 2hr (5:1)**

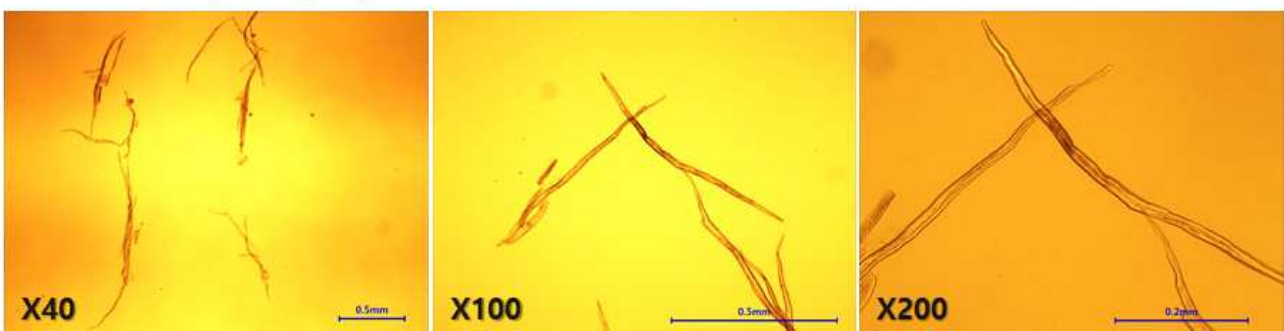


➤ **AA20%, 3hr (5:1)**

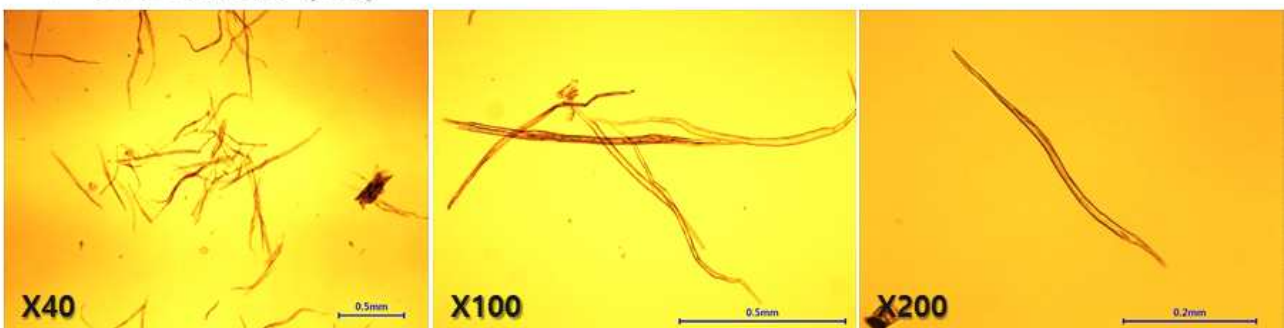


<Fig. 2.72> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 5:1.

➤ **AA25%, 2hr (5:1)**

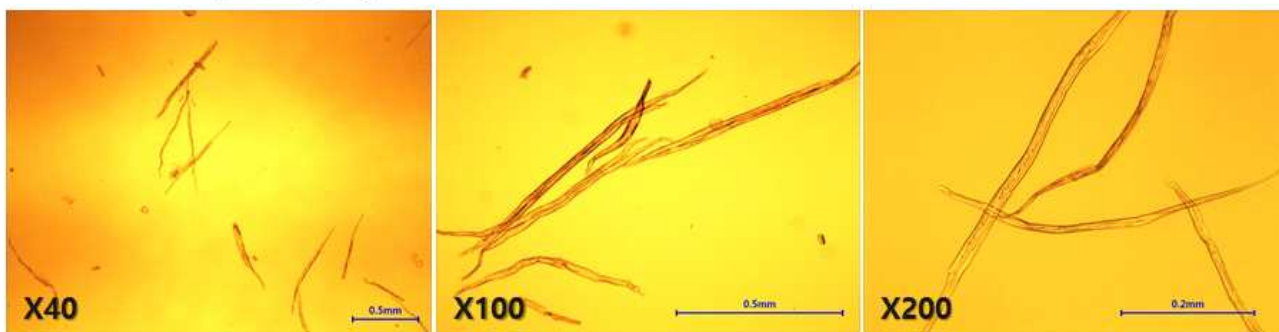


➤ **AA25%, 3hr (5:1)**

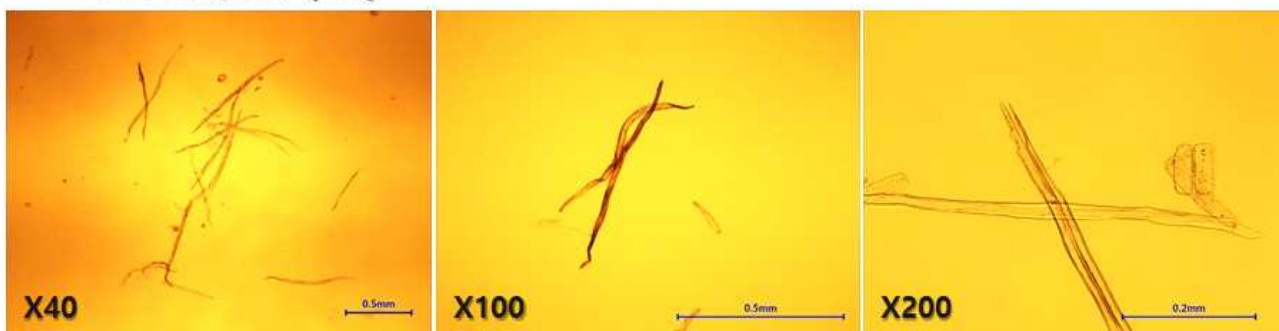


<Fig. 2.73> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 5:1.

➤ **AA30%, 2hr (5:1)**

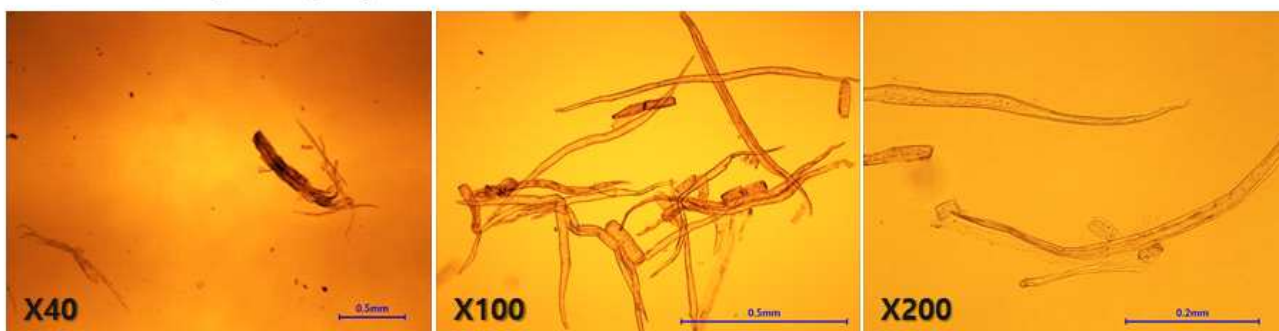


➤ **AA30%, 3hr (5:1)**

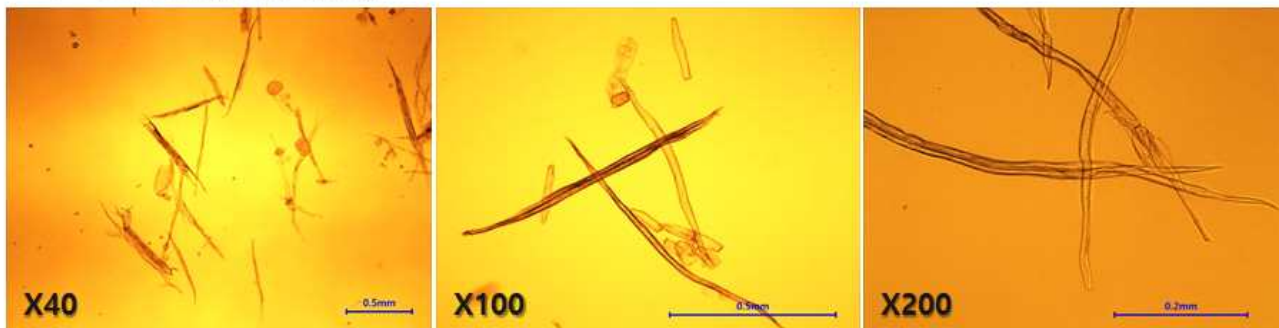


<Fig. 2.74> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 5:1.

➤ **AA20%, 2hr (4:1)**



➤ **AA20%, 3hr (4:1)**

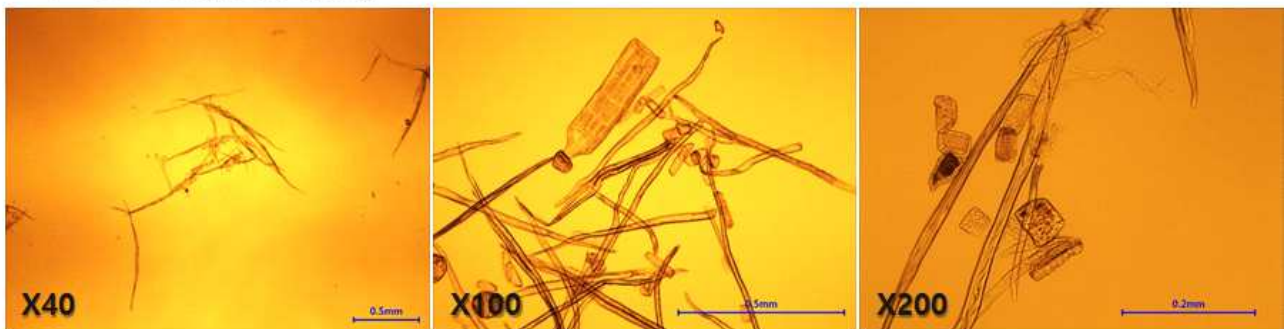


<Fig. 2.75> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 20% and liquid ratio 4:1.

➤ **AA25%, 2hr (4:1)**

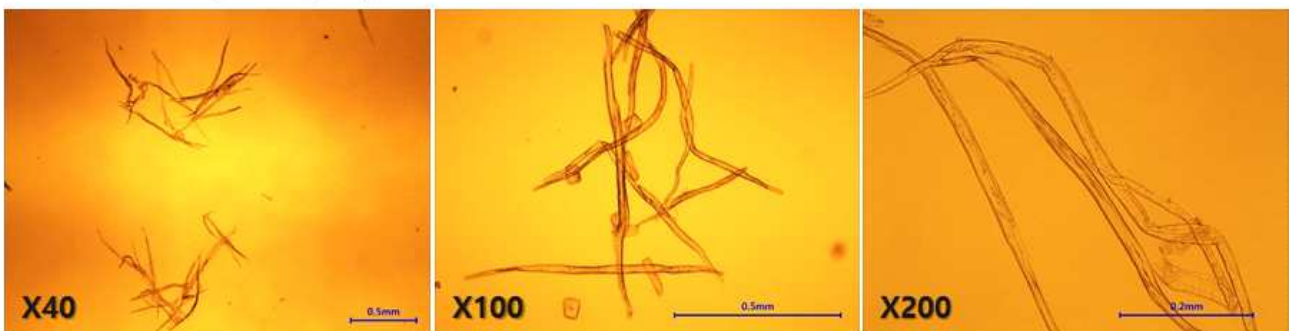


➤ **AA25%, 3hr (4:1)**

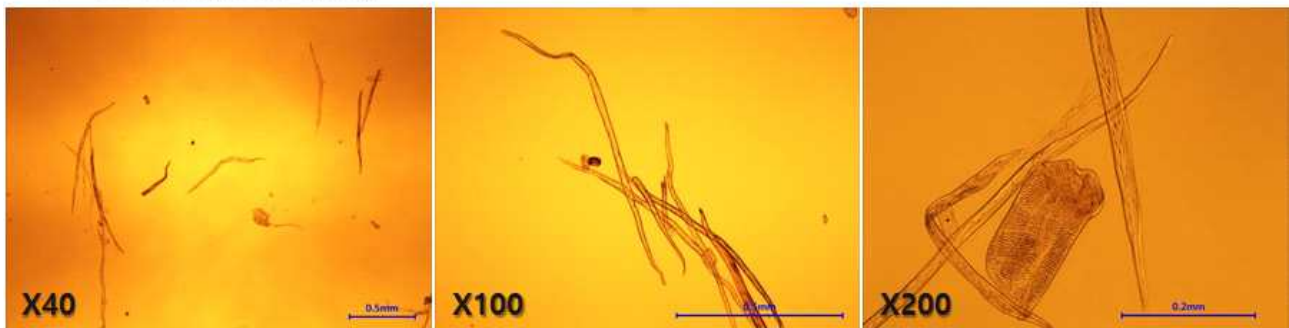


<Fig. 2.76> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 25% and liquid ratio 4:1.

➤ **AA30%, 2hr (4:1)**

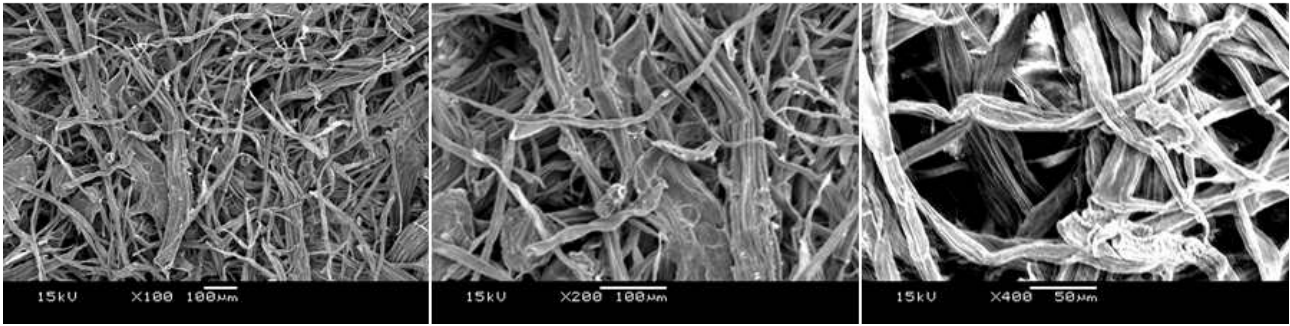


➤ **AA30%, 3hr (4:1)**



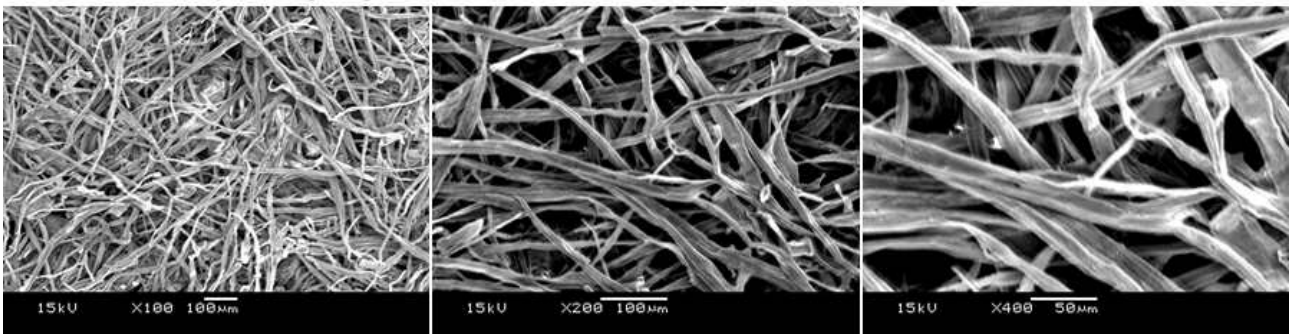
<Fig. 2.77> Microscopic images of persimmon byproduct kraft pulps under active alkali of 30% and liquid ratio 4:1.

➤ AA20%, 2hr (5:1)



<Fig. 2.78> SEM images of persimmon byproduct kraft pulp at mild pulping condition.

➤ AA30%, 3hr (5:1)



<Fig. 2.79> SEM images of persimmon byproduct kraft pulp at strong pulping condition.

다. 결론

- 초기 여수도 : HwBKP < 왕겨 < 과수부산물 < SwBKP
- 평균 섬유장 : 왕겨 < 과수부산물 ≤ HwBKP < SwBKP
- 평균 섬유폭 : 왕겨 < HwBKP < 과수부산물 < SwBKP
- 왕겨의 섬유형태를 관찰한 결과 섬유에 돌기가 돌아 있는 형태를 띠었고 과수부산물의 경우 도관을 포함하는 전형적인 활엽수의 형태를 나타냄.
- 약한 펄핑 조건에서 개별적으로 분리되지 않은 섬유가 발견되었으나 약액의 농도가 진해짐에 따라 섬유의 분리가 원활하게 발생하였음.
- 왕겨 최적 수율 조건인 AA 25%, 2 hr, 과수부산물 최적 수율 조건인 AA 25%, 3 hr에서 섬유화가 충분히 진행되었으므로 추후 수초지 제조 및 나노셀룰로오스 제조가 가능할 것으로 판단됨.

3-1. 농업부산물 표백 화학펄프 제조를 위한 예비실험(1차년도 연구내용의 추가로 진행된 연구 내용)

가. 연구방법

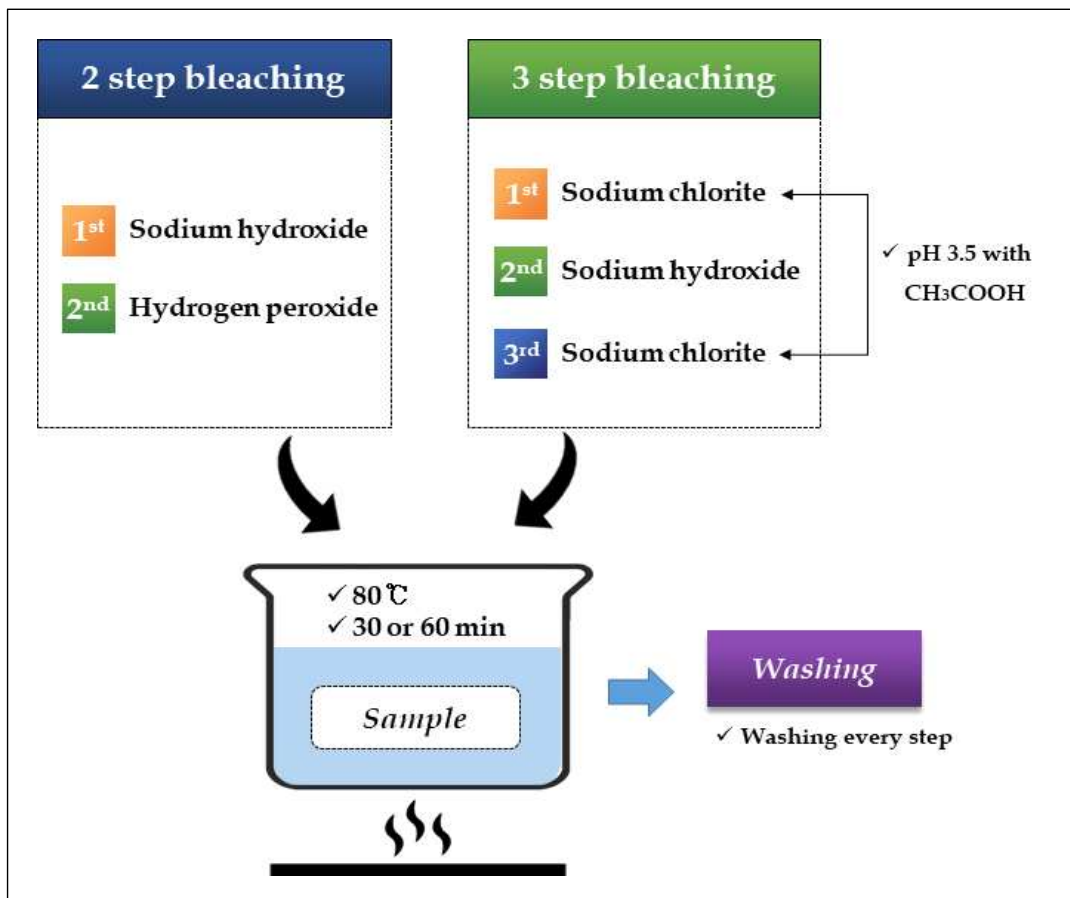
- 공시재료 : 선행 실험에서 크라프트 펄핑 방법으로 제조한 왕겨 화학펄프 및 과수부산물 화학펄프를 사용하였음. 사용한 펄프의 펄핑 조건은 펄프의 발색단인 리그닌 제거

가 비교적 더 양호하다고 예상되는 AA30%에 해당하는 조건들로 제조한 펄프를 사용하였음. 표백에 이용한 약품은 Table 2.5에 나타냈음.

- 표백 방법은 사용한 약품의 종류와 처리횟수에 따라 두 방법으로 진행하였으며 NaOH를 사용하여 2단 표백을 진행한 방법을 E-P, NaClO<sub>2</sub>를 사용하여 3단 표백을 진행한 방법을 D-E-D로 표기하였음.
- 표백 실험에서 고정되는 조건은 반응온도 80℃, 약액과 펄프의 비율 10:1로 하였고 단계별 약품 투입량과 시간을 변수로 하여 조절하였음. 펄프와 약액이 충분히 섞이도록 준비한 다음 밀봉하여 항온 수조에서 반응시켰음. 잔류 화학약품이 다음 표백단계에 영향을 미치지 않도록 청수로 충분히 세척한 뒤 실험을 진행하였음. 표백 진행 과정을 Fig. 2.80에 도시하였음.

<Table 2.5> Specifications of the chemicals used for bleaching

약품명	농도 (%)	제조사
NaOH	97.0	DAEJUNG
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.5	DAEJUNG
NaClO <sub>2</sub> (sol)	24.0	ID chem
CH <sub>3</sub> COOH	99.7	DAEJUNG



<Fig. 2.80> Schematic diagram of bleaching process.

- 먼저 표백 시간에 따른 표백 정도를 알아보기 위해 과수부산물 펄프를 이용하여 E-P 표백을 진행하였고 시간은 단계별 30분씩 반응시켰음.
- 표백 약액의 농도에 따른 표백 정도를 알아보기 위해 왕겨와 과수부산물 펄프를 이용하여 E-P 표백을 진행하였고 시간은 단계별 1시간씩 반응시켰음. E-P 표백의 약품 투입량 조건은 Table 2.6에 나타냈음.

<Table 2.6> E-P bleaching conditions

	시간	E	P
약품 투입량 (%, 전건펄프 대비)	30분	5	5
		10	10
	60분	5	5
		5	10
		10	5
		10	10

- 왕겨와 과수부산물 펄프를 이용하여 D-E-D 표백을 진행하였고 반응 온도는 80℃, 액비 1:10, 반응 시간은 1시간으로 고정하여 실험을 진행하였음. D 단계에서는 표백 조건에 해당하는 만큼의 ClO<sub>2</sub>가 생성될 수 있도록 NaClO<sub>2</sub>에 아세트산을 첨가하였음. 이 때 pH가 3.5에 도달하도록 조절하였고 자세한 표백 조건은 Table. 2.7에 나타냈음.

<Table 2.7> D-E-D bleaching conditions

	시간	D	E	D
약품 투입량 (%, 전건펄프 대비)	60분	5	2.5	1.25
		4	2	2

- 위 실험에 따라 제조한 신규 펄프의 유해성분 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 왕겨 및 과수부산물 펄프의 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음.

## 나. 연구결과

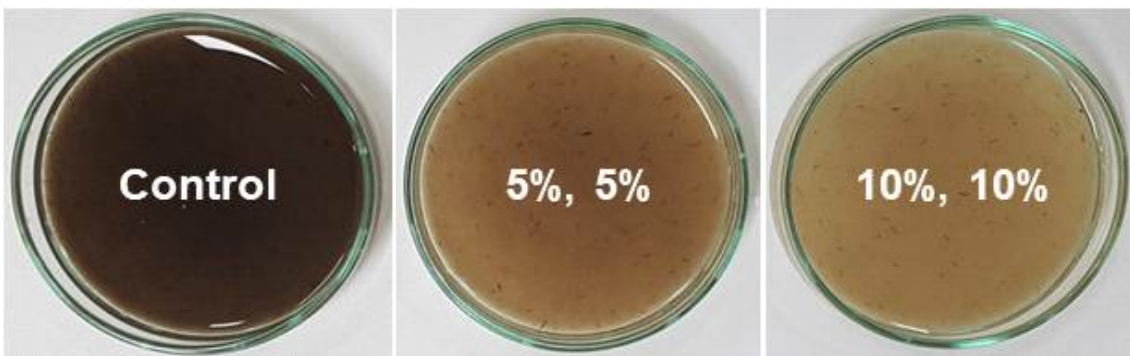
- 제지분야에서 백색도 및 색상 변화는 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 이용하여 백색도, 백감도, L, a, b값 등을 평가할 수 있으나 이 방법은 지필이 형성된 종이 시료를 측정하기에 적합함. 본 실험에서 제조한 화학펄프의 경우 고해 처리가 아직 이루어지지 않았기 때문에 섬유 피브릴화가 발생하지 않아 섬유 간 결합력이 약하고 이에 따라 지필 형성이 어려운 상태임. 따라서 표백 예비실험에서 진행할 수 있는 평가는 왕겨와 과수부산물 미표백 화학펄프와 상대적 밝기와 색상을 비교하는 것으로, 최적 표백 수준을 찾기 위한 지표로 삼고자 하였음.

- 시간에 따른 표백 정도를 살펴보면 동일한 약품 투입량일 때 반응시간이 길수록 펄프 색상이 밝아지는 것을 확인할 수 있음. 또한 30분 반응에서 10% 투입량일 때보다 60분 반응에서 5% 투입량일 때 펄프의 색상이 더욱 밝아지는 것으로 나타났음<Fig. 2.81>.
- 표백단계에서 표백약품의 투입량에 따른 표백 정도를 Figs. 2.82-2.83에 나타냄. 과수부산물 펄프의 경우 1단 표백에서 동일한 약품 투입량일 때 2단 표백 약품의 투입량이 많을수록 펄프의 색상이 밝아졌음. 왕겨 펄프는 1단 표백의 약품 투입량이 증가함에 따라 밝아지는 경향을 나타냈지만 2단 표백에서 큰 표백 효과를 나타내지는 않았음. 따라서 E-P 2단 표백 방법은 왕겨 펄프보다 과수부산물 펄프에 더 효율적인 표백 방법인 것으로 판단됨.

➤ E-P (30min)



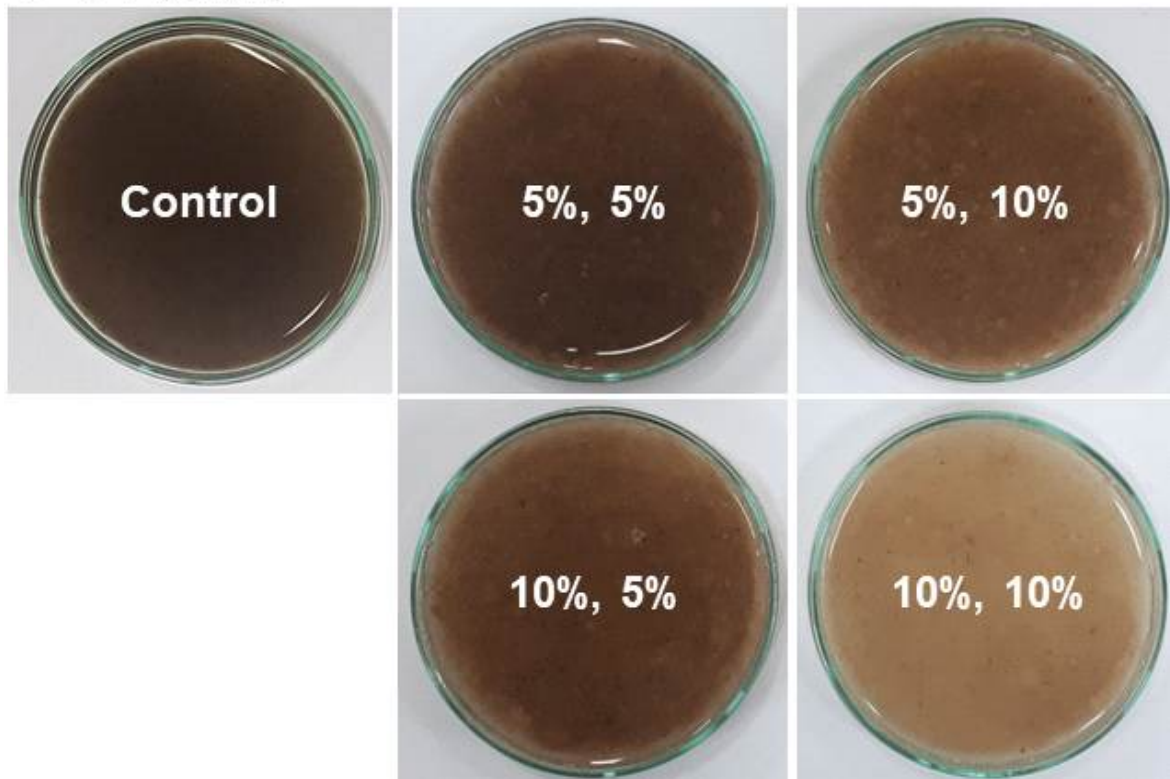
➤ E-P (60min)



<Fig. 2.81> Persimmon byproduct pulps as a function of E-P bleaching time.

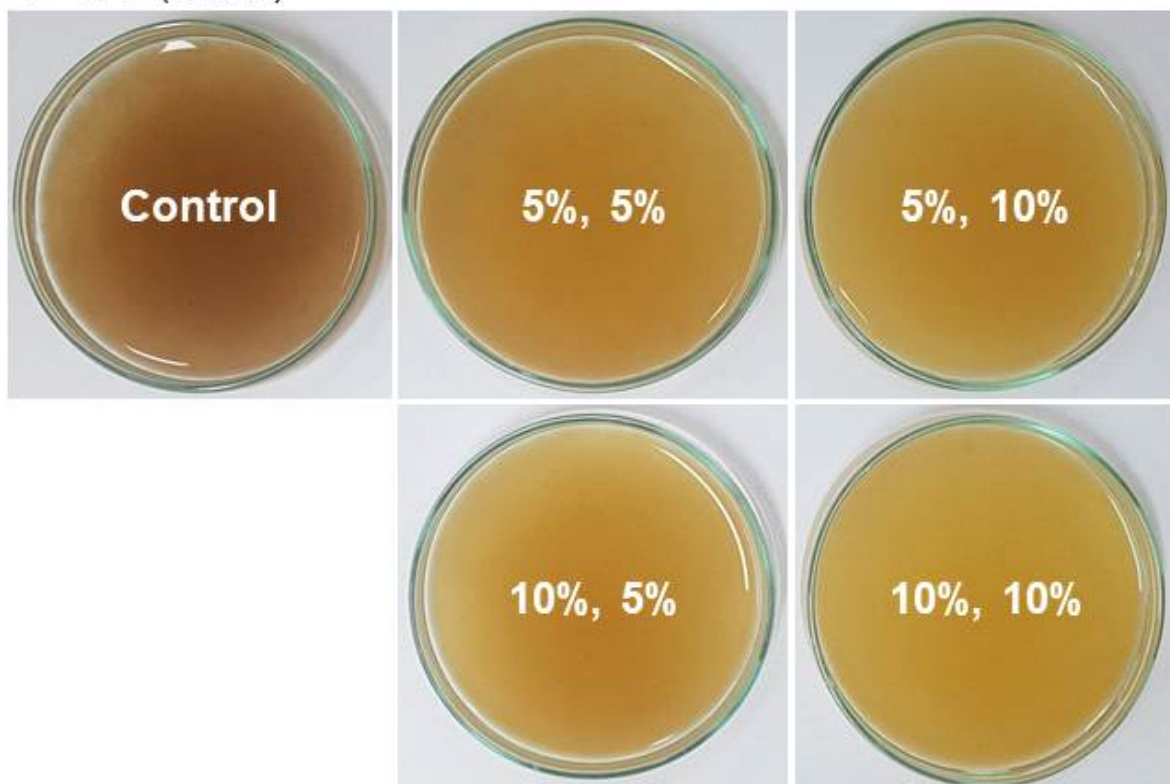


➤ E-P (60min)



<Fig. 2.82> Persimmon byproduct pulps as a function of E-P bleaching chemical addition.

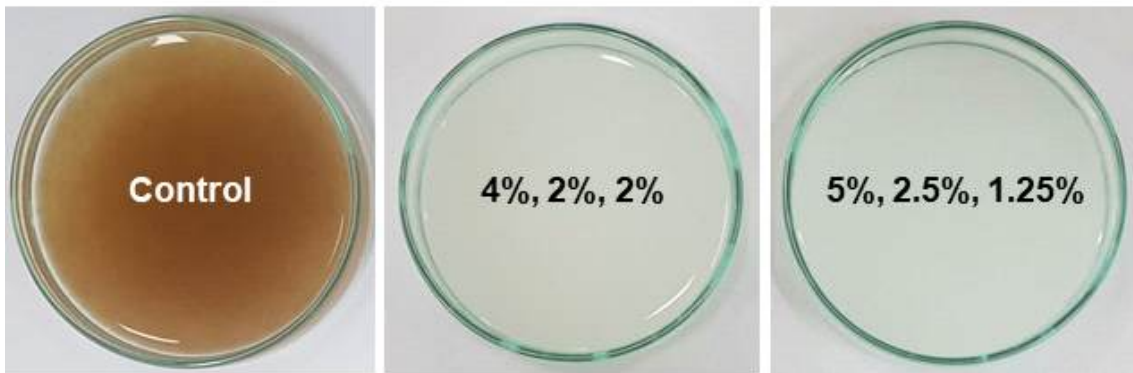
➤ E-P (60min)



<Fig. 2.83> Rice husk pulps as a function of E-P bleaching chemical addition.

- D-E-D 표백의 경우 소량의 약품 사용으로도 펄프의 백색도를 크게 향상시킬 수 있었고 pH를 조절하여  $\text{ClO}_2$ 를 발생시킨 경우 더욱 효과적인 것으로 나타남.  $\text{ClO}_2$ 는 탄수화물에 영향을 크게 미치지 않으면서 펄프의 발색단인 리그닌과 급속히 반응하는 강한 산화제로 알려져 있음.
- 과수부산물 펄프는 약간의 노란 빛을 띠는 밝은 상아색을 나타냈지만 왕겨 펄프의 경우 과수부산물 펄프에 비해 색상의 제거가 원활하게 이루어져 백색에 가까운 색을 나타내는 것을 확인할 수 있음<Figs. 2.84-2.85>.
- 본 연구에서는 추후 농업부산물 펄프를 이용하여 수초지 제작 및 나노셀룰로오스를 제조하여 과일봉지 원지를 제조하는 것이 목적이므로 현재 사용되고 있는 착색지 원료와 혼합하였을 때 영향을 미치지 않을 정도의 백색도를 가지는 것을 목표로 하고자 함.
- 따라서 약품을 과량 사용하지 않는 범위 내의 표백 정도를 선정하여야 하며 활엽수 표백 화학펄프를 기준으로 할 경우에 1단 표백 투입량 기준 왕겨의 경우 4% 미만, 과수부산물의 경우 5% 미만인 것으로 판단됨.
- 왕겨 펄프와 과수부산물 펄프의 유해물질 및 중금속 함량을 의뢰 분석한 결과를 참조 1에 첨부함.

➤ D-E-D (60min)



<Fig. 2.84> Rice husk pulps as a function of D-E-D bleaching chemical addition.

➤ D-E-D (60min)



<Fig. 2.85> Persimmon byproduct pulps as a function of D-E-D bleaching chemical addition.

#### 다. 결론

- 시간에 따른 표백 정도 : 30분 반응하였을 때보다 1시간 반응하였을 때 표백효과가 높음.
- 약품 투입량에 따른 표백 정도 : 약품 투입량이 증가함에 따라 표백효과가 높음. 그러나 2, 3단보다 1단 표백 시 투입하는 약품량에 더 큰 영향을 받음.
- E-P 표백 : 동일 투입량 기준 왕겨 펄프보다 과수부산물 펄프 표백에 더욱 효과적임.
- D-E-D 표백 : 동일 투입량 기준 과수부산물 펄프보다 왕겨 펄프에 더욱 효과적임. 그러나 소량으로도 E-P 표백보다 표백효과가 훨씬 큼.
- 추후 실험을 위해서 D-E-D 표백을 적용할 경우 왕겨의 경우 1단 4% 미만, 과수부산물의 경우 1단 5% 미만의 투입량으로 표백을 진행하는 것이 적절하다고 사료됨.
- 식약청 고시 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 의거하여 시험분석을 의뢰한 결과 모든 항목에서 유해물질이 검출되지 않아 향후 왕겨 및 과수부산물 펄프를 과일 봉지 원지의 원료로 사용하는 데 있어 유해성 관련 문제는 없을 것으로 판단됨.

<참조 1> 농업부산물 펄프의 유해물질 및 중금속 의뢰 분석 결과서.



## 시험성적서

### Analysis Research Center

Page : 2/2

성적서번호 : KEO-181015-311  
 시료번호 : 240 ~ 241  
 시료명 : 과수부산물 펄프, 왕겨 펄프

**결과**

시료명	분석항목	단위	정량한계	결과
과수부산물 펄프	PCBs	mg/kg	3	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출
왕겨 펄프	PCBs	mg/kg	3	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출

Note : 1) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
 As, Pb, Hg : ICP-AES  
 2) 정량한계 = 분석가능한 결과치  
 3) 불검출 = 검출되지 않음 (< 정량한계)

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 본 성적서는 당시의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
3. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

KQTI-QP-19-03(1)

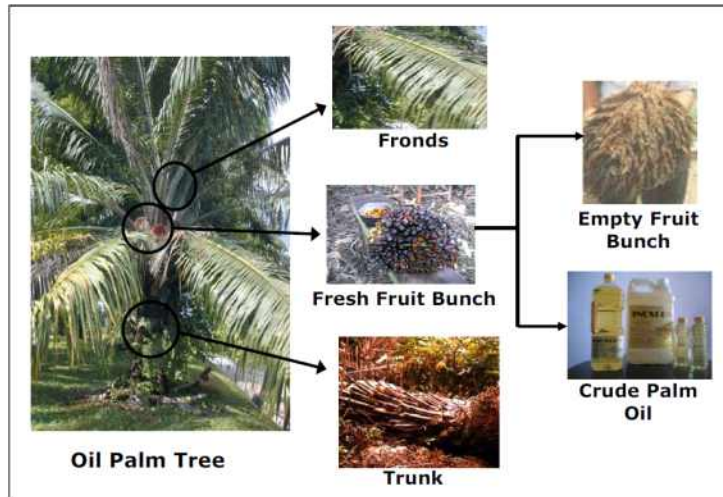
(주)한국품질시험원

#### 4. 문헌조사 및 특허분석을 통한 신규 펄프 및 나노셀룰로오스 적용 사례 분석

##### 가. 비목질계 펄프 종류 및 특성

###### (1) 오일팜 부산물 펄프

- 오일팜의 주요 부산물로는 Fig. 2.86과 같이 빈열매송이(EFB), 팜잎(OPF), 팜줄기(OPT)로 구분되는데 이들은 Table. 2.8에서 볼 수 있듯이 높은 홀로셀룰로오스 함량을 가지고 있기 때문에 제지용 펄프로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행됨.



<Fig. 2.86> Major byproducts from oil palm.

<Table 2.8> Chemical compositions of oil palm byproduct

주요 오일팜 부산물	셀룰로오스(%)	헤미셀룰로오스(%)	리그닌(%)	회분함량(%)
EFB	38.3	35.3	22.1	1.6
OPF(frond)	34.5	31.8	25.7	3.5
OPT(trunk)	37.1	31.8	22.3	4.3
Fiber	34.5	31.8	25.7	3.5
Shell	20.8	22.7	50.7	1.0

- 소다(soda) 펄프화법, 크라프트(kraft) 펄프화법, 반화학펄프화법을 이용하여 소다펄프, 크라프트펄프, 열반화학펄프(CTMP)를 제조함.
- OPF를 이용하여 주로 반화학펄프, 소다펄프를 제조되는데 주로 소다펄프로 제조된 OPF 펄프가 가장 높은 강도적 특성을 나타냄.
- 다양한 연구가 진행되었지만 오일팜 부산물 중에 EFB만이 상업용 펄프로 제조됨.
- EFB 펄프는 필기용지, 복사용지, 봉투 등과 같은 종이제품에 사용되고 포장용지, 종이 상자, 골심지 등과 같은 포장소재에서 사용됨. 또한 EFB 펄프는 육묘포트, 완충소재 등과 같은 펄프몰드, 바이오복합소재의 원료로도 사용됨.
- OPT, OPF는 상업용 펄프로 제조되지 않아 제지산업에서 전혀 활용되고 있지 않음.

(2) 땅콩박, 마늘대 펄프

- 땅콩박과 마늘대의 화학조성을 Table. 2.9에서 살펴보면 목질계 바이오매스인 침엽수와 활엽수에 비해 셀룰로오스, 리그닌 함량이 큰 차이를 보이지 않았고 회분함량은 상대적으로 높음. 땅콩박과 마늘대를 비교했을 때 땅콩박의 셀룰로오스 함량이 높은 반면 마늘대는 회분함량이 상대적으로 높음. 이러한 결과로 볼 때 땅콩박과 마늘대는 제지용 원료로 사용되고 있는 바이오매스와 큰 차이를 나타내지 않기 때문에 제지용 첨가제로 적용되기에는 큰 문제가 없을 것으로 보고됨.
- 땅콩박과 마늘대는 주로 크라프트 펄프화법을 이용하여 화학펄프로 제조됨.
- 초기 여수도의 경우 마늘대 펄프가 가장 낮았고 평균 섬유장은 마늘대 펄프가 가장 높음. 일반 목질계 펄프와 비교해 보면 높은 초기 여수도, 낮은 평균 섬유장, 유사한 섬유폭을 나타냄.
- 땅콩박 펄프와 마늘대 펄프는 주로 인쇄용지에 사용되는 화학펄프보다는 국산골판고지를 대체 자원으로 연구가 진행됨. 판지류에 원료로 사용가능한 것으로 판단되나 벌크, 회분, 강도 등을 고려하여 농업부산물 종류와 펄프화 조건을 선정하는 것이 중요한 것으로 보고됨.

<Table 2.9> Chemical compositions of major biomass

바이오매스	셀룰로오스(%)	헤미셀룰로오스(%)	리그닌(%)	회분함량(%)
땅콩박	41.2	27.2	20.7	2.6
마늘대	39.2	19.4	24.2	7.8
침엽수	53.0-62.0	40.0-45.0	26.0-34.0	1.0
활엽수	54.0-61.0	38.0-49.0	23.0-30.0	1.0

(3) 옥수수대 펄프

- 옥수수대를 이용한 제지용 펄프를 제조하기 위해서는 옥수수대의 겉대, 속대, 겉대의 잔부스러기를 걸러내는 전처리 기술이 필요함.
- 옥수수대를 이용한 미표백 펄프 제조시 소다 펄프화법으로도 우수한 강도를 지니는 펄프를 제조할 수 있는 것으로 보고됨.
- 옥수수대 표백 소다 펄프는 미세 섬유가 활엽수 펄프보다 많고, 섬유가 가늘기 때문에 섬유 간 결합의 개선이 도움이 됨. 또한 고해공정에서 목재 펄프에 비해 낮은 고해처리만으로도 필요로 하는 여수도를 얻을 수 있기 때문에 고해공정에서 동력비 절감 효과도 기대할 수 있음.
- 크라프트 펄프화법으로 옥수수 겉대(외피)를 이용하여 화학펄프로 제조됨.
- 미표백 크라프트 펄프(Unbleached Kraft Pulp, UKP, 미표백 화학펄프)는 강도가 우수하여 산업포장용지 원료로 사용 가능하고 표백 크라프트 펄프는 화장지 및 박엽지 원료로 적합한 것으로 보고됨.

(4) 사탕수수 찌꺼기(Sugarcane Bagasse) 펄프

- 사탕나무로부터 막대한 양으로 발생하는 부산물인 줄기(cane)는 주로 연료로 사용되고

있는데 이들을 고부가가치의 펄프로 사용하기 위한 기술 개발이 활발하게 진행되고 있음<Fig. 2.87>.



<Fig. 2.87> Byproducts of the sugarcane bagasse.

- 브라질에서 발생하는 사탕수수 찌꺼기는 Table 2.10에서 볼 수 있듯이 셀룰로오스 함량이 목질계 자원과 비슷한 것으로 평가됨.

<Table 2.10> Chemical compositions of sugarcane bagasse byproduct in brazil

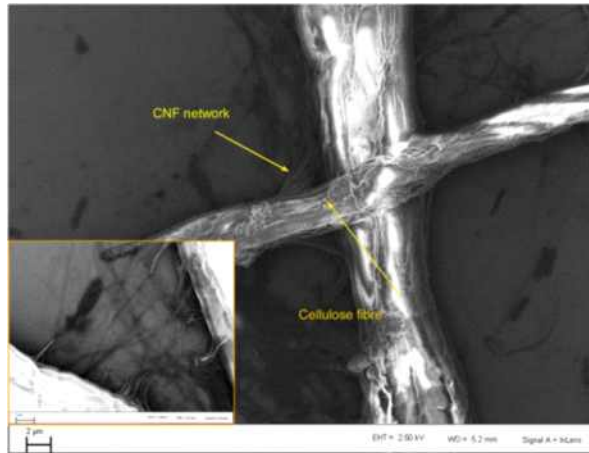
셀룰로오스(%)	헤미셀룰로오스(%)	리그닌(%)	회분함량(%)
45.4±0.8	23.4±0.2	23.4±0.2	2.7±0.1

- 사탕수수 찌꺼기 펄프는 활엽수로 제조된 화학펄프의 길이와 직경이 비슷한 수준을 나타내기 때문에 활엽수 화학펄프를 대체할 수 있는 것으로 보고됨.

#### 나. 나노셀룰로오스 제지분야 적용 사례

- 최근 보고된 나노셀룰로오스의 활용방안을 정리하면 다음과 같음.
  - 셀룰로오스 나노피브릴을 이용하여 금속보다 질긴 슈퍼 나노종이
  - TEMPO 셀룰로오스 나노피브릴을 이용하여 우수한 특성을 가지는 생체나노섬유
  - 셀룰로오스 나노피브릴을 이용한 리튬이온전지용 분리막
  - 나노셀룰로오스를 이용한 의약품 신소재
  - 추출된 리그닌과 나노셀룰로오스를 이용한 자동차 내장용 바이오복합소재
  - 나노셀룰로오스를 이용한 휘어지는 종이 배터리
- 제지분야에서 나노셀룰로오스의 적용은 1) 고강도 종이 제조를 위한 지력증강제와 2) 식품 혹은 기능성 포장을 위한 배리어코팅제로 활용으로 크게 구분됨.
- 고강도 종이 제조를 위한 지력증강제로 활용
  - 나노셀룰로오스가 내첨처리되어 지력증강제로 활용될 경우 Fig. 2.88과 같이 장섬유 사이에 위치하여 섬유 간의 결합면적과 섬유 간의 결합력을 증가시키게 되어 종이의

강도는 증가하게 됨<Eq 2.1>.

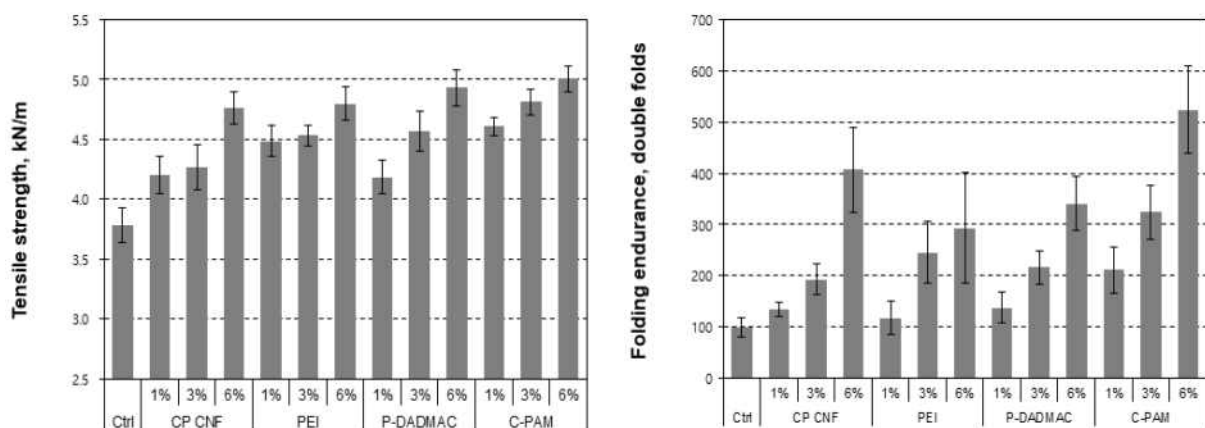


<Fig. 2.88> Mechanism of paper strength enhancement according to nanocellulose.

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12Ap}{bPL(RBA)} = Ap\left[\frac{9}{3\Phi} + \frac{12}{bPL(RBA)}\right] = \frac{1}{F} + \frac{1}{B}$$

<Eq. 2.1> Page' s equation

- 그러나 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 높은 친수성에 의해 탈수성이 급속히 악화되는 현상이 발생되고 나노셀룰로오스는 장섬유나 미세섬유보다 크기가 매우 작기 때문에 추가적인 물리적 혹은 화학적 처리를 하지 않을 경우 습지필에 보류되지 못하는 문제가 발생됨.
- 탈수성 악화를 낮추기 위해 나노셀룰로오스의 기계적 미분화를 낮추면서 표면개질을 통해 종이 강도 향상 효과를 극대화하기 위한 기술이 보고된 바 있음<Figs. 2.89>.

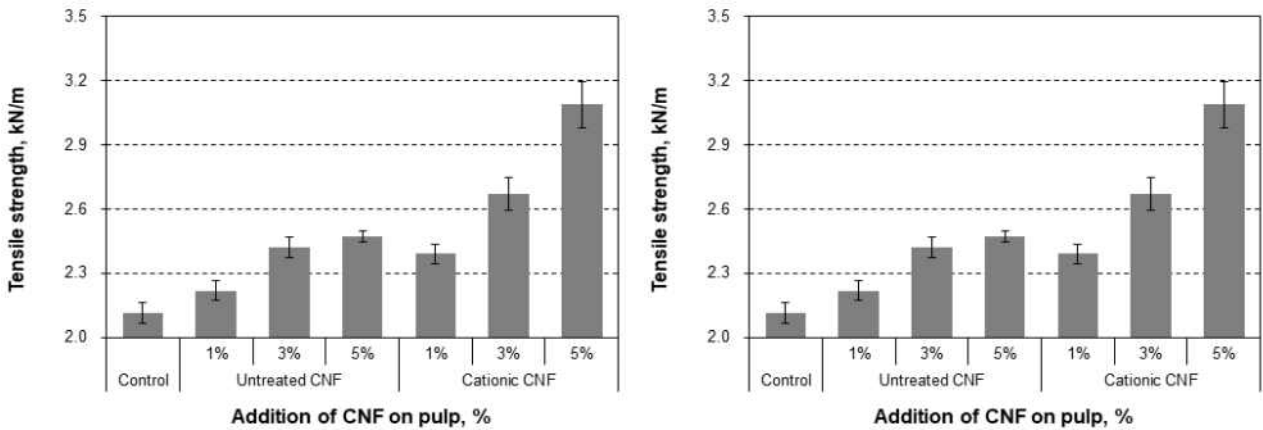


<Fig. 2.89> Effect of surface modified nanocellulose on the paper strength.

- 또한 크기가 매우 작은 나노셀룰로오스의 보류도를 향상시키기 위해 셀룰로오스 분자상에 위치한 6번 탄소에 4차 아민기를 도입하여 정전기적 인력을 이용하여 양이온

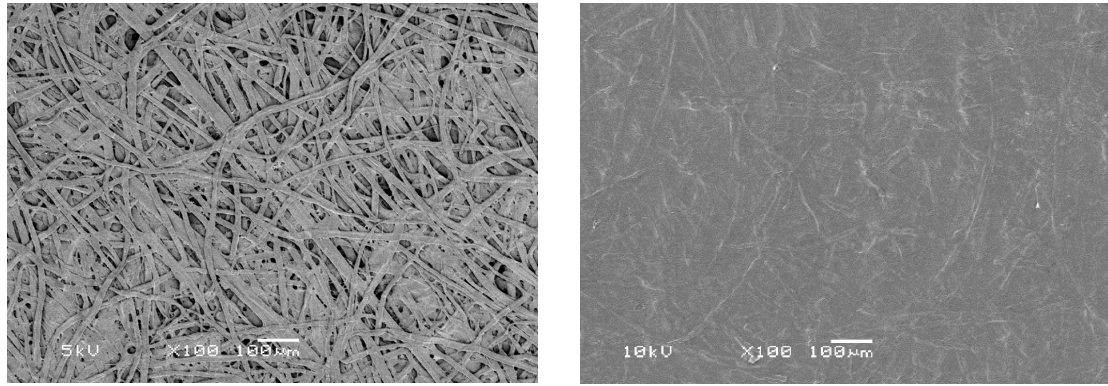


성 셀룰로오스 나노피브릴을 음이온성 셀룰로오스 섬유에 잔류시키는 나노셀룰로오스 치환 기술이 보고됨<Fig. 2.90>.



<Fig. 2.90> Effect of cationic nanocellulose on the paper strength.

- 식품 혹은 기능성 포장을 위한 배리어코팅제로 활용
  - 복합재료를 이용한 차단성 필름에 대한 응용은 그리 많지 않지만 나노셀룰로오스를 이용하여 다양한 차단성 필름을 제조할 수 있고 이 분야는 제지 및 포장산업에서 관심이 높음.
  - 최근 지속적인 식품시장의 성장에 따라 식품포장(packaging) 산업도 함께 발전하고 있어 친환경적이고 재생 가능한 포장소재에 많은 연구가 진행됨.
  - 물에 대한 저항성, 표면적성, 물리적 특성을 향상시키기 위해 인쇄용지 표면에는 전분(starch), 폴리비닐알코올(PVA or PVOH), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등을 사용하여 표면사이징(surface sizing) 처리를 하게 되나 이 처리는 종이 표면에 완벽한 필름을 형성시키는 공정이 아니기 때문에 공기, 물, 오일 등을 완벽하게 차단할 수 있는 표면 코팅은 현재 제지공정에서는 적용되지 않고 있음.
  - 이에 제지공정에서 쉽게 종이 표면에 차단막(barrier)을 만들 수 있는 물질이 개발된다면 기존 합성고분자(eg. styrene-butadiene, acrylates, methacrylate, polyolefin, vinylene acetates etc.)를 대체할 수 있고 가공업체에서 진행되는 표면코팅공정이 아닌 제지공정에서 바로 표면 코팅할 수 있기 때문에 종이 생산원가를 절감할 수 있고 종이의 부가가치를 높일 수 있음.
  - 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노피브릴을 표면 개질 처리하여 소수성을 부여한 후, 종이나 판지에 배리어 코팅을 실시하면 코팅량에 따라 수분 저항성과 오일 저항성을 갖는다고 보고됨<Fig. 2.91>. 또한 벤토나이트와 같은 매우 얇은 판상 입자들을 매트릭스에 혼합시킴으로써 산소차단성을 높일 수 있었고 판상구조의 전분 나노결정을 천연 고무에 혼합시킴으로써 차단성질을 부여한 사례도 보고됨.



<Fig. 2.91> SEM images of base paper(left) and barrier-coated paper with nanocellulose(right).

#### 다. 결론

- 비목질계 펄프의 활용은 아직 초기 단계로 인쇄용지, 산업용지, 위생용지 등을 포함한 종이 제품에 사용한 예가 극히 소수인 것으로 판단됨. 따라서 비목질계 펄프를 효과적으로 개발하기 위하여 현재 종이 제품에 사용하는 목재 펄프인 활엽수 펄프와 침엽수 펄프의 물성을 파악하여 이와 비슷한 물성을 가질 수 있는 비목질계 자원을 선정하여 개발하는 것이 바람직함.
- 본 연구에서는 농업부산물로 제조된 펄프섬유를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하고 과일봉지 원지에 지력증강제로 적용하기 위한 원천기술을 개발하고자 함. 이를 위해서는 과일봉지 원지는 다른 인쇄용지나 산업용지에 비해 평량이 매우 낮기 때문에 탈수성 악화와 보류도 저하를 방지하기 위한 후처리 기술(post-treatment) 개발이 필요할 것으로 예상됨. 또한 셀룰로오스 나노피브릴의 적용에 따른 원가상승을 낮추기 위해서는 투입량의 최소화가 필요할 것으로 예상됨.

### 5. 과일봉지 원지에 사용되는 펄프 종류별 기본 물성 분석 및 원료 변화에 따른 원지의 물성 평가

#### 가. 연구방법

##### (1) 공시재료

- 본 과제는 남강제지에서 생산하는 Table 2.11에 나타난 특수지 중에서 착색지를 대상으로 함.
- 펄프의 기본 물성을 분석하기 위해 착색지의 원료로 천연펄프인 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP), 고지인 LCD 간지(LCD), 탈목펄프(ONP)를 사용함<Figs. 2.92-2.94>.

<Table 2.11> Raw materials as a function of types of specialty paper manufactured  
Namgang-paper

지종	사용 펄프
포도지	표백 활엽수 펄프, 표백 침엽수 펄프, 고지
배속지	미표백 펄프, 고지
배외지	미표백 펄프
착색지	표백 활엽수 펄프, 고지
유배지	표백 활엽수 펄프, 표백 침엽수 펄프, 고지
복숭아지	표백 침엽수 펄프, 고지
연후지	고지
신문지	고지
진후지	표백 활엽수 펄프



<Fig. 2.92> Hardwood BKP used for manufacture of colored paper.



<Fig. 2.93> LCD interleaf used for manufacture of colored paper.



<Fig. 2.94> ONP used for manufacture of colored paper.

## (2) 실험방법

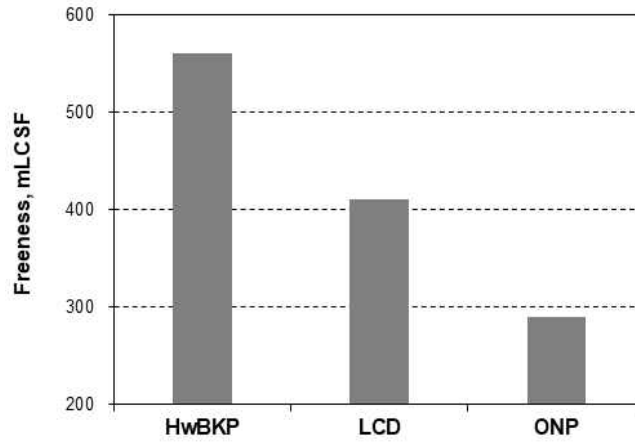
- 활엽수 표백 화학펄프의 해리 및 고해 처리 : HwBKP를 실험실용 벨리비터(Valley beater, Daeil Machinery co. Ltd, South Korea)를 이용하여 해리 및 고해처리를 실시하였음.
- 재생펄프의 해리 : 실험실용 해리기(Disintegrator, Daeil Machinery co. Ltd, South Korea)를 이용하여 해리를 실시하였는데 재생펄프의 종류에 따라 해리 조건을 달리함.
- 초기 여수도 측정 : 캐나다 여수도 측정기(Canadian Freeness Tester)를 이용하여 캐나다 여수도(mLCSF)를 측정하였음.
- 섬유 길이 및 섬유폭 측정 : 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 평균 섬유장(length weighted average fiber length)과 평균 섬유폭(average fiber width)을 측정하였음.
- 섬유 형태 분석 : 광학현미경(BX51, Olympus, Japan)을 이용하여 펄프 섬유의 현미경 이미지를 촬영하였음.
- 원료별 지료 조성 : 원료 종류별로 해리 및 고해를 실시한 후 희석을 실시하여 0.5% 농도의 지료를 각각 제조함.
- 원료별 수초지 제조 : 평량 100 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하고 항온항습기에서 23°C, 50% RH에서 24시간 조습처리 하였음.
- 수초지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크(TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 색상(TAPPI T527)을 측정하였음.

## 나. 연구결과

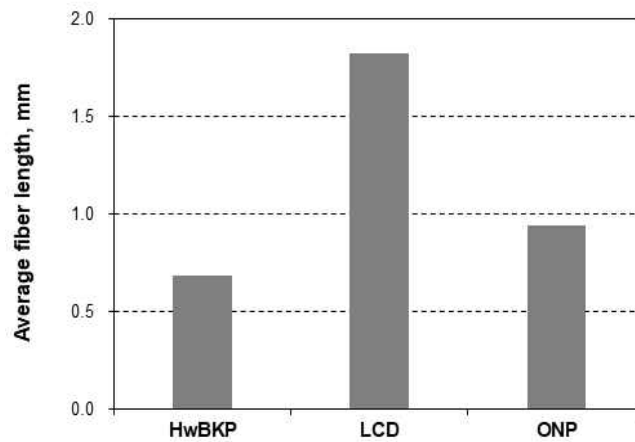
### (1) 원료별 초기 여수도 및 섬유 특성

- 초기 여수도의 경우 천연펄프인 HwBKP가 가장 높게 나타났고 재생펄프의 경우 LCD 간지와 ONP 순으로 초기 여수도가 감소함. 단순 해리된 HwBKP는 고해공정을 거치지 않았기 때문에 초기 여수도가 가장 높았고 재활용 횟수가 가장 높은 것으로 판단되는 ONP가 가장 낮은 초기 여수도를 나타낸 것으로 판단됨<Fig. 2.95>.
- 평균 섬유장은 재생펄프 중에 하나인 LCD 간지가 가장 높게 나타났고 ONP, HwBKP 순으로 평균 섬유장이 길게 나타남. 평균 섬유폭의 경우 LCD 간지가 가장 높았고 평균 섬유장과 동일하게 ONP, HwBKP 순으로 나타남<Figs. 2.96-2.97>.
- 회분함량은 HwBKP와 LCD 간지가 1% 미만으로 낮았으나 ONP는 약 5% 수준의 회분함량을 나타냈음<Fig. 2.98>.
- 원료별로 색상을 살펴보면 HwBKP와 LCD 간지가 유사한 L, a, b값을 나타냈으나 ONP의 경우 다른 두 원료에 비해 L, a값이 낮은 것으로 볼 때 ONP가 가장 낮은 백색도를 나타내는 것으로 판단됨<Table 2.12>.
- HwBKP는 활엽수의 구성성분인 도관과 목섬유가 관찰되고 LCD 유리간지는 침엽수의 구성성분인 가도관으로 구성되어 있는 것으로 볼 때 침엽수 펄프로 제조된 것을 확인할 수 있음. 또한 ONP는 열기계펄프(TMP)를 근간으로 재활용 공정을 다수 거치면서 미세섬유가 많이 발생된 것을 볼 수 있음<Figs. 2.99-2.101>.
- 종합해 보면, HwBKP는 고해처리되지 않은 천연펄프이기 때문에 초기 여수도가 가장

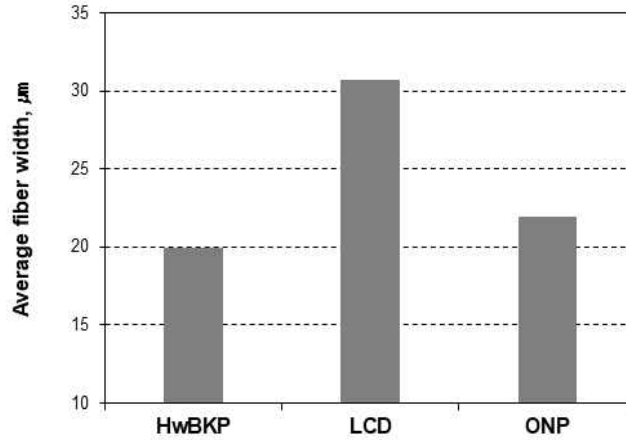
높았으나 재생펄프 중에 하나인 LCD 간지가 섬유장이 높은 것으로 볼 때 LCD 간지는 침엽수 표백 화학펄프로 제조되었고 재활용률은 매우 낮은 것으로 판단됨. ONP는 탈묵 공정을 통해 잉크 입자를 제거하였지만 낮은 백색도, 높은 회분 함량을 가지고 있는 것으로 판단됨.



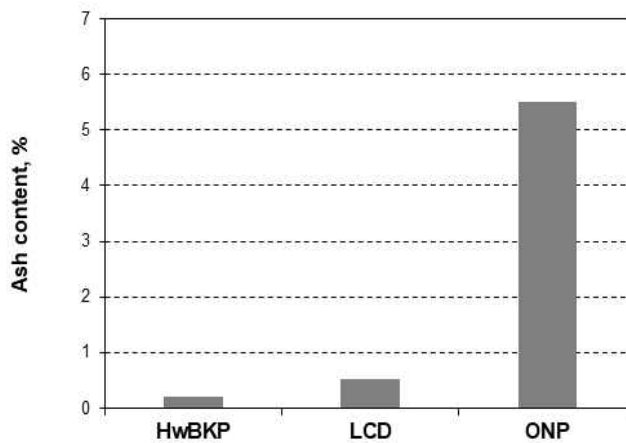
<Fig. 2.95> Initial freeness of raw materials used for manufacture of colored paper.



<Fig. 2.96> Average fiber length of raw materials used for manufacture of colored paper.



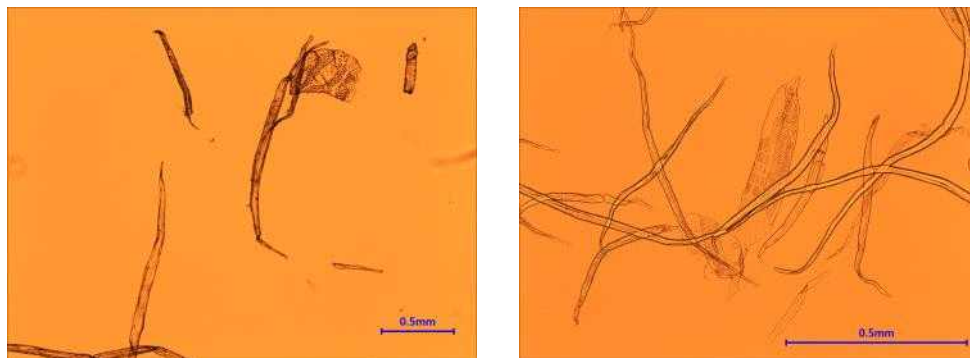
<Fig. 2.97> Average fiber width of raw materials used for manufacture of colored paper.



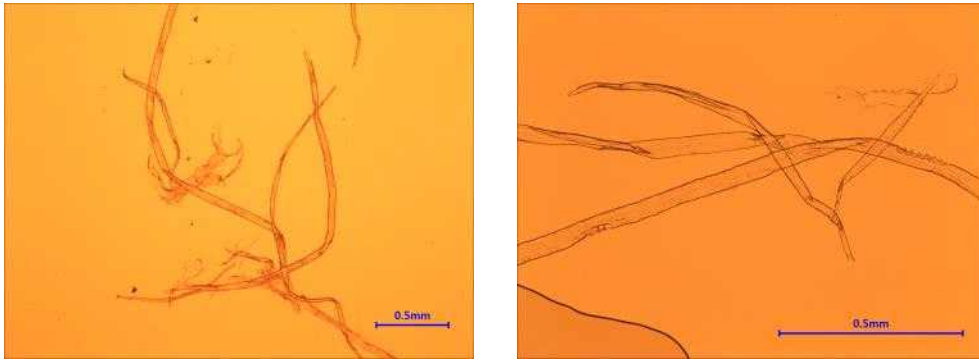
<Fig. 2.98> Ash content of raw materials used for manufacture of colored paper.

<Table 2.12> Color of raw materials of colored paper

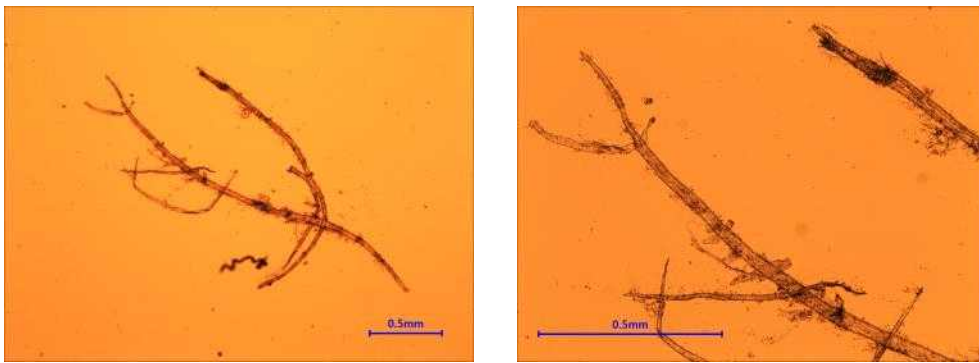
원료 종류	원료 상태	L	a	b
HwBKP	해리	95.57	-0.63	4.78
LCD 유리간지		95.57	-0.68	4.70
ONP		72.31	0.75	-2.21



<Fig. 2.99> Microscopic images of commercial hardwood BKP (left: ×40, right: ×100).



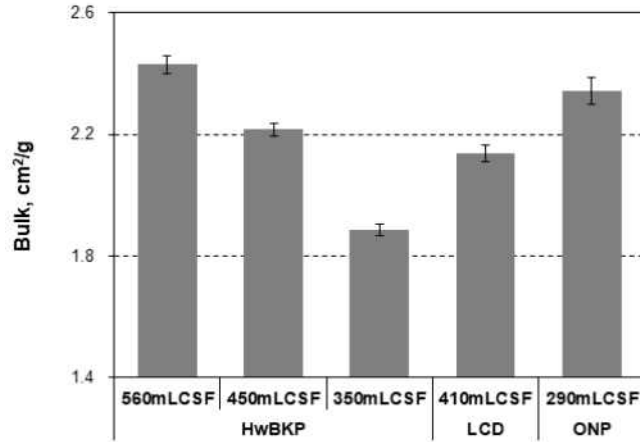
<Fig. 2.100> Microscopic images of LCD interleaf (left:  $\times 40$ , right:  $\times 100$ ).



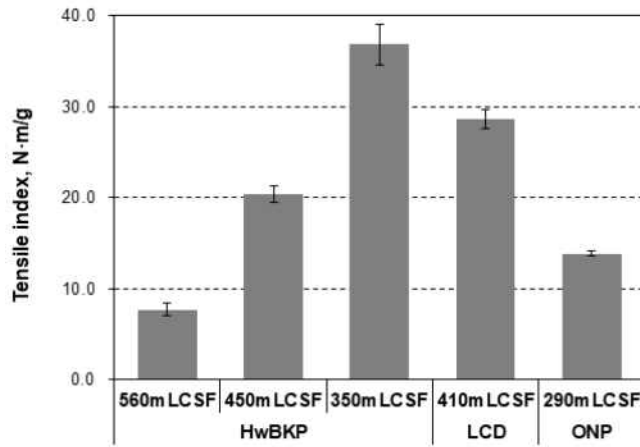
<Fig. 2.101> Microscopic images of ONP (left:  $\times 40$ , right:  $\times 100$ ).

(2) 원료별 물리적, 광학적 특성

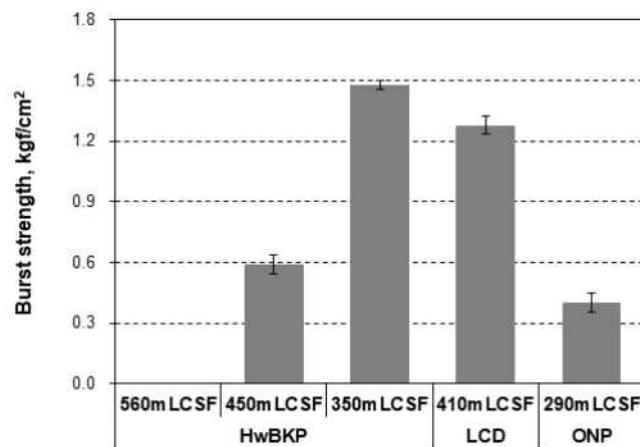
- HwBKP의 여수도 변화 및 원료별 수초지의 별크를 살펴보면 HwBKP의 여수도가 감소할수록 별크는 감소하였음. 원료별로 살펴보면 ONP의 여수도가 가장 낮음에도 불구하고 별크는 상대적으로 높았음. LCD 간지의 경우에는 450 mLCSF를 가지는 HwBKP로 제조된 수초지의 별크보다는 다소 낮지만 350 mLCSF HwBKP보다 높게 나타남. 따라서 HwBKP와 LCD 유리간지로 제조된 수초지는 여수도 수치와 별크는 반비례 관계에 있고 ONP의 별크가 높은 이유는 회분 함량과 관련이 있는 것으로 판단됨<Figs. 2.102>.
- HwBKP로 제조된 수초지의 인장강도와 과열강도는 여수도가 감소함에 따라 증가하였고 LCD 유리간지의 경우 450 mLCSF의 HwBKP로 제조된 수초지보다 높게 나타났음. 전체적으로 보면 ONP가 가장 낮은 인장강도와 과열강도를 보여주었고 HwBKP가 고해됨에 따라 수초지의 강도는 증가하는 것으로 나타났음<Figs. 2.103-2.104>.
- 여수도와 원료에 따른 수초지의 색상을 살펴보면 HwBKP의 여수도가 감소함에도 불구하고 색상은 큰 차이를 나타내지 않음<Table. 2.13>.
- 수초지의 불투명도를 측정한 결과 원료와 여수도에 관계없이 전체적으로 99% 이상의 높은 불투명도를 나타냄<Fig. 2.105>.



<Fig. 2.102> Bulk of handsheet as a function of freeness and raw materials.



<Fig. 2.103> Tensile strength of handsheet as a function of freeness and raw materials.

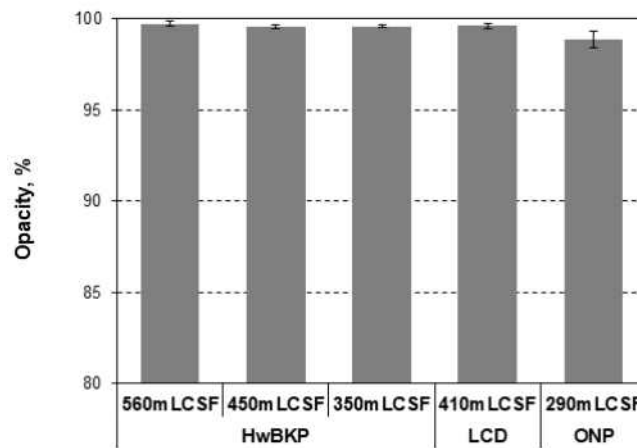


<Fig. 2.104> Burst strength of handsheet as a function of freeness and raw materials.



<Table 2.13> Color of handsheets as a function of raw materials and freeness

원료 종류	여수도	L	a	b
HwBKP	560 mLCSF	95.57	-0.63	4.78
	450 mLCSF	96.13	-0.89	5.59
	350 mLCSF	95.70	-0.74	5.62
LCD 유리간지	410 mLCSF	95.57	-0.68	4.70
ONP	290 mLCSF	72.31	0.75	-2.21



<Fig. 2.105> Opacity of handsheet as a function of freeness and raw materials.

#### 다. 결론

- 초기 여수도 : HwBKP > LCD 유리간지 > ONP
- 평균 섬유장 및 섬유폭 : LCD 유리간지 > ONP > HwBKP
- 회분 함량 : ONP > LCD 유리간지 ≥ HwBKP
- 강도적 특성 : LCD 유리간지 > HwBKP(400 mLCSF 여수도 수준), 여수도를 고려할 때 ONP가 가장 낮은 강도를 나타냄.
- 색상 : 여수도 변화에 관계없이 HwBKP와 LCD 유리간지는 유사한 색상을 나타냄. ONP는 잔류 잉크 성분과 기타 불순물을 함유하고 있어 상대적으로 낮은 백색도를 나타냄.
- 전체적으로 볼 때 HwBKP와 LCD 유리간지의 사용량 상향이 강도 향상에는 효과적임.

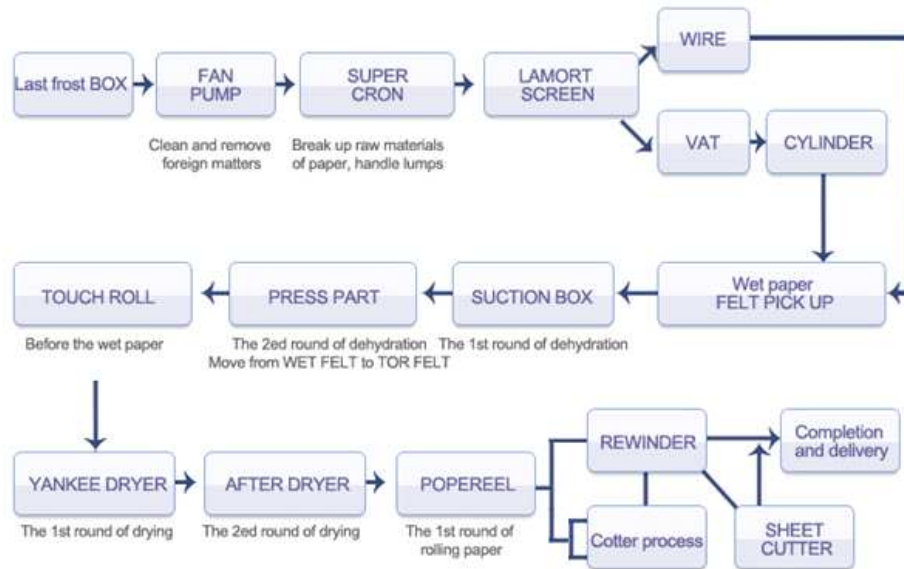
### 6. 신규 화학펄프 적용을 위한 과일봉지 원지 원료 배합비 도출

#### 가. 연구방법

##### (1) 연구방향

- 남강제지의 초지공정은 그림 과 같이 장망식과 환망식 초기기로 구성되어 있음. 따라서 생산되는 과일봉지 원지들은 장망식 와이어와 환망식 와이어에서 제조되는 습지필의 합지 형태로 제조됨. 본 초지 공정의 모식도를 Fig. 2.106에 도시하였음.

- 본 과제 연구대상인 착색지는 HwBKP와 LCD 유리간지로 구성된 백층과 ONP와 염료로 구성된 흑층이 합쳐져 제조됨<Fig. 2.107>. 백층은 HwBKP와 LCD 유리간지가 80:20의 비율로 혼합됨.



<Fig. 2.106> Papermaking process of Namgang-paper.



<Fig. 2.107> Raw materials and structure of colored paper.

- ONP로 구성된 층은 전체적으로 과일봉지 원지의 원가를 낮추기 위해 형성되기 때문에 특별한 처리가 필요하지 않음. 따라서 착색지의 전체 강도를 향상시키기 위해서는 HwBKP와 LCD 유리간지로 구성된 층의 강도를 극대화하는 것이 중요함.
- 따라서 본 연구에서는 원가절감을 고려한 조건에서 강도를 극대화하기 위한 HwBKP 여수도 조건과 LCD 유리간지의 배합비 조건을 도출하는 방향으로 실험을 진행하였고 도출된 배합비를 일부 적용하여 남강제지 공정에서 착색지를 생산하여 품질을 평가하였음.

(2) 실험방법

- 공시재료 : 착색지의 원료로 천연펄프인 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP), 재생펄프인 LCD 간지(LCD)를 사용하였음.
- 표백 화학펄프의 해리 및 고해 처리 : HwBKP를 실험실용 벨리비터(Valley beater, Daeil Machinery co. Ltd, South Korea)를 이용하여 해리 및 고해처리를 실시하였음.
- 재생펄프의 해리 : 실험실용 해리기(Disintegrator, Daeil Machinery co. Ltd, South Korea)를 이용하여 LCD 유리간지를 해리하였음.
- 지료 조성 : 고해처리된 HwBKP와 해리된 LCD 유리간지 지료를 80:20, 60:40, 50:50로

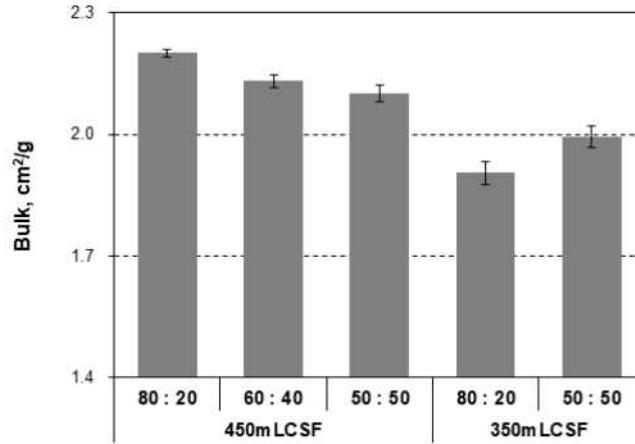
혼합한 후 0.5% 농도로 희석하여 지료를 준비하였음.

- 원료별 수초지 제조 : 평량 100 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하고 항온항습기에서 23°C, 50% RH에서 24시간 조습처리 하였음.
- 물리적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크(TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 색상(TAPPI T527)을 측정하였음.
- 랩테스트를 통해 도출된 배합비를 적용하여 착색지를 생산하고 착색지 품질을 평가하였음.

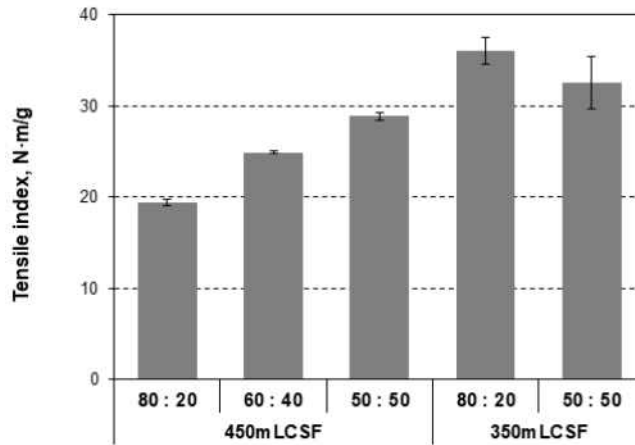
## 나. 연구결과

### (1) 과일봉지 원지의 강도 향상에 유리한 펄프 배합비 도출

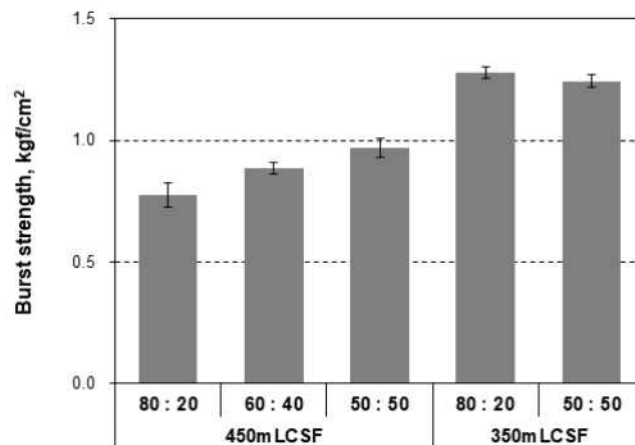
- HwBKP의 여수도가 450 mLCSF일 때, HwBKP에 대한 LCD 유리간지의 배합비율이 증가함에 따라 수초지의 벌크가 지속적으로 감소하였음. 그러나 HwBKP의 여수도가 350 mLCSF로 감소하면 LCD 유리간지의 비율이 증가할 때 벌크는 증가하였음<Fig. 2.108>.
- HwBKP의 여수도가 450 mLCSF일 때를 살펴보면 LCD 유리간지의 배합비율이 증가할수록 인장강도와 파열강도는 직선적으로 증가하였으나 HwBKP의 여수도가 350 mLCSF일 경우 LCD 유리간지의 배합비율이 80:20에서 50:50로 증가하면 수초지의 인장강도와 파열강도가 감소하였음<Figs. 2.109-2.110>.
- 앞선 원료별 강도 측정결과를 살펴보면 450 mLCSF의 HwBKP로 제조된 수초지의 인장강도와 파열강도가 LCD 유리간지로 제조된 수초지보다 더 낮았고 350 mLCSF의 HwBKP로 제조된 수초지의 인장강도와 파열강도는 LCD 유리간지로 제조된 수초지보다 더 높게 나타남. 이러한 결과로 볼 때 착색지의 강도를 극대화하기 위해서는 HwBKP의 여수도를 높이고 LCD 유리간지의 배합비율을 낮추거나 HwBKP의 여수도는 400-450 mLCSF 수준으로 유지하고 해리된 LCD 유리간지의 배합비율을 높이는 것이 필요한 것으로 판단됨.
- Table. 2.14에 나타낸 HwBKP의 여수도별, LCD 유리간지의 배합비율별로 제조된 수초지 색상을 살펴보면 전체적으로 여수도와 배합비율에 따른 차이가 크지 않는 것으로 판단됨. 또한 여수도와 배합비율에 따른 불투명도 변화도 유의하게 나타나지 않는 것으로 나타남<Fig. 2.111>. 이는 HwBKP와 LCD 유리간지의 색상을 포함하는 광학적 특성이 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 판단됨.
- 따라서 강도 개선을 위한 여수도와 배합비율에 따른 착색지의 광학적 특성변화는 크지 않을 것으로 예측됨.



<Fig. 2.108> Bulk of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf.



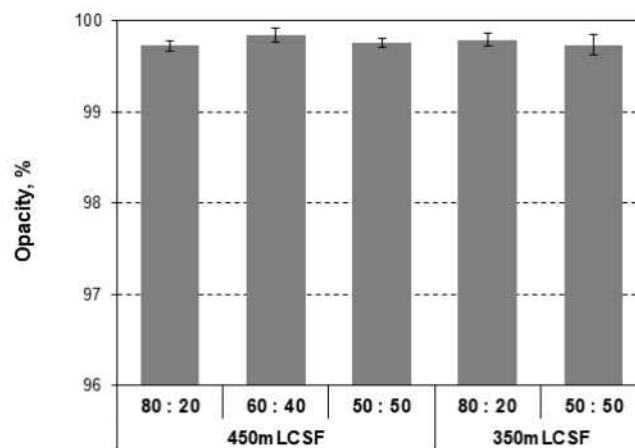
<Fig. 2.109> Tensile strength of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf.



<Fig. 2.110> Burst strength of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf.

<Table 2.14> Color of handsheets as a function of mixing ratio and freeness of hardwood BKP and LCD interleaf

HwBKP 여수도	배합비율 (HwBKP : LCD)	L	a	b
450 mLCSF	80 : 20	96.03	-0.86	4.47
	60 : 40	95.77	-0.87	4.51
	50 : 50	95.97	-0.84	4.59
350 mLCSF	80 : 20	95.81	-0.79	4.82
	50 : 50	95.79	-0.78	4.62



<Fig. 2.111> Opacity of handsheet as a function of freeness and mixing ratio of hardwood BKP and LCD interleaf.

(2) 펄프 배합비를 적용하여 현장에서 착색지 생산 및 품질 평가

- 남강제지에서 생산되는 착색지는 두 층이 합지되는 형태로 제조되는데 백층에는 HwBKP와 LCD 유리간지가 80:20의 비율로 제조됨.
- 생산원가를 고려하여 강도를 향상시키기 위해서는 LCD 유리간지의 배합비를 높이는 방향으로 제품 생산이 요구됨.
- 이를 적용하여 현장에서 제품을 생산할 때 LCD 유리간지의 배합비를 50%로 급속히 높이면 기존 공정조건이 크게 변화하기 때문에 1차년도에서는 20%에서 25%로 상향하는 현장실험만을 진행하였음.
- 기존 배합비 조건에서 제조된 8월 착색지 품질과 LCD 유리간지의 배합비를 5% 상향한 9월, 10월 조건의 착색지 품질 변화를 살펴보면 MD방향 인장강도가 기존 대비 약 3% 상향되는 것을 확인할 수 있었고 다른 품질은 큰 차이를 보이지 않았음<Table. 2.15>. 지력증강제나 약품처리가 아닌 펄프의 배합비를 조절하여도 인장강도가 향상되는 것은 매우 의미있는 실험결과로 판단되고 추가적인 강도 향상은 나노셀룰로오스 적용을 통해 가능할 것으로 사료됨.

<Table 2.15> Quality evaluation of colored paper as a function of raw material mixing ratio

	8월(기존)	9월(5% 상향)	10월(5% 상향)
평량(g/m <sup>2</sup> )	51	51	51
인장강도(MD) (kg <sub>f</sub> /15mm)	3.9	4.0	4.0
인장강도(CD) (kg <sub>f</sub> /15mm)	1.3	1.4	1.4
습인장강도(MD) (kg <sub>f</sub> /15mm)	1.7	1.7	1.7
습인장강도(CD) (kg <sub>f</sub> /15mm)	0.8	0.8	0.8
투기도(sec)	14	15	15
두께(μm)	80	80	80
투광률(%)	0.3	0.3	0.3

#### 다. 결론

- 본 연구의 개발 대상 지종은 착색지로 두 층이 합지형태로 제조됨.  
→ HwBKP와 LCD 유리간지로 구성된 층 + ONP 단독으로 구성된 층
- 착색지의 최종 강도를 향상시키기 위해서는 HwBKP와 LCD 유리간지로 구성된 층의 강도를 극대화하는 것이 중요함.
- HwBKP의 여수도가 450 mLCSF의 경우 → LCD 유리간지의 배합비율 상향 필요
- HwBKP의 여수도가 350 mLCSF의 경우 → LCD 유리간지의 배합비율 하향 필요
- HwBKP의 여수도를 350 mLCSF로 조절하기 위해서는 추가적인 고해에너지 소비가 요구되고 LCD 유리간지의 사용 비율을 낮춰야 하기 때문에 원가상승이 우려됨.
- 따라서 LCD 유리간지의 배합비율을 높이면 HwBKP의 여수도를 일반적인 수준으로 조절할 수 있고 재생펄프의 배합비율이 높을 경우 생산원가에도 유리하기 때문에 HwBKP를 일반적인 수준으로 고해처리한 후 LCD 유리간지의 배합비율을 50:50로 조절하는 것이 바람직할 것으로 사료됨.
- LCD 유리간지의 배합비를 5% 상향했을 때 실제 현장에서 생산된 착색지의 인장강도(MD)가 기존 대비 약 3% 향상됨을 확인함. 추후 2차년도에서는 배합비를 50:50 수준으로 상향하여 착색지의 강도를 평가할 예정임.

## 2절 농업부산물을 이용한 표백 화학펄프의 제조와 적용 및 나노셀룰로오스 제조와 특성 평가

### 1. 화학펄프 제조를 위한 농업부산물의 선정

#### 가. 1차년도 연구결과 요약

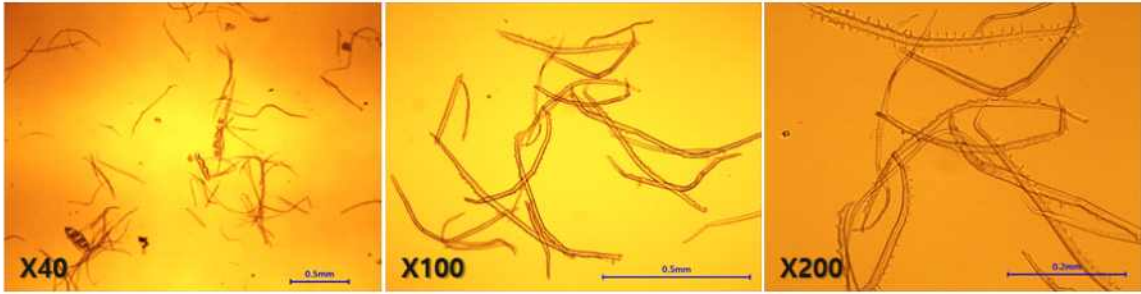
- 2차년도 연구의 진행을 위하여 연구 목적과 실험 내용에 적합한 농업부산물을 선정하기 위해 전년도 연구결과를 요약하고 수초지 제작 및 나노셀룰로오스 제조에 적합한 조건을 탐색하였음.

#### (1) 펄프 물성 분석 결과

- 1차년도에서 진행된 두 종류의 농업부산물을 이용하여 크라프트 펄프화법으로 제조한 화학펄프의 기본 물성 평균치를 Table 2.16에 나타냈음.
- 본 연구에서는 농업부산물의 고해적성을 평가하고 수초지를 제조하여 그 강도를 측정하여 활엽수 펄프의 대체 가능성을 평가하고자 함. 최종적으로는 착색지 제조공정에서 제품의 강도 향상을 목적으로 하기 때문에 수초지의 강도가 중요한 물성으로 고려되어야 함.
- 1차년도 두 종류의 농업부산물을 이용하여 펄핑을 진행하고 섬유 수율을 계산한 결과 일부 조건에서 왕겨 화학펄프가 30% 이상의 수율을 나타낸 바 있으나 전체적으로 평균치를 계산하였을 때 과수부산물 화학펄프의 평균 섬유 수율에 비하여 4% 가량 낮은 값을 나타냈음.
- 또한 종이의 강도적 물성에 직접적인 영향을 미치는 평균 섬유장의 경우 0.4 mm의 수준을 나타내고 있어 인장강도, 파열강도 등에 부정적인 영향을 나타낼 것으로 판단됨.
- 전년도 제조한 왕겨 화학펄프의 섬유 형태를 Fig. 2.112에 나타냈음.
- 왕겨 섬유는 기존의 목질계 화학펄프에 비해 전체적으로 크기가 작으며 표면에 돌기를 가지고 있는 것으로 관찰되는 것으로 볼 때 본 과제의 목표인 종이의 강도 향상에는 긍정적인 역할을 기대하기 어려운 것으로 판단됨.

<Table 2.16> Properties of kraft pulp made from agricultural byproducts

화학펄프 종류	평균 섬유 수율 (%)	평균 섬유장 (mm)	평균 섬유폭 (μm)
왕겨 화학펄프	27.75	0.40	16.5
과수부산물 화학펄프	31.01	0.65	22.5



<Fig. 2.112> Microscopic images of rice husk pulp.

(2) 성분분석 결과

- 1차년도에서 진행된 두 종류의 농업부산물의 성분분석을 진행한 결과를 Table 2.17에 나타냈음.
- 본 연구에서 최종적으로 제조할 섬유는 일반적인 목재 펄프에서 한 단계 더 나아가 나노 사이즈의 미세 섬유인 나노셀룰로오스로, 기계적 방법을 이용하여 제조하는 셀룰로오스 나노피브릴(Cellulose nanofibril, CNF) 제조를 목적으로 함.
- 본 연구팀은 섬유의 나노화를 유도하는 방법으로 마이크로 그라인더를 이용하게 되며 해당 기기는 스톤 소재의 고정자와 회전자로 이루어져 있고 이 스톤은 천연섬유의 미립 분쇄에 적합하도록 제조된 전용 스톤임.
- 왕겨 섬유의 경우 섬유의 18% 이상이 무기질 회분으로 이루어져 있고 왕겨의 무기질은 실리카 성분으로, 그라인딩 과정에 있어 스톤의 손상을 야기할 가능성이 있어 다소 부적합한 조건일 것으로 판단되었음.
- 펄핑 및 표백 과정에서 일부 회분이 제거될 수 있으나, 표백 화학펄프의 제조 시 기존 목재 펄프의 백색도 수준으로 표백하지 않는다면 무기질 실리카 성분의 잔류가 염려됨.

<Table 2.17> Chemical composition of agricultural byproducts

화학조성 (%)	셀룰로오스	헤미셀룰로오스	리그닌	추출물	회분함량
왕겨	32.48	37.85	10.67	0.79	18.22
과수부산물	40.28	31.52	21.98	3.44	2.27

나. 결론

- 왕겨 화학펄프의 경우 섬유장이 짧고 표면의 돌기가 있기 때문에 수초지에 투입되었을 때 섬유 간 결합을 방해하고 강도를 저하시킬 것으로 판단됨.
- 왕겨에 포함된 높은 무기질 성분은 나노셀룰로오스 제조를 위한 마이크로 그라인더의 이용에 적합하지 않을 것으로 판단됨.
- 따라서 과일봉지 원지의 강도 향상 및 나노셀룰로오스 제조 기술 개발을 목적으로 하는 2차년도에서는 주요 농업부산물로 과수부산물인 감나무 부산물을 선정하고 이를 이용하여 실험을 진행하였음.



## 2. 농업부산물 화학펠프의 고해적성 분석, 수초지 제조 및 물성 측정

### 가. 연구방법

#### (1) 환경조사

- 먼저 2019년도 연구에서 사용할 과수부산물을 수집하기 위해 진주시에 위치한 단감 과수원을 방문하였고 재배규모와 가지치기 부산물의 처분 현황을 조사하였음. 해당 과수원에서는 단감나무 3,000 주(株) 이상의 규모로, 가지치기한 부산물은 폐기 비용의 문제로 일부 파쇄하거나 대부분 형태 그대로 노지에 방치하는 방법으로 처리하고 있었음 <Figs. 2.113-2.114>.



<Fig. 2.113> Persimmon farm located in the Jinseong-myeon, Jinju-si.



<Fig. 2.114> Persimmon byproducts discarded at the farm.

#### (2) 공시재료

- 감나무 부산물(Persimmon byproducts) : 경남 진주시 진성면에 위치한 단감농장에서 가지치기 시기에 발생하여 방치되어 있던 과수부산물을 수집하여 사용하였음.
- 펄핑 실험을 위하여 칩 형태로 절단하였기 때문에 작업의 용이함을 위해 완전히 건조되기 이전에 줄톱을 이용하여 두께 약 0.5-1.5 cm로 제조하여 사용하였음. 이 때 칩 제

조에서 발생하는 분진을 걸러내기 위해 60 mesh 체로 분급한 후 실험에 사용하였음 <Figs. 2.115-2.116>.

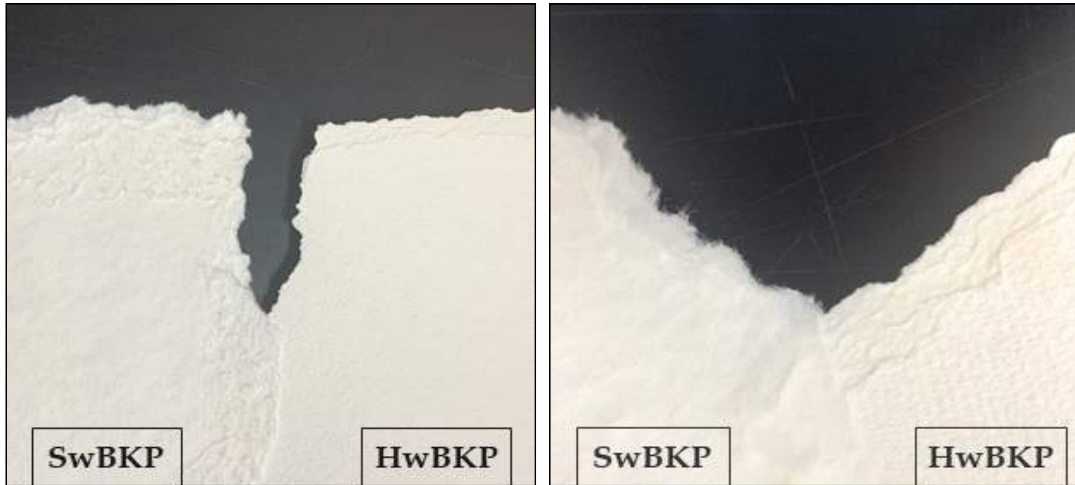
- 표백 화학(크라프트)펄프 (Bleached kraft pulp; BKP) : 과수부산물 펄프섬유와 수초지의 대조군으로 비교하기 위하여 무림에서 제공받은 침엽수 표백 화학펄프(SwBKP) 및 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP)를 사용하였음. 섬유화 및 표백이 완료되어 건조된 시트 형태로 제공받았기 때문에 증해나 정선과정 없이 섬유 분석과 수초지 제작에 사용하였음 <Fig. 2.117>.



<Fig. 2.115> Collection process of the persimmon byproducts.



<Fig. 2.116> Wood cutting machine(left) and persimmon byproduct chip(right).



<Fig. 2.117> Images of commercial softwood BKP and hardwood BKP.

(3) 실험방법

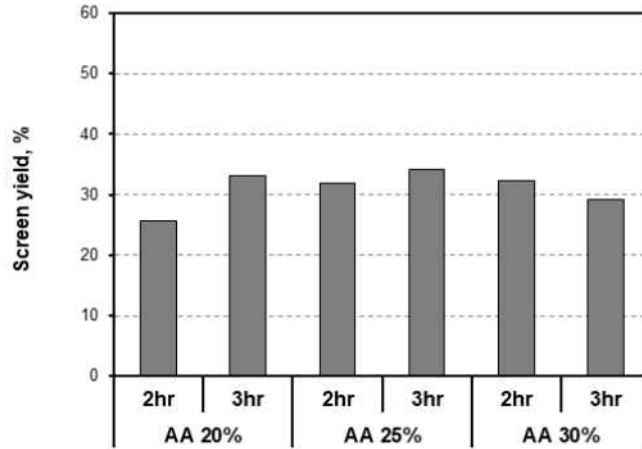
① 감나무 부산물 화학펄프 제조 및 섬유 분석

- 감나무 부산물 화학펄프를 제조하기 위하여 전년도 연구결과에 따라 최적 증해 조건에서 크라프트 펄프화법으로 펄핑을 진행하였음. 이 때 약품으로는 NaOH, Na<sub>2</sub>S를 사용하였고 약품의 자세 정보를 Table 2.18에 나타냈음.

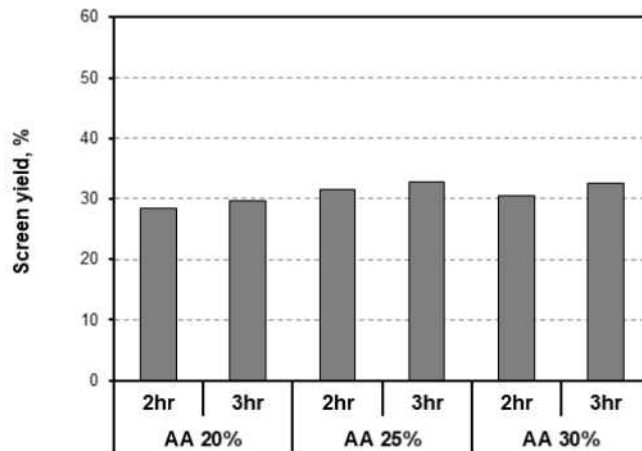
<Table 2.18> Specifications of the chemicals used for pulping

약품명	농도 (%)	형태	제조사
NaOH	97	Pellet	DAEJUNG chemical
Na <sub>2</sub> S	98	Bead	DAEJUNG chemical

- 본 실험에서는 실험실용 다이제스터(Digester, Daeil machinery, Korea)를 이용하여 펄핑을 진행하였음. 이 때 농업부산물과 약액을 넣고 상온(약 20℃)에서 20분간 교반하였음. 그 후 증해 온도를 170℃로 설정하였고 3시간 반응시켰으며 상온에서 170℃까지 도달하는 시간은 25분이 소요되었음.
- 펄핑 조건은 전년도 최적 수율 결과에 따라 진행하였으며 조건에 따른 섬유 수율 결과를 Figs. 2.118-2.119에 나타냈음. 액비에 관계없이 활성알칼리도 25%, 황화도 30%, 3시간 펄핑한 조건에서 가장 높은 수율을 나타냈고 액비 5:1로 제조한 펄프가 가장 높은 수율을 나타냈기 때문에 해당 조건을 기준으로 펄핑을 실시하였음.



<Fig. 2.118> Screen yield of persimmon UKP (Liquid ratio 5:1).



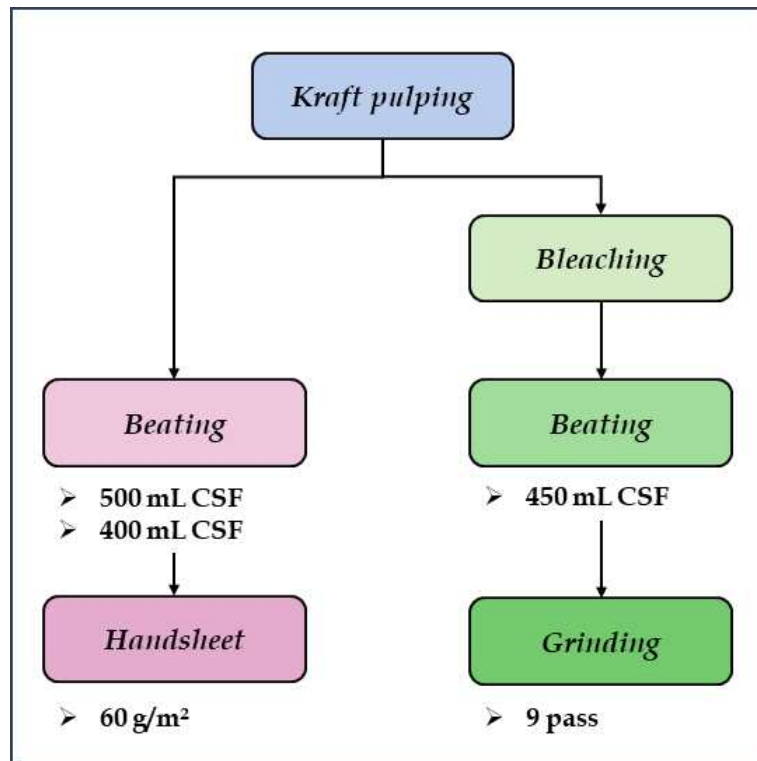
<Fig. 2.119> Screen yield of persimmon UKP (Liquid ratio 4:1).

- 따라서 2차년도에서 선정한 펄핑 조건의 자세한 항목을 Table 2.19에 나타냈으며 실험 진행에 있어서 필요한 과수부산물 화학펄프의 양을 계획한 뒤 제조하기 위해 전체 실험 모식도를 Fig. 2.120에 나타냈음.
- 실험 진행에 필요한 과수부산물 화학펄프 1,000 g (전건기준)을 제조하기 위하여 동일한 펄핑 과정을 12회 이상 반복하였고 수득한 펄프를 취하여 섬유분급기(Somerville screen, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 세로 45 mm, 폭 0.15 mm 이상의 flake를 분급하였음.
- 펄핑 및 분급 완료된 섬유를 모두 교반시켜 균일화시킨 다음 섬유의 주요 물성을 분석하였음. 이 때 과수부산물 화학펄프 섬유와 대조군으로 비교하기 위하여 상업용 활엽수 및 침엽수 표백 화학펄프를 사용하여 실험실용 벨리비터(Valley beater)를 이용하여 20분 조건으로 해리시켰음. 이 때 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP)는 무림 P&P에서 여러 수종의 목재칩을 수입하여 생산한 펄프이며, 침엽수 표백 화학펄프(SwBKP)는 해외 소나무 수종으로 생산된 펄프임.

- 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 섬유장(length weighted average fiber length) 및 섬유폭(average fiber width)을 측정하였고 분포도를 분석하였음.
- 초기 여수도 측정 : 제조된 농업부산물 펄프 섬유의 탈수성 특성을 분석하기 위해 TAPPI T 227에 의거하여 Canadian Standard Freeness(CSF) tester를 이용하여 초기 여수도(initial freeness, mLCSF)를 측정하였음.
- 섬유 형태 분석 : 스크린을 통과한 펄프 섬유의 형태를 분석하기 위해 광학현미경 (BX51, Olympus, Japan)을 이용하여 40배, 100배, 200배, 400배로 촬영하였음.

<Table 2.19> Kraft pulping conditions of persimmon byproducts

칩 투입량 (g)	활성 알칼리도 (%)	황화도 (%)	반응시간 (hr)	액비 (L:S)
300	25	30	3	5:1



<Fig. 2.120> Schematic diagram of the experiment process using persimmon byproduct kraft pulps.

② 수초지 제조 및 물성 측정

- 고해 : 펄프화와 분급이 완료된 과수부산물 화학펄프를 고해하기 위해 실험실용 밸리비터를 이용하였음. 밸리비터의 작동 조건은 총 용량 20 L, 농도는 1.57%가 되도록 펄프를 투입하고 사전 해리 20분을 진행한 뒤 고해를 진행하였음. 과수부산물 화학펄프로 제조된 수초지의 대조군으로는 활엽수 표백 화학펄프를 사용하였으며 고해 조건은 여수도 400, 500 mLCSF로 진행하였음.

- 수초지 제조 : 지료의 최종 농도를 0.6%로 조절한 뒤 TAPPI Standard Method T 205에 의거하여  $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ 의 수초지를 제작하였음. 제조된 습지필은  $410 \pm 10 \text{ kPa}$ 의 압력조건에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로  $110^\circ\text{C}$  온도에서 건조시켰음. 제조된 수초지는 TAPPI T 402에 의거하여 온도  $23^\circ\text{C}$ , 상대습도 50% 조건에서 24시간 이상 조습처리한 후 주요 물성을 측정하였음.
- 밀도 : 두께 측정기(L&W Micrometer, L&W, Sweden)를 이용하여 TAPPI T 411에 의거하여 수초지의 두께를 측정한 다음, 평량을 측정하여 그 평균값을 평량으로 나눈 값을 밀도로 나타냈음
- 인장강도 : TAPPI T 494에 의거하여 만능강도 측정기(F81383, Frank-PTI, Germany)를 이용하여 수초지의 인장강도를 측정하였음.
- 파열강도 : TAPPI T 807에 의거하여 파열강도 측정기를 이용하여 수초지의 파열강도를 측정하였음.
- 불투명도 및 광산란계수 : 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 이용하였고 불투명도는 TAPPI T 425에 의거하여 측정, 광산란계수는 Eq. 2.2에 따라 계산하였음.

$$S = (sW/w) \times 10$$

S: 광산란계수, sW: 산란력, w: 평량.

<Eq. 2.2> Equation for the estimation of light scattering coefficient

- 결정화도 : 결정화도의 측정은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, D8 advance A25, BRUKER, USA)를 이용하여 측정하였음. 결정화도는 가장 보편적으로 사용되는 Segal법으로 결정하였는데 이 방법은 002면에서의 최대값과  $2\theta = 18^\circ$  부근의 최소값을 구하여 Eq. 2.3에 따라 계산하였음. 여기서 최대값은  $I_{002}$ , 최소값은  $I_{am}$ 으로 표기하였으며 구체적으로 Fig. 2.121에 나타냈고, 운전조건은 측정범위  $4-30^\circ$ , 전압 40 kV, 전류 20 mA로 하였음.

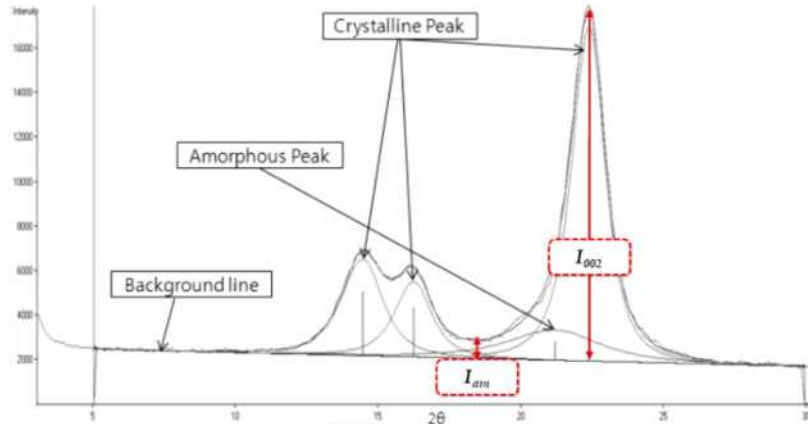
$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

CrI: 결정화도

$I_{002}$ : 002면에서의 최대값

$I_{am}$ :  $2\theta = 18^\circ$  근처에서의 최소값

<Eq. 2.3> Equation for the estimation of crystallinity

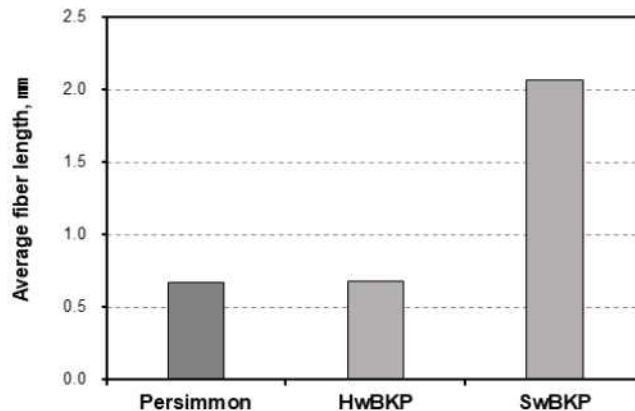


<Fig. 2.121> Evaluation of the crystallinity.

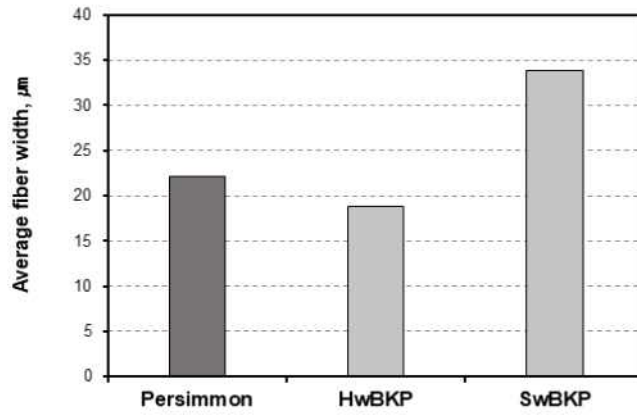
## 나. 연구결과

### ① 과수부산물 화학펄프의 섬유 분석 결과

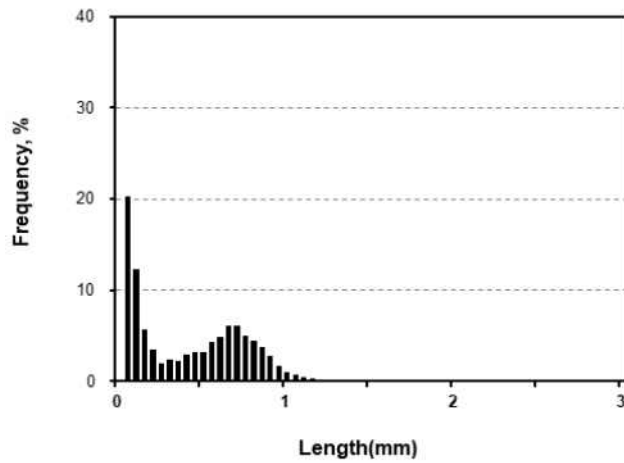
- 과수부산물 화학펄프와 기존 목질계 화학펄프의 섬유장 및 섬유폭을 측정된 결과 감나무 부산물 화학펄프의 섬유장은 0.6 mm 수준으로 활엽수 표백 화학펄프와 유사하였고 섬유폭은 더 큰 것으로 나타났음. 섬유장 및 섬유폭 모두 침엽수 표백 화학펄프가 가장 큰 것으로 나타남<Figs. 2.122-2.123>.
- 세 종류의 펄프의 섬유장을 측정된 뒤 이에 따른 분포도를 분석한 결과 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프는 두 개의 피크가 나타났고 분포 모양 또한 유사한 것으로 나타남. 또한 섬유장이 분포하는 최대 길이도 2 mm 미만으로, 최대 분포 섬유장 4 mm 미만인 침엽수 표백 화학펄프에 비해 짧은 것으로 나타남<Figs. 2.124-2.126>.
- 펄프 종류에 따른 섬유폭 분포도를 살펴보면 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프는 20 μm 수준에서 피크를 나타냈는데 해당 피크에서 과수부산물 화학펄프의 빈도가 더 높은 것으로 나타나지만 평균 섬유폭 측정 결과와 동일한 경향을 나타냄<Figs. 2.127-2.128>.
- 침엽수 표백 화학펄프는 30-40 μm 수준에서 넓은 피크가 나타났으며, 위와 마찬가지로 평균 섬유폭 측정 결과와 동일한 경향을 나타냄<Fig. 18>.



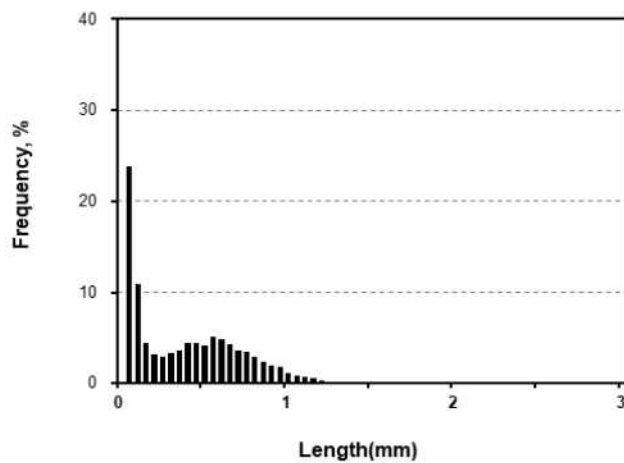
<Fig. 2.122> Average fiber length of persimmon UKP and commercial BKPs.



<Fig. 2.123> Average fiber width of persimmon UKP and commercial BKPs.

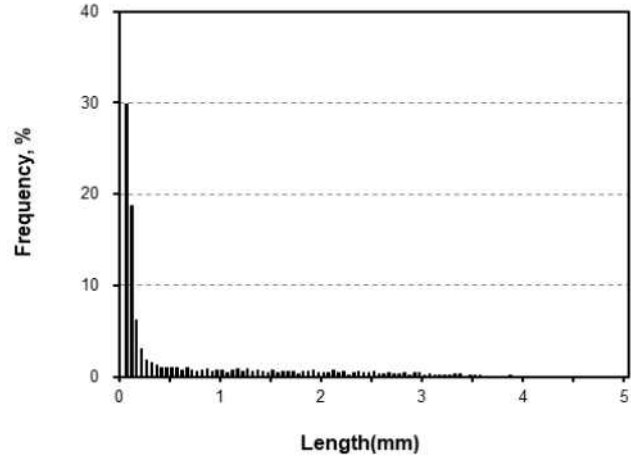


<Fig. 2.124> Fiber length distribution of the persimmon UKP.

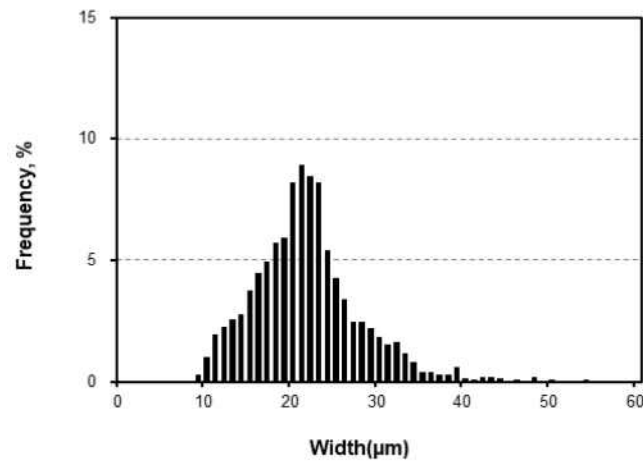


<Fig. 2.125> Fiber length distribution of the hardwood BKP.

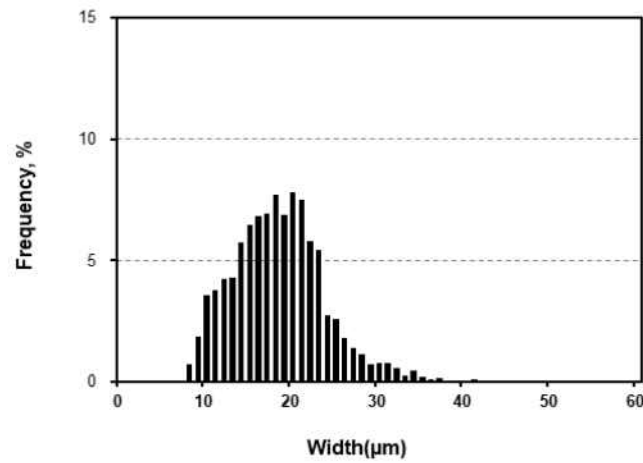




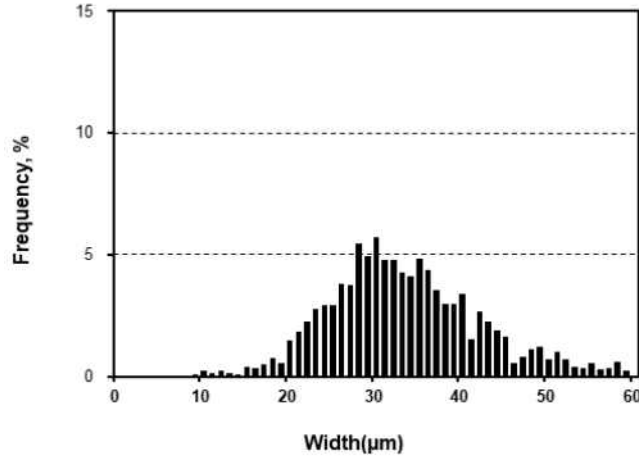
<Fig. 2.126> Fiber length distribution of the softwood BKP.



<Fig. 2.127> Fiber width distribution of the persimmon UKP.

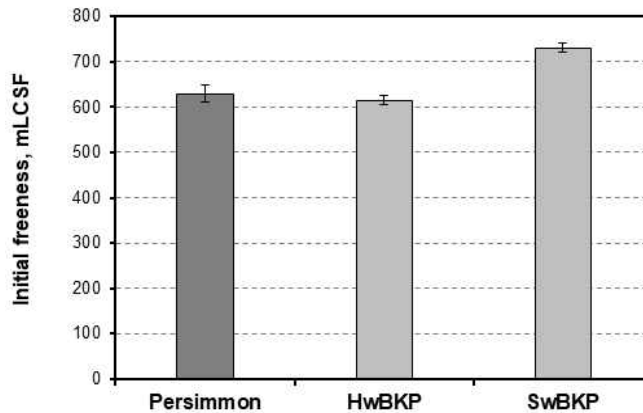


<Fig. 2.128> Fiber width distribution of the hardwood BKP.

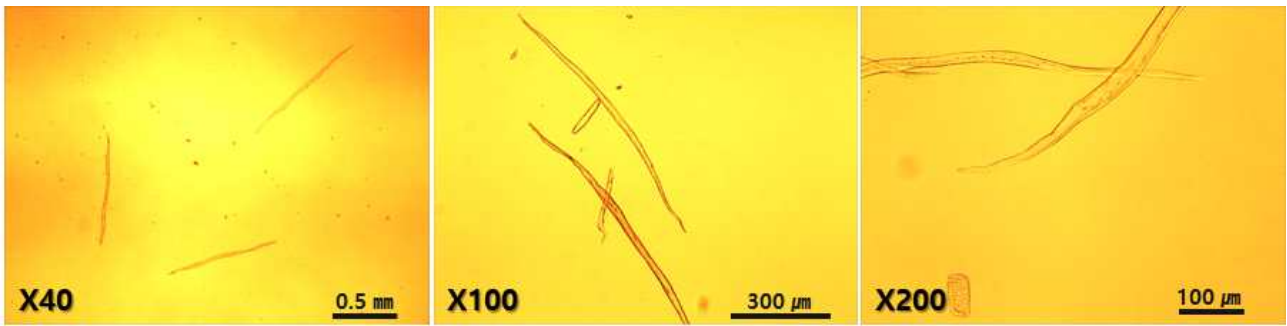


<Fig. 2.129> Fiber width distribution of the softwood BKP.

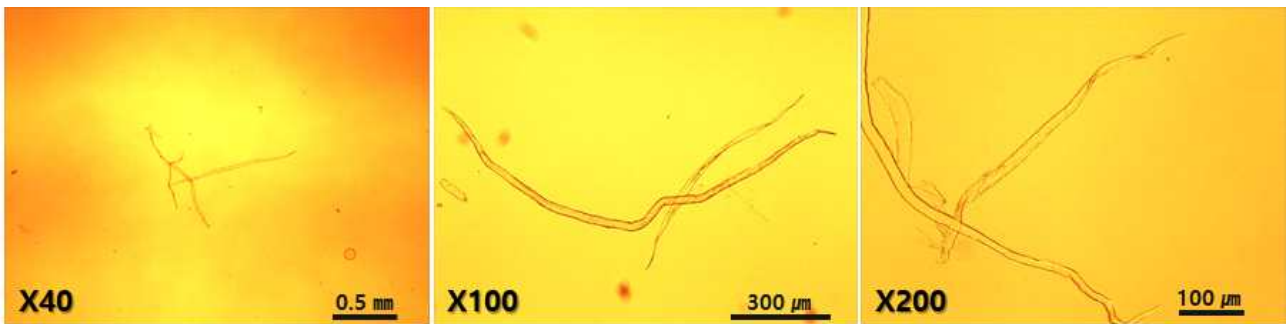
- 여수도는 섬유의 탈수성을 대략적으로 파악할 수 있는 물성으로, 여수도 측정기의 스크린 위에 형성되는 섬유의 탈수 저항성이 클수록 배출되는 물의 양이 줄어드는 원리를 가짐.
- 과수부산물 화학펄프와 기존 목질계 표백 화학펄프의 초기 여수도를 측정한 결과 과수부산물 화학펄프는 활엽수 표백 화학펄프와 유사하였고 침엽수 표백 화학펄프의 초기 여수도가 가장 높은 것으로 나타났음. 따라서 과수부산물 화학펄프를 공정에 적용하였을 때 활엽수 표백 화학펄프와 비교하여 탈수성에 무리가 없을 것으로 판단됨<Fig. 2.130>.
- 광학현미경을 이용하여 과수부산물 화학펄프와 기존 목질계 표백 화학펄프의 개별 섬유 형태를 관찰한 결과 섬유장 및 섬유폭 측정 결과와 동일한 경향을 나타냈음<Figs. 2.131-2.133>.
- 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프를 비교해 보면 40배와 100배 이미지에서 유사한 섬유장을 나타내는 것을 확인할 수 있으며 200배 이미지에서는 과수부산물 화학펄프의 섬유폭이 다소 큰 것을 확인할 수 있음.
- 침엽수 표백 화학펄프는 나머지 두 종류의 펄프에 비해 섬유장 및 섬유폭이 월등히 크게 나타났으며, 활엽수 표백 화학펄프에 존재하는 도관 요소가 없는 것을 확인할 수 있음.



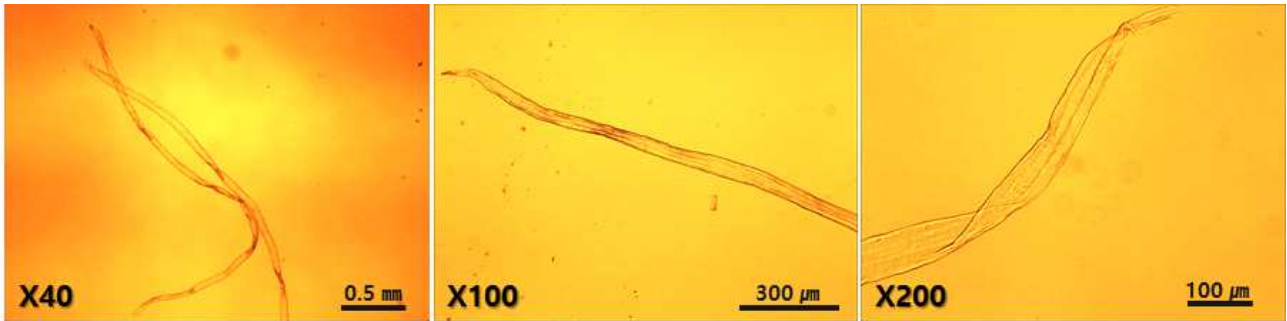
<Fig. 2.130> Initial freeness of persimmon UKP and commercial BKP.



<Fig. 2.131> Microscopic images of the persimmon UKP.



<Fig. 2.132> Microscopic images of the hardwood BKP.



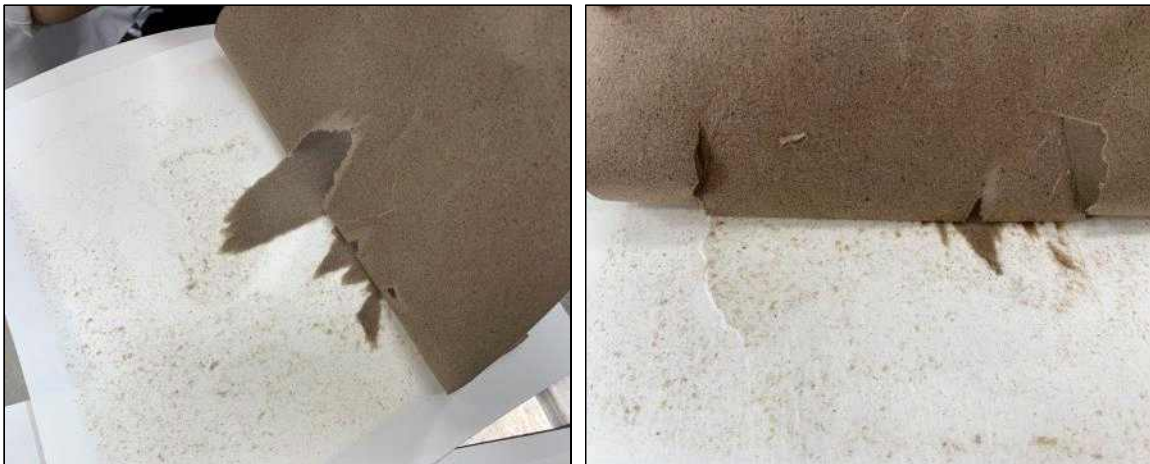
<Fig. 2.133> Microscopic images of the softwood BKP.

② 과수부산물 수초지 물성 평가 결과

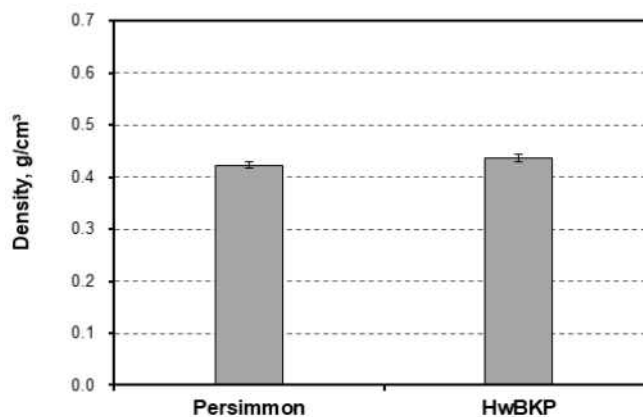
- 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프를 이용하여 수초지를 제조하고 주요 물성을 평가하였음.
- 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프의 초기 여수도는 약 620 mLCSF였기 때문에 여수도 600 mLCSF에서 수초지를 제조하기 위해 실험실용 벨리비터로 5분간 고해를 실시하였지만 습지필이 형성될 만큼 섬유 간 결합이 이루어지지 않아 여수도 조건 600 mLCSF는 강도 평가에서 제외하였음<Fig. 2.134>.
- 밀도는 단위 부피당 질량을 나타내는 것으로, 제지분야에서는 종이의 단위 무게당 두께를 나타내는 벌크의 역수를 의미하며 벌크가 높을수록 두꺼운 종이를 의미함. 밀도와 벌크를 구하기 위해서는 종이의 두께와 평량이 요구되고 종이의 밀도가 높을수록 섬유

구조가 치밀하고 동일 질량에서 두께가 얇아진다는 것을 의미함.

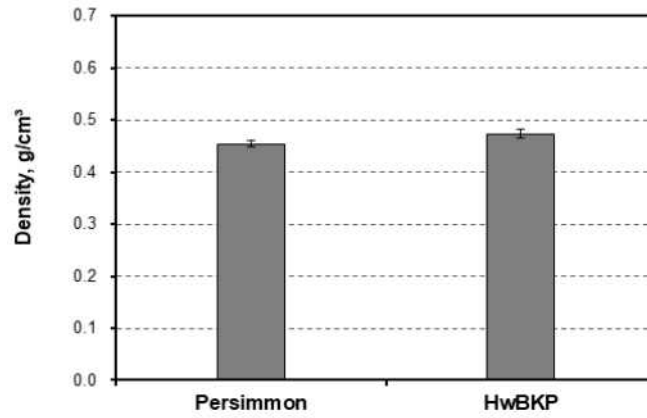
- 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프로 제조된 수초지의 두께를 측정하여 밀도를 나타낸 결과 여수도 수준에 관계없이 활엽수 표백 화학펄프로 제조된 수초지의 밀도가 더 높은 것으로 나타남. 이는 활엽수 표백 화학펄프가 표백과정에서 추출물 및 리그닌 등이 제거가 되어 섬유 간의 결합이 더 용이하기 때문이라고 판단됨<Figs. 2.135-2.136>.
- 인장강도는 섬유 자체 강도와 섬유 간 결합 강도에 의해서 결정되는데, 이 두 강도는 섬유장, 평량, 밀도 등의 인자에 큰 영향을 받음. 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프로 제조된 수초지의 인장강도를 측정한 결과 과수부산물 화학펄프가 훨씬 높은 값을 나타냈고 여수도가 감소함에 따라 강도가 더욱 상승하였음<Figs. 2.137-2.138>.
- 파열강도는 인장강도 측정결과와 마찬가지로, 과수부산물 화학펄프로 제조된 수초지가 활엽수 표백 화학펄프로 제조된 수초지보다 파열강도가 더 높은 것으로 나타났으며 이는 여수도에 관계없이 동일한 경향을 나타냈음<Figs. 2.139-2.140>.



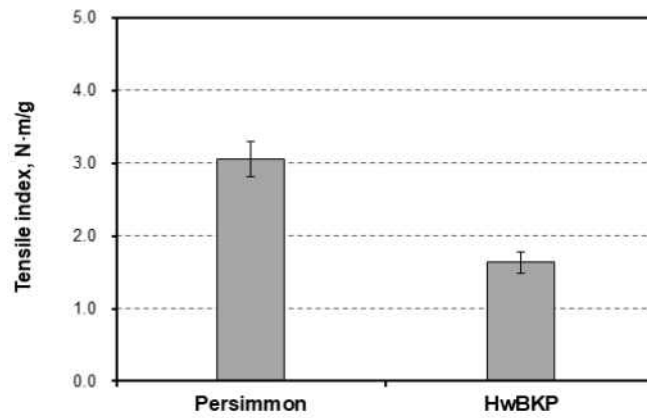
<Fig. 2.134> Images of handsheet made from persimmon UKP (600 mLCSF freeness).



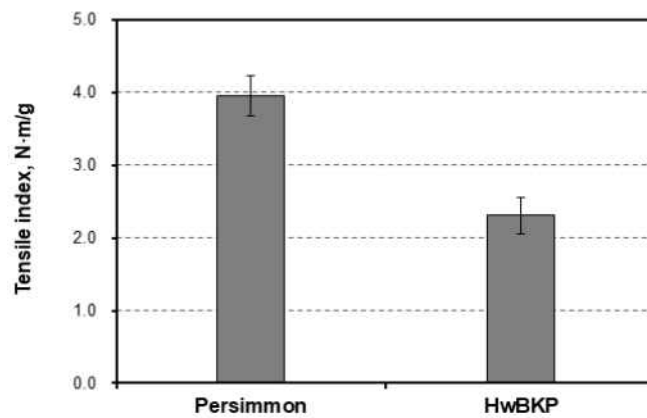
<Fig. 2.135> Density of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness).



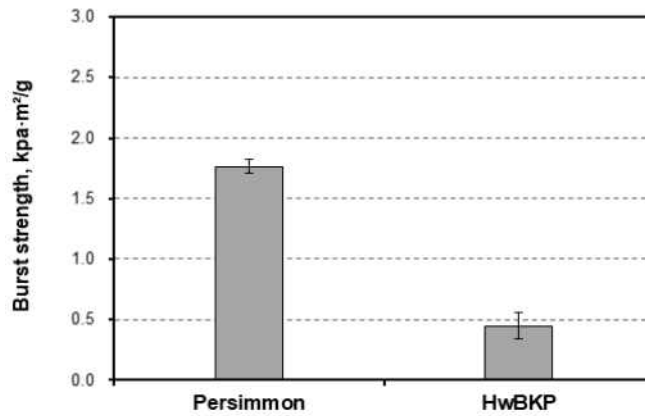
<Fig. 2.136> Density of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness).



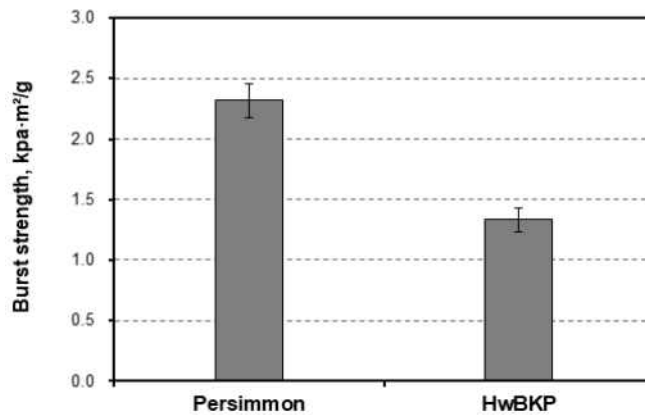
<Fig. 2.137> Tensile strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness).



<Fig. 2.138> Tensile strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness).



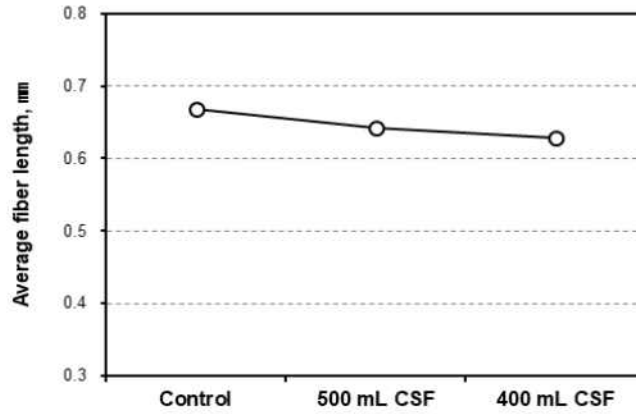
<Fig. 2.139> Burst strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness).



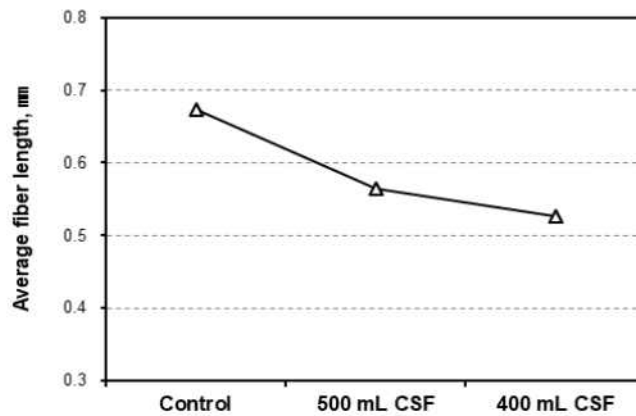
<Fig. 2.140> Burst strength of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness).

- 일반적으로 밀도가 높은 경우 강도가 높은 경향을 나타내나, 본 실험에서는 밀도가 다소 낮았던 과수부산물 화학펄프로 제조된 수초지의 강도가 더 높게 나타났음. 따라서 그 원인을 파악하기 위해, 고해에 따른 평균 섬유장과 평균 섬유폭을 측정하였음<Figs. 2.141-2.144>.
- 여수도가 감소함에 따라 초기에 0.67 mm 수준이었던 섬유장이 점차 감소하였는데 과수부산물 화학펄프는 여수도 400 mLCSF에서도 0.60 mm 이상의 섬유장을 유지하는 반면, 활엽수 표백 화학펄프는 0.53 mm 수준까지 감소하였음.
- 초기에 활엽수 표백 화학펄프에 비하여 섬유폭이 다소 크게 나타났던 과수부산물 화학펄프는 고해가 진행됨에 따라 활엽수 표백 화학펄프의 섬유폭과 유사한 수준을 나타냈으며 고해가 400 mLCSF까지 진행됨에 따라 섬유폭을 유지하였음.
- 섬유장은 종이의 강도적 특성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자 중 하나로, 섬유장이

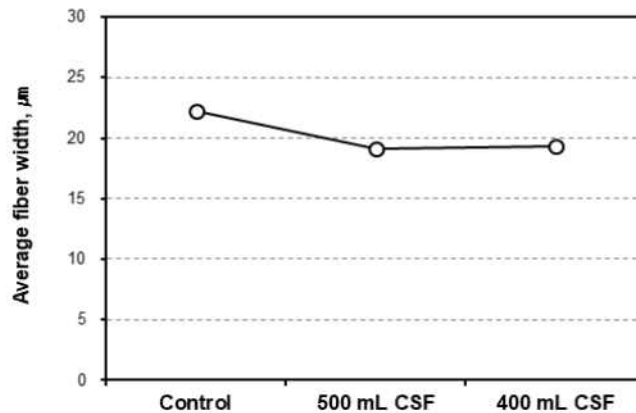
길수록 종이의 강도가 증가하게 됨. 따라서 고해가 진행됨에 따라 섬유 길이가 상대적으로 크게 감소하는 활엽수 표백 화학펄프와는 달리 과수부산물 화학펄프는 섬유장의 감소폭이 크지 않기 때문에 동일한 여수도 조건에서 상대적으로 높은 강도 특성을 나타내는 것으로 판단됨.



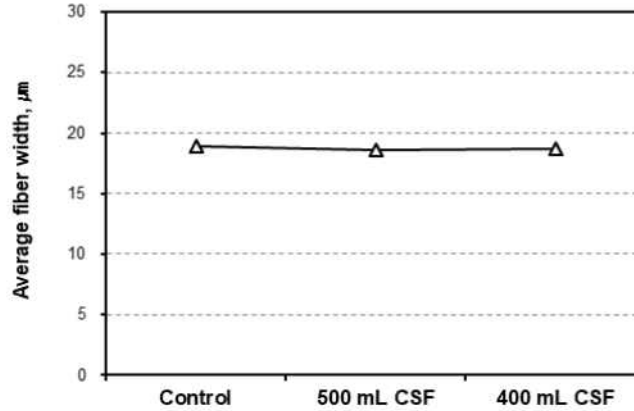
<Fig. 2.141> Average fiber length of persimmon UKP as a function of freeness.



<Fig. 2.142> Average fiber length of hardwood BKP as a function of freeness



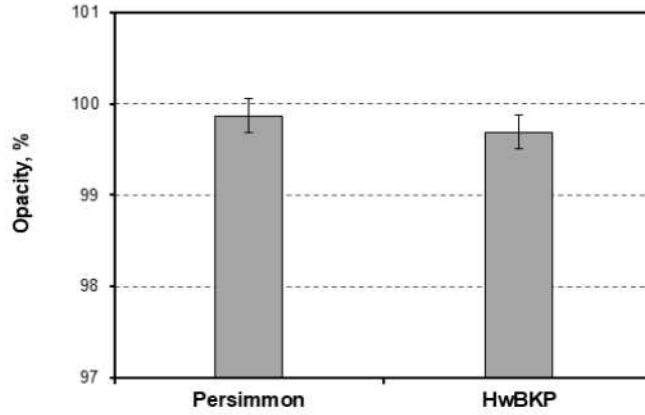
<Fig. 2.143> Average fiber width of persimmon UKP as a function of freeness.



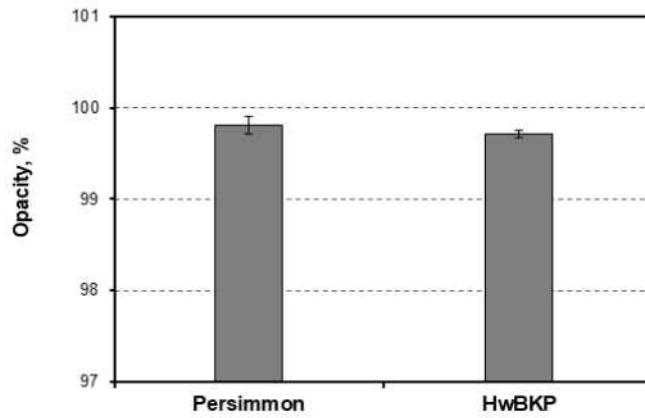
<Fig. 2.144> Average fiber width of hardwood BKP as a function of freeness.

- 불투명도는 섬유를 투과하는 빛의 양에 의해 결정되는데, 모든 빛이 반사나 흡수되지 않고 모두 투과할 경우 0의 불투명도를 가짐. 반대로 빛이 전혀 투과되지 않고 반사나 흡수될 경우 100의 불투명도를 나타냄. 일반적으로 밀도와 반비례하며 광산란계수와 비례하는 경향이 있음.
- 과수부산물 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 수초지의 불투명도를 각각 측정한 결과 여수도와 수중에 관계없이 99% 이상의 높은 불투명도를 나타냈음<Figs. 2.145-2.146>.
- 반면 광산란계수의 경우 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 수초지가 더 높은 값을 나타냈는데 이는 밀도와 불투명도의 결과와는 달리 빛의 흡수력에 영향을 받은 것으로 판단됨. 빛의 흡수량에 가장 큰 영향을 미치는 것은 종이를 구성하는 성분이며, 셀룰로오스는 빛을 적게 흡수하고 첨가제, 리그닌과 같은 비셀룰로오스 성분은 빛을 많이 흡수하는 것으로 알려져 있음. 따라서 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 수초지는 과수부산물 화학펄프에 비하여 리그닌 함량이 낮으므로 빛의 흡수가 비교적 적기 때문에 높은 광산란계수를 나타내는 것으로 판단됨<Figs. 2.147-2.148>.
- 여수도에 따른 수초지의 결정화도를 측정한 결과 고해 수준에 따른 결정화도의 감소는 거의 발생하지 않았음. 고해 처리는 단섬유화와 피브릴화를 유도하지만 셀룰로오스 구조를 파괴하는 과정이 아니기 때문에 각 펄프 섬유의 고유 결정성을 유지하는 것으로 판단됨<Figs. 2.149-2.150>.

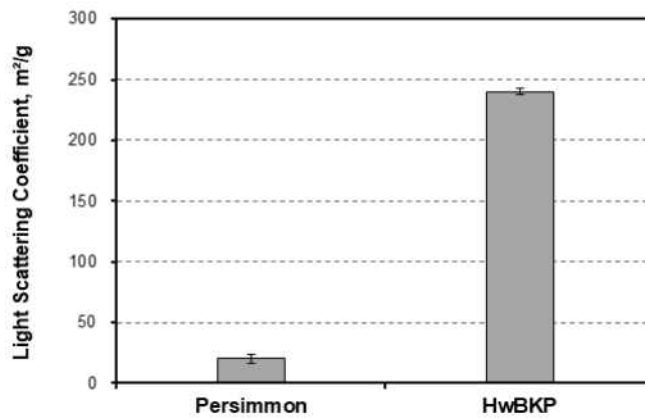




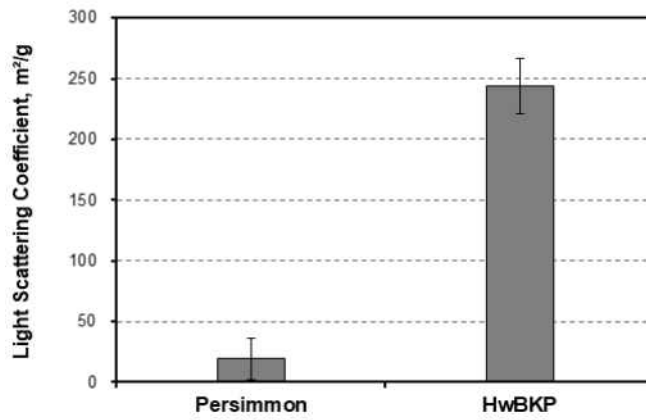
<Fig. 2.145> Opacity of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness).



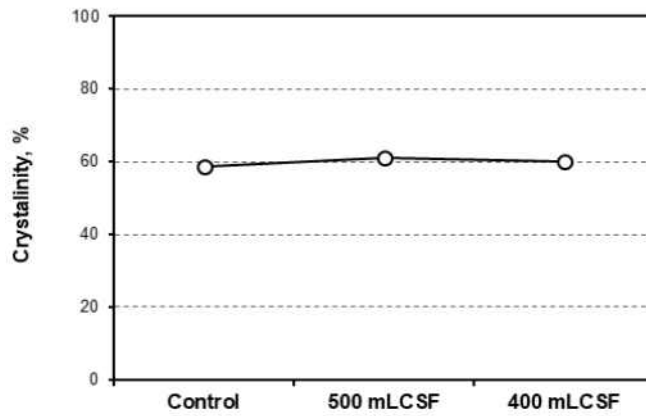
<Fig. 2.146> Opacity of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness).



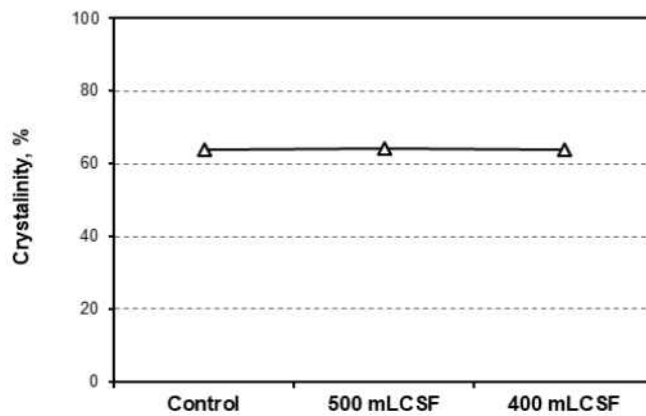
<Fig. 2.147> Light scattering coefficient of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (500 mLCSF freeness).



<Fig. 2.148> Light scattering coefficient of handsheet made from persimmon UKP and hardwood BKP (400 mLCSF freeness).



<Fig. 2.149> Crystallinity of handsheet made from persimmon UKP as a function of freeness.



<Fig. 2.150> Crystallinity of handsheet made from hardwood BKP as a function of freeness.

## 다. 결론

### ① 과수부산물 화학펄프의 섬유 분석 결과

- 평균 섬유장 : SwBKP > HwBKP = 과수부산물 펄프
- 평균 섬유폭 : SwBKP > 과수부산물 펄프 > HwBKP
- 초기 여수도 : SwBKP > 과수부산물 펄프 = HwBKP
- 여수도 600 mLCSF 조건에서는 지필형성이 어렵기 때문에 수초지 물성평가에서 제외함.

### ② 과수부산물 화학펄프로 제조된 수초지 물성 평가 결과

- 수초지 밀도 : HwBKP > 과수부산물 펄프
- 수초지 인장강도 : 과수부산물 펄프 > HwBKP
- 수초지 파열강도 : 과수부산물 펄프 > HwBKP
- 고해가 진행됨에 따라 HwBKP의 섬유장이 과수부산물 펄프에 비해 크게 감소하였기 때문에 수초지의 강도가 떨어지는 것으로 판단됨.
- 수초지 불투명도 : 과수부산물 펄프 > HwBKP
- 수초지 광산란계수 : HwBKP > 과수부산물 펄프
- 수초지 결정화도 : HwBKP > 과수부산물 펄프, 여수도에 따른 변화는 크게 나타나지 않음.

## 3. 농업부산물 화학펄프의 표백 적성 평가

### 가. 연구방법

- 공시재료 : 선행 실험에서 제조한 과수부산물 화학펄프를 사용하였음.
- 표백 방법은 전년도 연구결과에 따라 과수부산물 화학펄프에 더 효과적이었던 방법인 NaClO<sub>2</sub>를 이용한 D-E-D 3단 표백을 진행하였고 실험에 사용된 약품을 Table 2.20에 나타냈음.

<Table 2.20> Specifications of the chemicals used for bleaching

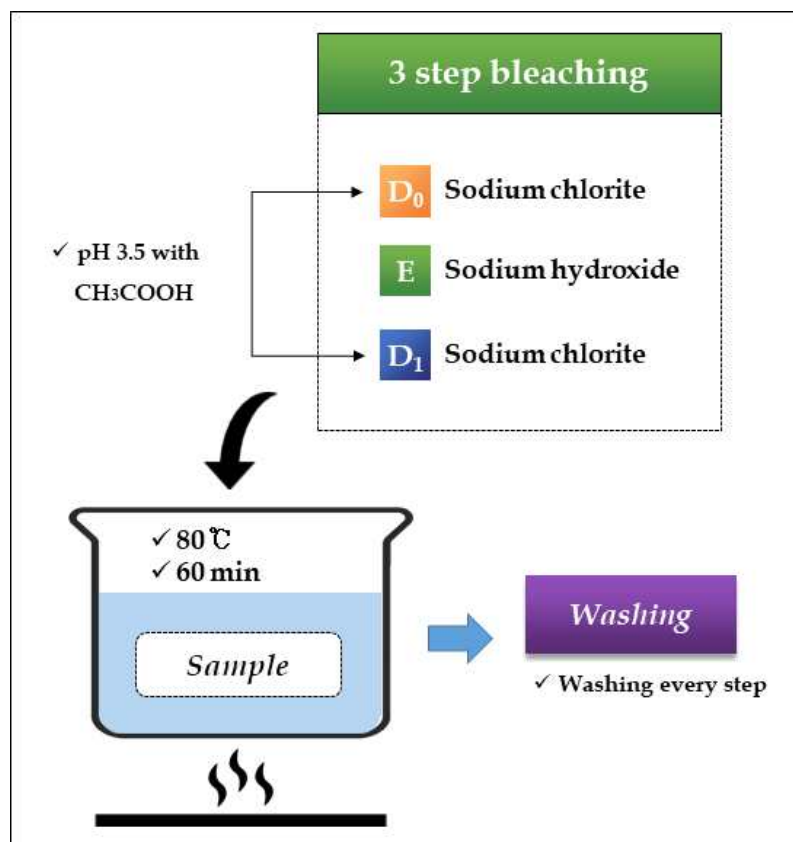
약품명	화학식	농도	제조사
Sodium hydroxide	NaOH	97.0 %	DAEJUNG Chemical
Sodium chlorite	NaClO <sub>2</sub>	79.0 %	KANTO Chemical
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	99.7 %	DAEJUNG Chemical
Cupriethylenediamine	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> CuN <sub>2</sub>	1.0 M	Sigma Aldrich

- 표백 반응에서 고정되는 조건은 항온 수조 80℃, 액비는 10:1로 하였고 단계별 약품 투입량을 변수로 조절하였음. D 단계 조건에 해당하는 양의 이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨에 아세트산을 첨가하여 pH를 3으로 조절하였고 E 단계는 pH를 11로 조절하였음. 펄프를 넣은 polyethylene bag에 표백 단계별 약액을 투입하고 반응 중 약액이 골고루 섞일 수 있도록 15분마다 비닐 백을 충분히 주물러 주었음. 반응이

끝난 뒤에는 잔류 화학약품이 다음 표백단계에 영향을 미치지 않도록 청수로 충분히 세척한 뒤 실험을 진행하였음. 자세한 표백 조건과 과정을 Table 2.21과 Fig. 2.151에 나타냈음.

<Table 2.21> D-E-D bleaching conditions

No	D <sub>0</sub>	E	D <sub>1</sub>	Total ClO <sub>2</sub> (%)
	ClO <sub>2</sub> (%)	NaOH (%)	ClO <sub>2</sub> (%)	
1	3.0	1.5	1.0	4.0
2	4.0	2.0	1.0	5.0
3	3.0	1.5	3.5	6.5
4	4.0	2.0	2.5	6.5
5	5.0	2.5	1.5	6.5



<Fig. 2.151> Schematic diagram of D-E-D bleaching process.

- 백색도 측정 : 표백이 완료된 펄프의 광학적 특성을 평가하기 위하여 감압여과 방식으로 평량 100 g/m<sup>2</sup>의 패드를 제조하였고 백색도(ISO brightness)를 측정하였음. 이 때 TAPPI Standard 452 om-08에 의거하여 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)을 이용하였음.
- 점도 측정 : 표백처리에 따른 셀룰로오스 손상 정도를 측정하기 위해 TAPPI Standard

T 230 om-99에 의거하여 점도를 측정하였음. 이 때 CED(Cupriethylenediamine) 용액을 사용하였고 이후 점도 측정 결과를 Eq. 2.4에 대입하여 중합도를 산출하였음.

$$DP = 961.38 \times \log n_T - 245.3$$

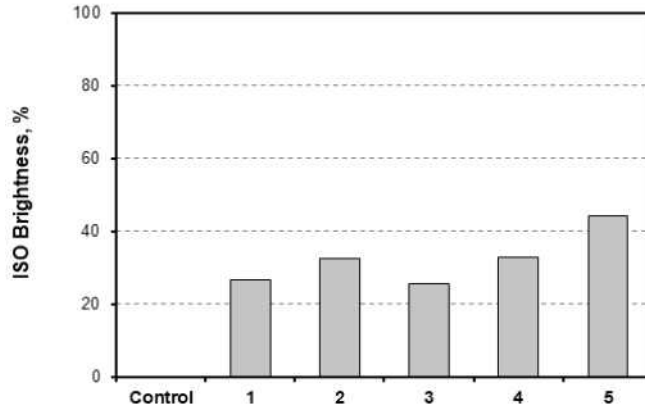
$$n_T = \text{the TAPPI T230 viscosity } \in cP$$

<Eq. 2.4> Equation for the estimation of degree of polymerization

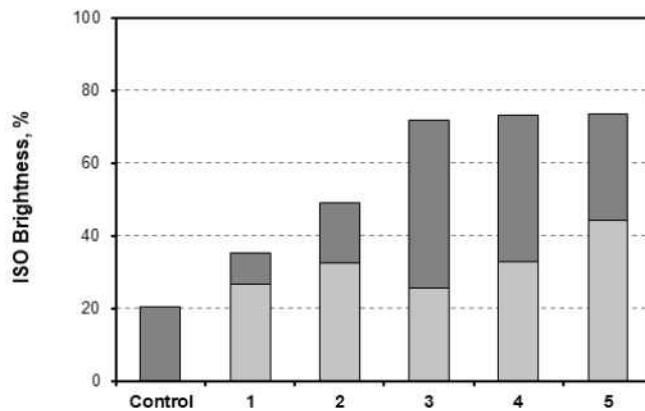
- 표백 결과에 따라 최적 표백 조건에서 과수부산물 표백 화학펄프를 제조하였고 표백 전후 섬유의 물성 변화를 평가하였음. 이 때 표백 전 과수부산물 미표백 화학펄프를 PB-UKP(Persimmon byproduct unbleached kraft pulp)로, 과수부산물 표백 화학펄프를 PB-BKP(Persimmon byproduct bleached kraft pulp)로 표기하였음.
- 표백 전후 섬유의 섬유장 및 섬유폭을 측정하였고 그 분포를 분석하였고 광학현미경을 이용하여 섬유의 형태 변화를 살펴보았음. 또한 표백에 따른 펄프의 탈수성 변화를 파악하기 위해 여수도를 측정하였음.

#### 나. 연구결과

- D<sub>0</sub> 표백단계를 마친 과수부산물 표백 화학펄프의 백색도를 측정한 결과를 Fig. 2.152에 나타냈음. 조건별 펄프와 반응하는 이산화염소의 양이 증가함에 따라 펄프의 백색도가 증가하였음.
- D<sub>1</sub> 표백단계까지 마친 과수부산물 표백 화학펄프의 백색도 측정 결과를 Fig. 2.153에 나타냈음. 조건별 펄프와 반응하는 총 이산화염소의 양이 증가함에 따라 펄프의 백색도가 증가하였음.
- D<sub>0</sub> 표백단계의 이산화염소 농도가 높을수록 최종 백색도가 소폭 증가하는 경향을 나타냈고 이는 이산화염소의 경우 탄수화물에 큰 영향을 미치지 않으면서 펄프의 발색단인 리그닌을 선택적으로 파괴하는 산화제이기 때문임. 따라서 D<sub>0</sub> 단계에서 탈리그닌 효율을 높여 리그닌을 대부분 제거함에 따라 이후 표백 단계에 잔류하는 리그닌의 양을 감소시키게 되어 백색도가 증가하는 것으로 판단됨.
- 미표백 펄프의 경우 백색도 20% 수준을 나타냈고 이는 색상에 영향을 크게 주는 주성분 중 하나인 리그닌 때문임. 펄프에 색상을 나타내게 하는 인자에는 리그닌뿐만 아니라 철, 구리 등 중금속 이온, 또는 추출물 등이 있음. 특히 리그닌은 산화반응에 의해 리그닌의 페놀기 일부가 빛을 흡수하는 퀴논성 물질로 전환되면서 색을 나타내는 것으로 알려져 있음. 이에 따라 표백 과정에서 첫 번째 과정은 탈리그닌 과정이라고 보고됨.
- D<sub>0</sub> 표백단계의 4번 조건과 D<sub>1</sub> 표백단계의 1번 조건을 비교해 보면 실험에 사용된 총 이산화염소의 양은 4%로 동일하지만 D<sub>1</sub> 표백단계의 1번 조건의 최종 백색도가 더 높은 것으로 나타남. 이 두 조건은 NaOH가 사용된 E 단계의 유무로 구분할 수 있는데, E 단계에 사용되는 알칼리성 약품이 펄프에 결합된 염소화 화합물을 가수분해시키므로 이후 이산화염소 표백 단계에 적합하도록 섬유를 최적화시키기 때문인 것으로 판단됨.

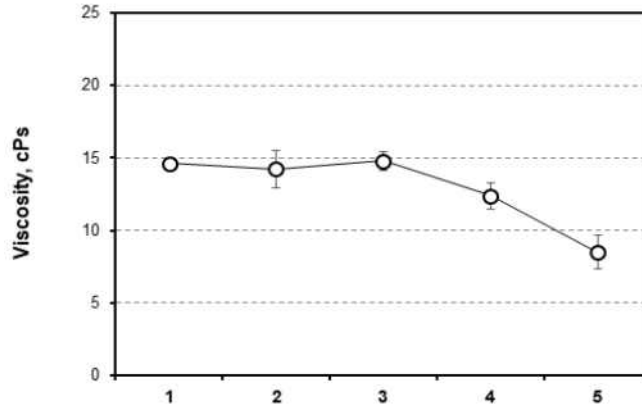


<Fig. 2.152> ISO Brightness of persimmon BKP after D<sub>0</sub> bleaching step.



<Fig. 2.153> ISO Brightness of persimmon BKP after D<sub>1</sub> bleaching step.

- 펄프 표백의 목적은 펄프에 잔류하는 리그닌과 기타 물질을 제거하여 백색도를 증가시키면서 셀룰로오스의 중합도를 유지시키는 것임. 이를 확인하기 위해 펄프의 점도를 측정할 수 있고 중합도를 계산하여 셀룰로오스 섬유의 손상 정도를 간접적으로 평가하고자 하였음.
- CED 점도 측정의 경우 리그닌이 일정량 이상 포함된 펄프에는 시험이 적합하지 않으므로 미표백 펄프인 Control 조건을 제외한 표백 실험 조건인 5 조건에 대하여 시험을 진행하였고 그 결과를 Fig. 2.154에 나타냈음.
- 표백 조건이 강해짐에 따라 점도가 감소하는 경향을 나타냈는데 특히 D<sub>0</sub> 단계의 이산화염소 농도가 4% 이상으로 높아지는 4번과 5번 조건에서 점도가 크게 감소하였음. 이는 강한 산화제인 염소계 시약과 높은 반응온도에 의해 셀룰로오스의 분해가 함께 발생한 것으로 판단됨.
- 점도 측정 결과를 바탕으로 중합도를 계산하여 Table 2.22에 도출하였음. 점도 측정 결과와 마찬가지로 4번과 5번 조건에서 중합도가 크게 떨어져 셀룰로오스 섬유의 손상을 확인할 수 있음.



<Fig. 2.154> CED viscosity of persimmon BKP as a function of bleaching conditions.

<Table 2.22> Degree of polymerization as a function of belaching conditions

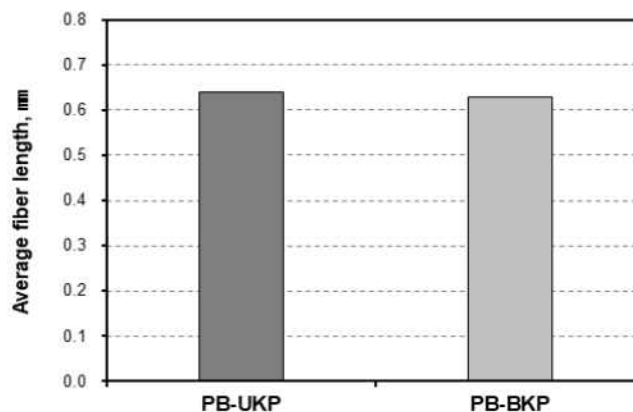
표백 조건	1	2	3	4	5
중합도 (Degree of polymerization)	874.3	863.6	879.6	805.5	648.5

- 일반적으로 사용하는 활엽수 및 침엽수 표백 화학펄프의 경우 백색도가 85% 이상임. 과수부산물 화학펄프를 해당 수준의 백색도로 증가시키기 위해서는 표백 단수를 증가시키거나 산소 표백(O), 오존 표백(Z), 과산화수소 표백(P) 등의 단계를 추가하는 방안이 있음.
- 그러나 본 연구에서 표백 화학펄프의 제조는 수초지 제조 및 나노셀룰로오스를 제조하여 기존 펄프에 혼합하여 과일봉지 원지를 제조하는 것이 최종 목적이기 때문에 기존 착색지 원료와 혼합하였을 때 백색도를 크게 떨어뜨리지 않는 수준으로 표백을 진행하여 셀룰로오스의 손상을 최소화하면서 공정에 적용하는 것이 적합할 것으로 판단됨.
- 따라서 72%의 백색도를 나타내면서 점도의 손실이 낮게 나타났던 3번 조건의 표백 조건이 가장 최적 조건인 것으로 판단됨.
- 표백 실험결과에 따라 최적 조건으로 표백을 진행하고 표백 단계 따라 수초지를 제작하여 육안으로 그 정도를 비교하고자 하였음<Fig. 2.155>.
- 표백이 완료된 수초지는 위 결과와 유사하게 최종 백색도 72-73% 수준을 나타냈음. 해당 수초지를 기존의 활엽수 표백 화학펄프 및 인쇄용지와 함께 비교하여 육안상으로 백색도 수준을 확인하였음. 기존 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 수초지에 비해 다소 낮은 백색도를 띠고 있으나 이전 표백 단계에서 보이는 노란빛과 회색빛이 거의 제거되었기 때문에 나노셀룰로오스 제조에는 문제가 없을 것으로 판단됨.



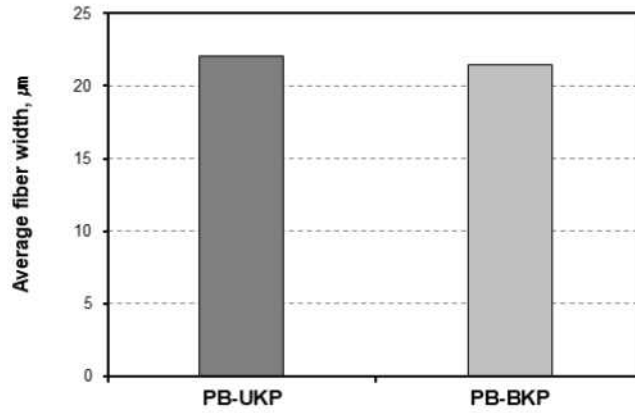
<Fig. 2.155> Appearance and color of handsheet as a function of bleaching steps and pulp type.

- 표백공정에 따른 과수부산물 화학펄프의 물성 변화를 파악하기 위해 섬유장 및 섬유폭을 측정하였고 그 분포도를 나타냈음.
- 과수부산물 표백 화학펄프의 섬유장은 0.63 mm 수준, 섬유폭은 22  $\mu$ m 수준으로 과수부산물 미표백 화학펄프와 유사한 수준을 나타내어 섬유의 중횡비를 유지하고 있는 것을 확인하였음<Figs. 2.156-2.157>. 섬유장 분포도에서는 두 개의 피크를 나타냈으며 분포도 형태가 미표백 펄프와 유사하였음. 섬유폭 분포도에서도 20  $\mu$ m 수준에서 피크를 나타낸다는 점과 형태 또한 미표백 펄프와 유사한 결과를 나타냈음<Figs. 2.158-2.159>.
- 초기 여수도를 비교하였을 때에도 큰 차이를 나타내지 않았음. 따라서 과수부산물 화학펄프를 해당 조건으로 표백하였을 때 섬유의 크기 및 탈수성 등을 포함하는 펄프 섬유의 기본 물성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단됨<Fig. 2.160>.

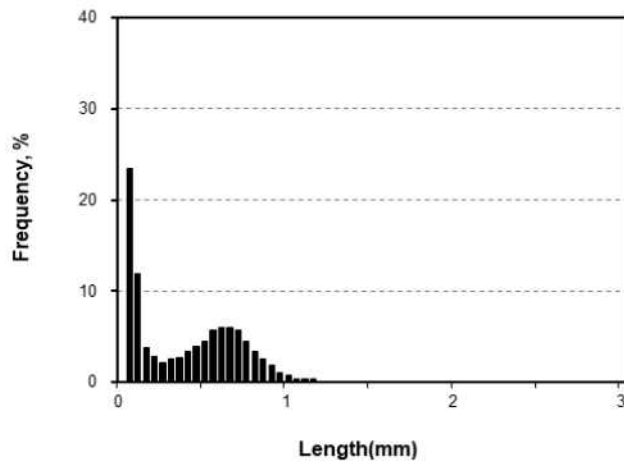


<Fig. 2.156> Effect of bleaching on the average fiber length of persimmon kraft pulps.

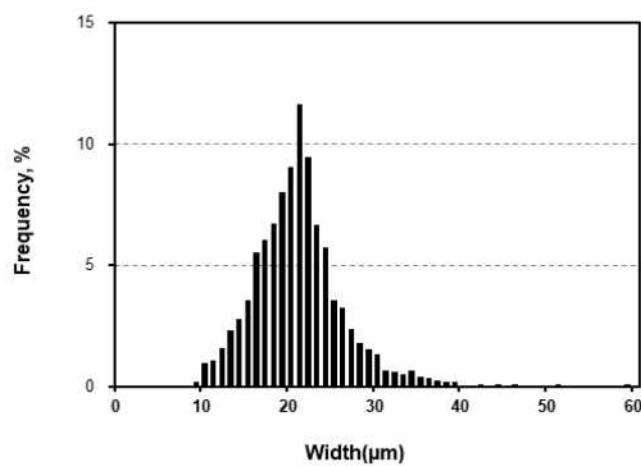




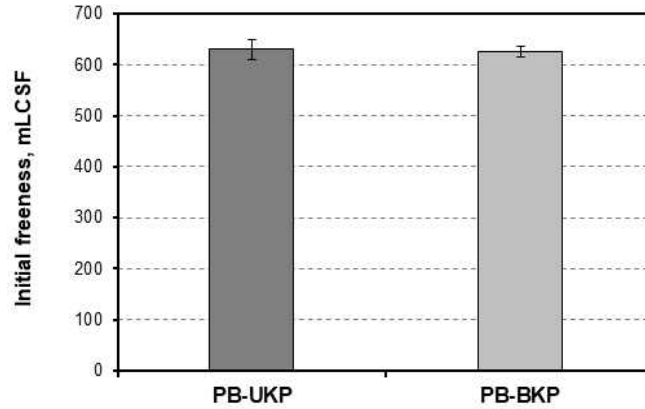
<Fig. 2.157> Effect of bleaching on the average fiber width of persimmon kraft pulps.



<Fig. 2.158> Fiber length distribution of the persimmon BKP.

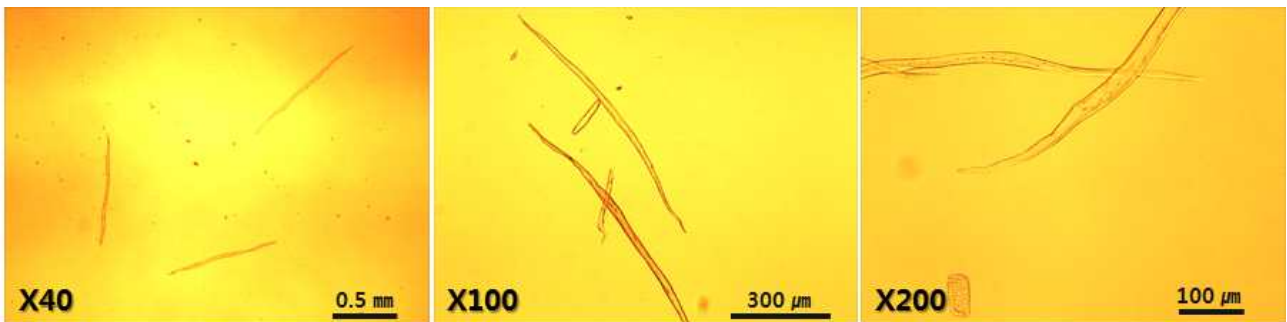


<Fig. 2.159> Fiber width distribution of persimmon BKP.

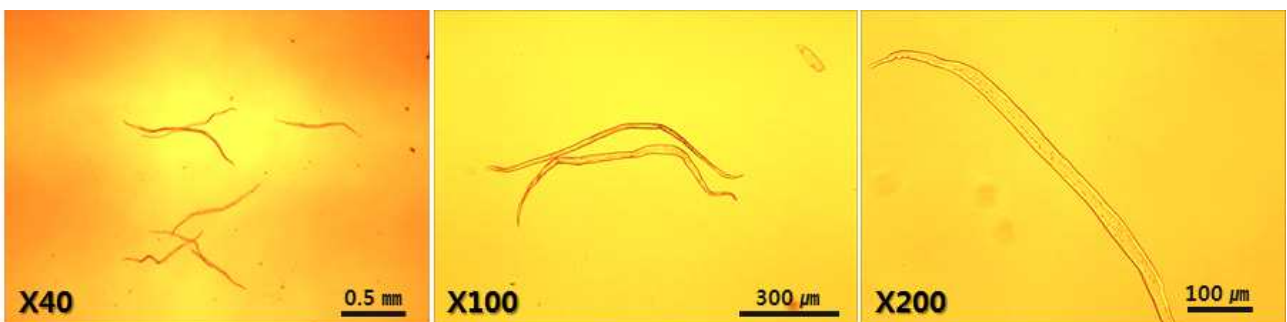


<Fig. 2.160> Effect of bleaching on the initial freeness of persimmon kraft pulps.

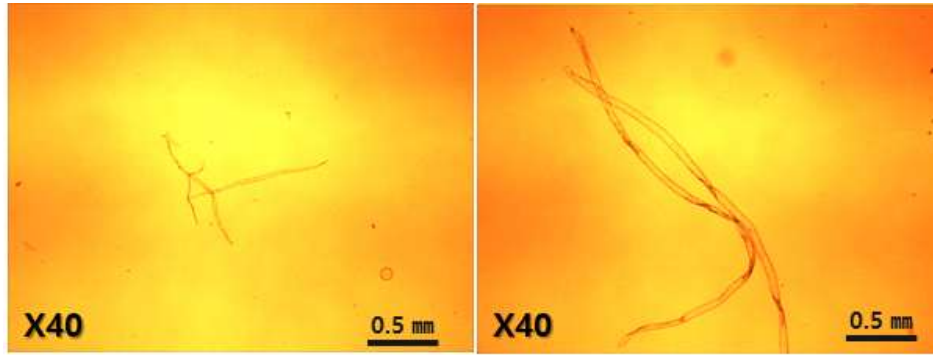
- 광학현미경을 이용하여 표백처리에 따른 섬유 형태 변화를 살펴본 결과를 Figs. 2.161-2.162에 나타냈음. 표백 전인 과수부산물 미표백 화학펄프의 경우 섬유의 구부러짐이 거의 없고 곧은 형태를 하고 있으나 표백 이후에는 섬유의 꼬임과 컬이 발생하였음.
- 이러한 섬유 모양은 기존의 침엽수 및 활엽수 표백 화학펄프에서도 드러나며 표백 및 정선과정을 거치면서 발생하는 자연스러운 현상임<Fig. 2.163>.



<Fig. 2.161> Microscopic images of persimmon UKP.



<Fig. 2.162> Microscopic images of persimmon BKP.



<Fig. 2.163> Microscopic images of hardwood(left) and softwood(right) BKP.

#### 다. 결론

- 표백 조건에 따른 백색도 증가 경향 : 총 이산화염소 6.5% 이상에서 백색도 73% 달성.
- 백색도 증가에 영향을 미치는 인자 : 총 이산화염소 농도가 높을수록, D<sub>0</sub> 단의 약액 농도가 높을수록 백색도가 증가함.
- 펄프 점도에 영향을 미치는 인자 : D<sub>0</sub> 단의 약액 농도가 높을수록 점도가 떨어져 중합도가 감소하였음.
- 백색도와 점도를 고려한 최적 표백 조건 : 3-1.5-3.5 (D-E-D) 조건.
- 표백 전후의 섬유 물성 비교 : 섬유장, 섬유폭, 초기 여수도 등이 미표백 펄프의 물성과 유사하여 섬유에 큰 손상이 가지 않았음을 확인하였고 이후 나노셀룰로오스 제조에 적용하여도 문제가 없을 것으로 판단됨.

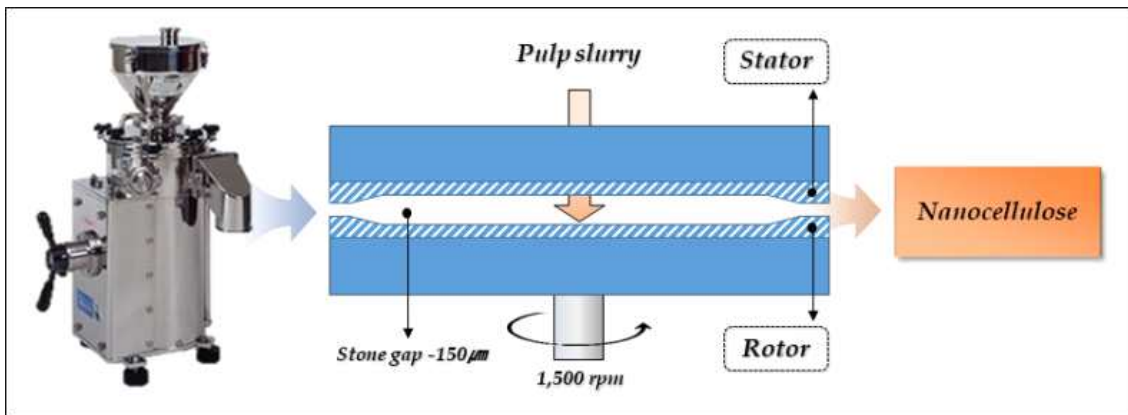
### 4. 농업부산물 화학펄프를 이용한 나노셀룰로오스 제조 및 물성 측정

#### 가. 연구방법

- 공시재료 : 선행 실험에서 제조한 과수부산물 표백 화학펄프를 사용하였음.
- 과수부산물 표백 화학펄프를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하기 위해 실험실용 벨리비터를 이용하여 여수도 450 mLCSF가 되도록 고해를 진행하였음.
- 마이크로 그라인딩 처리 : 고해된 과수부산물 표백 화학펄프를 마이크로 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 운전조건 1,500 rpm에서 스톤간격 -150 μm으로 나노셀룰로오스(셀룰로오스 나노피브릴)를 제조하였음. 본 연구에서 사용한 마이크로 그라인더는 스톤 2개로 이루어져 있으며 각각 고정자, 회전자로서 회전자의 운전 속도가 1,500 rpm으로 작동하는 설비임<Fig. 2.164>. 마이크로 그라인더의 위쪽으로 지료를 투입하고 두 스톤 사이를 통과하여 아래로 지료가 빠져나오는 일련의 과정을 “1 pass”로 표현하였고 마이크로 그라인더의 작동 모식도를 Fig. 2.165에 도시하였음.



<Fig. 2.164> Images of rotor stone used for manufacture of CNF.



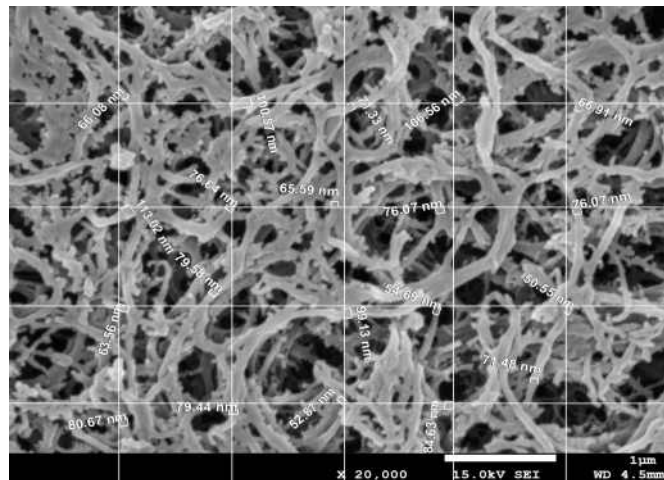
<Fig. 2.165> Mechanism of manufacture nanocellulose using Super Masscolloider.

- 고해가 완료된 펄프로 최종농도 1%의 지료를 준비한 다음 최대 9 pass까지 그라인더를 통과시켰고 1, 3, 5, 7, 9회 처리한 나노셀룰로오스를 채취하여 주요 물성을 측정하였음.
- 점도 측정 : 저전단 점도계(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 이용하여 저전단점도를 측정하였음. 이 때 그라인더 통과 횟수가 증가함에 따라 수분의 증발로 고형분 농도가 상이하므로, 점도 측정 시 1% 수준으로 농도를 조절하여 사용하였고 온도의 영향을 크게 받기 때문에 측정 전에 23°C에서 24시간 대기 처리한 후 64번 spindle, 60 rpm 조건에서 측정하였음.
- 입도 분석 : 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균 입도와 입도 분포를 분석하였음.
- 제타전위 분석 : 제타전위 측정기(Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 상온(23°C)에서 제타전위를 측정하였음.
- FE-SEM 이미지 촬영 : 섬유 형태 관찰 및 섬유폭 측정을 위해 전계방사 주사현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7910F, JEOL, Japan) 이미지를 촬영하였음. SEM 측정용 시료 제조 시 섬유의 응집 현상을 최소화하기 위해 용매 치환을 실시하였고 이 때 에틸 알콜, n-헥산을 사용하였음. 약품의 자세한 정보를 Table 2.23에 나타냈음.

<Table 2.23> Specifications of the chemicals used for solvent exchange

약품명	화학식	농도	제조사
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95.0%	DAEJUNG Chemical
n-Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	99.9%	Thermo Fisher Scientific

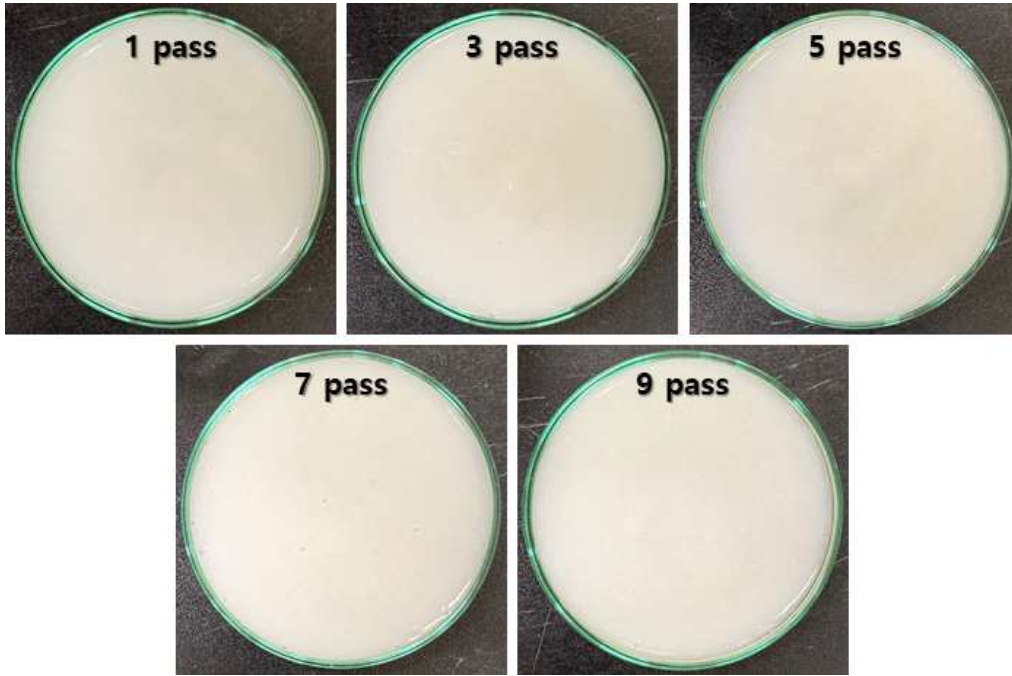
- 섬유폭 측정 : FE-SEM(JSM-7910F, JEOL, Japan)을 이용하여 촬영한 이미지를 이용하여 평균 섬유폭을 측정하였음. 현재까지 나노셀룰로오스의 섬유폭을 정확히 측정할 수 있는 자동화 설비나 측정 프로그램이 없기 때문에 한 조건당 100개의 섬유폭을 개별 측정하여 평균값을 사용하였음. 이 때 측정할 섬유폭 선정에 있어서 측정자의 주관적인 판단이 최대한 개입되지 않도록 측정에 사용된 SEM 이미지에 일정 간격으로 모눈을 그려 교차점에 있는 섬유폭을 측정하였고 교차점에 섬유가 존재하지 않을 경우 가장 가까운 곳에 있는 명확한 섬유를 선정하였음. 섬유폭 측정방법에 관련한 이미지를 Fig. 2.166>에 나타냈음.
- 마이크로 그라인더 9 pass로 제조된 나노셀룰로오스의 유해성분 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음.



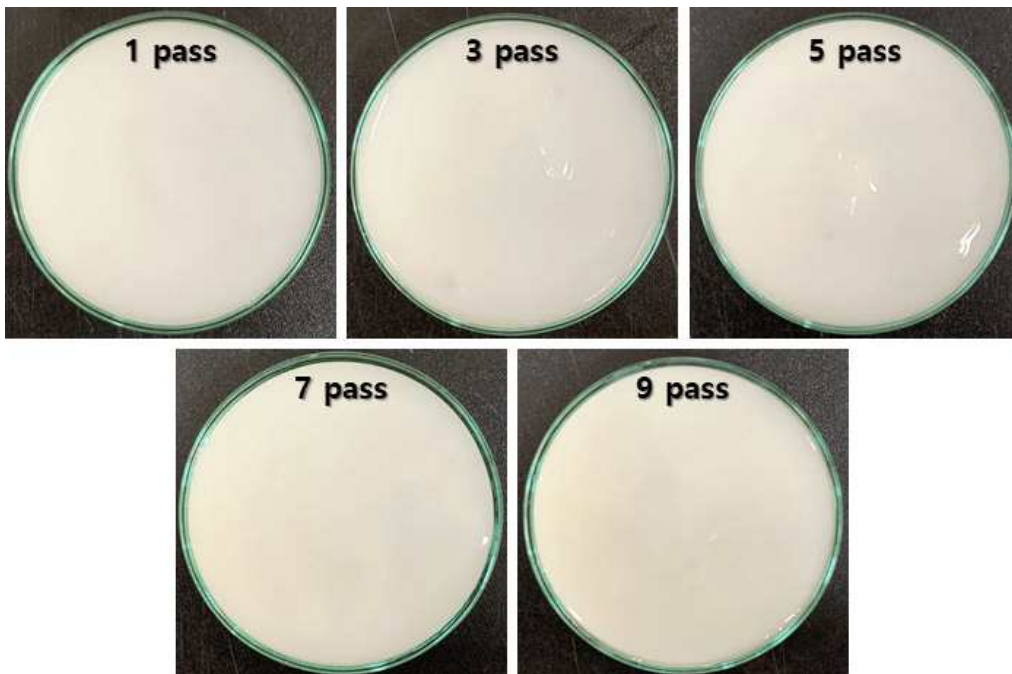
<Fig. 2.166> Fiber width measurement method of nanocellulose.

#### 나. 연구결과

- 마이크로 그라인더를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하였고 이미지를 Figs. 2.167-2.168에 도시하였음.
- 패스횟수가 증가함에 따라 펄프 슬러리의 점도가 상승하였고 그라인딩 과정에서 스톤 간 마찰로 발생하는 열에 의해 수분이 증발하면서 농도도 높아지는 것으로 판단됨.
- 두 종류의 펄프로 제조한 나노셀룰로오스는 패스횟수에 따라 육안상 차이는 크게 나타나지 않았음. 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 백색도가 상대적으로 낮았으나 전체적으로 백색을 띠었고 박엽지 생산공정에 투입하였을 때 착색지의 백색도에 영향을 미칠 수 있는 수준은 아닌 것으로 판단됨.



<Fig. 2.167> Images of CNF made from persimmon BKP as a function of pass number.

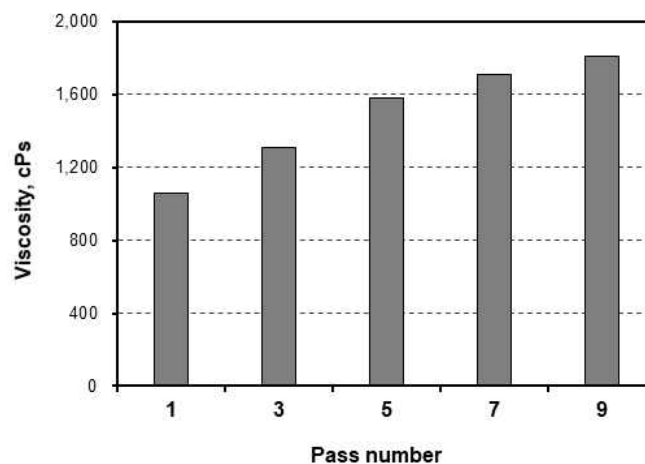


<Fig. 2.168> Images of CNF made from hardwood BKP as a function of pass number.

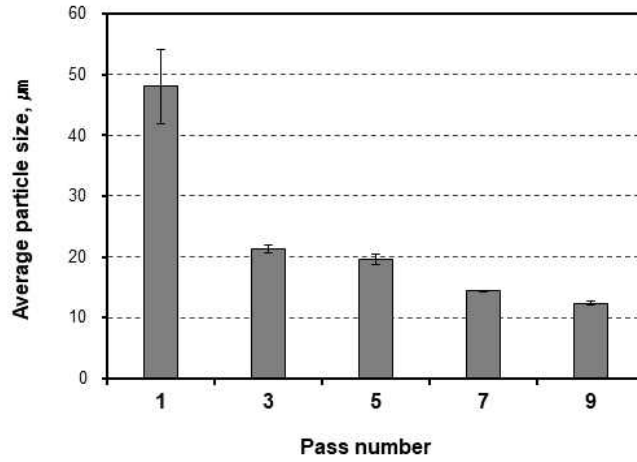
- 나노셀룰로오스의 물성 중 저전단점도는 나노셀룰로오스에서 나노피브릴의 농도를 나타내는 인자이기 때문에 나노화 여부를 파악할 수 있는 중요한 측정항목임. 그라인더 처리횟수에 따른 나노셀룰로오스의 저전단점도를 측정한 결과 패스횟수가 높을수록 저전단점도는 직선적으로 증가하였음<Fig. 2.169>.
- 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 입도 측정 결과를 Fig. 2.170에 나타냈음. 입도의 경우 중횡비가 긴 섬유 크기를 측정하기에는 다소 어려움이 있으

나 그라인더 처리횟수에 따른 크기 양상의 평균치를 도출하여, 나노화 수준을 간접적으로 파악할 수 있는 측정항목임.

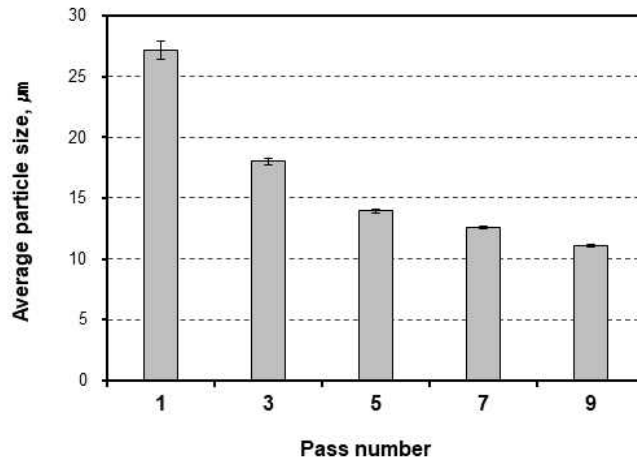
- 그라인더 처리횟수가 높을수록 평균 입도는 점차 감소하였고 9 pass까지 그라인딩을 진행한 경우 약 13  $\mu\text{m}$ 의 크기를 나타냄. 1 pass의 경우 입도를 측정하기에 충분히 미분화되지 않았고 균일하지 않아 높은 입도와 편차를 나타냈음.
- 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 입도 측정 결과를 Fig. 2.171에 나타내었고 1 pass의 경우 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 입도 측정 결과에 비해 작은 값을 나타냈음.
- 그러나 그라인더 처리 횟수에 따라 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스와 점차 유사한 크기를 나타냈으며 유사한 입도 물성을 나타냄.
- 1 pass 진행된 나노셀룰로오스의 입도 분포도를 살펴보면 40-100  $\mu\text{m}$  사이에서 가장 큰 피크가 존재하였으며 넓은 면적에 분포하여 100  $\mu\text{m}$  이상까지 분포하였음<Fig. 2.172>.
- 3 pass 이상 진행된 나노셀룰로오스의 경우 100  $\mu\text{m}$  이내에서 분포하였으며 40  $\mu\text{m}$  부근에서 피크가 나타났음. 5 pass 진행된 나노셀룰로오스의 경우에도 유사한 형태를 나타냈으나 피크의 위치가 소폭 이동하여 40  $\mu\text{m}$  이하에서 가장 큰 피크를 나타냄<Figs. 2.173-2.174>.
- 7 pass 이상 진행된 나노셀룰로오스의 경우 분포도의 형태 경사가 다시 완만해졌고 분포 면적이 감소하여 40  $\mu\text{m}$  이상의 분포가 거의 나타나지 않음<Figs. 2.175-2.176>.
- 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 입도 분포도를 Figs. 2.177-2.181에 나타냈고 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 입도 분포 경향과 동일하게 1 pass 진행된 나노셀룰로오스는 100  $\mu\text{m}$  이상까지 넓은 면적에 분포하였음.
- 그라인더 처리횟수가 높아지면서 피크의 위치가 낮은 입도분포 방향으로 이동하였으며 7패스 이상 진행된 경우 40  $\mu\text{m}$  이상의 분포가 거의 나타나지 않음.



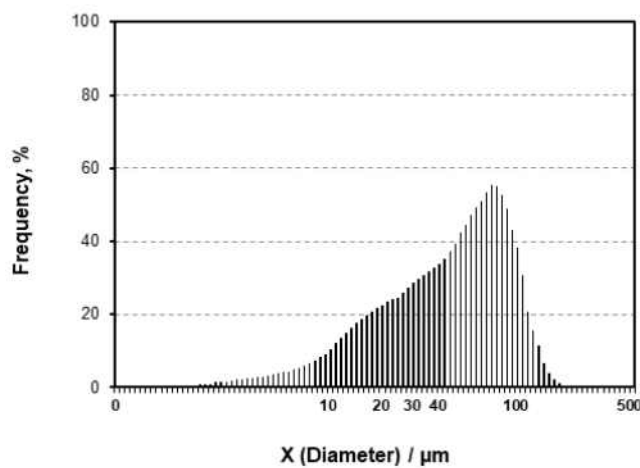
<Fig. 2.169> Viscosity of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number.



<Fig. 2.170> Average particle size of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number.

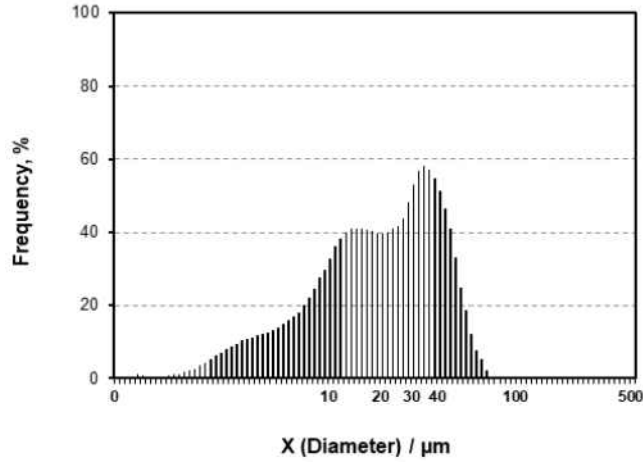


<Fig. 2.171> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number.

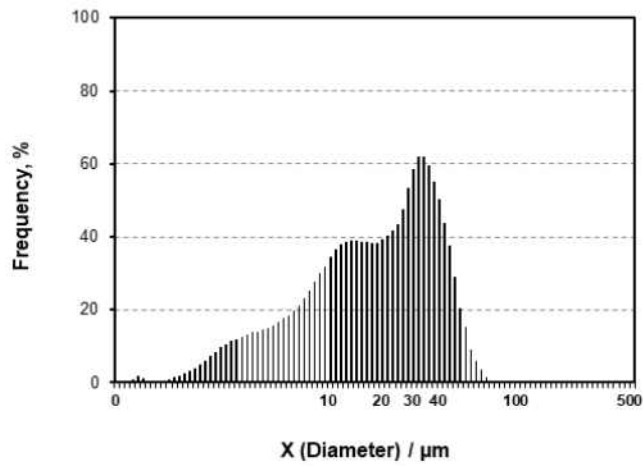


<Fig. 2.172> Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1).

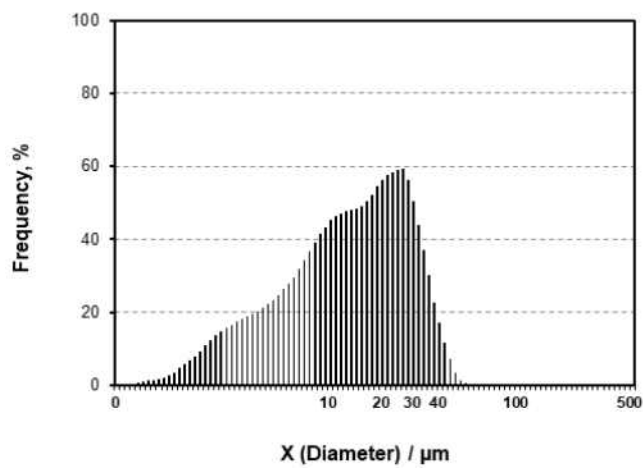




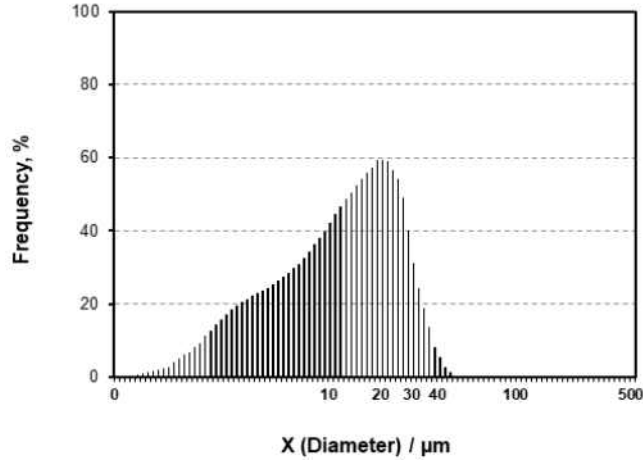
<Fig. 2.173> Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3).



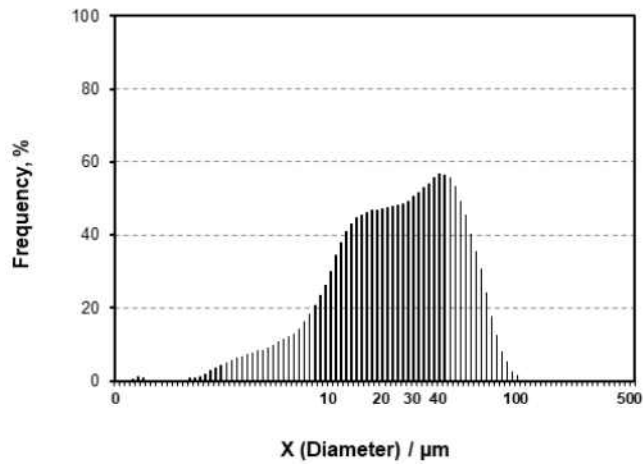
<Fig. 2.174> Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5).



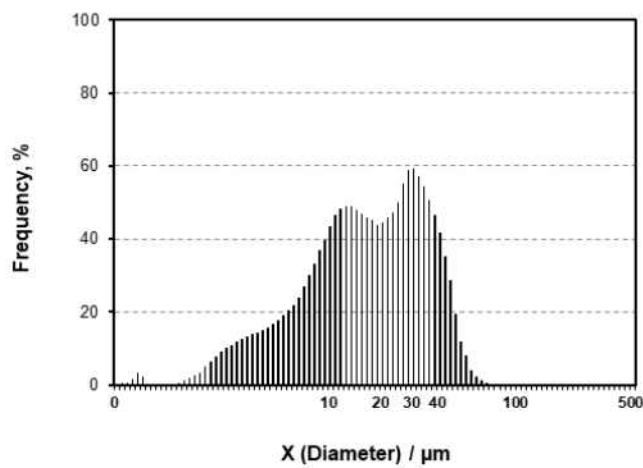
<Fig. 2.175> Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7).



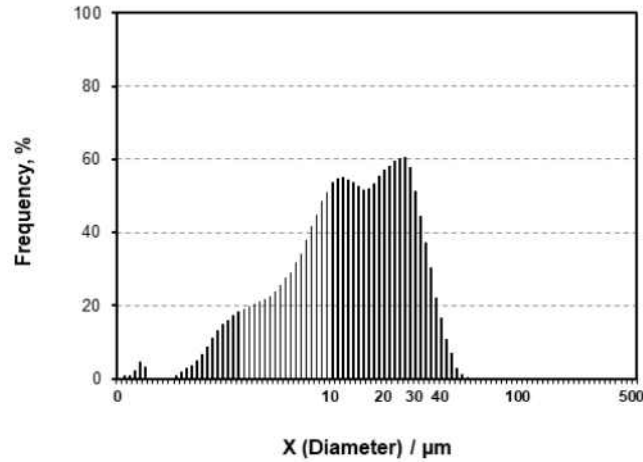
<Fig. 2.176> Particle size distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9).



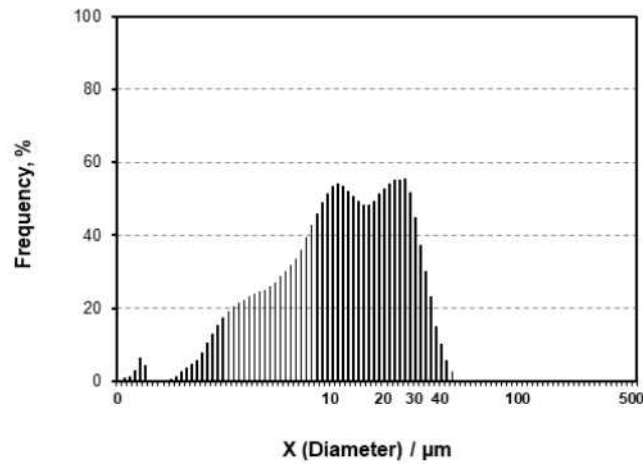
<Fig. 2.177> Particld size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 1).



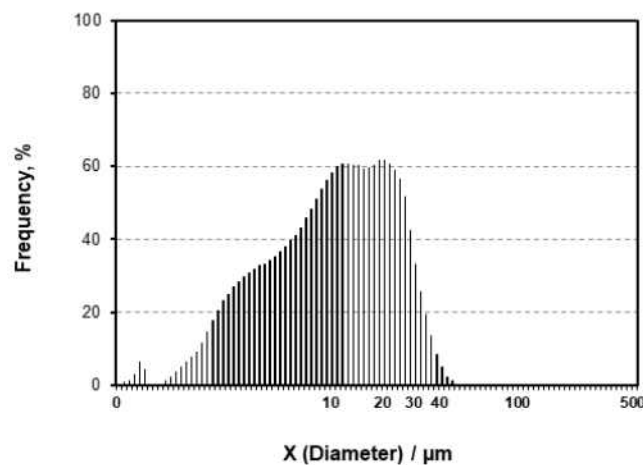
<Fig. 2.178> Particld size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 3).



<Fig. 2.179> Particld size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 5).



<Fig. 2.180> Particld size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 7).

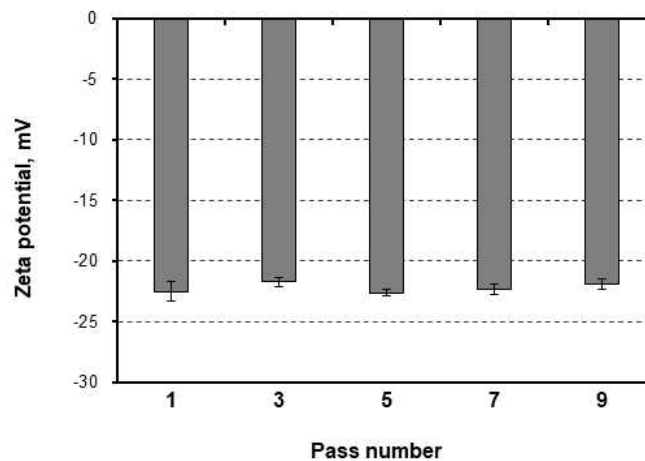


<Fig. 2.181> Particld size distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 9).

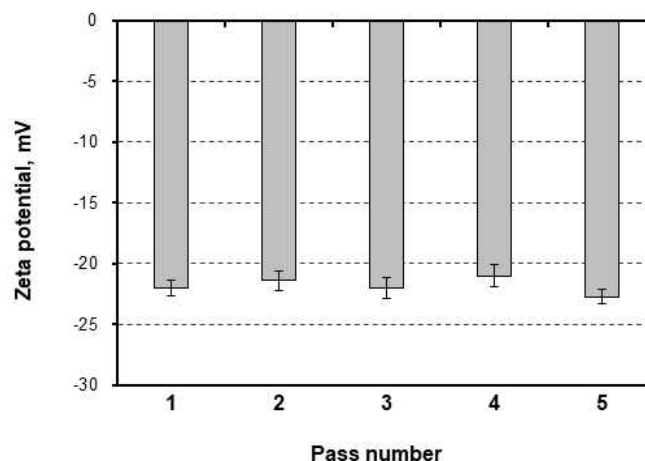
- 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 제타전위를 측정한 결과 모든 조건에서 -20 mV에서 -25 mV 수준인 것으로 나타났고 조건별 제타전위의 차이는 크

게 나타나지 않았음<Fig. 2.182>.

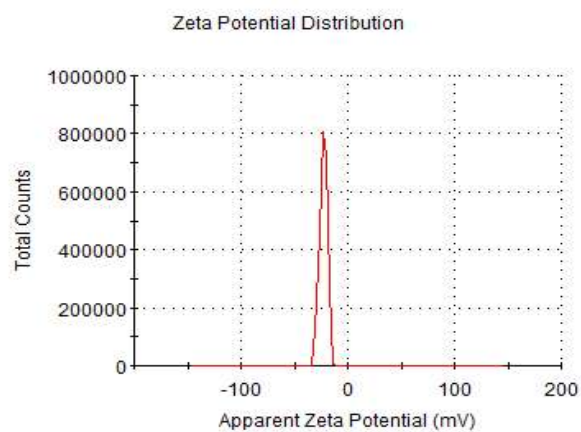
- 펄프 섬유의 경우 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로 이루어져 있는데 헤미셀룰로오스를 구성하는 다양한 당류 중 glucuronoxyylan이 펄프에 음전하를 부여하는 성질을 가짐. Glucuronoxyylan은 목재 100 g 당 카르복실기를 5-15 meq 함유하고 있기 때문에 물 속에 현탁액 상태의 섬유가 음전하를 띠게 됨.
- 이 외에도 크라프트 펄핑 시 알칼리 약품을 사용하므로 리그닌의 카르복실화 반응이 일어나고 이에 따라 카르복실기가 생성되기도 하며 표백과정에서 염소계 약품에 의해 카르복실기가 도입되기도 함.
- 기존의 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 경우에도 -17에서 -22 mV 수준의 제타전위를 가지는 것으로 확인되었기 때문에 과수부산물 표백 화학펄프는 기존 활엽수 표백 화학펄프 섬유와 유사한 전하 특성을 지니는 것으로 판단됨<Fig. 2.183>.
- 제타전위 측정할 때 신뢰도를 확인하기 위해서는 제타전위 분포 그래프의 형태를 확인하게 되는데 제타전위의 분포가 단분산(mono-dispersed)으로 나타나는 것으로 볼 때 측정 결과의 신뢰도가 높은 것으로 판단됨<Figs. 2.184-193>.



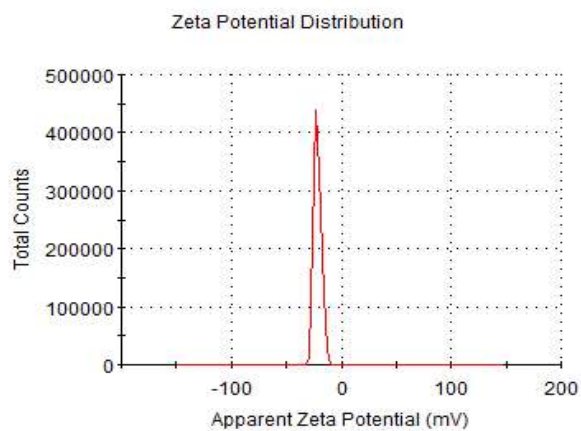
<Fig. 2.182> Zeta potential of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number.



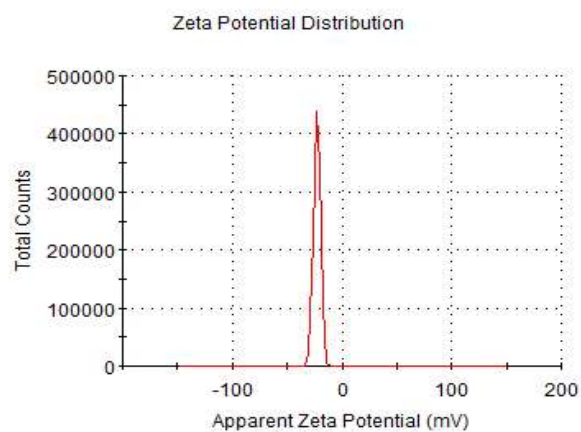
<Fig. 2.183> Zeta potential of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number.



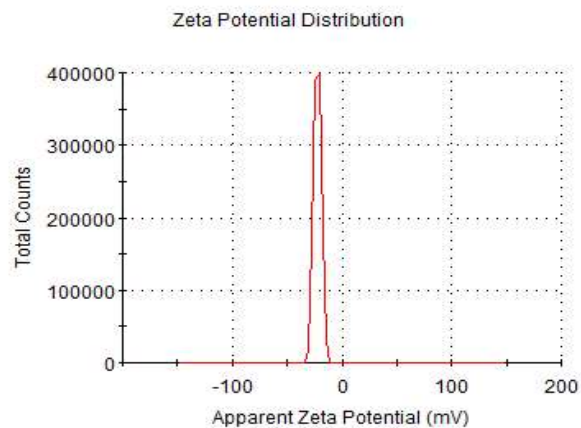
<Fig. 2.184> Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1).



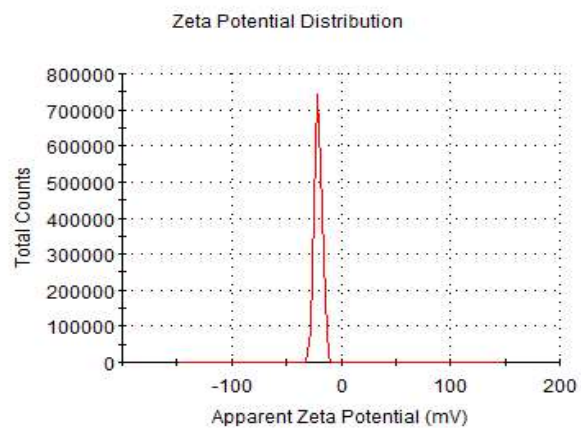
<Fig. 2.185> Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3).



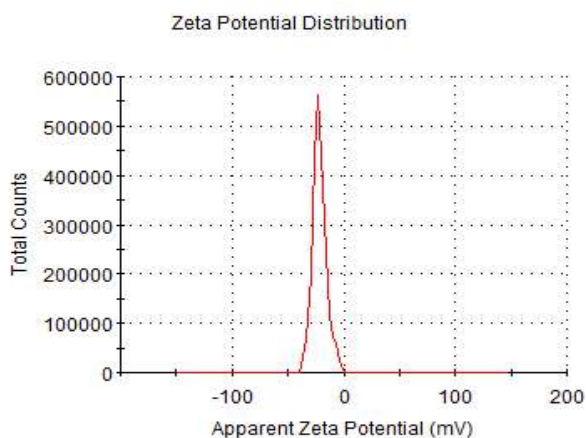
<Fig. 2.186> Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5).



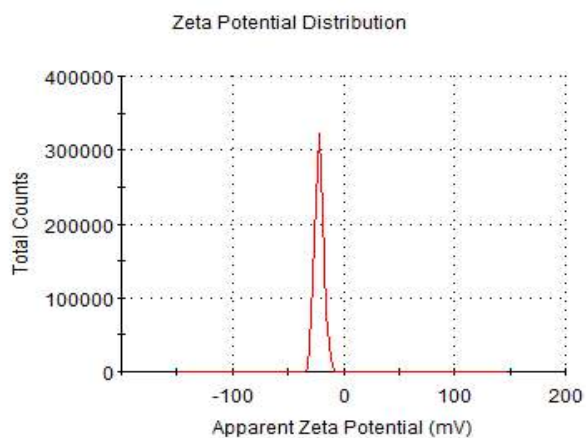
<Fig. 2.187> Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7).



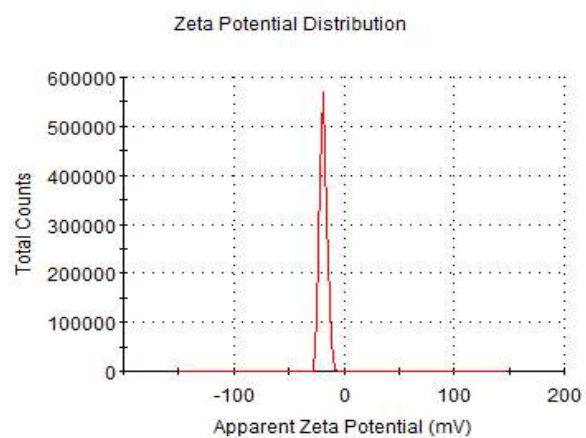
<Fig. 2.188> Zeta potential distribution of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9).



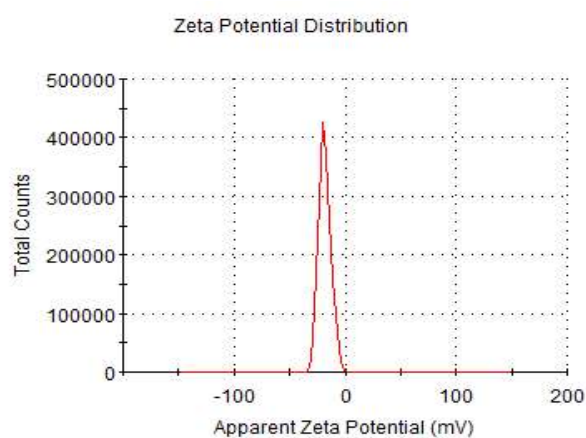
<Fig. 2.189> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 1).



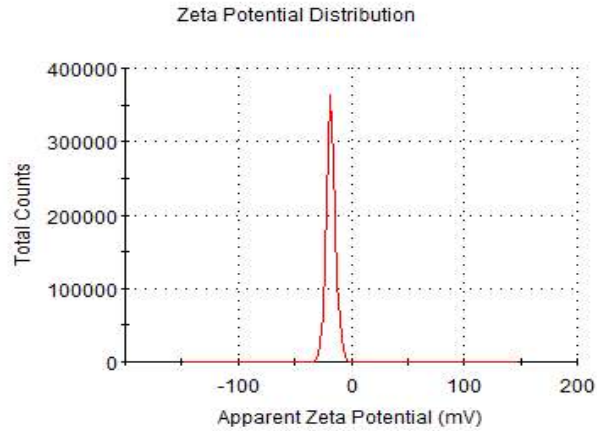
<Fig. 2.190> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 3).



<Fig. 2.191> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 5).

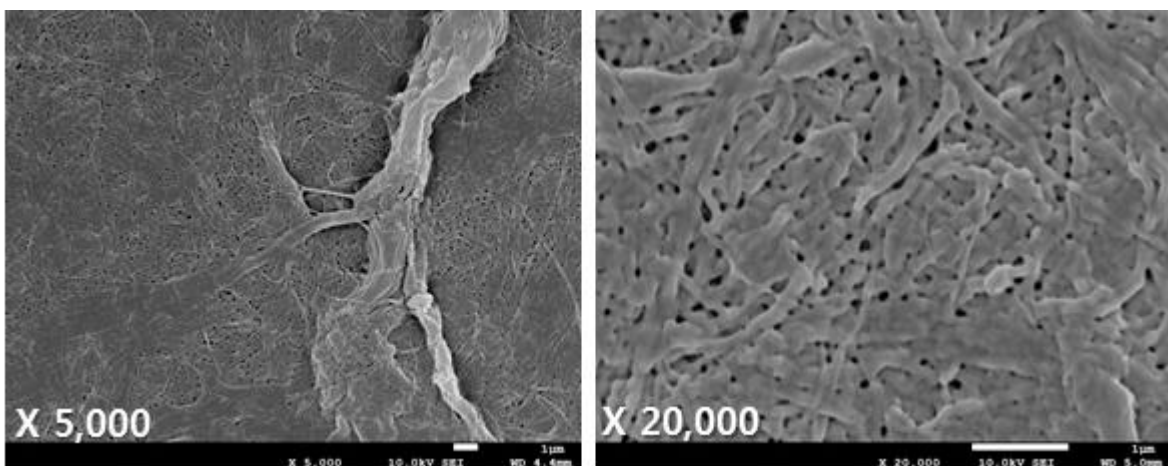


<Fig. 2.192> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 7).



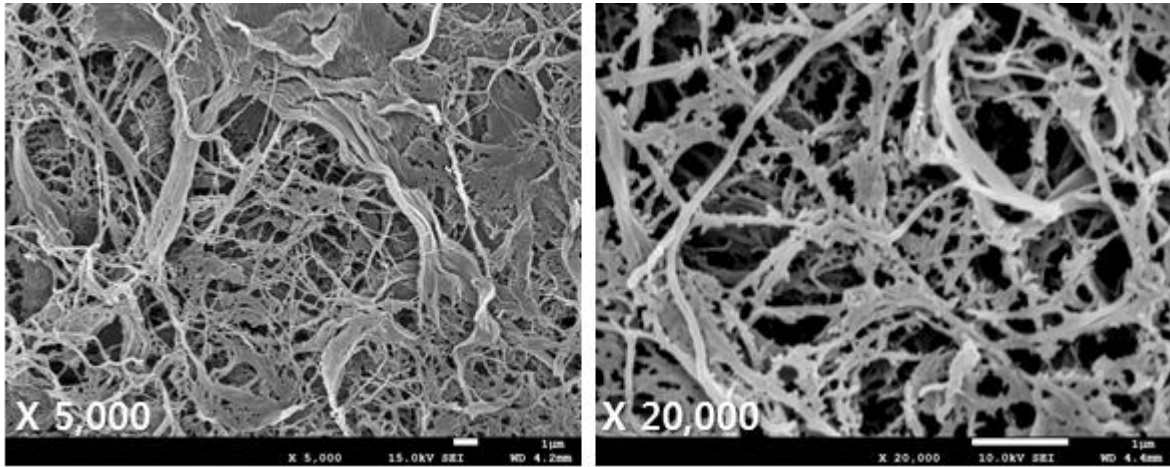
<Fig. 2.193> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP (pass number: 9).

- 전계 방사 주사현미경을 이용하여 과수부산물 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 이미지를 분석한 결과 패스횟수가 증가함에 따라 섬유폭이 감소하면서 전체적으로 섬유 크기가 균일해지는 것을 확인할 수 있음<Figs. 2.194-2.198>.
- 특히 1 pass 나노셀룰로오스의 FE-SEM 이미지의 경우 미분화되지 않은 큰 섬유가 발견되었으며 섬유가 뭉치는 현상이 발생하여 패드의 형성이 불균일하였음. 고배율 이미지에서도 섬유의 형태가 고르지 않고 명확한 개별 섬유의 형태를 나타내지 못함.
- 3 pass 나노셀룰로오스의 경우 전체적으로는 아직 큰 섬유가 포함되어 있고 균일성이 다소 떨어지나, 고배율 이미지에서는 개별 섬유의 형태를 잘 드러냄.
- 5 pass 이후 나노셀룰로오스의 경우 저배율 이미지에서도 패드의 형성이 고르게 나타났고 개별 섬유의 형태가 잘 드러나는 것을 확인할 수 있음.
- 활엽수 표백 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 경우에도 그라인더 패스횟수가 증가함에 따라 균일한 섬유를 나타냈으며 섬유폭이 감소하였음<Fig. 2.199>.

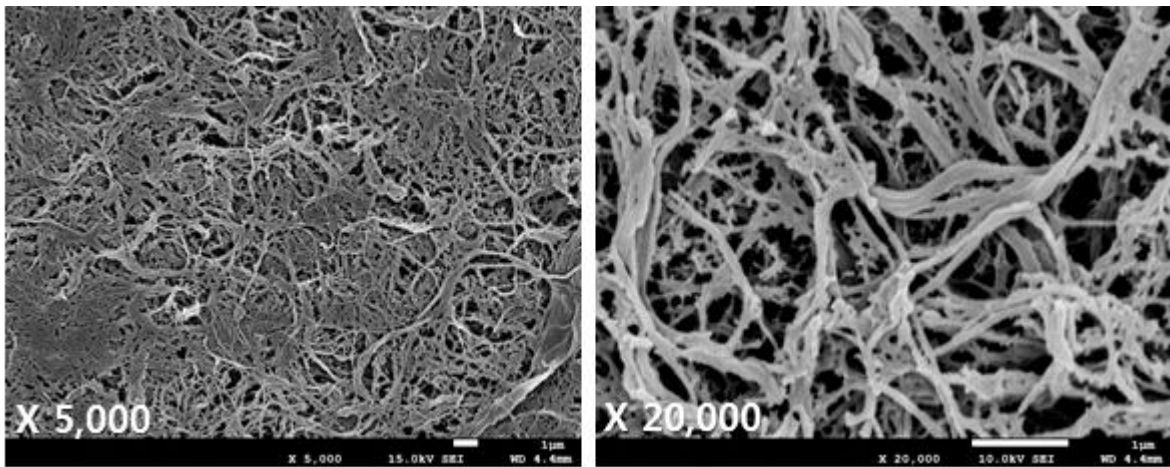


<Fig. 2.194> SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 1).

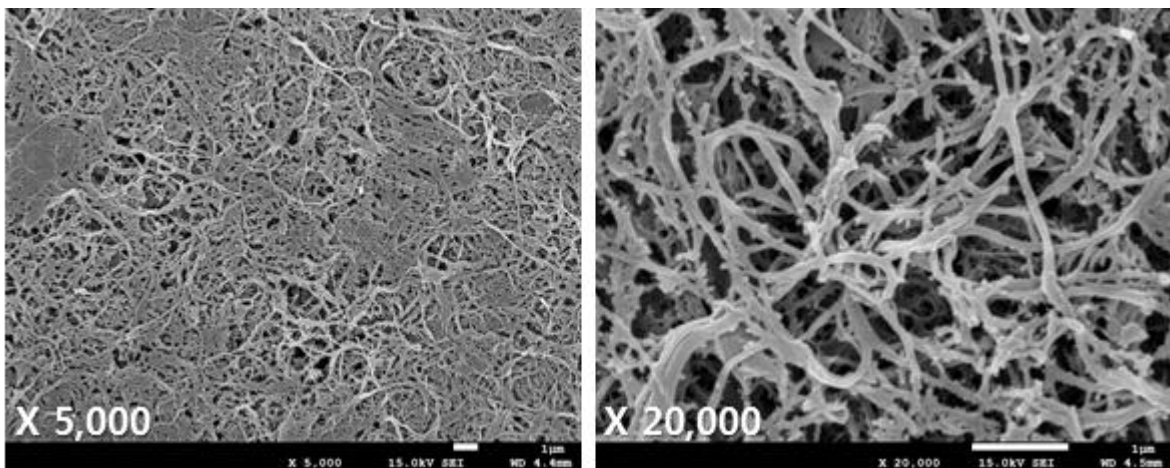




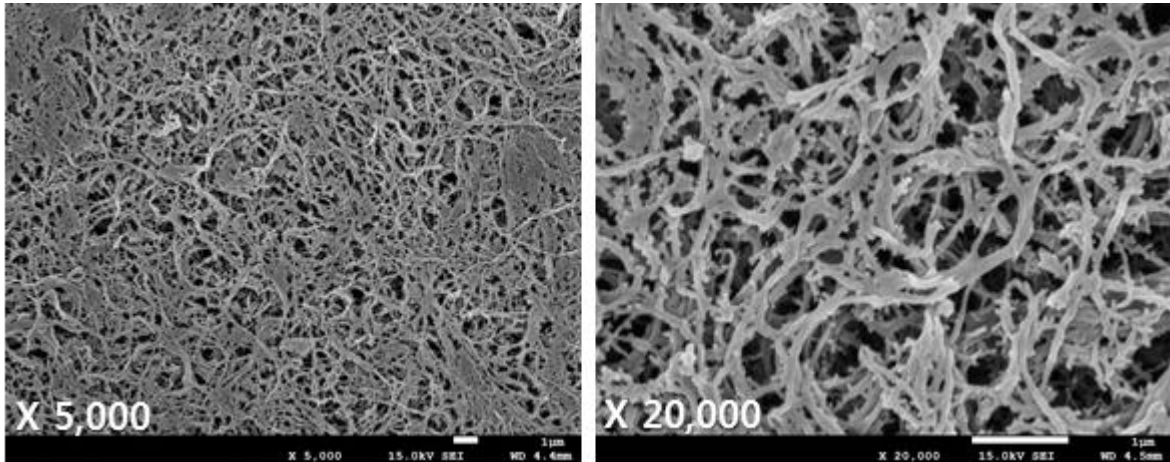
<Fig. 2.195> SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 3).



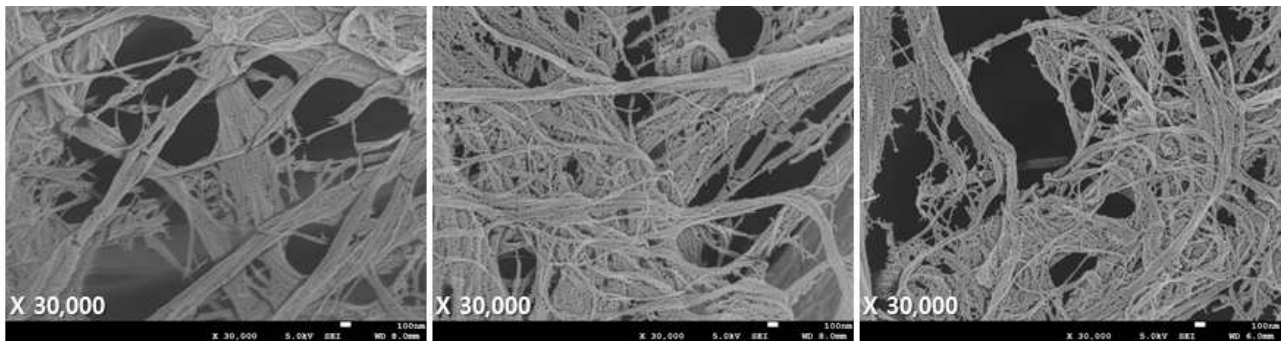
<Fig. 2.196> SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 5).



<Fig. 2.197> SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 7).

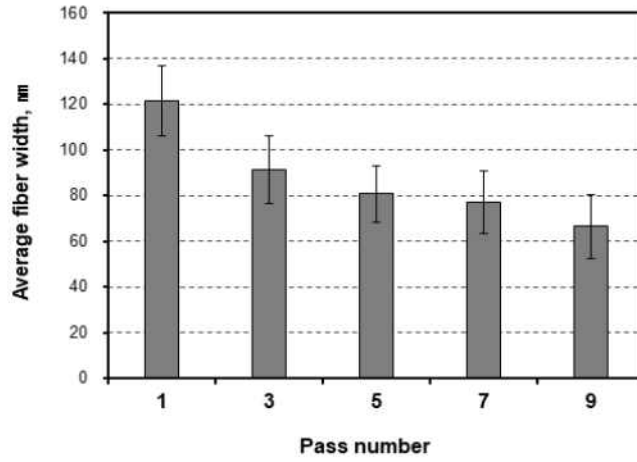


<Fig. 2.198> SEM images of CNF made from persimmon BKP (pass number: 9).

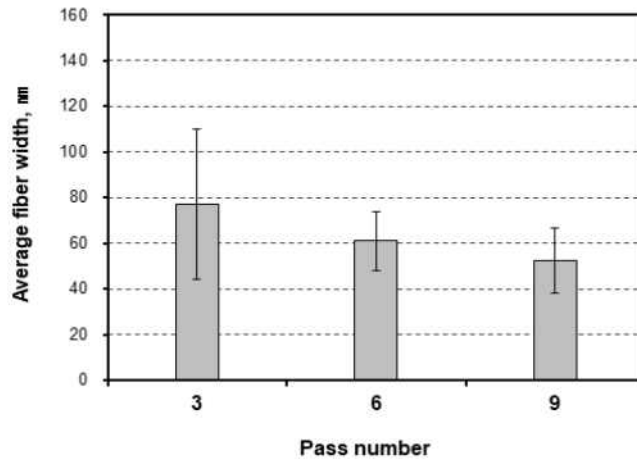


<Fig. 2.199> SEM images of CNF made from hardwood BKP (left: pass number 3, middle: pass number 6, right: pass number 9).

- FE-SEM 이미지를 이용하여 100개의 섬유폭을 측정하고 평균값을 Fig. 2.200에 나타냈음.
- 일반적으로 나노섬유의 기준은 섬유길이 아닌 섬유폭이 100 nm 이하인 섬유를 나노 섬유로 구분하고, 섬유가 셀룰로오스 섬유인 경우 나노셀룰로오스로 정의함. 그라인더 패스횟수가 증가함에 따라 섬유폭은 점차 감소하였고 오차 범위를 포함하여 5 pass 이후에서 나노셀룰로오스가 제조되는 것으로 나타남.
- 따라서 5 pass를 나노셀룰로오스 제조 기준으로 하여 5 pass 전후의 활엽수 표백 화학 펄프로 제조된 나노셀룰로오스의 섬유폭을 측정하였음<Fig. 2.201>.
- 5 pass 이전인 3 pass에서는 표준편차 범위가 100 nm 이상으로 나타나 마이크로 수준인 것으로 나타났고 5 pass 이후인 6 pass와 9 pass의 경우 100 nm 이하의 섬유폭으로 나노화가 이루어진 것을 확인할 수 있음.
- 나노셀룰로오스의 입도 결과와 동일한 경향을 나타냈으며 나노셀룰로오스의 제조 기준을 비교하면 입도 기준 대략 20  $\mu\text{m}$  이하에서 나노셀룰로오스가 제조되는 것으로 예상할 수 있음.
- 나노셀룰로오스의 유해성분 분석 결과를 참조 2에 도시하였는데 모든 항목에서 검출되지 않는 것으로 나타났고 이는 과일봉지 원지에 원료로 활용되어도 안정성에는 문제가 없을 것으로 예상됨.




<Fig. 2.200> Average fiber width of CNFs made from persimmon BKP as a function of pass number.



<Fig. 2.201> Average fiber width of CNFs made from hardwood BKP as a function of pass number.


<참조 2> 과수부산물 표백 화학펄프로부터 제조된 나노셀룰로오스의 유해성분 분석 결과서.



**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center



Page : 2/5

성적서번호 : **KM-191011-1148**  
 시료번호 : **1**  
 시료명 : **Persimmon CNF (cellulose nanofibril)**

**결과**


시료명	분석항목	단위	정량한계	결과
Persimmon CNF (cellulose nanofibril)	PCBs	mg/kg	0.5	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출

NOTE : 1) PCBs (Polychlorinated Biphenyls) : 기구 및 용기 포장의 기준 및 규격 고시전문  
 [제 2019-2호, 2019.1.9. 변경] 적용  
 기타 항목 : 적용 기준 없음  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Biphenyls) : GC/MS  
 As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음 (< 정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치


경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kot@koti.co.kr Home : http://www.koti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

₩KQTI-QP-19-03(1)



(주)한국품질시험원



## 다. 결론

- 입도 측정 : 패스횟수 증가에 따라 감소하여 최종 12  $\mu\text{m}$ 의 입도를 나타냄.
- 저전단점도 측정 : 패스횟수 증가에 따라 증가하여 약 1,800 cPs의 저전단점도를 나타냄.
- 제타전위 측정 : -20에서 -25의 결과를 나타내어 기존의 목재 펄프와 유사한 수준을 나타냄.
- 섬유형태 : 그라인딩이 진행됨에 따라 섬유의 형태가 균일해지고 뭉치는 현상이 감소함.
- 섬유폭 측정 : 패스횟수 증가에 따라 5패스 이상에서 나노크기 섬유가 생성됨.
- 나노화 과정에서 마이크로 그라인딩 작업이 원활하게 진행되었고, 제조된 나노셀룰로오스의 기본 물성 또한 기존의 목질계 펄프로 제조한 나노셀룰로오스와 유사하였기 때문에 이후 연구 적용에 문제가 없을 것으로 판단됨.
- 식약청 고시 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 의거하여 시험분석을 의뢰한 결과 모든 항목에서 유해성분이 검출되지 않아 향후 과수부산물 화학펄프로부터 제조된 나노셀룰로오스는 과일봉지 원지의 원료로 사용하는데 있어 유해성 관련 문제는 없을 것으로 판단됨.

## 5. 농업부산물 화학펄프의 물성 측정 및 적용기술 도출

### 가. 상업용 농업부산물(비목질계) 화학펄프 선정

- 본 연구에서는 농업부산물 화학펄프 제조를 위해 국내 주요 농업부산물로 왕겨와 감나무 부산물을 선정하였음.
- 주관기관인 경상대학교 연구팀에서는 농업부산물 화학펄프의 물성을 측정한 결과 종이의 강도 향상을 위해서는 감나무 부산물이 적합한 것으로 평가하였음.
- 이를 위하여 경상대학교 연구팀과 학술림 운영팀이 국내 유일 화학펄프 제조업체인 무림P&P에 의뢰한 결과 감나무 부산물 화학펄프를 제조할 수 없는 것으로 회신받았음.  
→ 협동기관인 남강제지 생산공정에서 현장테스트를 진행하려면 **전건무게 200-300 kg**이 필요하나 무림P&P에서 1회 화학펄프 생산량은 **전건무게 5 ton** 이상이기 때문에 감나무 부산물 화학펄프를 생산하기 어려움.
- 따라서 본 연구팀에서는 현장테스트가 가능하면서 본 연구에서 생산한 감나무 부산물 화학펄프의 모델로 사용할 수 있는 상업용 농업부산물 혹은 비목질계 화학펄프에 대해 조사를 실시하였는데 국내 유일 펄프제조업체인 무림P&P의 자료에 따르면 Table 2.24와 같이 펄프를 구분할 수 있음.
- 일반적으로 사용되는 목질계 펄프와 재생펄프 이외 상업화되어 있는 비목질계 혹은 농업부산물 펄프로는 짚펄프, 바가스펄프, 갈대펄프, 대나무펄프, 인피섬유펄프, 린터펄프 등이 있음.
- 농업부산물 혹은 비목질계 화학펄프 중 본 과제와 관련된 화학펄프로는 짚펄프, 갈대펄프, 대나무펄프, 인피섬유펄프로 분류됨. 이들 펄프와 관련하여 문헌조사와 펄프 수입업체들에 문의한 결과를 바탕으로 Table 2.25과 같이 평가를 실시하였고 최종적으로 **대나무 화학펄프**를 본 과제의 감나무 화학펄프의 모델 펄프로 선정하였음.

<Table 2.24> Wood pulp and non-wood based pulp types used worldwide

구분	내용	
Wood Pulp	침엽수 (Softwood Pulp)	섬유길이가 길고 강도가 높음
	활엽수 (Hardwood Pulp)	섬유길이가 짧아 지합, 평활도가 좋고 Bulk가 높음
DIP (Deinking Pulp)	탈목 펄프	인쇄폐지에서 잉크를 제거해 재생한 펄프(Recycled 펄프라고도 함)
Nonwood Pulp	Straw Pulp (짚펄프)	벼짚, 밀짚, 보리 등의 식물 섬유를 원료로 하여 만든 펄프
	Bagasse Pulp (비가스펄프)	사탕수수대를 원료로 만든 펄프
	Reed Pulp (갈대펄프)	갈대를 원료로 이용
	Bamboo Pulp (대나무펄프)	대나무를 원료로 이용
	Best Fiber Pulp (인피섬유펄프)	인피섬유를 원료로 하여 만든 펄프로서 종류에는 대마, 삼지, 닥, 삼피, 아마, 저마, 저피, 활마 등이 있음
	Linter Pulp (린터펄프)	목화씨에서 나온 린터를 원료로 하여 만든 펄프
	Rag Pulp (널마펄프)	면이나 마류 널마를 원료로 만든 펄프
	Kenaf Pulp	Kenaf로 만든 펄프

<Table 2.25> Evaluation results for selecting chemical pulp made from agricultural(non-woody) byproducts

(평가방법 : 각 항목에 대해 우수한 순서로 1, 2, 3, 4점으로 하여 **총점이 낮은 순으로 순위 평가**)

평가 항목	짚펄프	갈대펄프	대나무펄프	인피섬유펄프
국내 발생량	1	3	2	4
수집 용이성	1	3	2	3
감나무 화학펄프와 물성 유사성 (침엽수와 활엽수 화학펄프 중간 수준)	4	3	1	2
강도 향상 효과	4	3	2	1
구입 가능성 (전건무게 200 kg 이상)	4	3	1	3
총점	14	15	8	13
종합 순위	<b>대나무펄프 &gt; 인피섬유펄프 &gt; 짚펄프 &gt; 갈대펄프</b>			

- 대나무 화학펄프는 국내에서 생산되지 않기 때문에 국내 펄프수입업체(정호산업)를 통해 중국 생산업체에서 생산한 대나무 표백 화학펄프(전건무게 255 kg)를 구입하였음.

## 나. 연구방법

- 공시재료 : 중국산 대나무 표백 화학펄프(아래 대나무 화학펄프 혹은 Bamboo), 착색지 원료인 활엽수 표백 화학펄프(아래 활엽수 화학펄프 혹은 HwBKP)를 사용하였음(Figs. 2.202-2.203). 대조군으로 경상대학교 연구팀이 제조한 감나무 부산물 화학펄프(아래 과수부산물 화학펄프 혹은 Persimmon)와 무림P&P 제공 침엽수 표백 화학펄프(아래 침엽수 화학펄프 혹은 SwBKP)를 사용하였음.



<Fig. 2.202> Bamboo BKP used in this research.



<Fig. 2.203> Hardwood BKP used in this research.

- 화학펄프 펄프의 해리 : 대나무 화학펄프를 포함한 4종류 화학펄프의 초기 특성을 측정하기 위해 실험실용 벨리비터(Valley beater, Daeil Machinery Co.Ltd, South Korea)를 이용하여 15분간 해리를 실시하였음.
- 초기 여수도 측정 : 캐나다 여수도 측정기(Canadian Freeness Tester)를 이용하여 캐나다 여수도(mLCSF)를 측정하였음.

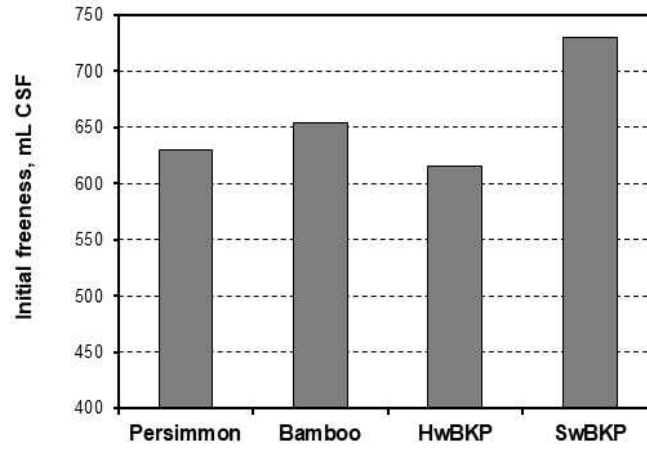
- 섬유 길이 및 섬유폭 측정 : 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 평균 섬유장(length weighted average fiber length)과 평균 섬유폭(average fiber width)을 측정하였음.
- 섬유 형태 분석 : 광학현미경(BX51, Olympus, Japan)을 이용하여 펄프 섬유의 현미경 이미지를 촬영하였음.
- 대나무 화학펄프의 유해성분 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음.
- 분리고해 및 혼합고해 실시 : 실험실용 벨리비터(Valley beater, Daeil Machinery Co. Ltd, South Korea)를 이용하여 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 고해하였음. 분리고해를 할 때는 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 각각 고해하여 여수도를 575 mLCSF로 조절하였고 이후 수초지 제조시 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 1:9, 7:3, 5:5로 혼합하였음. 혼합고해는 고해처리 이전에 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 1:9, 7:3, 5:5로 혼합한 후 고해처리를 실시하여 혼합펄프의 최종 여수도를 575 mLCSF로 조절하였고 수초지에 사용하였음.
- 원료별 수초지 제조 : 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하고 항온항습기에서 23°C, 50% RH에서 24시간 조습처리 하였음.
- 수초지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크(TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 광산란계수를 측정하였음.

## 다. 연구결과

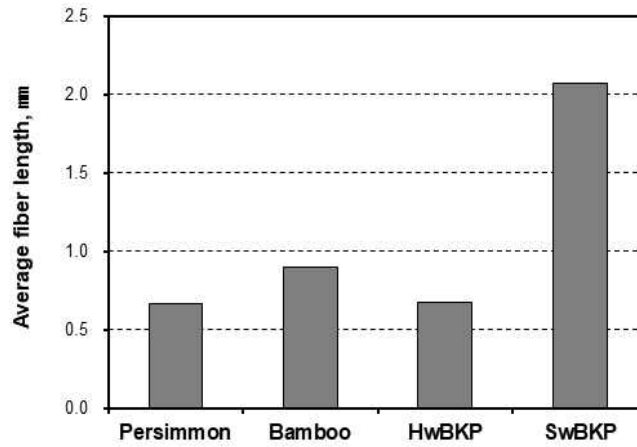
### (1) 농업부산물 화학펄프의 물성 측정

- 초기 여수도는 펄프 자체의 탈수성을 나타내는 특성으로 펄프 선정에 중요한 인자임. 감나무 부산물 화학펄프는 초기 여수도가 630 mLCSF, 대나무 화학펄프는 654 mLCSF를 나타냈고 활엽수 화학펄프와 침엽수 화학펄프는 각각 615, 730 mLCSF를 나타냄. 이로 볼 때 감나무 부산물 화학펄프 및 대나무 화학펄프는 활엽수 화학펄프와 유사한 탈수 특성을 가지고 있는 것으로 판단됨<Fig. 2.204>.
- 평균 섬유장은 침엽수 화학펄프가 가장 크게 나타났고 감나무 부산물 화학펄프가 가장 낮게 나타났으나 활엽수 화학펄프와 큰 차이를 보이지 않았고 대나무 화학펄프는 0.90 mm로 감나무 부산물 화학펄프에 비해 다소 높게 나타났음<Fig. 2.205>.
- 평균 섬유폭 또한 침엽수 화학펄프가 가장 높게 나타났고 감나무 부산물 화학펄프, 활엽수 화학펄프, 대나무 화학펄프 순으로 감소하였지만 침엽수 화학펄프를 제외한 나머지 펄프들은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단됨<Fig. 2.206>.

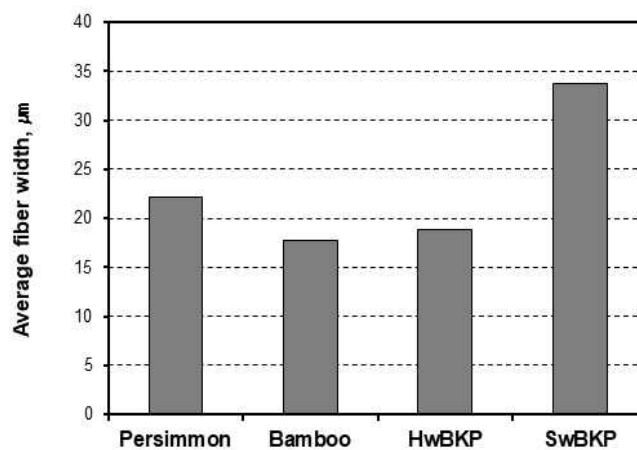




<Fig. 2.204> Initial freeness as a function of types of pulp.



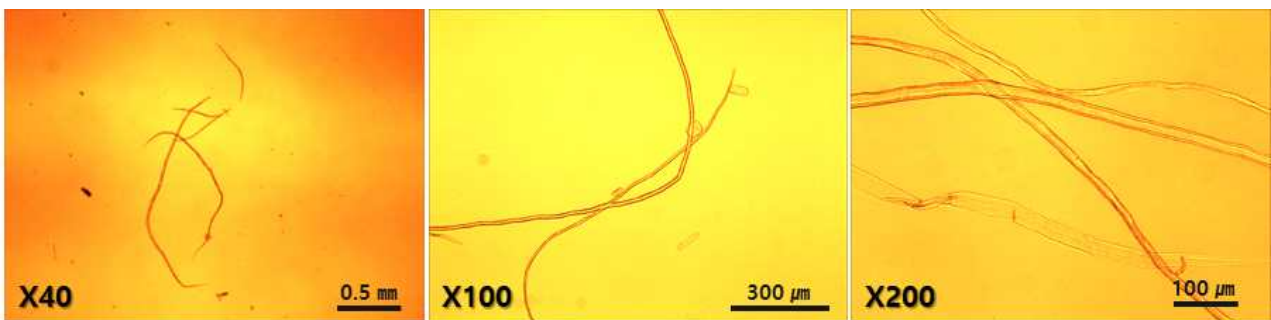
<Fig. 2.205> Average fiber length as a function of types of pulp.



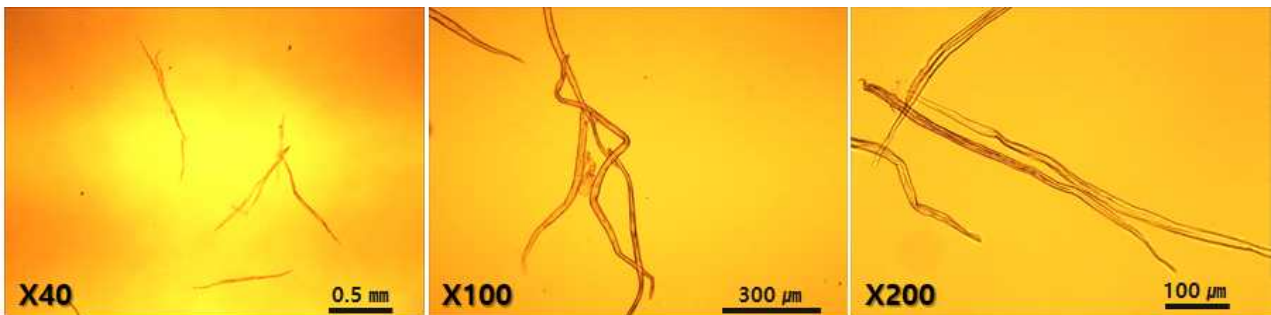
<Fig. 2.206> Average fiber width as a function of types of pulp.

- 대나무 화학펄프와 감나무 부산물 화학펄프의 형태를 비교해 보면 대나무 화학펄프가 약간 길지만 전체적으로 섬유 형태는 유사한 것으로 판단됨<Figs. 2.207-2.208>.

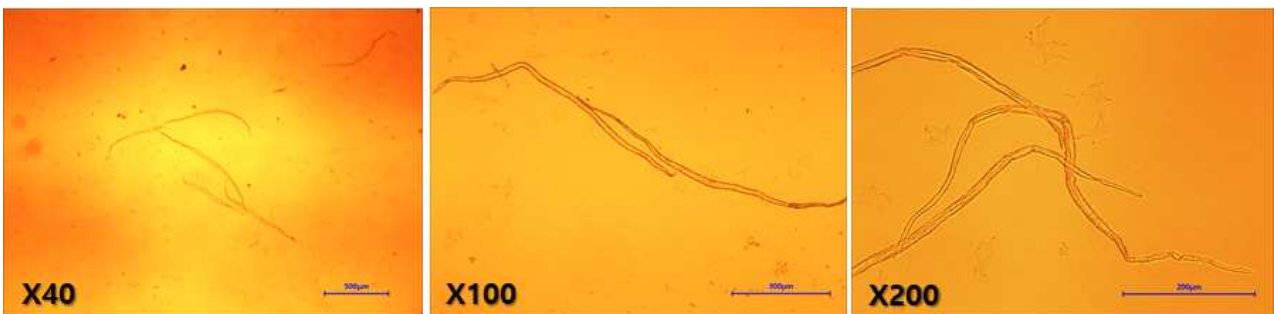
- 또한 대나무 화학펄프와 침엽수 화학펄프, 활엽수 화학펄프를 비교해 보면 침엽수 화학펄프는 다른 두 펄프에 비해 상대적으로 길고 대나무 화학펄프와 전혀 다른 형태를 가지고 있으나 대나무 화학펄프는 활엽수 화학펄프에 비해 상대적으로 길지만 형태는 유사한 것으로 판단됨<Fig. 2.207, 2.209-2.210>.
- 펄프 섬유 자체의 주요 물성을 평가한 결과 대나무 펄프는 감나무 부산물 펄프와 유사한 특성을 가지고 있어 모델 화학펄프로 활용할 수 있는 것으로 판단됨.
- 과일봉지 원지에 적용하려면 유해성이 검증되어야 하기 때문에 대나무 화학펄프 자체의 유해성분 분석을 의뢰하였고 대나무 화학펄프의 유해물질과 중금속 분석 결과를 참조 3에 도시하였는데 모든 항목에서 검출되지 않는 것으로 나타남. 따라서 유해성에는 문제가 없는 것으로 판단됨.



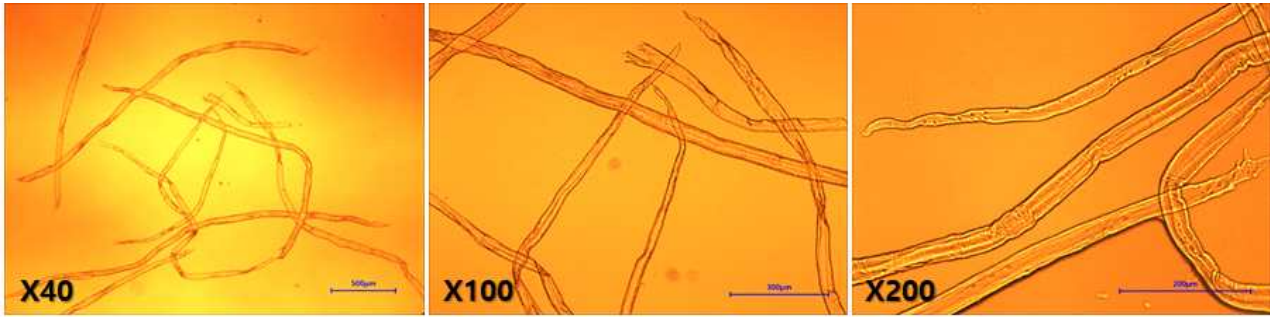
<Fig. 2.207> Microscopic images of bamboo BKP.



<Fig. 2.208> Microscopic images of persimmon BKP.




<Fig. 2.209> Microscopic images of hardwood BKP.



<Fig. 2.210> Microscopic images of softwood BKP.

<참조 3> 대나무 화학펄프의 유해물질 및 중금속 분석 결과서.



**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center



Page : 3/5

성적서번호 : **KM-191011-1148**  
 시료번호 : **2**  
 시료명 : **대나무 펄프**

**결과**

시료명	분석항목	단위	정량한계	결과
대나무 펄프	PCBs	mg/kg	0.5	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출

NOTE : 1) PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : 기구 및 용기 포함의 기준 및 규격 고시전문  
 [제 2019-2호, 2019.1.9. 변경] 적용  
 기타 항목 : 적용 기준 없음  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
 As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음 (< 정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 값과치

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 율도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

fkQTI-QP-19-03(1)

한국품질시험원

### (3) 농업부산물 화학펄프의 적용 기술 도출

- 협동기관인 남강제지는 박엽지를 생산하는 제지회사이기 때문에 인쇄용지나 판지와 비교하면 생산공정이 상대적으로 복잡하지 않기 때문에 종이제품의 품질에 대한 주요 영향인자로는 고해공정과 원료(펄프, 첨가제)의 배합임.
- 본 연구에서는 착색지의 강도 향상을 위해 농업부산물 펄프 혹은 나노셀룰로오스 적용 기술을 각각 개발하고자 하고 2차년도에서는 농업부산물 펄프의 적용 기술을 도출하고자 함. 이를 위해 농업부산물 화학펄프의 고해방식과 배합비에 따른 종이의 강도를 평가하여 최적 고해방식과 배합비를 선정하고자 함.
- Fig. 2.211에서 도시한 바와 같이 착색지는 두 층(ply)이 합지 형태로 제조되고 윗층(top)에는 활엽수 화학펄프가 주원료로 사용되기 때문에 본 연구에서는 대나무 화학펄프로 활엽수 화학펄프를 일부 대체하고자 함. 따라서 활엽수 화학펄프와 대나무 화학펄프의 고해 조건과 배합비에 따른 종이의 강도 변화를 평가하였음.

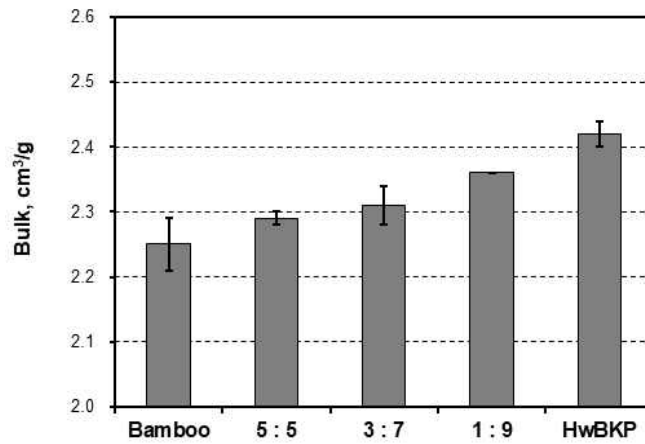


<Fig. 2.211> Raw materials and structure of colored paper.

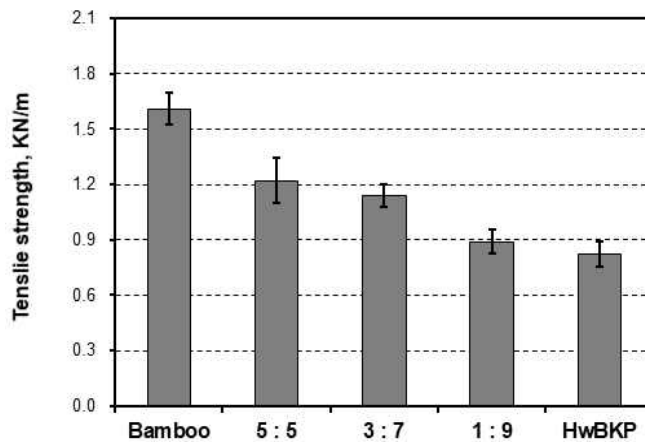
- 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 각각 575 mLCSF로 고해를 실시한 후 최종 지료 조성과정에서 혼합비율을 5:5, 3:7, 1:9로 조정하여 수초지의 물성을 측정하였음.
- 575 mLCSF로 분리 고해된 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조된 수초지의 별크를 비교해 보면 대나무 화학펄프가 활엽수 화학펄프에 비해 더 낮은 별크를 나타냈고 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 수초지의 별크는 감소함을 확인할 수 있음<Fig. 2.212>.
- 분리 고해된 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조된 수초지의 인장강도를 비교해 보면 대나무 화학펄프가 활엽수 화학펄프보다 더 높은 인장강도를 나타냈고 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 인장강도는 증가하였음. 또한 1:9에서 3:7로 증가할 때는 인장강도 상승폭이 크지만 이후에는 증가폭이 높지 않음<Fig. 2.213>.
- 분리 고해된 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조된 수초지의 파열강도를 비교해 보면 대나무 화학펄프가 활엽수 화학펄프보다 더 높은 파열강도를 나타냈고 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 인장강도는 증가하였음. 또한 인장강도와 마찬가지로 1:9에서 3:7로 증가할 때는 파열강도 상승폭이 크지만 이후에는 증가폭이 높지 않음<Fig. 2.214>.
- 일반적으로 종이의 강도는 지료로 사용되는 섬유 자체 강도 또는 섬유 간 결합면적으로 평가할 수 있는데, 이 때 광산란계수의 경우 섬유 간 결합면적의 직접적인 영향을 받기 때문에 섬유 간 결합면적에 대한 지표로 활용됨. 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조된 수초지의 광산란계수를 비교해 보면 강도가 더 높은 대나무 펄프가 더 낮은 광산란계수를 나타내고 대나무 화학펄프의 혼합비율이 증가할수록 광산란계수가 증가하였는데 이는 대나무 화학펄프의 혼합에 따라 섬유 간의 결합이 증가함을 나타냄

<Fig. 2.215>.

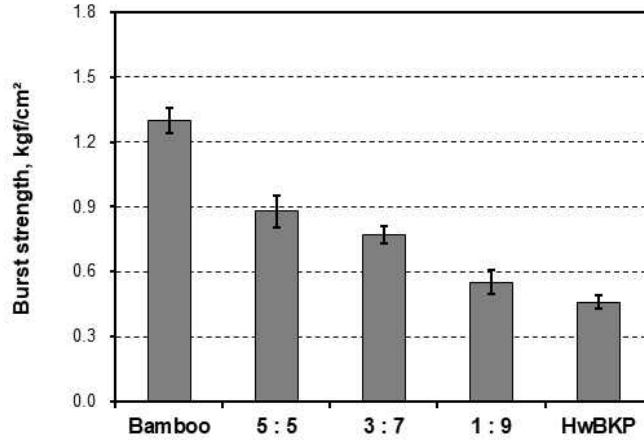
- 수초지의 불투명도를 측정한 결과 펄프와 배합비에 관계없이 전체적으로 99% 이상의 높은 불투명도를 나타냄<Fig. 2.216>.



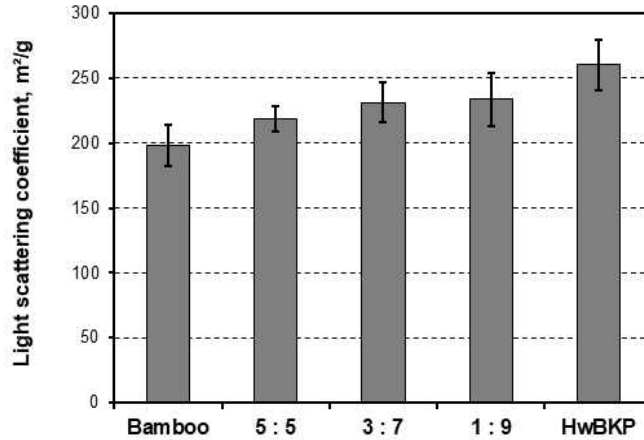
<Fig. 2.212> Bulk of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining.



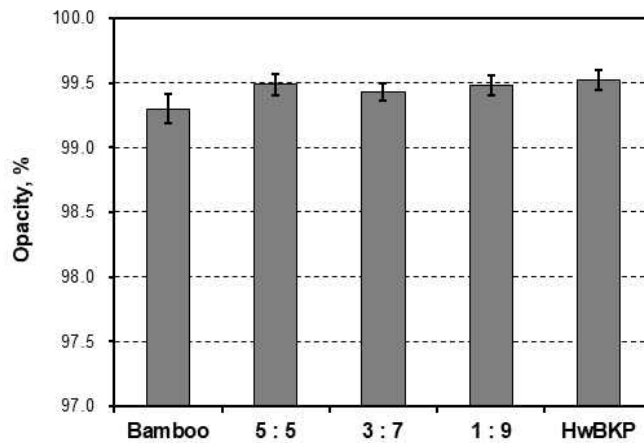
<Fig. 2.213> Tensile strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining.



<Fig. 2.214> Burst strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining.

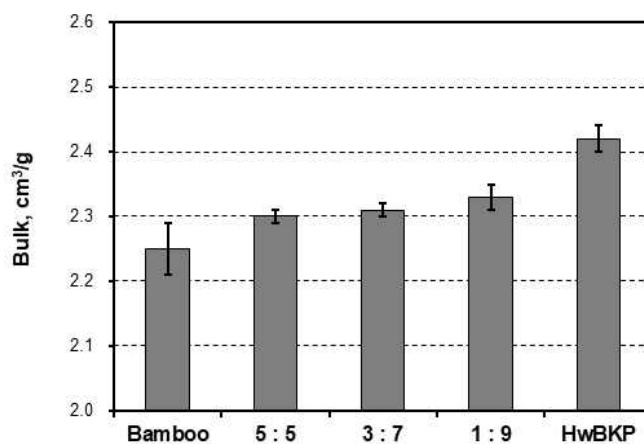


<Fig. 2.215> Light scattering coefficient of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining.

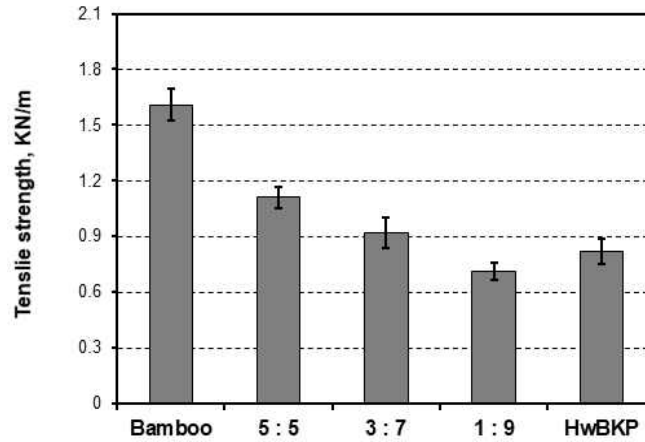


<Fig. 2.216> Opacity of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from separate refining.

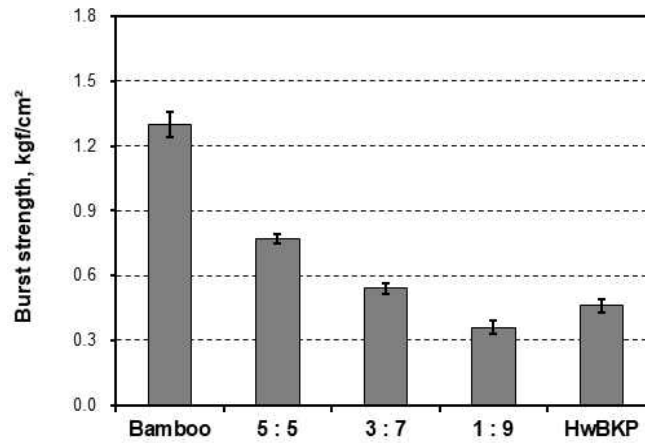
- 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 전건 무게 기준으로 비율 5:5, 3:7, 1:9로 혼합된 지료를 575 mLCSF로 고해를 실시한 후 수초지를 제조하였고 수초지의 주요 물성을 측정하였음.
- 혼합 고해된 지료로 제조된 수초지의 벌크를 Fig. 2.217에서 살펴보면 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 수초지의 벌크는 상승함을 확인할 수 있음. 또한 분리 고해와 비교해 보면 혼합 고해된 수초지가 더 높은 벌크를 나타냄.
- 혼합 고해된 지료로 제조된 수초지의 인장강도를 Fig. 2.218에 나타냈고 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 인장강도는 증가하였음. 또한 분리 고해된 펄프로 제조된 수초지와 마찬가지로 1:9에서 3:7로 증가할 때는 인장강도 상승폭이 크지만 이후에는 증가폭이 높지 않음. 분리 고해와 비교해보면 혼합 고해가 상대적으로 낮은 인장강도를 나타냄.
- 혼합 고해된 지료로 제조된 수초지의 파열강도를 Fig. 2.219에 도시하였고 대나무 화학펄프의 배합비가 증가함에 따라 파열강도는 증가하였음. 대나무 화학펄프의 혼합비율이 증가하면서 파열강도가 직선적으로 증가하였으나 분리 고해와 비교하면 혼합 고해가 상대적으로 낮은 파열강도를 나타냄.
- 혼합 고해와 배합비에 따른 수초지의 광산란계수를 살펴보면 분리 고해 조건과 마찬가지로 대나무 화학펄프의 배합비가 증가할수록 광산란계수는 낮게 나타났고 섬유 간의 결합면적이 증가하는 것을 나타냄<Fig. 2.220>.
- 수초지의 불투명도를 측정한 결과 분리 고해와 동일하게 펄프와 배합비에 관계없이 전체적으로 99% 이상의 높은 불투명도를 나타냄<Fig. 2.221>
- 전체적으로 불 때 대나무 화학펄프의 투입에 따라 종이의 강도가 증가하였고 분리 고해 후 지료를 혼합하여 제조하는 것이 종이의 강도 향상에는 더 유리한 것으로 판단됨. 또한 종이의 강도 향상과 경제성을 동시에 고려하면 대나무 펄프의 혼합비율은 30%를 넘지 않는 것이 유리한 것으로 판단됨.



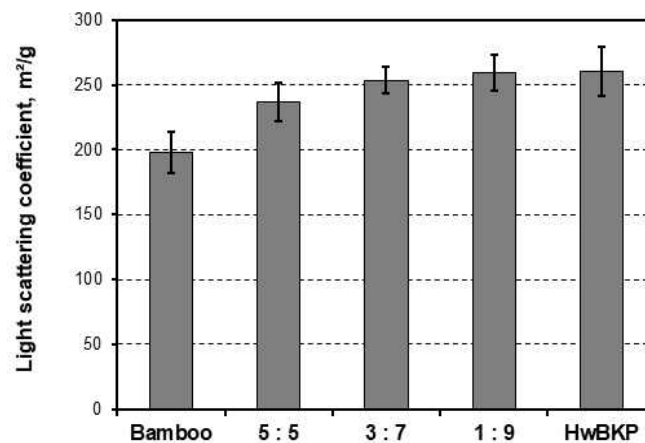
<Fig. 2.217> Bulk of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining.



<Fig. 2.218> Tensile strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining.

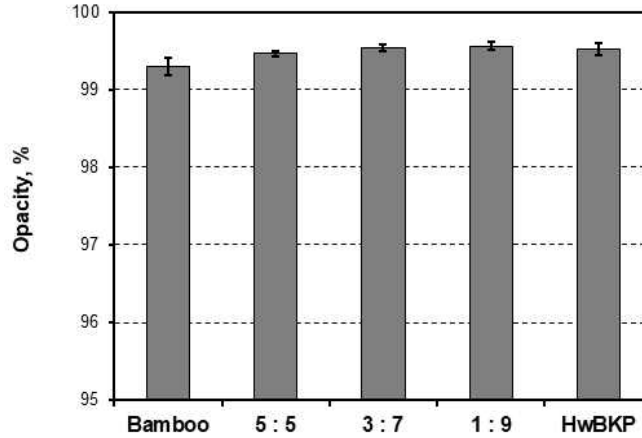


<Fig. 2.219> Burst strength of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining.



<Fig. 2.220> Light scattering coefficient of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining.





<Fig. 2.221> Opacity of handsheet as a function of mixing ratio bamboo and hardwood BKPs made from mixed refining.

라. 결론

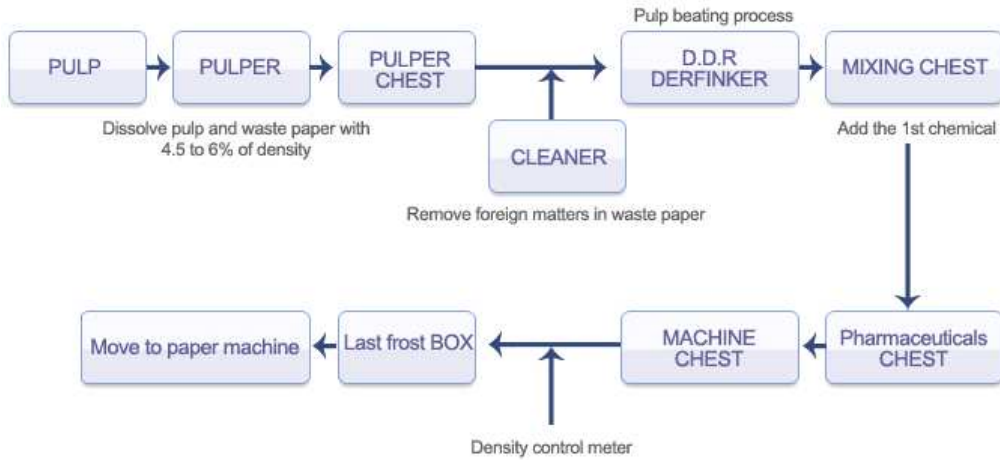
- 농업부산물로 제조된 화학펄프 중에서 감나무 부산물 화학펄프를 강도향상에 유리한 펄프로 판단하였으나 국내에서 생산이 불가능하고 해외에서 구입 또한 불가능했기 때문에 감나무 부산물 화학펄프와 유사한 특성을 가지면서 남강제지 생산공정에서 현장 테스트가 가능한 비목질계 펄프로 대나무 표백 화학펄프를 선정함.
- 대나무 화학펄프는 초기 여수도, 섬유 길이, 섬유폭, 섬유 형태를 고려하면 감나무 부산물 화학펄프와 유사한 특성을 가지고 있어 현장테스트를 위한 과수부산물 화학펄프의 모델(대체) 펄프로 적합한 것으로 판단됨.
- 전체적으로 볼 때 대나무 화학펄프의 투입에 따라 종이의 강도가 증가하였고 분리 고해 후 지료를 혼합하여 제조하는 것이 종이의 강도 향상에는 더 유리한 것으로 판단됨. 또한 종이의 강도 향상과 경제성을 동시에 고려하면 대나무 화학펄프의 혼합비율은 30%를 넘지 않는 것이 유리한 것으로 판단됨.
- 향후 국내 펄프회사에서 감나무 부산물 화학펄프를 생산할 수 있다면 감나무 부산물 화학펄프는 과일봉지 원지에 충분히 활용될 수 있을 것으로 사료됨.

6. 농업부산물 화학펄프 적용 현장테스트 진행

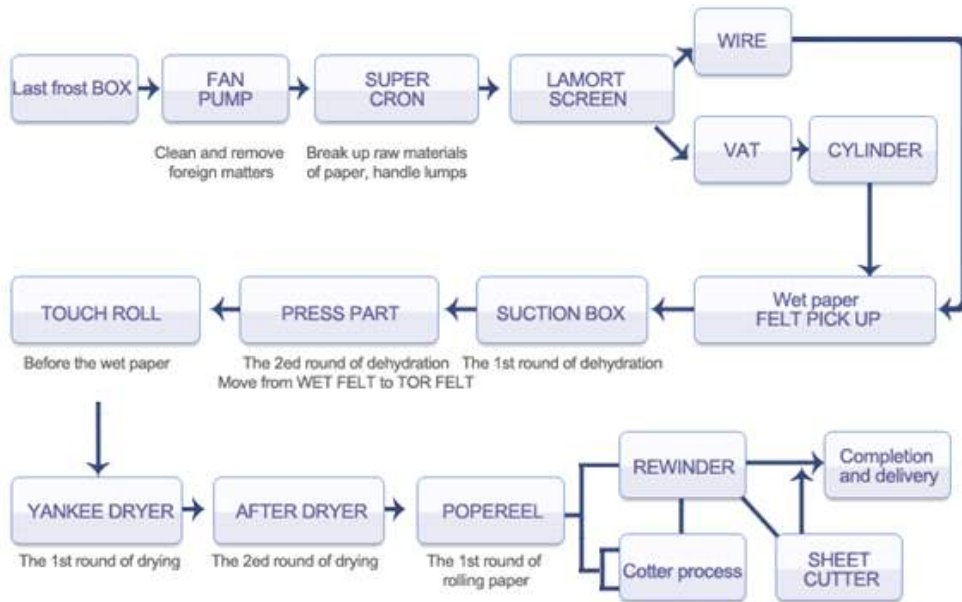
가. 남강제지 제지공정 및 현장테스트 조건

- 남강제지 생산공정은 크게 지료 조성공정과 초지공정으로 구분됨<Figs. 2.222-2.223>.
- 지료 조성공정은 천연펄프나 재생펄프를 펄퍼에 해리한 다음 정선공정과 고해공정을 통해 지료가 준비되고 지종에 따라 필요한 약품이 투입된 후 머신 체스트로 이동함.
- 준비된 지료는 초지공정으로 이송되고 Vat와 헤드박스에서 두 층으로 지료가 분사된 후 합지되고 이후 탈수, 압착, 건조 공정(양키 드라이어)을 통해 최종적으로 과일봉지 원지가 생산됨.
- 본 과제에서는 신규 펄프 적용을 통한 착색지의 강도 변화를 평가하기 위해서 초지공정

은 일반적인 조건으로 유지하고 지료 조성공정을 중심으로 테스트 조건을 적용하였음.



<Fig. 2.222> Stock preparation process of Namgang-paper.



<Fig. 2.223> Papermaking process of Namgang-paper.

- 착색지 생산에 사용되는 원료는 활엽수 표백 화학펄프, 유리간지, 폐신문지(ONP)가 사용되나 현장테스트에서는 대나무 표백 화학펄프로 활엽수 표백 화학펄프를 일부 대체하고자 하였음. 현장테스트 조건을 정리하면 Table 2.26과 같음.
- 협동기관인 남강제지의 생산 스케줄에 맞춰 착색지 48 g/m<sup>2</sup>을 생산할 때 주관기관과 협동기관이 공동으로 현장테스트를 진행하였음. 초출 시 대나무 화학펄프가 혼합된 착색지를 먼저 생산하였고 대나무 화학펄프가 완전히 소진된 후 기존 원료 조건으로 대나무 화학펄프가 혼합되지 않은 대조군 착색지를 생산하였음. 현장테스트를 진행할 때 대나무 화학펄프 투입에 따른 공정조건 변화를 파악하기 위해 백수 수질을 분석하였고 제조된 테스트 제품과 기존 착색지의 물성을 측정하였는데 각각의 측정항목을 Table 2.27에 정리하였음.

- 착색지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크 (TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425)를 측정하였음.
- 펄퍼에서 대나무 화학펄프 투입 모습, 착색지 테스트 제품 생산 등을 포함하는 현장테스트 모습을 <Figs. 2.224-2.226>에 도시하였음.

<Table 2.26> Mill test conditions for manufacturing colored paper containing bamboo BKP

항 목	현장테스트 조건	기존 생산조건
대나무 화학펄프 투입	펄퍼	-
펄프의 고해방식	분리고해 (활엽수 표백 화학펄프와 대나무 화학펄프 각각 고해)	유사한 원료는 펄퍼에서 혼합으로 해리한 후 혼합고해 실시
지료 배합	믹싱 체스트 대나무 화학펄프 : 활엽수 표백화학펄프 = 2 : 8	활엽수 표백 화학펄프 단독
착색지 전체 원료 조건	대나무 화학펄프 + 활엽수 표백 화학펄프 + 유리간지 + 폐신문지	활엽수 표백 화학펄프 + 유리간지 + 폐신문지

<Table 2.27> Measurements for mill test

분 류	측정 항목
공정 변수	백수의 농도, pH, 전기전도도, COD
품질 변수	인장강도, 파열강도, 불투명도



<Fig. 2.224> Bamboo BKP used for manufacture of colored paper.



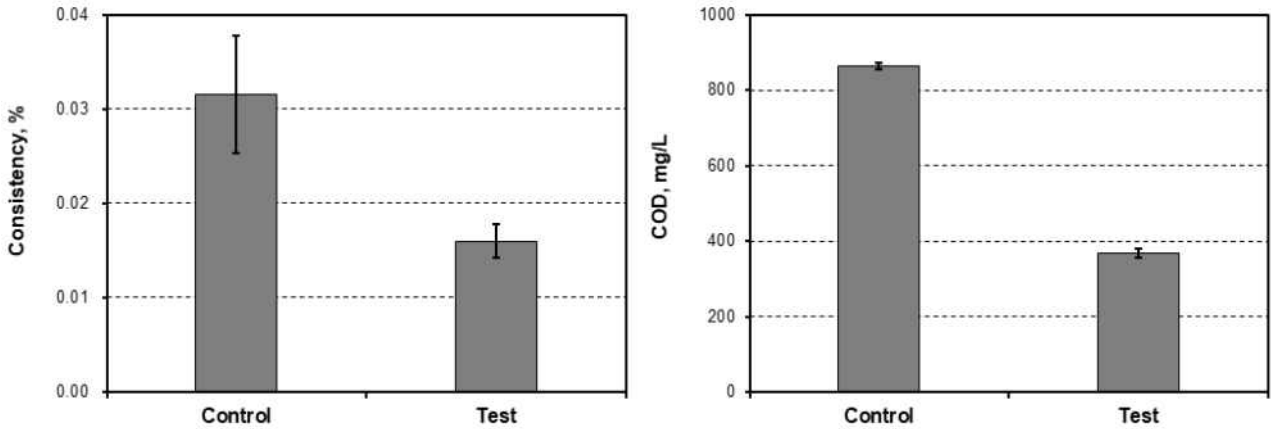
<Fig. 2.225> Bamboo BKP addition into the stock for refining.



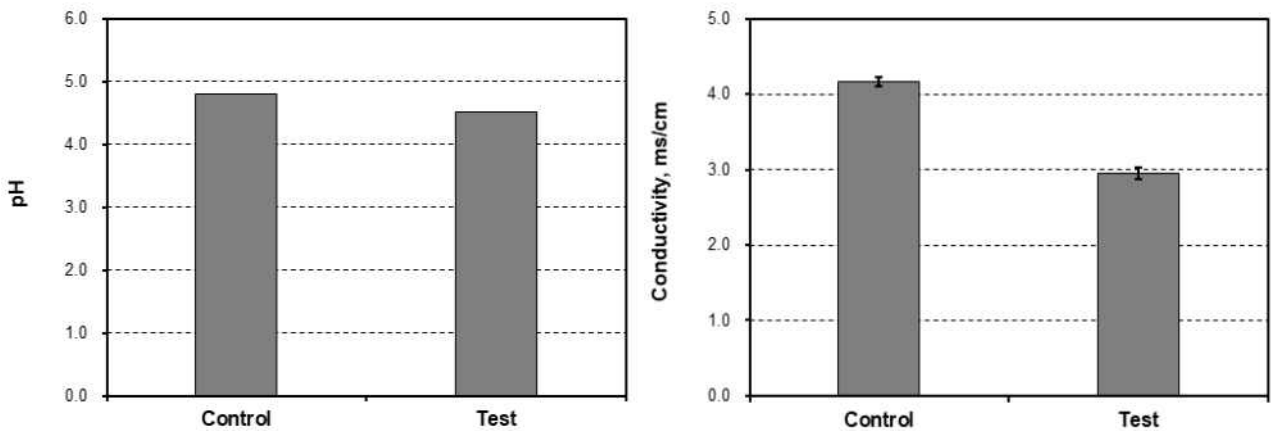
<Fig. 2.226> Manufacturing process of the colored paper containing bamboo BKP.

#### 나. 연구결과

- ① 대나무 화학펄프 적용 현장테스트에서 공정 변수에 대한 실험결과
  - 대나무 화학펄프 투입에 따라 백수의 농도는 다소 감소하였고 백수의 유기물 함량을 나타내는 COD의 경우에도 감소하였는데 이는 대나무 화학펄프가 활엽수 표백 화학펄프에 비해 길어 보류가 상대적으로 더 잘되기 때문이라고 판단됨<Fig. 2.227>.
  - 대나무 화학펄프가 투입되더라도 백수의 pH는 큰 변화를 보이지 않았으나 전기전도도는 다소 감소하였는데 이는 향후 추가로 분석이 필요한 것으로 판단됨<Fig. 2.228>.
  - 전체적으로 판단하면 대나무 화학펄프 투입에 따라 보류도가 상승하여 백수의 수질이 개선되는 것으로 볼 때 신규 화학펄프 투입에 따라 공정조건이 악화되는 현상은 고려하지 않아도 될 것으로 판단됨.



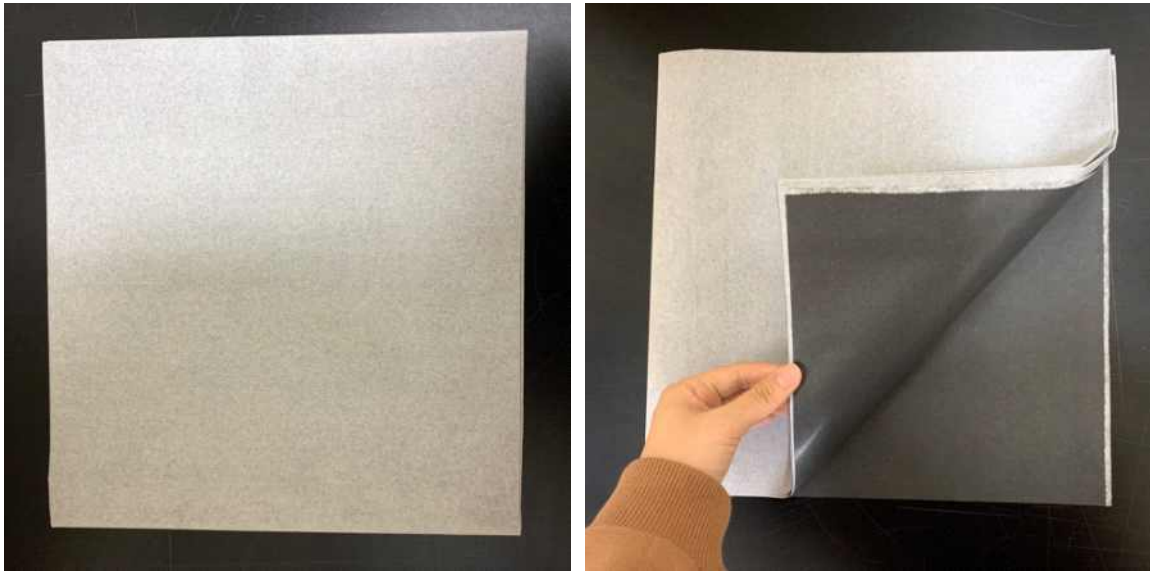
<Fig. 2.227> Consistency(left) and COD(right) of white water collected in mill test.



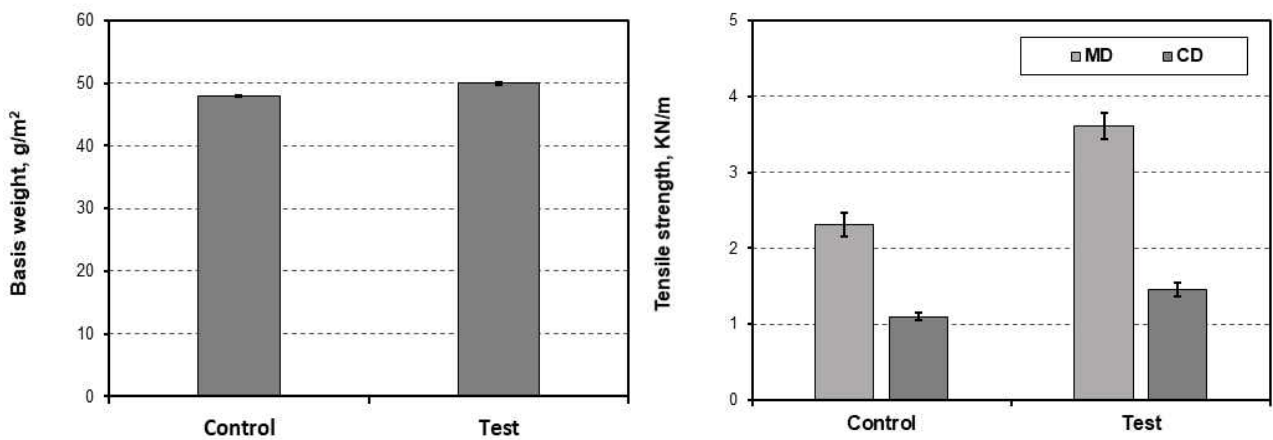
<Fig. 2.228> pH(left) and conductivity(right) of white water collected in mill test.

② 대나무 화학펄프 적용 현장테스트에서 품질 변수에 대한 실험결과

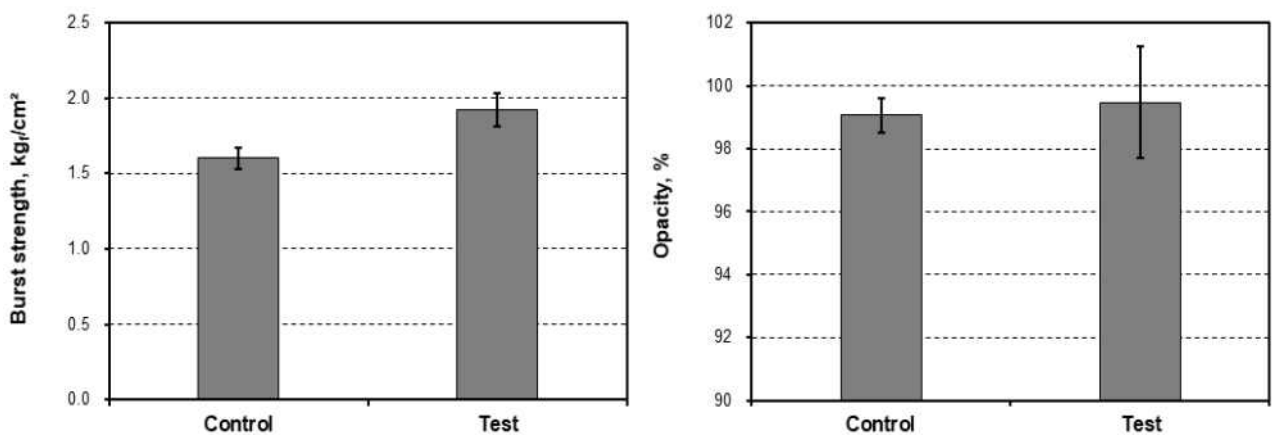
- 대나무 화학펄프 투입에 따른 테스트 제품의 이미지를 Fig. 2.229에 도시하였음. 윗면은 활엽수 표백 화학펄프와 혼합하여 제조되었기 때문에 백색을 띠고 있고 뒷면은 폐신문지와 검정 염료를 사용하여 제조되었기 때문에 흑색을 띠고 있음.
- 대나무 화학펄프 미투입 착색지와 대나무 화학펄프가 투입된 테스트 제품의 평량과 인장강도를 살펴보면 현장테스트 시 목표 평량은 48 g/m<sup>2</sup>이었기 때문에 47-49 g/m<sup>2</sup> 수준으로 나타났음. 또한 인장강도의 경우 대나무 화학펄프가 투입됨에 따라 인장강도는 MD 방향 기준으로 2.80 kN/m에서 3.58 kN/m로 상승하였음<Fig. 2.230>.
- 대나무 화학펄프 투입에 따라 파열강도는 1.60 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>에서 1.92 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>로 상승함을 확인할 수 있었고 불투명도는 염료가 사용됨에 따라 기존 제품과 테스트 제품 모두 99%의 불투명도를 나타냈음<Fig. 2.231>.
- 결과적으로 불 때 대나무 표백 화학펄프 혹은 농업부산물 화학펄프 적용 시 생산공정 상 큰 문제가 발생하지 않았고 테스트 제품의 품질을 평가한 결과 종이의 인장강도, 파열강도는 상승하였고 불투명도는 동등 수준으로 나타났음.



<Fig. 2.229> Colored paper prototype manufactured by the addition bamboo BKP (left: top side, right: bottom side).



<Fig. 2.230> Basis weight(left) and tensile strength(right) of colored paper prototype containing bamboo BKP.



<Fig. 2.231> Burst strength(left) and opacity(right) of colored paper prototype containing bamboo BKP.

- 대나무 화학펄프 적용에 따른 공정 및 테스트 제품 품질을 경상대 연구팀과 남강제지 생산팀에서 면밀히 평가한 후 참조 4와 같이 정리하였음.

<참조 4> 대나무 화학펄프 적용 현장테스트 결과 요약서.

## 현장테스트 결과 확인서

1. 테스트 제목 : 대나무 표백화학펄프 적용 착색지 시험 생산
2. 시행날짜 : 2019년 9월 26일 목요일, 10:00~22:00
3. 현장테스트 조건
  - 과일봉지 지종 배봉지 48 g/m<sup>2</sup> 생산시 현장테스트 진행
  - 중국에서 수입한 대나무 펄프 약 200 kg 사용
  - 대나무 펄프와 활엽수 펄프를 2:8 비율로 투입, 품질 안정화 이후 투입 펄프의 소진까지 생산공정과 품질의 평균값으로 평가 항목의 달성 여부 파악
4. 테스트 결과
 

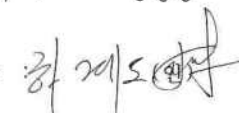
평가 항목	평가 조건	목표치	달성	비 고
인장강도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 대비 15% 상승	기준 : 2.80 kN/m 테스트 : 3.58 kN/m 달성도 : 27.8 %	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)
파열강도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 대비 15% 상승	기준 : 1.60 kg/cm <sup>2</sup> 테스트 : 1.92 kg/cm <sup>2</sup> 달성도 : 20.0 %	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)
불투명도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 대비 10% 상승	기준 : 99.07 % 테스트 : 99.48 % 달성도 : 0.41 %	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)

\* 목표치에서 기준은 대나무 펄프가 적용되기 이전 동일한 지종과 평량의 인장강도, 파열강도, 불투명도를 나타냄.

위 현장테스트 결과가 사실임을 확인합니다.

소속 : (주)남강제지

직위 : 공장장

이름 : 

### 다. 결론

- 농업부산물인 감나무 부산물 화학펄프의 모델 상업용 펄프인 대나무 화학펄프를 적용하여 남강제지 생산공정에서 착색지 48 g/m<sup>2</sup>으로 현장테스트를 진행함.

- 활엽수 표백 화학펄프와 대나무 표백 화학펄프를 분리 고해한 후 배합비율을 2:8로 조정하여 착색지를 생산함.
- 종합적으로 살펴보면 대나무 표백 화학펄프 혹은 농업부산물 화학펄프 적용 시 생산과정상 큰 문제가 발생하지 않고 제품의 인장강도 및 파열강도는 20% 이상 상승하고 불투명도는 동등 수준인 95% 이상을 나타낼 것으로 판단됨.

## 7. 현장테스트 시제품의 물성 측정 및 문제 해결방안 도출

### 가. 공인기관 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정 및 결과

#### ① 분석 방법

- 농업부산물 화학펄프의 대체 펄프인 대나무 표백 화학펄프를 적용한 착색지 테스트 제품의 품질을 객관적으로 평가하기 위해 국가공인기관인 한국건설생활환경시험연구원에 의뢰함<Table 2.28>.

<Table 2.28> Items measured by certificate authority

평가 항목	표준 측정법
인장강도	KS M ISO 1924-2:2009
파열강도	KS M ISO 2758:2016
불투명도	KS M ISO 2471:2009

- 또한 기존 착색지와 대나무 표백 화학펄프가 투입된 착색지 테스트 제품의 유해성을 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음.

#### ② 분석 결과

- 국가공인기관 측정결과 Table 2.29에서 도시한 바와 같이 기존 제품 대비 인장강도와 파열강도의 증가율이 목표인 15%를 모두 상회하는 결과가 나왔고 불투명도의 경우에도 기존 제품과 동등 수준으로 나타남. 따라서 대나무 표백 화학펄프를 적용하여 2차년도 목표는 달성한 것으로 판단됨.



<Table 2.29> Performance indicate and goal achievement

평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	목표치(증가율)	증가율 실적
인장강도(kN/m)	2.92	3.73	기준 대비 15% 상승	27.8%
파열강도(kPa)	144	206	기준 대비 15% 상승	43.1%
불투명도(%)	99.5	96.8	기준 대비 동등 수준 (95% 이상)	95% 이상

- 식약청 고시 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 의거하여 시험분석을 의뢰한 결과 모든 항목에서 유해물질이 검출되지 않아 향후 대나무 화학펄프가 과일봉지 원지의 원료로 사용될 때 유해성과 관련 문제는 없을 것으로 판단됨.

나. 과수원 현장 적용을 위한 과일봉지로서의 성능 측정 및 결과

평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	품질관리 기준	평가 결과
평량 (g/m <sup>2</sup> )	48.3	50.2	48.0 - 51.0	품질 유지
두께 (μm)	70.5	70.5	70 ± 5	품질 유지
투기도 (초)	14	15	10초 이상	품질 유지
투광률 (%)	0.3	0.3	0.2 - 0.6	품질 유지
색상 (L)	71.1	72.0	70 이상	품질 유지
색상 (a)	-0.3	-0.4	0 ± 2	품질 유지
색상 (b)	-0.6	-0.2	0 ± 2	품질 유지

- 과일봉지로서 과일에 영향을 미칠 수 있는 과일봉지의 물성인 평량, 두께, 투기도, 투광률, 색상을 측정한 결과 대나무 표백 화학펄프가 과일봉지 원지의 원료로 사용될 때 품질관리 기준에 따른 성능 변화는 없는 것으로 나타남.

<참조 5> 대나무 표백 화학펄프가 투입된 착색지 테스트 제품의 주요 품질 평가 결과서.

the way to trust **KCL**

5965-3478-1359-4367



## 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT19-113231K

2. 의뢰자

- 업체명 : 경상대학교 산학협력단
- 주소 : 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

3. 시험기간 : 2019년 10월 14일 ~ 2019년 10월 21일

4. 시험성적서의 용도 : 보고서 작성용

5. 시료명 : 착색지 원지 시제품(대나무펄프 포함)

6. 시험방법

- (1) KS M ISO 1924-2:2009
- (2) KS M ISO 2758:2016
- (3) KS M ISO 2471:2009

7. 시험결과

1) 착색지 원지 시제품(대나무펄프 포함)

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
인장강도-세로	kN/m	(1)	3.73	온도 (23.0 ± 1.0) °C, 습도 (50 ± 2) % R.H.	A
파열강도	kPa	(2)	206		
불투명도	%	(3)	96.8		

※ 시험장소  
A : 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동)

— 끝 —

확인	작성 자명	김혜림	<i>Hyun Kim</i>	기술책임자 명	김종경	<i>Kim</i>
----	----------	-----	-----------------	------------	-----	------------

비고 : 1. 이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 관련이 없으며, 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다.  
 4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.

2019년 10월 21일

한국건설생활환경시험연구원 

결과문의 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) ☎ (02)2102-2776

총 1페이지 중 1페이지
양식TQP-12-01-03(1)





<참조 6> 대나무 표백 화학펄프가 투입되지 않은 기존 착색지의 주요 품질 평가 결과서.



the way to trust **KCL**

3084-5166-2307-8614



## 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT19-113232K\_M1

2. 의뢰자

- 업체명 : 경상대학교 산학협력단
- 주소 : 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

3. 시험기간 : 2019년 10월 14일 ~ 2019년 10월 21일

4. 시험성적서의 용도 : 보고서 작성용

5. 시료명 : 착색지 원지

6. 시험방법

- (1) KS M ISO 1924-2:2009
- (2) KS M ISO 2758:2016
- (3) KS M ISO 2471:2009

7. 시험결과

1) 착색지 원지

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
인장강도-세로	kN/m	(1)	2.92	온도 (23.0 ± 1.0) °C, 습도 (50 ± 2) % R.H.	A
파열강도	kPa	(2)	144		
불투명도	%	(3)	99.5		

※ 시험장소  
A : 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동)

— 끝 —

확인	작성 자명	김혜림		기술 책임 자명	김종경	
----	----------	-----	---	----------------	-----	---

비고 : 1. 이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 관련이 없으며, 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다.  
4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.

2019년 10월 21일

한국건설생활환경시험연구원 

※ 2019.10.22 수정발급 M1 담당자 : 김혜림, 승인자 : 김종경 (결과값오류)

결과문의 : 06603 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) ☎ (02)2102-2776

총 1페이지 중 1페이지

양식TOP-12-01-03(1)





<참조 7> 대나무 표백 화학펄프가 투입된 착색지 테스트 제품의 유해성분 분석 결과서.





**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center

Page : 4/5

성적서번호 : KM-191011-1148  
 시료번호 : 3  
 시료명 : 착색지 원지 시제품 (대나무펄프 포함)

**결과**

시료명	분석항목	단위	정량한계	결과
착색지 원지 시제품 (대나무펄프 포함)	PCBs	mg/kg	0.5	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출

NOTE : 1) PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : 기구 및 용기·포장의 기준 및 규격 고시전문 [제 2019-2호, 2019.1.9. 반영] 적용  
 기타 항목 : 적용 기준 없음  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
 As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음 (< 정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치


경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280-1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr


1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

fkqti-QP-19-03(1)
한국품질시험원



<참조 8> 대나무 표백 화학펄프가 투입되지 않은 기존 착색지의 유해성분 분석 결과서.





**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center

Page : 5/5

성적서번호 : **KM-191011-1148**  
 시료번호 : **4**  
 시료명 : **착색지 원지**

**결과**

시료명	분석항목	단위	정량한계	결과
착색지 원지	PCBs	mg/kg	0.5	불검출
	As	mg/kg	1	불검출
	Pb	mg/kg	1	불검출
	Hg	mg/kg	1	불검출

NOTE : 1) PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : 기구 및 용기-포장의 기준 및 규격 고시전문 [제 2019-2호, 2019.1.9. 반영] 적용  
 기타 항목 : 적용 기준 없음  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
 As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음 (< 정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

IKQTI-QP-19-03(1)
한국품질시험원

나. 측정결과를 바탕으로 문제 확인 및 해결방안 도출

- 대나무 표백 화학펄프 적용 현장테스트 결과를 바탕으로 문제 및 해결방안을 주관기관과 협동기관의 토론을 통해 Table 2.30과 같이 정리함.

<Table 2.30> Developing solution based on production conditions

생산 현황	해결방안 및 계획
과수부산물 화학펄프 수급	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 감나무 부산물의 수집은 가능하나 국내에서 표백 화학펄프를 생산할 수 있는 회사가 1곳 밖에 없어 쉽지 않음.</li> <li>- 본 연구를 통해 도출된 감나무 부산물 화학펄프의 특성을 고려하여 감나무 부산물 화학펄프를 국내에서 생산 가능한 시기까지는 동일한 특성을 가지는 비목질계 펄프를 수입하여 사용하는 것이 가능함.</li> <li>- 국내에서 사용되는 목질계 화학펄프를 완전 대체할 수는 없고 일부 대체 펄프로 활용 가능함.</li> </ul>
신규 화학펄프 적용 경제성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 해외(주로 중국)에서 수입할 경우 국내에서 생산되는 펄프에 비해 가격이 높을 가능성이 높음.</li> <li>- 주로 목질계 표백 화학펄프 대체 펄프로 활용되어야 하고 배합비 또한 상대적으로 낮아야 할 것으로 판단됨.</li> </ul>
신규 화학펄프 현장 적용성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 대나무 표백 화학펄프는 활엽수 표백 화학펄프보다 우수한 품질을 가지고 있어 공정상 큰 문제없이 종이 제품의 품질 향상이 기대됨.</li> </ul>
3차년도 진행 방향	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 본 과제에서 도출하고자 하는 기술은 농업부산물 화학펄프 적용 혹은 나노셀룰로오스 적용에 따른 고강도 과일봉지 원지 제조기술임.</li> <li>- 비목질계 펄프인 대나무 표백 화학펄프를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조하고 주요 물성을 평가하여 목질계 표백 화학펄프로 제조된 나노셀룰로오스와 비교함.</li> <li>- 특히 효소 전처리 나노셀룰로오스를 제조하여 물성에 따른 적용기술을 개발하여 무림P&amp;P로부터 시제품을 공급받아 현장테스트를 진행할 예정임.</li> <li>- 3차년도 현장테스트를 통해 <b>농업부산물(비목질계) 화학펄프로 제조된 나노셀룰로오스의 현장 적용기술을 확보</b>하여 협동기관인 남강제지(주)에서 실질적으로 적용할 수 있는 생산기술을 도출하고자 함.</li> </ul>

### 3절 농업부산물(비목질계) 화학펄프 기반 나노셀룰로오스 제조 및 내침 기술 개발

#### 1. 농업부산물(비목질계) 나노셀룰로오스의 효율적인 제조를 위한 전처리 기술 개발

##### 가. 연구방법

###### (1) 공시재료

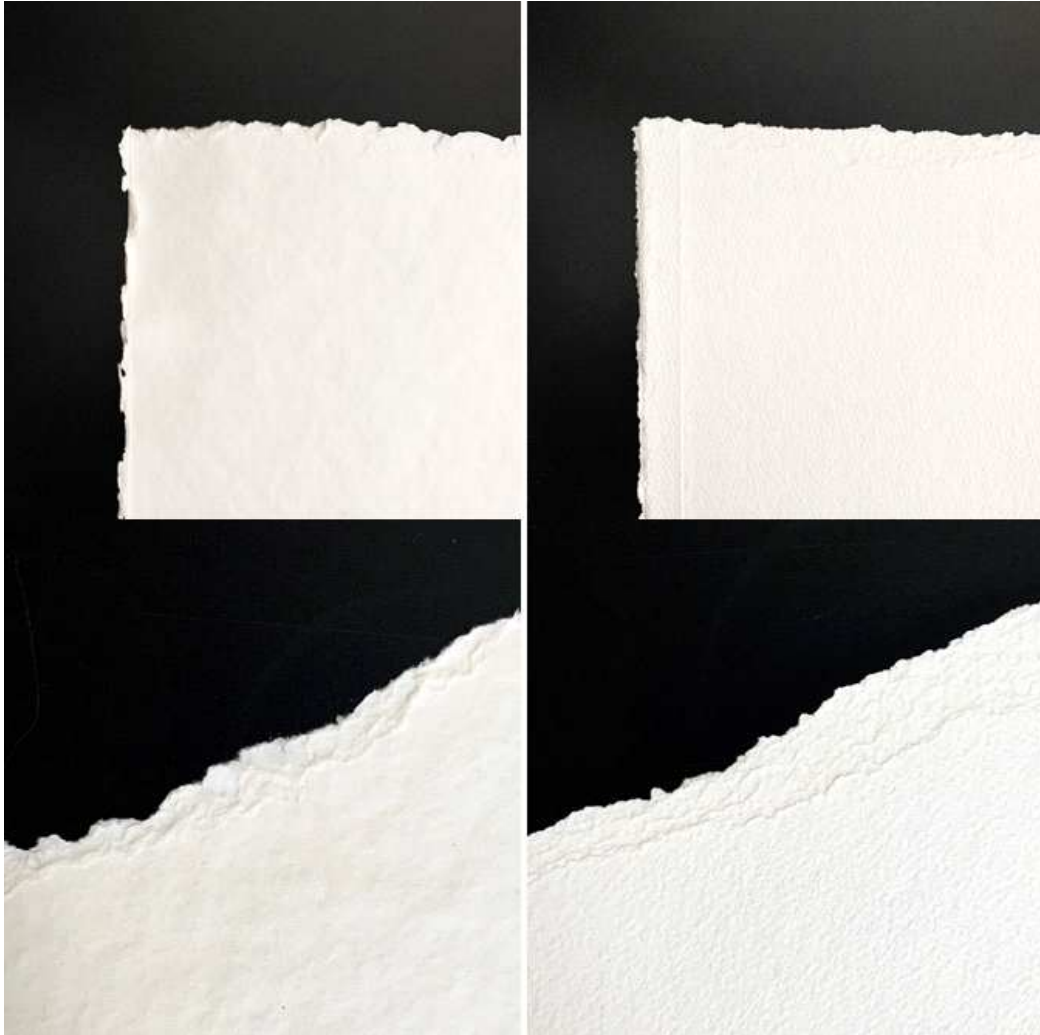
- 2차년도 연구결과에 따라, 감나무 화학펄프의 모델 펄프로 농업부산물 및 비목질계 화학펄프 중 상업용으로 활용할 수 있는 대나무 펄프를 선정하였고 이에 따라 대나무 표백 화학펄프를 사용하여 실험을 진행하였음. 실험 진행 시 대조군으로는 기존에 사용하고 있는 상업용 펄프인 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP)를 사용하였고 활엽수 표백 화학펄프(HwBKP)는 무림 P&P에서 여러 종류의 목재칩을 수입하여 생산한 펄프임. 실험에 사용된 두 종류의 펄프 이미지를 Fig. 2.232에 도시하였음.
- 내침용 나노셀룰로오스의 제조를 위해 먼저 펄프에 효소 전처리를 실시하였고, 이 때 셀룰로오스로 이루어진 펄프섬유의 효과적인 분해를 위해 상업용 셀룰레이즈(Cellulase) 계열의 Endo-type glucanase 효소를 사용하였음. 효소는 Novozymes 사에서 제공받았으며, 약액 제조 시 pH 조절을 위해 NaOH와 CH<sub>3</sub>COOH를 사용하였음. 해당 효소와 약품의 상세한 정보를 각각 Table 2.31과 2.32에 나타냈음.

<Table 2.31> Specifications of the enzyme used in this research

제품명	공급업체	활성도 (ECU/g)	최적 반응 조건	
			온도	pH
Fibercare D	Novozymes	9,800	40-60	6-9

<Table 2.32> Specifications of the chemicals used for enzyme pre-treatment

약품명	농도 (%)	형태	제조사
NaOH	97	Pellet	DAEJUNG chemical
CH <sub>3</sub> COOH	99	Liquid	DAEJUNG chemical



<Fig. 2.232> Images of bamboo bleached kraft pulp(bamboo BKP) (left) and hardwood bleached kraft pulp(HwBKP) (right).

## (2) 실험방법

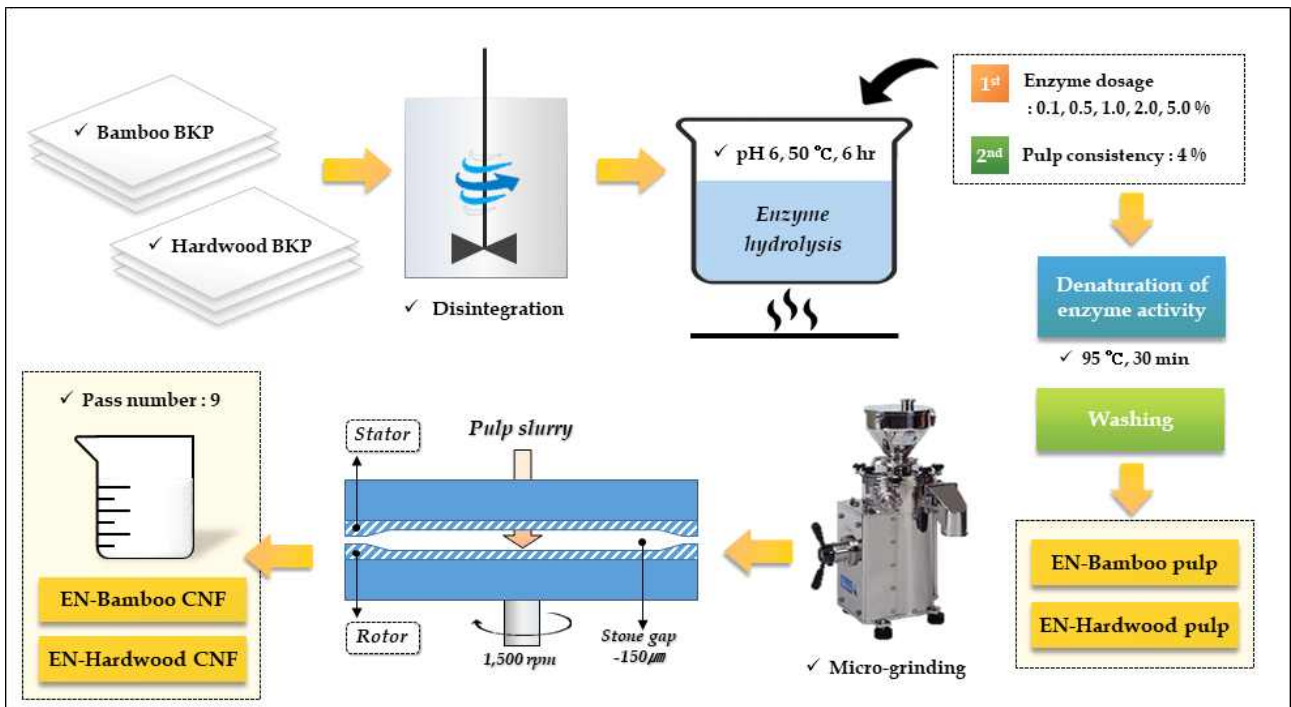
- 고해 전처리 : 효소 전처리 방법의 대조군으로, 나노셀룰로오스를 제조하기 위한 기계적 전처리 중 하나로 기존의 연구방법과 동일하게 진행함. 따라서 벨리비터를 이용하여 여수도 450 mLCSF 수준으로 펄프를 고해하였음.
- 효소 전처리 : 효소 전처리 방법은 나노셀룰로오스를 제조하기 위하여 펄프에 사전 실시하는 생물학적 처리 방법 중 하나로, 기존에 진행하던 기계적 전처리인 고해 전처리와는 달리 피브릴화를 적게 유도하면서 섬유장을 감소시킬 수 있는 효과적인 방법임.
- 펄프 섬유에는 주로 셀룰로오스(Cellulose)를 기질로 하는 Cellulase 계열의 효소를 사용하는데, Cellulase 효소는 작용 방식에 따라 Endo-glucanase(EG), Exo-glucanase (cellobiohydrolase, CBH),  $\beta$ -glucosidase(BGL)의 세 종류로 구분함.
- 이 중에서 CBH는 셀룰로오스 사슬의 양 끝부분부터 가수분해하고 EG는 셀룰로오스의  $\beta$ -1,4 glycosidic 결합을 절단하기 때문에 비결정영역을 우선적으로 가수분해하여 섬유의 크기를 감소시키고 결정성을 증가시키는 것으로 알려져 있음. BGL은 cellobiose 및 잔여 효소의 제거 작용을 함.



- 본 연구에서는 마이크로그라인더를 이용한 셀룰로오스 나노피브릴(CNF) 제조를 위해 셀룰로오스 섬유의 효과적인 가수분해를 유도하기 위해 Endo-glucanase를 사용하였음.
- 효소 전처리를 위해 먼저 대나무 표백 화학펄프와 활엽수 표백 화학펄프를 실험실용 해리기(Disintegrator, Daeil Machinery co.Ltd, South Korea)를 이용하여 충분히 해리하였음.
- 효소 전처리는 온도 40-60°C, pH 6-9 수준의 비교적 온화한 조건에서 진행되는데, 본 실험에서는 공급업체에서 제공한 최적 반응 조건과 endo-type의 cellulase를 사용한 기존의 연구 방법들을 종합하여 다음과 같은 전처리 조건을 선정하였음.
- 효소 전처리 조건은 endo-glucanase 계열의 최적 반응 조건 범위 내에서 진행하였으며 해당 모식도를 Fig. 2.233에, 전처리의 자세한 조건을 Table 2.33에 나타냄.
- 효소 반응이 종료된 이후 효소를 사멸하고 반응을 중지시키기 위해 90-95°C의 고온에서 30분간 처리하였고 실험 종료 후 잔류 효소액을 제거하기 위해 2회 세척하였음.

<Table 2.33> Enzyme pretreatment conditions

반응 효소 종류	온도	pH	시간	전건 펄프 대비 투입량 (%)
Cellulase (Endo-type glucanase)	50	6	6	0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0



<Fig. 2.233> Schematic diagram of enzyme pretreatment and CNF making process.

- 섬유 특성 분석 : 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 섬유장(length weighted average fiber length) 및 섬유폭(average fiber width)을 측정하였고 분포도를 분석하였음. 또한 효소 전처리에 의해 발생한 미세섬유를 확인하기 위

해 미세분 함량(fines content)을 분석하였음.

- 섬유 형태 분석 : 효소 투입에 따른 섬유 형태 변화를 분석하기 위해 광학현미경 (BX51, Olympus, Japan)을 이용하여 40배, 100배, 200배 배율로 섬유를 관찰하였음.
- 결정화도 : 결정화도의 측정은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, D8 advance A25, BRUKER, USA)를 이용하여 측정하였음. 결정화도는 가장 보편적으로 사용되는 Segal법으로 결정하였는데 이 방법은 002면에서의 최대값과  $2\theta = 18^\circ$  부근의 최소값을 구하여 Eq. 2.5에 따라 계산하였음. 여기서 최대값은  $I_{002}$ , 최소값은  $I_{am}$ 으로 표기하였으며 구체적으로 Fig. 2.234에 나타냈고, X-선 회절분석기의 운전조건은 측정범위  $4-30^\circ$ , 전압 40 kV, 전류 20 mA로 하였음.
- 결정화도 측정을 위해 효소 전처리 완료된 펄프로 감압여과기를 이용하여 평량 100  $g/m^2$ 의 패드를 제조하였고  $15 \times 15$  (mm)의 크기로 시편을 제조하여 사용하였음.

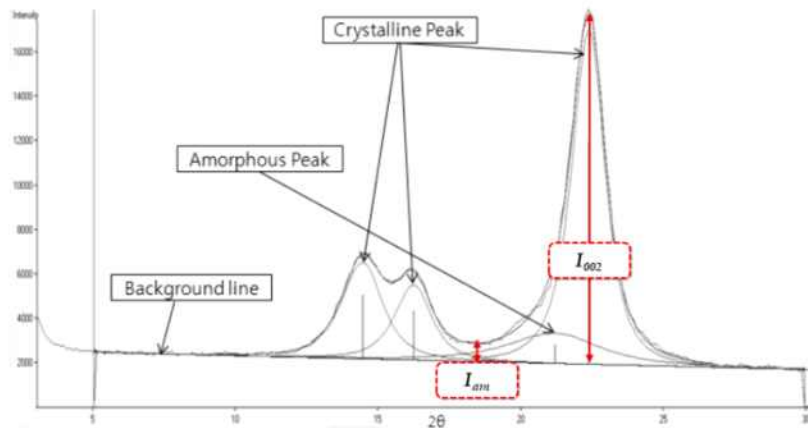
$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

$CrI$ : 결정화도

$I_{002}$ : 002면에서의 최대값

$I_{am}$ :  $2\theta = 18^\circ$  근처에서의 최소값

<Eq. 2.5> Equation for the estimation of crystallinity



<Fig. 2.234> Evaluation of the crystallinity.

- 펄프 점도 : 효소 전처리에 따른 셀룰로오스 사슬의 가수분해 정도를 측정하기 위해 TAPPI Standard T 230 om-99에 의거하여 점도를 측정하였음. 이 때 CED(Cupriethylenediamine) 용액을 사용하였고 이후 점도 측정 결과를 Eq. 2.6에 대입하여 중합도를 산출하였음.

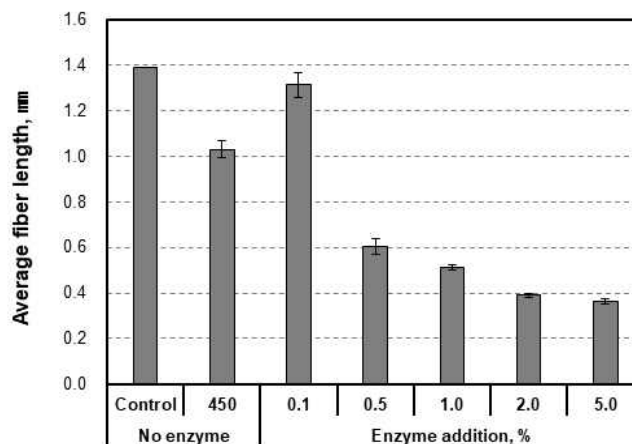
$$DP = 961.38 \times \log n_T - 245.3$$

$n_T = \text{the TAPPI T230 viscosity } \in cP$

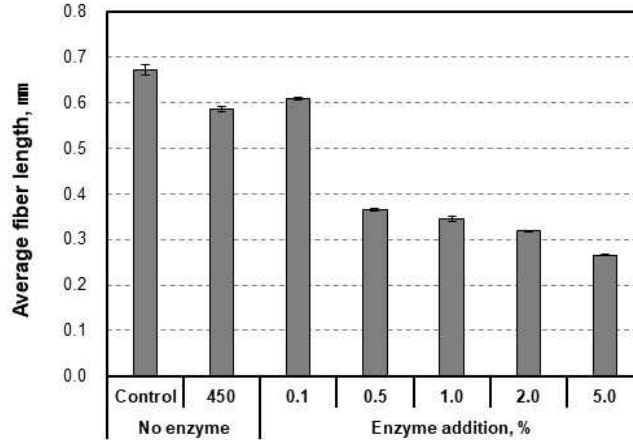
<Eq. 2.6> Equation for the estimation of degree of polymerization

## 나. 연구결과

- 효소 투입량에 따른 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프의 섬유장 및 섬유폭을 측정하였고 그 분포도를 나타냈음.
- 효소 처리에 따른 대나무 화학펄프의 섬유장을 측정하고 Fig. 2.235에 나타냈음. 효소 미처리 대나무 화학펄프의 섬유장은 약 1.39 mm 수준이었으며 고해 전처리한 후 섬유장은 1.03 mm로 나타남. 고해가 진행됨에 따라 고해기의 고정자와 회전자에 존재하는 바(bar) 사이로 섬유가 통과하는 과정이 반복되면서 섬유의 절단과 피브릴화가 발생하여 섬유장이 감소하였음.
- 효소 전처리한 경우 0.1% 투입량에서 1.31 mm 수준으로 섬유장이 소폭 감소하였고, 0.5% 이상 투입량에서 0.61 mm 이하로 섬유장이 크게 감소하여 고해 전처리한 수준 이상으로 섬유장이 감소하였음.
- 이러한 결과는 효소 처리에 따른 활엽수 화학펄프의 섬유장 측정 결과에서도 나타났으며 이를 Fig. 2.236에 나타냈음. 대나무 펄프의 섬유장 측정 결과와 마찬가지로 효소 투입량이 증가함에 따라 섬유장이 점차 감소하였음.
- 효소 미처리 활엽수 화학펄프의 섬유장은 약 0.67 mm 수준이었으며 고해 전처리한 후 섬유장은 약 0.59 mm 로 나타남.
- 효소 전처리한 경우 0.1% 투입량에서 섬유장은 약 0.61 mm로 소폭 감소하였으며 0.5% 투입량에서 0.37 mm를 나타내어, 대나무 펄프와 마찬가지로 0.5% 이상의 투입량에서 고해 전처리보다 더 낮은 섬유장을 나타내었음.

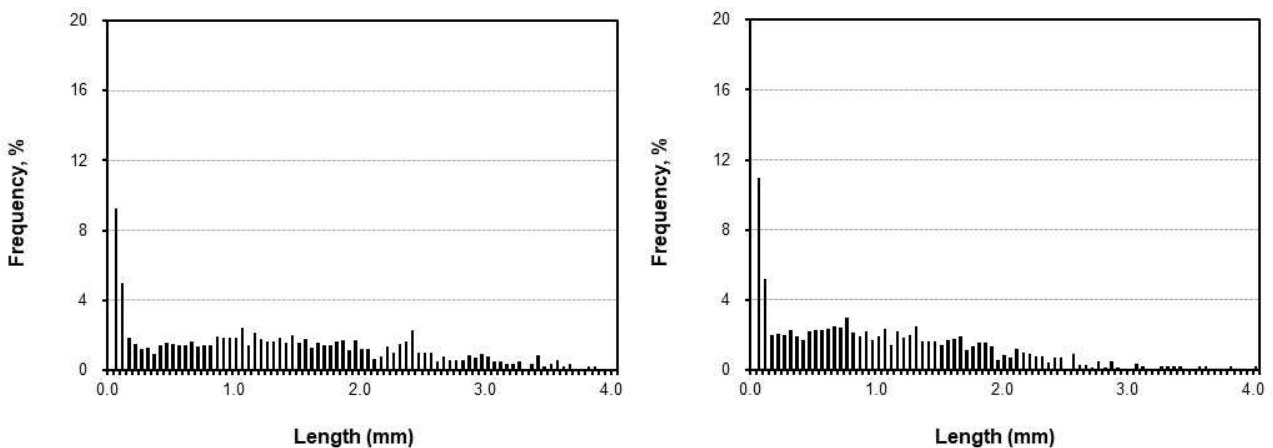


<Fig. 2.235> Average fiber length of the bamboo BKPs as a function of enzyme addition.

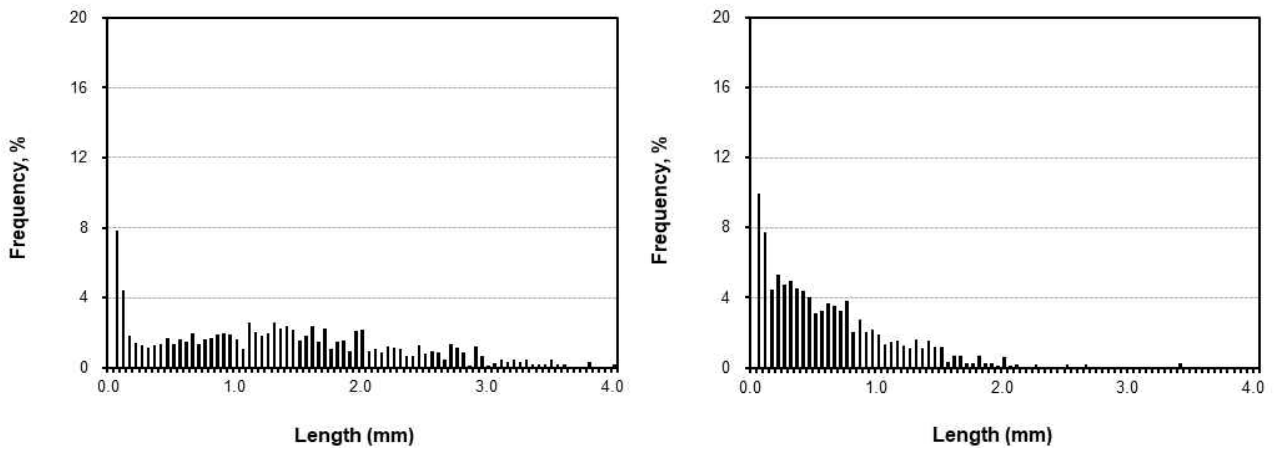


<Fig. 2.236> Average fiber length of the hardwood BKPs as a function of enzyme addition.

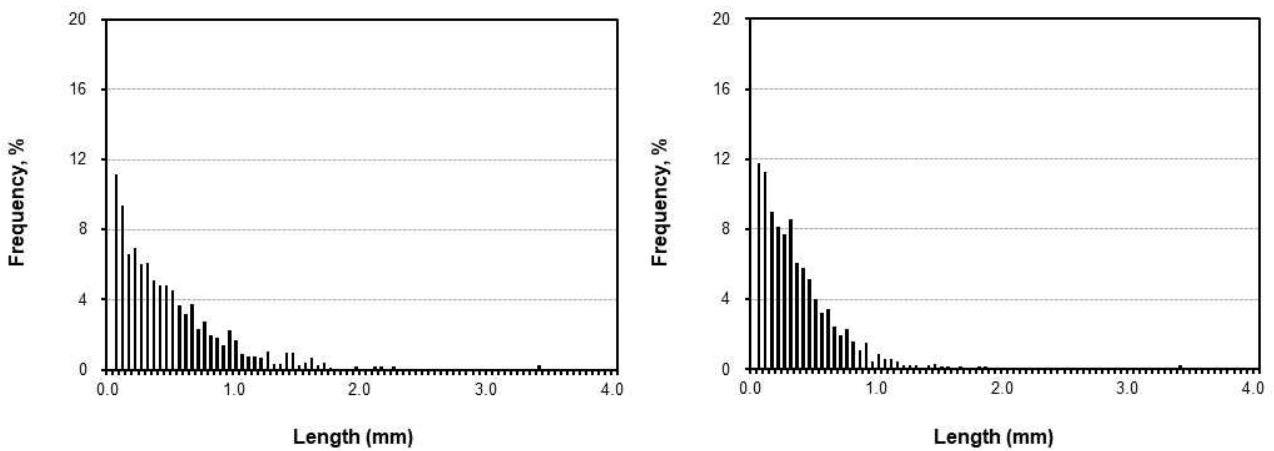
- 대나무 화학펄프의 섬유장 분포도를 Figs. 2.237-2.240에 나타냈음. 섬유장 분포도 또한 효소의 투입량에 따라 크게 변화하였는데 고해 전처리나 효소 전처리를 실시하지 않은 조건의 경우 섬유장 4.0 mm까지 섬유가 꾸준히 분포하였으나 효소 투입량이 증가함에 따라 장섬유의 비율은 감소하고 1.0 mm 미만의 섬유 비율이 크게 늘어남.
- 효소 0.5% 투입량 이후에서 전체적으로 섬유장 길이가 짧아지고 분포 또한 균일해지는 것으로 나타남.
- 미처리 조건과 활엽수 화학펄프 또한 효소 0.5% 투입량 이상에서 섬유장 길이가 짧아지고 분포 또한 균일해지는 경향이 나타남<Figs. 2.241-2.244>.
- 따라서 섬유장 및 섬유장 분포 결과를 고려하면 고해 전처리와 유사하거나 그 이상으로 전처리 효과를 내기 위해서는 효소 투입량을 전건 섬유대비 0.5% 이상으로 하는 것이 적합한 것으로 판단됨.



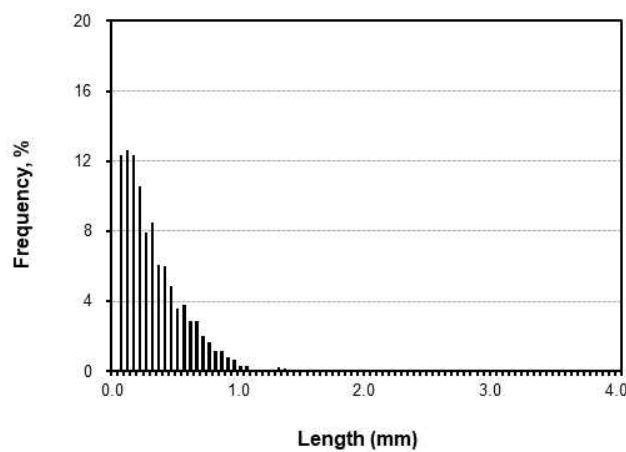
<Fig. 2.237> Fiber length distribution of untreated(left) and refined(right) bamboo BKPs.



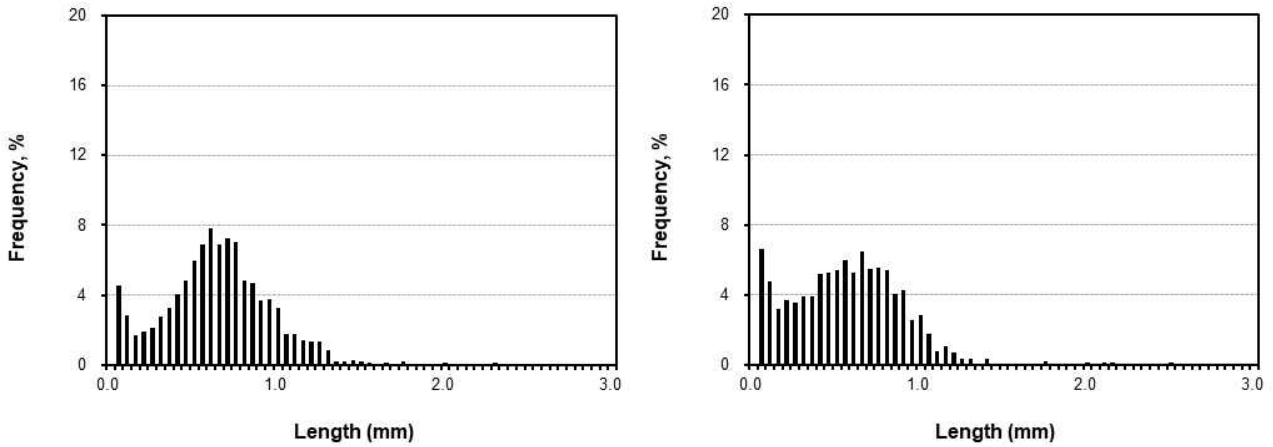
<Fig. 2.238> Fiber length distribution of the bamboo BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5%(right) of enzyme.



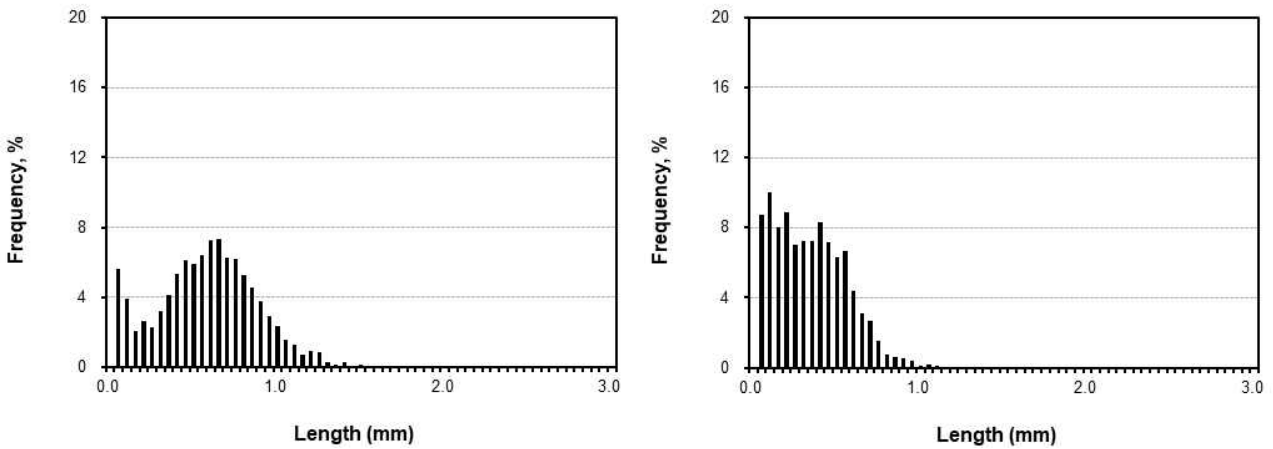
<Fig. 2.239> Fiber length distribution of the bamboo BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme.



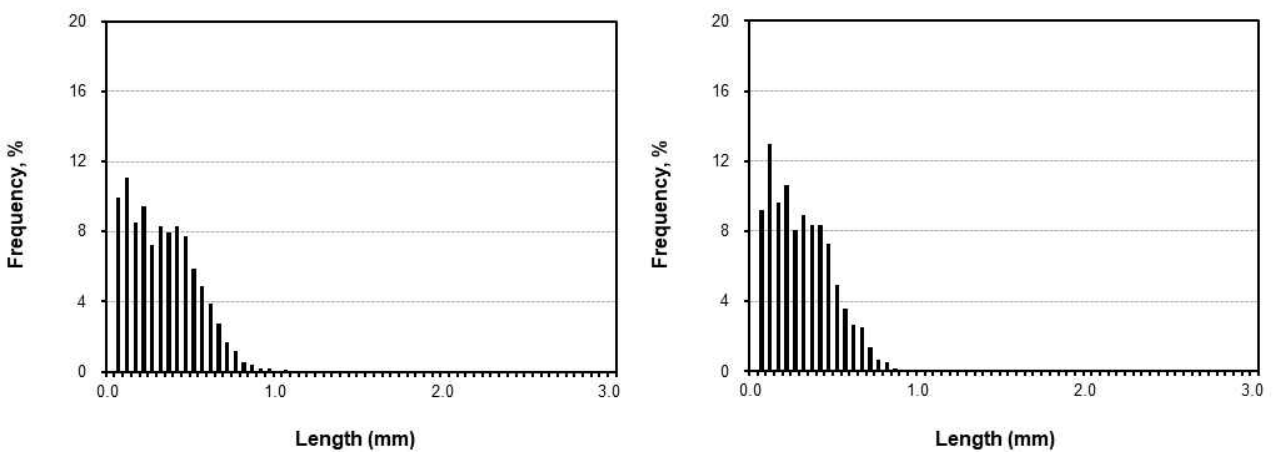
<Fig. 2.240> Fiber length distribution of the bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.



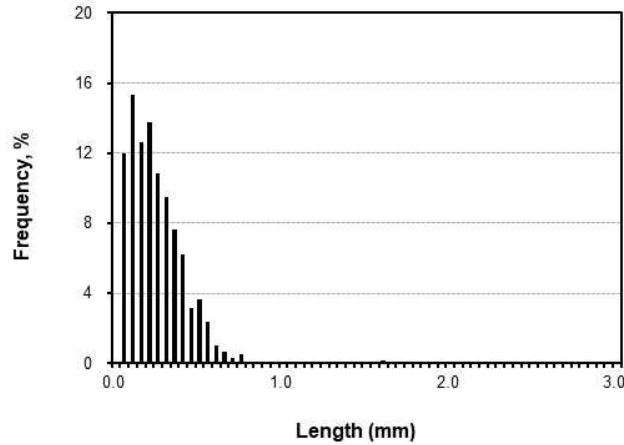
<Fig. 2.241> Fiber length distribution of untreated(left) and refined(right) hardwood BKPs.



<Fig. 2.242> Fiber length distribution of the hardwood BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5%(right) of enzyme.

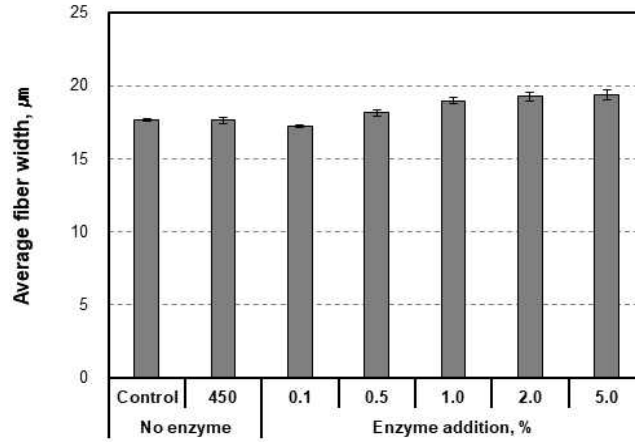


<Fig. 2.243> Fiber length distribution of the hardwood BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme.

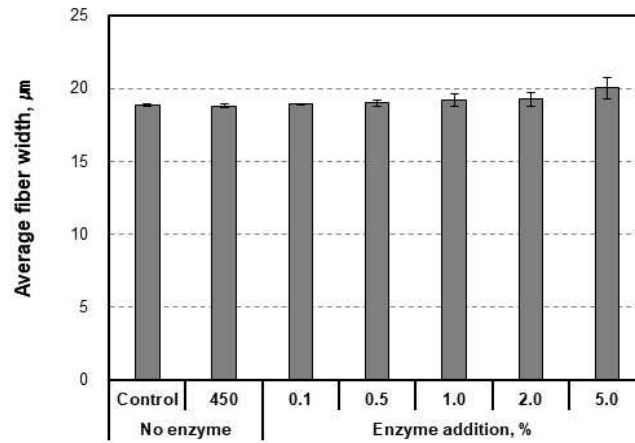


<Fig. 2.244> Fiber length distribution of the hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

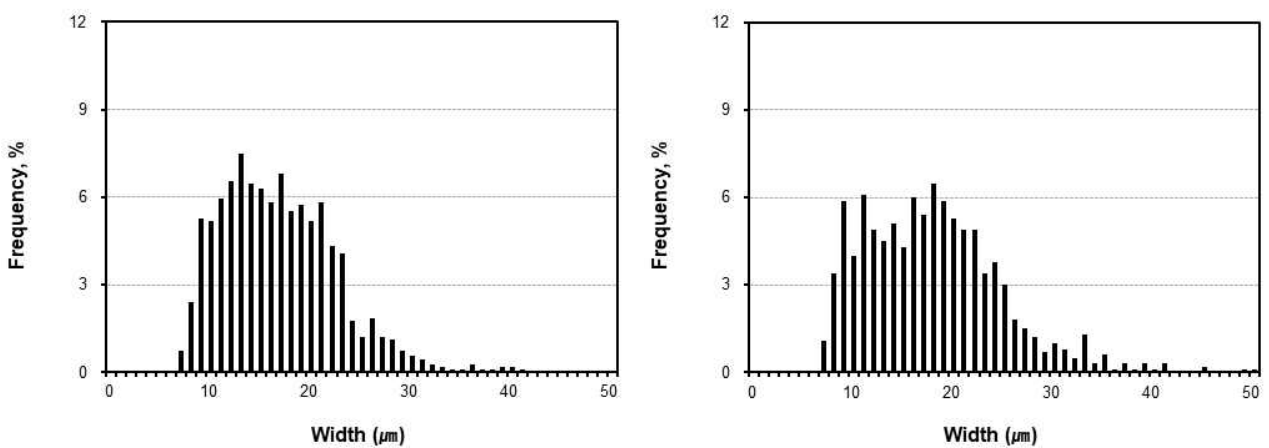
- 효소 처리에 따른 대나무 화학펄프의 섬유폭을 측정하고 Figs. 2.245-2.246에 나타냈음. 효소 미처리 조건과 고해 전처리 조건을 비교하면 큰 차이가 나타나지 않았고, 효소를 투입함에 따라 섬유폭이 다소 증가하는 경향을 나타냄.
- 효소 미처리한 조건, 고해 전처리한 조건의 대나무 화학펄프 섬유폭은 약 17.6  $\mu\text{m}$  수준이었으며 효소 전처리한 경우 0.5% 투입량에서 18.2  $\mu\text{m}$ , 가장 높은 투입량인 5.0% 조건에서는 19.4  $\mu\text{m}$  수준으로 나타나, 효소 투입량이 증가함에 따라 증가하였음.
- 효소 전처리 시, 가수분해는 섬유벽 또는 벽 층 사이에서 일어나는데 이러한 과정은 섬유벽 사이의 팽창을 유도하고 팽창 이후에 박리를 일으키는 것으로 보고된 바 있음. 본 실험 결과와 같은 섬유벽의 팽창은 박리가 일어나기 전 단계로, 섬유벽 내부에서 효소에 의한 가수분해가 일어났다는 것을 의미함.
- 수중에 따른 차이를 살펴보면 활엽수 화학펄프와 대나무 화학펄프의 섬유폭이 5.0% 투입량 기준 각각 5.8%, 9.6%로, 대나무 화학펄프의 섬유폭 증가율이 더 높게 나타남.
- 이는 대나무와 활엽수의 섬유벽 구조의 차이 때문인데, 일차벽과 3개 층의 이차벽으로 이루어진 활엽수와는 달리 대나무의 경우 7-9층 혹은 더 많은 다수의 층으로 구성될 수 있다고 알려진 바, 효소에 의한 가수분해가 일어날 수 있는 공간이 많기 때문에 팽창이 더 많이 일어난 것으로 판단됨.
- 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프의 섬유폭 분포도를 Figs. 2.247-2.254에 나타냈음. 효소 미처리 조건과 고해 전처리한 조건은 분포 범위에서 큰 차이를 나타내지 않았으며 10-20  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 가장 큰 분포를 나타내고 있음.
- 효소 0.1% 투입량 조건에서는 10-20  $\mu\text{m}$ 에 해당하는 분포가 다소 더 커졌으며 이후 효소 투입량이 증가함에 따라 그래프의 분포 피크가 오른쪽으로 이동하며 섬유폭이 다소 커진다는 것을 확인할 수 있음.
- 따라서 섬유폭 결과에서도 효소 가수분해의 영향을 크게 나타내기 시작하는 지점은 투입량 0.5% 이상의 조건이 적합할 것으로 판단됨.



<Fig. 2.245> Average fiber width of the bamboo BKPs as a function of enzyme addition.

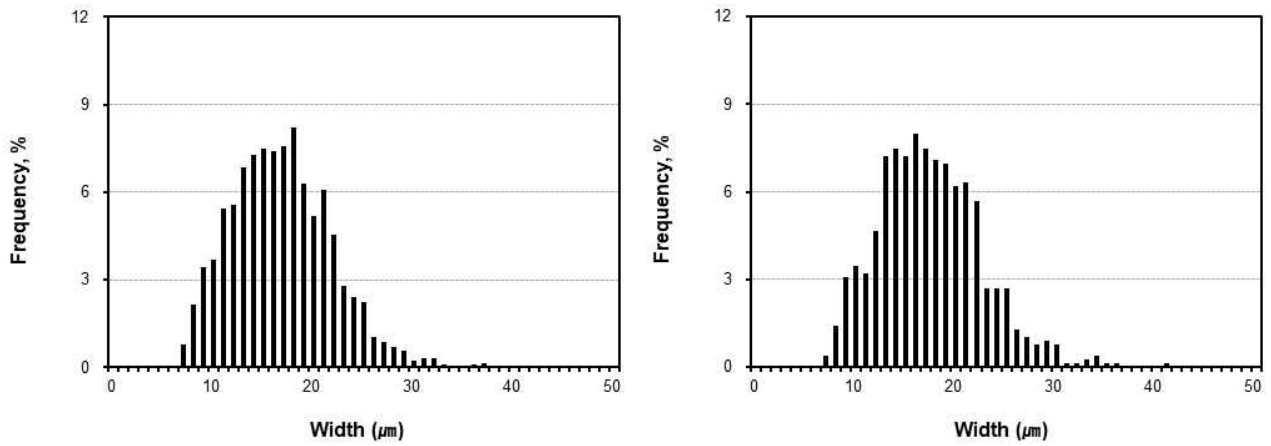


<Fig. 2.246> Average fiber width of the hardwood BKPs as a function of enzyme addition.

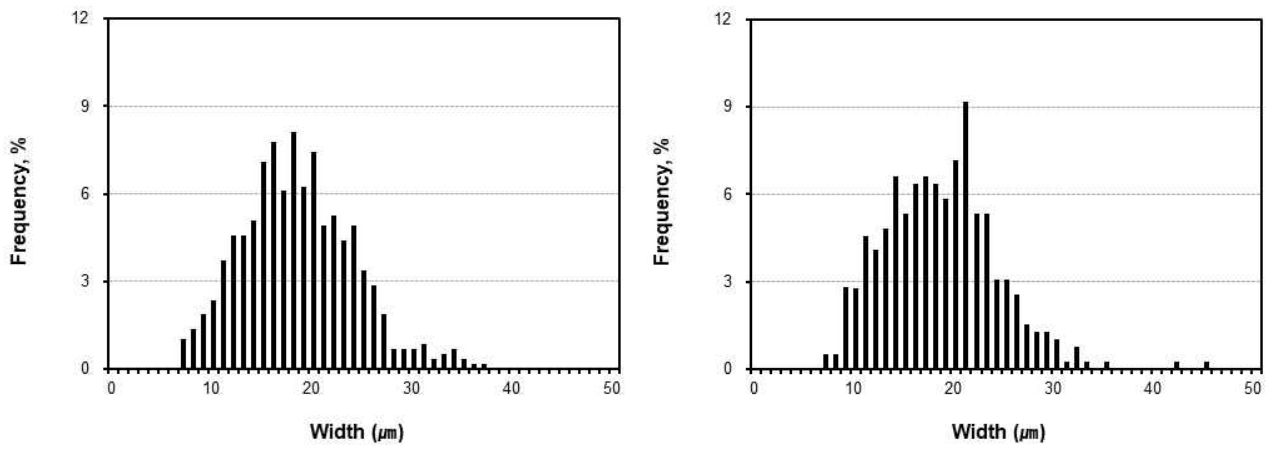


<Fig. 2.247> Fiber width distribution of untreated(left) and refined(right) bamboo BKPs.

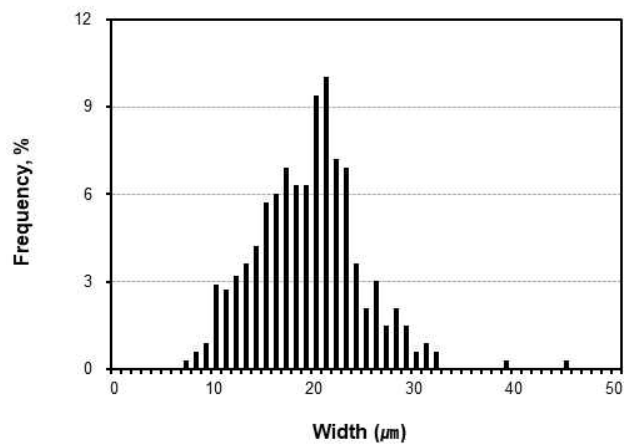




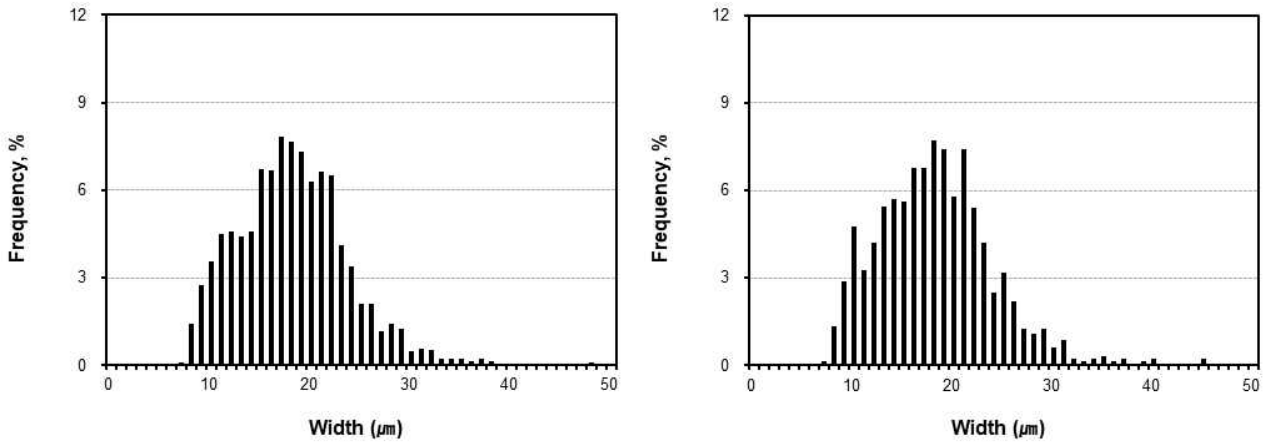
<Fig. 2.248> Fiber width distribution of the bamboo BKPs pretreated with 0.1%(left and 0.5%(right) of enzyme.



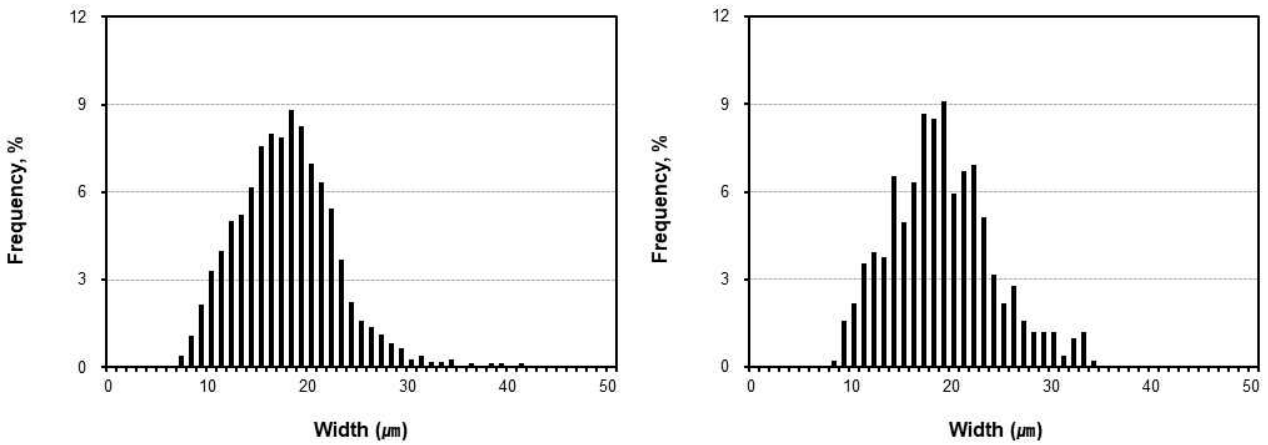
<Fig. 2.249> Fiber width distribution of the bamboo BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme.



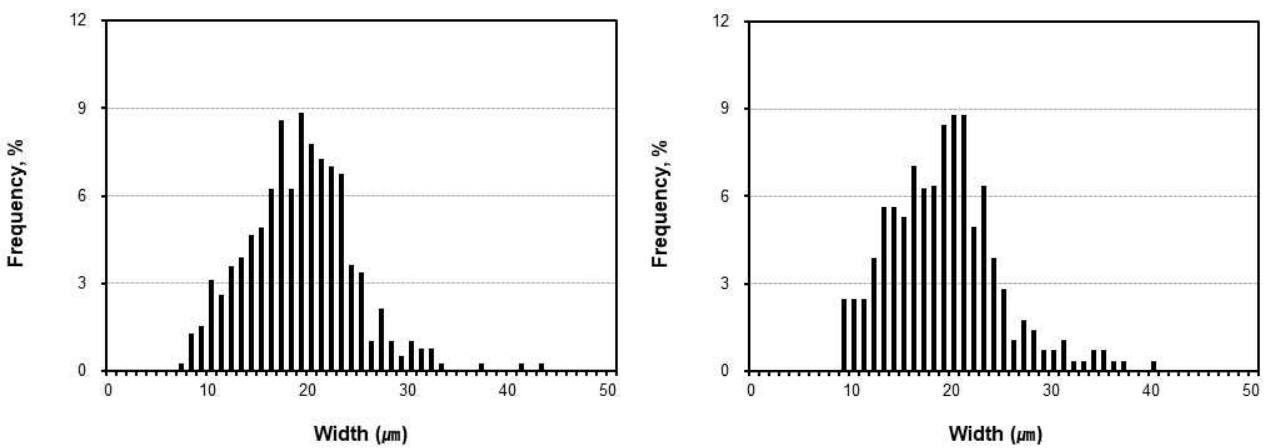
<Fig. 2.250> Fiber width distribution of the bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.



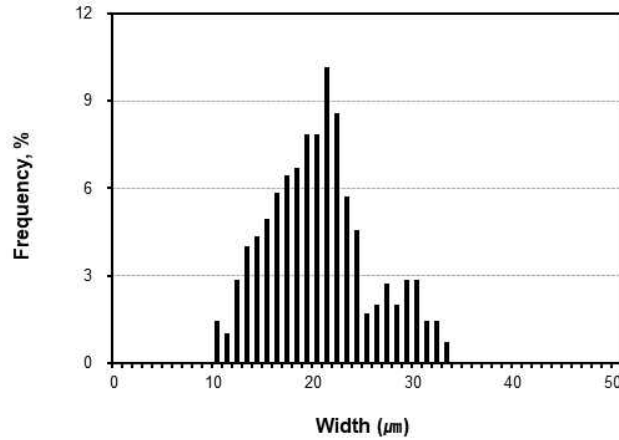
<Fig. 2.251> Fiber width distribution of untreated(left) and refined(right) hardwood BKPs.



<Fig. 2.252> Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 0.1%(left) and 0.5%(right) of enzyme.

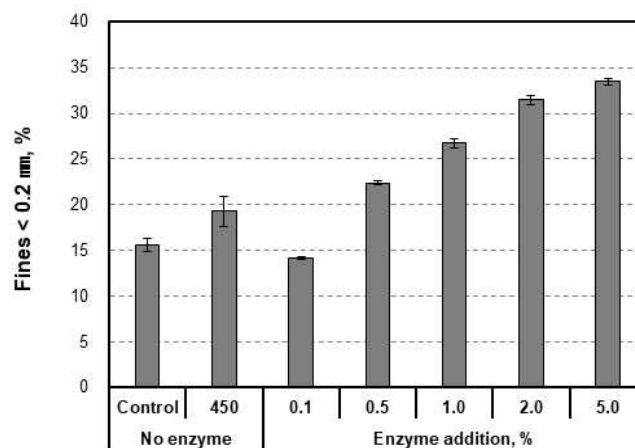


<Fig. 2.253> Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 1.0%(left) and 2.0%(right) of enzyme.

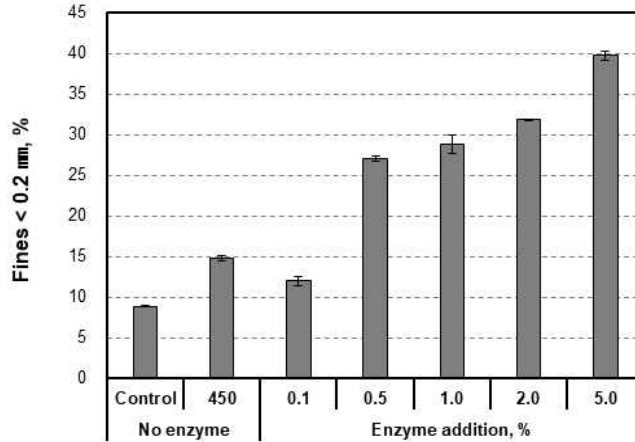


<Fig. 2.254> Fiber width distribution of the hardwood BKPs pretreated with 5.0% of enzyme.

- 전처리 방법과 효소 투입량에 따른 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프의 미세분 함량 측정 결과를 Figs. 2.255-2.256에 도시하였음. 미세분 함량은 섬유장 측정기를 이용하여 섬유크기 0.2 mm 이하인 섬유의 함량을 백분율로 나타냄.
- 미처리 대나무 펄프의 미세분 함량은 15.6%, 고해 전처리한 조건은 19.3% 수준으로 나타났으며 미처리 활엽수 펄프의 미세분 함량은 8.9%, 고해 전처리한 조건은 14.9% 수준으로 나타남.
- 효소 투입량이 증가함에 따라 가수분해에 의해 섬유장이 감소하였으며 이에 따라 미세분 비율이 선형적으로 증가하였음.
- 미세분은 세포벽에서 분리된 매우 크기가 작은 섬유를 일컫는데, 수초과정에서 탈수성을 저하시키고 종이의 강도나 표면특성에 영향을 미칠 수 있음.
- 그러나 나노셀룰로오스 제조를 위한 마이크로그라인더 가동 시 미세분은 크기가 작기 때문에 문제가 되지 않을 것으로 판단됨.

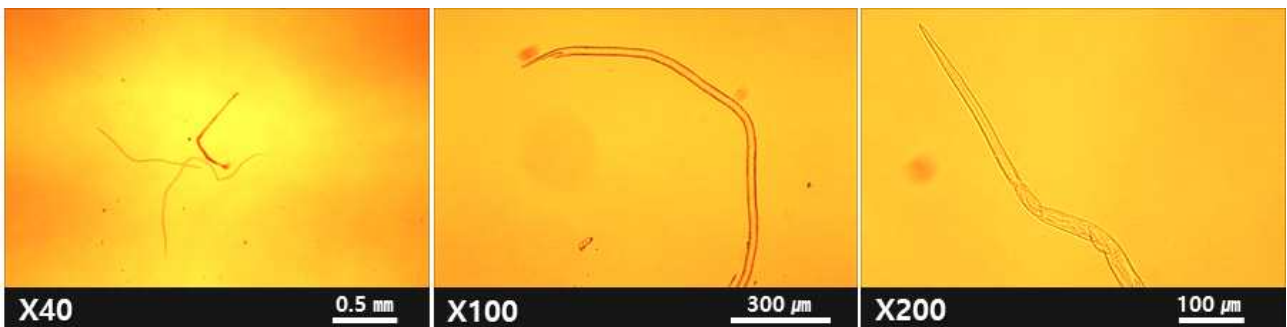


<Fig. 2.255> Fines content of the bamboo BKP as a function of enzyme addition.

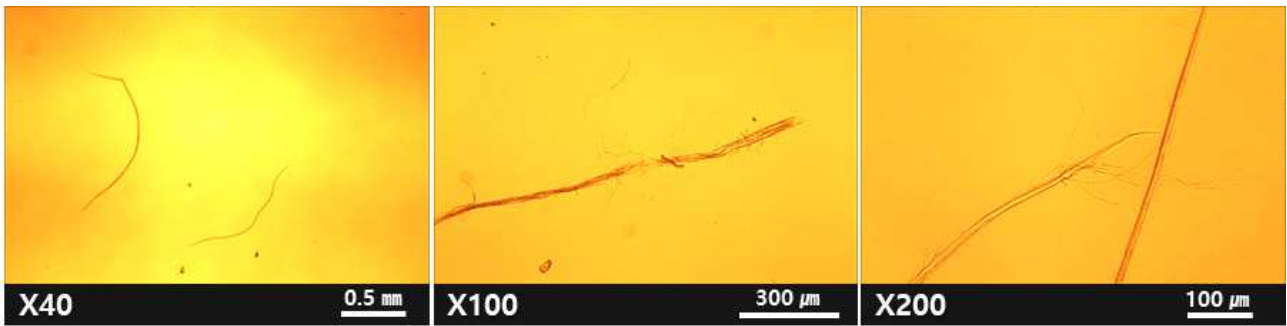


<Fig. 2.256> Fines content of the hardwood BKP as a function of enzyme addition.

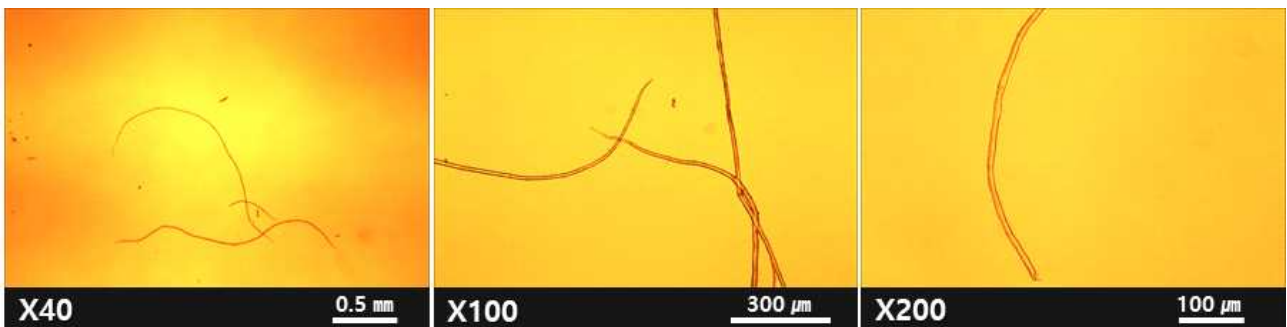
- 전처리 방법과 효소 투입량에 따른 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프의 광학현미경 이미지를 Figs. 2.257-2.270에 도시하였음.
- 고해 전처리한 펄프의 경우 섬유 절단과 피브릴화가 관찰되었으나, 효소를 투입하여 전처리한 경우 단섬유가 많이 생성되었으나 피브릴화가 일어나지 않은 매끈한 모양을 나타냄.
- 효소 투입량이 증가함에 따라 펄프 섬유의 길이가 더 짧아지는 것을 확인할 수 있고 이는 펄프 종류에 관계없이 동일한 경향을 나타냄.
- 고해 전처리한 경우 섬유장이 효소 0.1% 투입량과 유사하거나 다소 더 긴 모습으로 관찰됨. 따라서 마이크로그라인더를 원활하게 가동시키기 위해서는 고해 전처리와 유사하거나 더 짧은 섬유장을 나타낼 수 있는 조건이 필요하므로 0.5% 이상의 투입량으로 전처리하는 것이 적합할 것으로 판단됨.



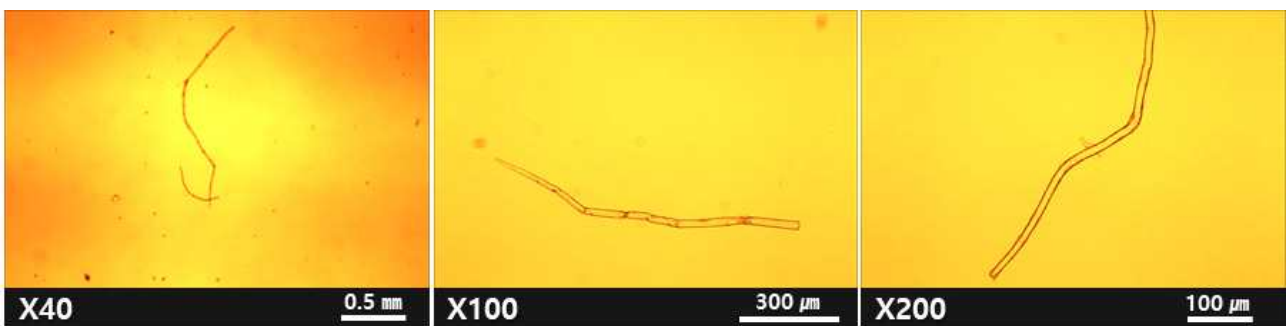
<Fig. 2.257> Microscopic images of untreated bamboo BKP.



<Fig. 2.258> Microscopic images of refined bamboo BKP.



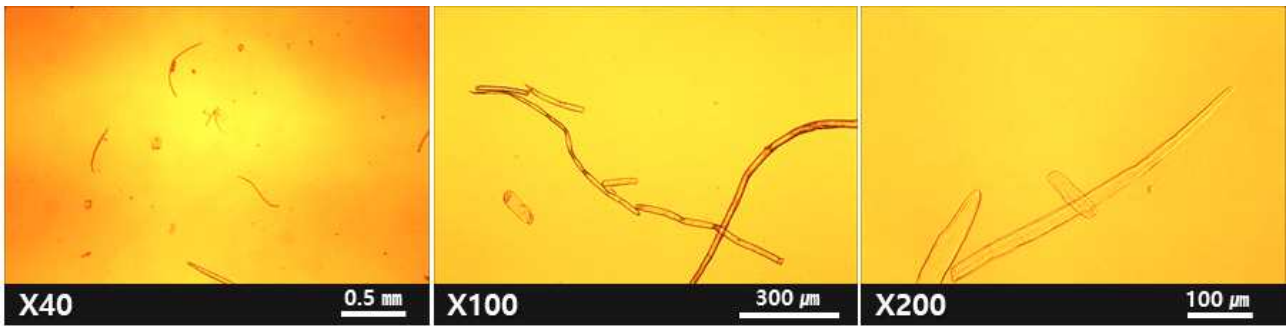
<Fig. 2.259> Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



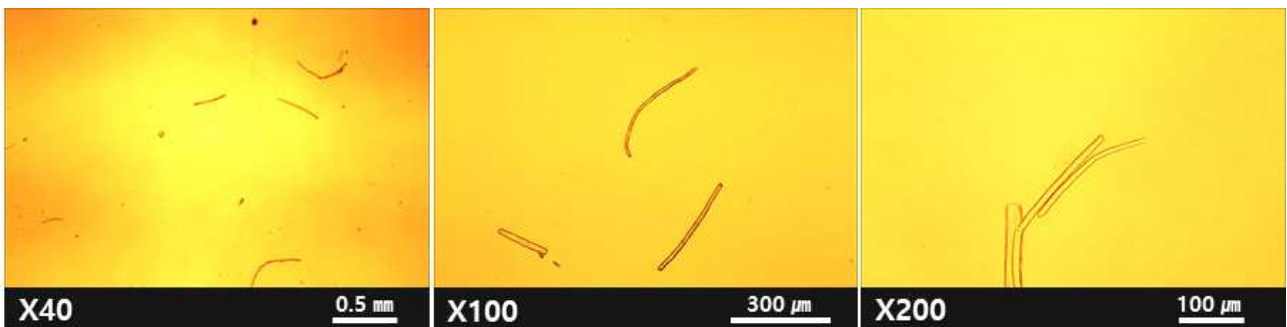
<Fig. 2.260> Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme.



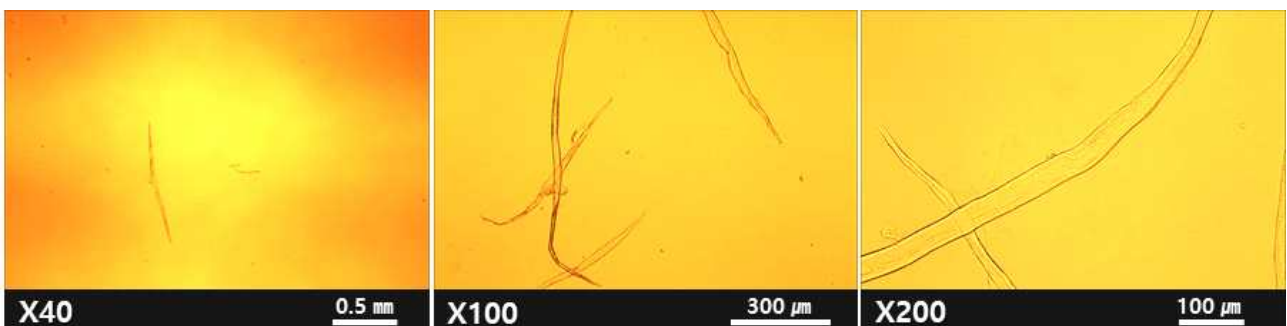
<Fig. 2.261> Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 1.0% of enzyme.



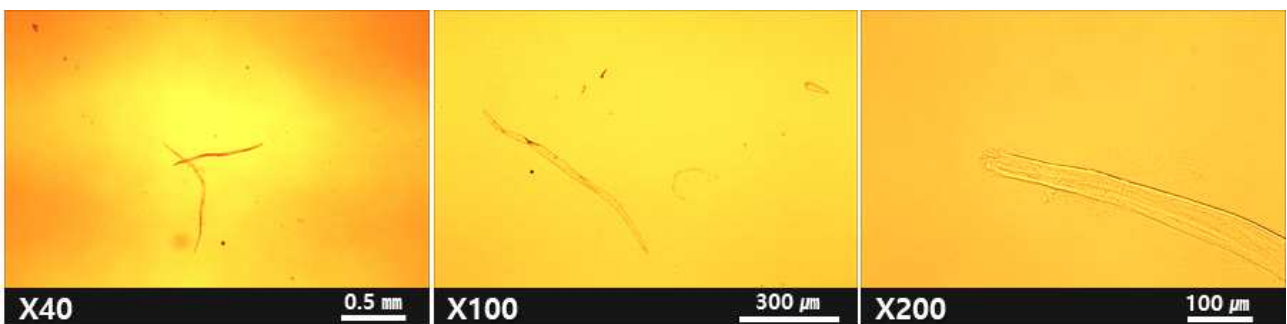
<Fig. 2.262> Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 2.0% of enzyme.



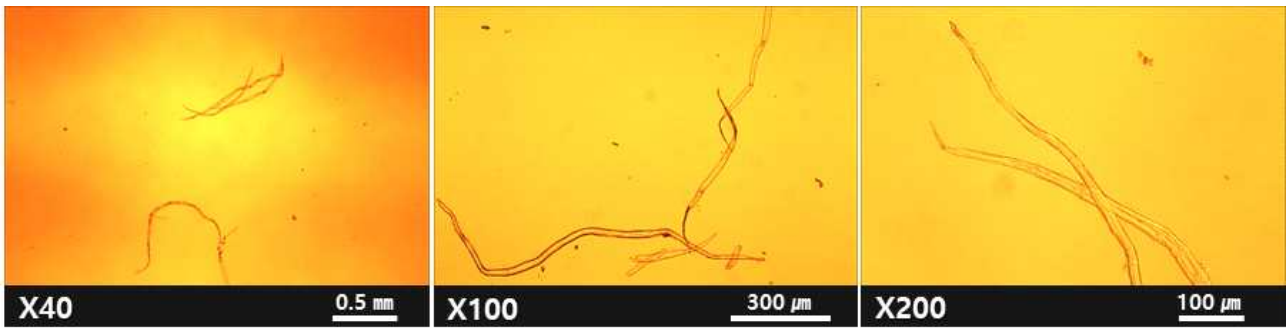
<Fig. 2.263> Microscopic images of bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.



<Fig. 2.264> Microscopic images of untreated hardwood BKP.



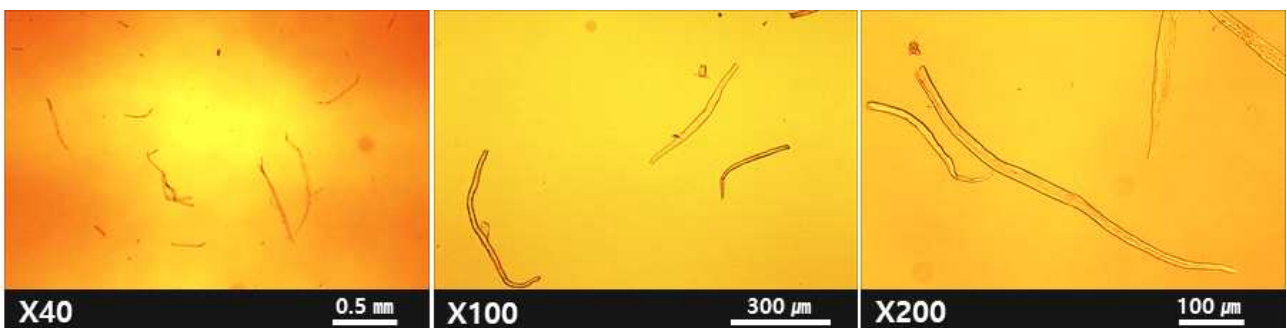
<Fig. 2.265> Microscopic images of refined hardwood BKP.



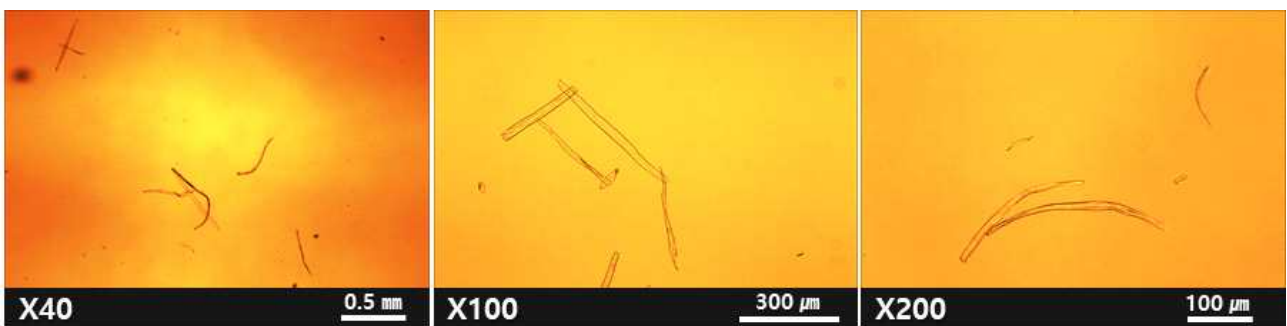
<Fig. 2.266> Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



<Fig. 2.267> Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme.



<Fig. 2.268> Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 1.0% of enzyme.



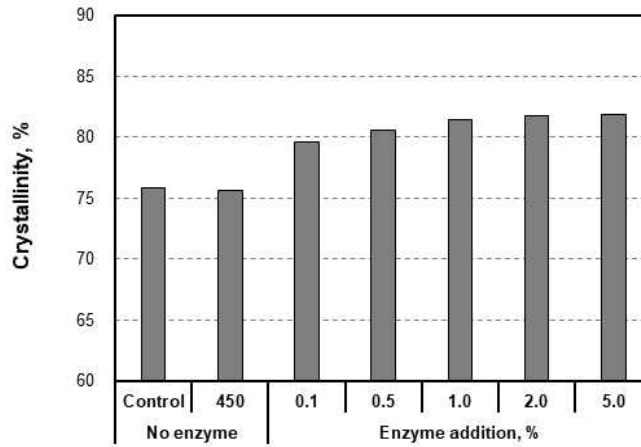
<Fig. 2.269> Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 2.0% of enzyme.



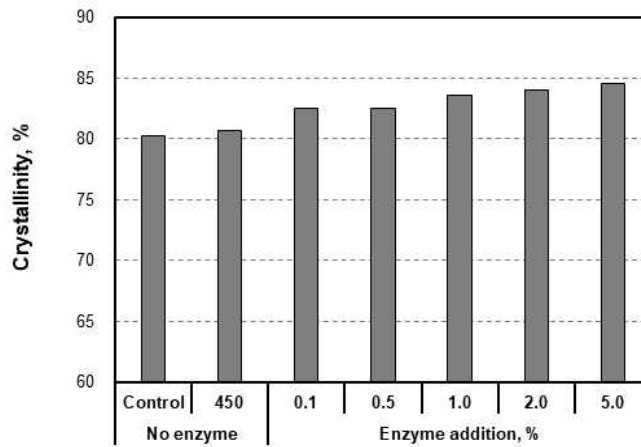
<Fig. 2.270> Microscopic images of hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

- 효소 전처리에 따른 펄프섬유의 가수분해 효과를 확인하기 위하여 전처리 여부와 효소 투입량에 따른 결정화도를 측정하였고 그 결과를 Figs 2.271-2.272에 나타냄. Endo-type cellulase는 셀룰로오스 간 결합 사슬을 절단하고 비결정영역을 우선적으로 공격하므로 결정영역이 차지하는 비율을 나타내는 결정화도를 다소 증가시키는 것으로 보고됨.
- 미처리 대나무 화학펄프의 초기 결정화도는 75.9%, 미처리 활엽수 화학펄프의 초기 결정화도는 80.2% 수준으로 나타났고 비목질계 섬유인 대나무 화학펄프는 목질계 섬유인 활엽수 화학펄프보다 결정화도가 낮음.
- 고해 전처리한 경우 미처리 조건과 큰 차이를 나타내지 않음. 고해 전처리는 기계적 방법으로 섬유의 절단과 피브릴화를 유도하므로 셀룰로오스 자체의 구조를 변형시키거나 파괴하는 과정이 아니기 때문에 큰 영향을 미치지 않고 펄프 고유의 결정성을 유지하는 것으로 판단됨.
- 효소 전처리가 진행됨에 따라 결정화도가 증가하는 경향이 나타났고 이러한 결과는 펄프 종류와 관계없이 나타남.
- 결정화도가 증가하는 것은 새로운 결정성을 띠는 결합이 생성된 것이 아니라 endo-glucanase 효소에 의해 셀룰로오스의 비결정영역이 우선적으로 가수분해되면서 상대적으로 비결정영역이 차지하는 비율이 낮아지고 결정영역이 차지하는 비율이 높아졌기 때문에 증가하는 것으로 판단됨.
- CED점도는 셀룰로오스 사슬 결합의 길이를 나타내는 물성으로, 이를 중합도로 환산하여 고분자의 단량체 결합 정도를 판단할 수 있음. 효소 전처리에 따른 CED점도를 측정하고 그 결과를 Figs. 2.273-2.274에 나타냄.
- 미처리 대나무 화학펄프와 고해 전처리 조건의 CED점도는 큰 차이가 나타나지 않았고 효소 투입량이 증가함에 따라 크게 감소하였음.
- 점도의 감소는 펄프 종류와 관계없이 나타났으며 활엽수 화학펄프의 점도 감소폭보다 대나무 화학펄프의 점도 감소폭이 더 큰 것으로 나타남.
- 이러한 결과는 펄프 종류에 기인하는 것으로 판단되는데 최초 결정화도가 낮게 나타났던 대나무 화학펄프가 endo-type cellulase에 의해 더 쉽게 가수분해되었을 것으로 예상되고 이에 따라 효소 가수분해에 더 유리한 조건을 가지는 것으로 판단됨. 그러나 효소 전처리에 따른 특성 변화 경향은 동일한 것으로 나타남.

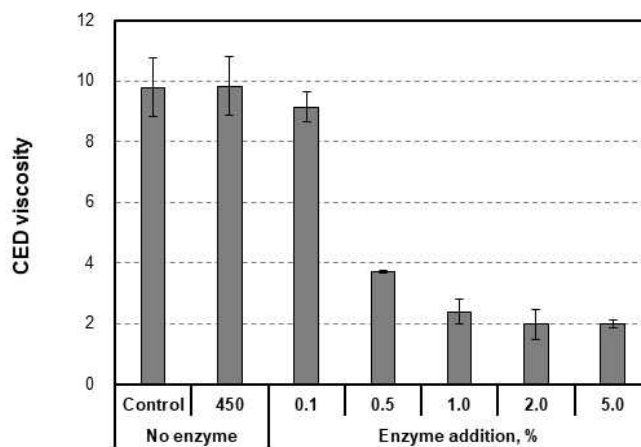




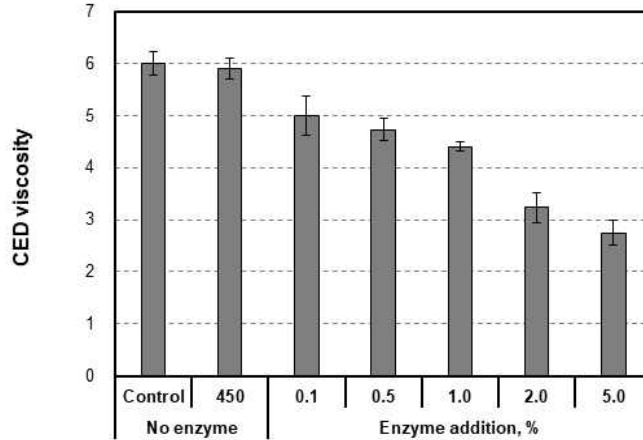
<Fig. 2.271> Crystallinity of bamboo BKPs as a function of enzyme addition.



<Fig. 2.272> Crystallinity of hardwood BKPs as a function of enzyme addition.



<Fig. 2.273> CED viscosity of bamboo BKPs as a function of enzyme addition.



<Fig. 2.274> CED viscosity of hardwood BKPs as a function of enzyme addition.

#### 다. 결론

- 섬유장 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소 투입에 따라 감소
- 섬유폭 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소 투입에 따라 증가
- 미세분 함량 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소 투입에 따라 증가
- 결정화도 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소 투입에 따라 증가
- CED점도 및 중합도 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소 투입에 따라 감소
- 마이크로그라인딩 처리를 위한 고해 전처리 수준과 비슷한 효소 전처리 투입량은 0.5% 또는 그 이상이 적합함.
- 대나무와 활엽수 화학펄프 종류에 따라 효소 전처리에 따른 물성 변화 경향이 유사함.

## 2. 효소 전처리 나노셀룰로오스의 제조 및 물성 평가

### 가. 연구방법

- 공시재료 : 선행 실험에서 제조한 효소 전처리된 대나무 및 활엽수 화학펄프를 사용하였음.
- 나노셀룰로오스 제조와 물성 평가를 위해 투입량 0.1%, 0.5%, 5.0% 세 조건을 선정하였음.
- 선정 기준은 고해 전처리에 따른 펄프 물성을 기준으로, 고해 전처리보다 섬유의 분해가 적게 일어난 0.1% 조건, 고해 전처리와 유사하거나 그 이상으로 섬유의 분해가 일어난 0.5% 조건, 그리고 섬유 분해가 가장 많이 일어난 5.0% 조건으로 선정하여 전처리 종류와 효소 투입량에 따른 나노셀룰로오스의 물성을 비교하고자 하였음.
- 마이크로 그라인딩 처리 : 고해된 과수부산물 표백 화학펄프를 마이크로 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 운전조건 1,500 rpm에서 스톤간격 -150  $\mu\text{m}$ 으로 나노셀룰로오스를 제조하였음. 마이크로 그라인더의 위쪽으로 지료를 투입하고 두 스톤 사이를 통과하여 아래로 지료가 빠져나오는 일련의 과정을 “1 pass” 로 표현하였음.

- 고해가 완료된 펄프로 최종농도 1%의 지료를 준비한 다음 최대 9 pass까지 그라인더를 통과시켰고 1, 3, 5, 7, 9회 처리한 나노셀룰로오스를 채취하여 주요 물성을 측정하였음.
- 점도 측정 : 저전단 점도계(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 이용하여 저전단점도를 측정하였음. 이 때 그라인더 통과 횟수가 증가함에 따라 수분의 증발로 고형분 농도가 상이하므로, 점도 측정 시 1% 수준으로 농도를 조절하여 사용하였고 온도의 영향을 크게 받기 때문에 측정 전에 23°C에서 24시간 대기 처리한 후 64번 spindle, 60 rpm 조건에서 측정하였음.
- 입도 분석 : 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균 입도를 분석하였음.
- 제타전위 분석 : 제타전위 측정기(Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 상온(23°C)에서 제타전위를 측정하였음.
- TEM 이미지 촬영 : 전처리 방법과 효소 투입량에 따른 섬유 개별 형태의 관찰을 위해 120kV 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, Tecnai T 12, USA)을 이용하여 나노셀룰로오스의 이미지를 촬영하였음.
- FE-SEM 이미지 촬영 : 섬유 형태 관찰 및 섬유폭 측정을 위해 전계방사 주사현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7910F, JEOL, Japan) 이미지를 촬영하였음. SEM 측정용 시료 제조 시 섬유의 응집 현상을 최소화하기 위해 용매 치환을 실시하였고 이 때 에틸 알콜, n-헥산을 사용하였음. 약품의 자세한 정보를 Table 2.34에 나타냈음.

<Table 2.34> Specifications of the chemicals used for solvent exchange

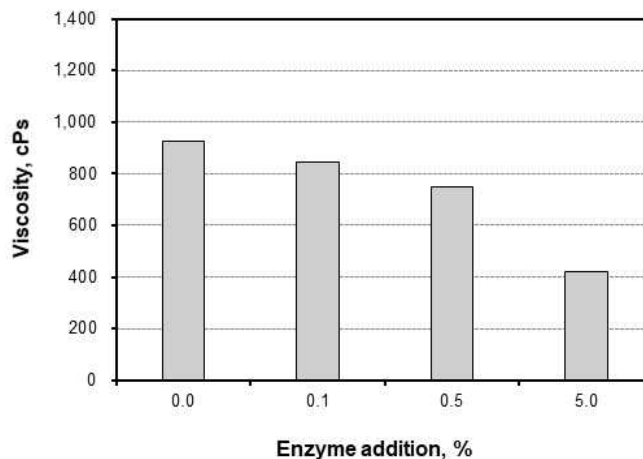
약품명	화학식	농도	제조사
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95.0%	DAEJUNG Chemical
n-Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	99.9%	Thermo Fisher Scientific

- 섬유폭 측정 : FE-SEM(JSM-7910F, JEOL, Japan)을 이용하여 촬영한 이미지를 이용하여 평균 섬유폭을 측정하였음. 현재까지 나노셀룰로오스의 섬유폭을 정확히 측정할 수 있는 자동화 설비나 측정 프로그램이 없기 때문에 한 조건당 100개의 섬유폭을 개별 측정하여 평균값을 사용하였음. 이 때 측정할 섬유폭 선정에 있어서 측정자의 주관적인 판단이 최대한 개입되지 않도록 측정에 사용된 SEM 이미지에 일정 간격으로 모눈을 그려 교차점에 있는 섬유폭을 측정하였고 교차점에 섬유가 존재하지 않을 경우 가장 가까운 곳에 있는 명확한 섬유를 선정하였음.
- 섬유폭 측정 결과를 바탕으로 전처리 종류와 효소 투입량에 따른 섬유폭의 변화 양상을 뚜렷하게 분석하기 위해 분포도를 작성하였음. 섬유폭 측정 결과에 따라 일정 범위에 해당하는 수치들을 종합하였고 정규분포로 나타냈음.
- 필름 제조 : 제조된 나노셀룰로오스를 이용하여 지름 47 mm의 필름을 제조하였음. 가압 탈수장치를 이용하여 1%로 희석된 나노셀룰로오스 10 g을 사용하였고 평량은 약 50 g/m<sup>2</sup> 로 제조함. 필름 제조 시 기존의 필터페이퍼를 이용할 경우 나노셀룰로오스의 소실이 발생하고 나노셀룰로오스 필름의 건조가 어렵기 때문에 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 친수성 멤브레인 필터를 사용하였음.

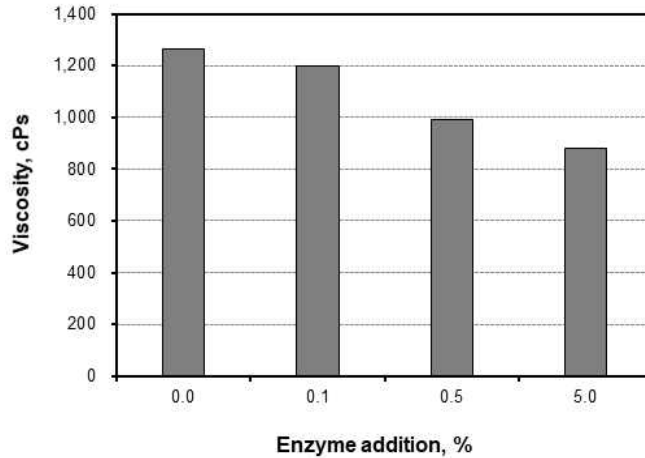
## 나. 연구결과

### (1) 나노셀룰로오스의 물성 분석 결과

- 나노셀룰로오스의 물성 중 저전단점도는 나노셀룰로오스의 나노화 여부를 파악할 수 있는 중요한 측정항목으로, 섬유의 피브릴화가 많이 발생할수록 점도가 상승하게 됨.
- 일반적으로 나노셀룰로오스는 나노사이즈의 매우 작은 미세분에 존재하는 친수성기가 물과 결합하여 점성을 갖는 특성이 있는데, 크기가 작고 비표면적이 넓을수록 이러한 특성이 강하게 나타나 종이에 내침하였을 때 탈수성에 불리하다는 단점이 있음.
- 본 연구에서는 기계적 전처리인 고해 전처리와 생물학적 전처리인 효소 전처리를 각각 실시하였고 마이크로그라인더 처리하여 각 전처리와 효소 투입량에 따른 점도를 측정하였음<Figs. 2.275-2.276>.
- 활엽수 화학펄프보다 대나무 화학펄프의 점도가 전체적으로 더 낮게 나타남. 최초 섬유 분석 결과에서 대나무 화학펄프의 결정화도가 비교적 낮게 나타났고 이에 따라 효소에 의한 가수분해가 유리했기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 판단됨. 그러나 펄프 종류에 따른 경향 차이는 나타나지 않았음.
- 두 종류의 화학펄프 모두 고해 전처리한 조건과 비교하여 효소 전처리한 조건이 더 낮은 점도를 나타냈으며 효소 투입량이 증가함에 따라 점도가 점차 감소하였음.
- 효소 전처리는 펄프 섬유의 분석 결과에서 셀룰로오스 사슬을 분해시켜 섬유장과 중합도를 감소시키는 결과를 나타낸 바 있으며 이는 점도를 감소시키는 효과적인 방법임.
- 마이크로그라인더 처리에 의해 나노 섬유로 제조된 후에도 효소 전처리와 나노화 과정을 거치면서 섬유 결합의 파괴를 일으키고 셀룰로오스의 분자량을 감소시키기 때문에 더 낮은 점도를 나타내는 것으로 판단됨.

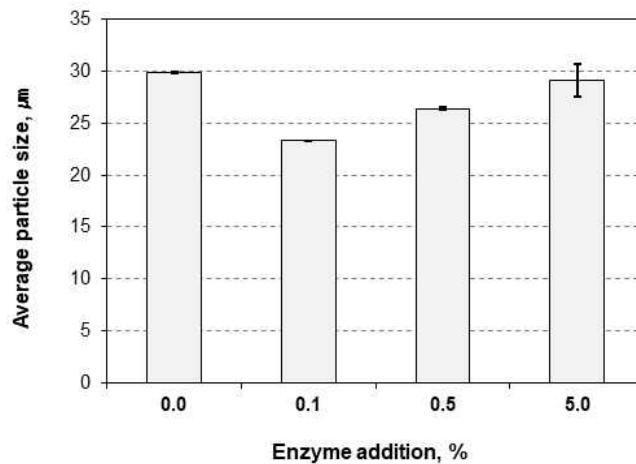


<Fig. 2.275> Viscosity of the CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition.

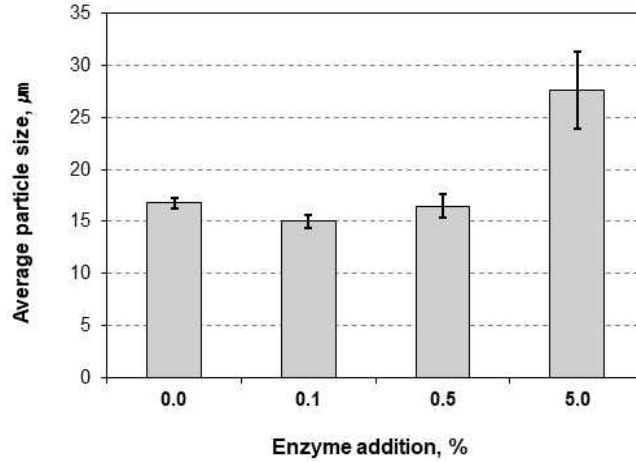


<Fig. 2.276> Viscosity of the CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition.

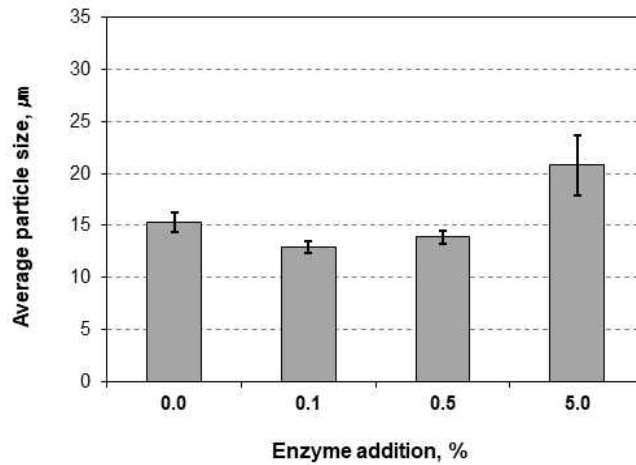
- 효소 투입량에 따른 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 평균입도를 측정하고 그 결과를 Figs. 2.277-2.286에 나타냄.
- 펄프 종류에 관계없이 대나무 화학펄프, 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 대부분 조건에서 효소 투입량이 증가함에 따라 입도가 크게 나타남.
- 대나무 화학펄프로 제조한 패스 횟수 7, 9회 통과한 조건의 경우 0.1%, 0.5% 조건에서 다른 경향이 나타났음. 또한 5.0%의 가장 높은 투입량 조건에서 입도가 크게 나타나는 근거를 분석하기 위해 입도 측정 조건을 변경하여 재측정이 필요한 것으로 판단되었음.



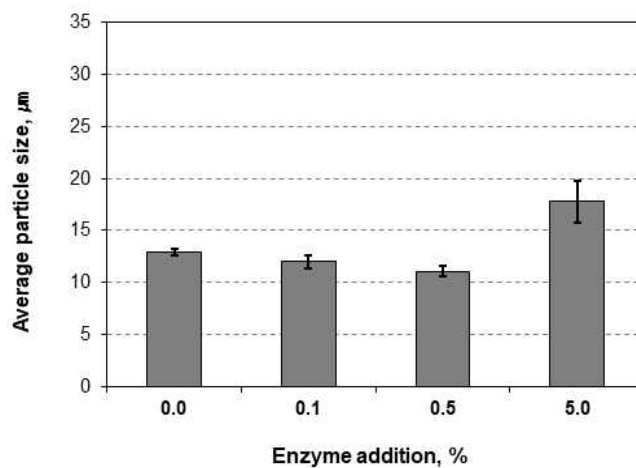
<Fig. 2.277> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 1).



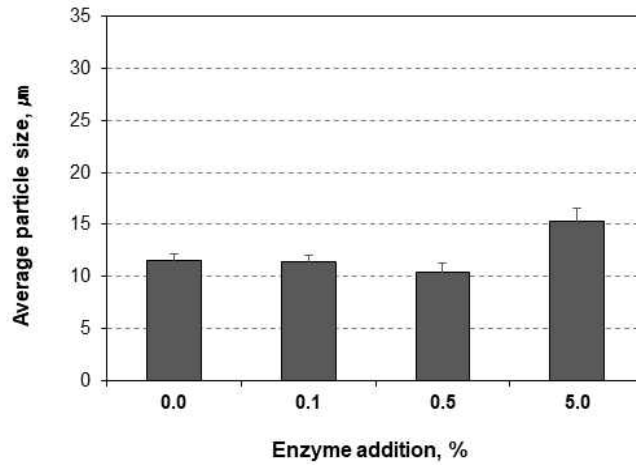
<Fig. 2.278> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 3).



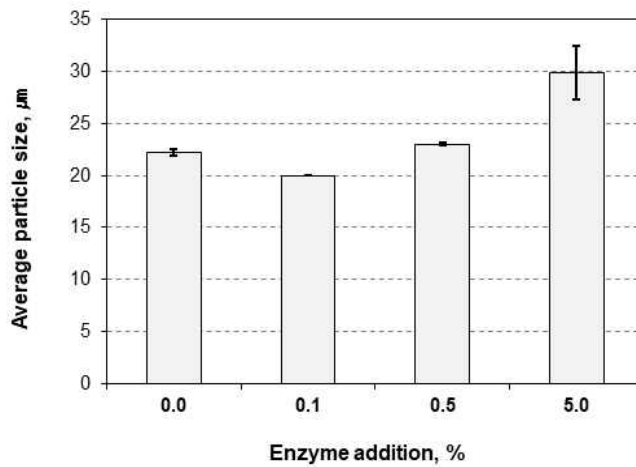
<Fig. 2.279> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 5).



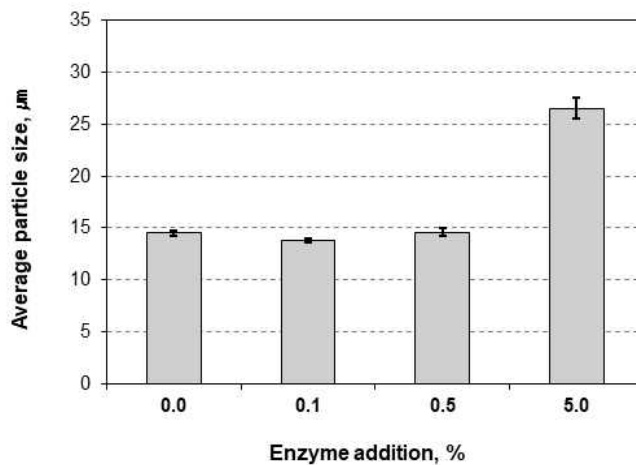
<Fig. 2.280> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 7).



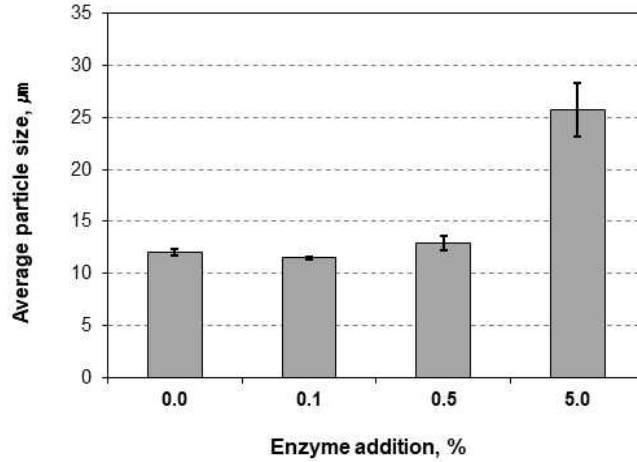
<Fig. 2.281> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition (pass 9).



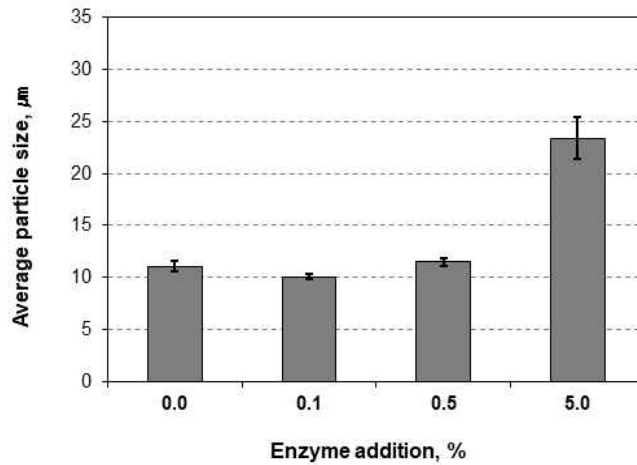
<Fig. 2.282> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 1).



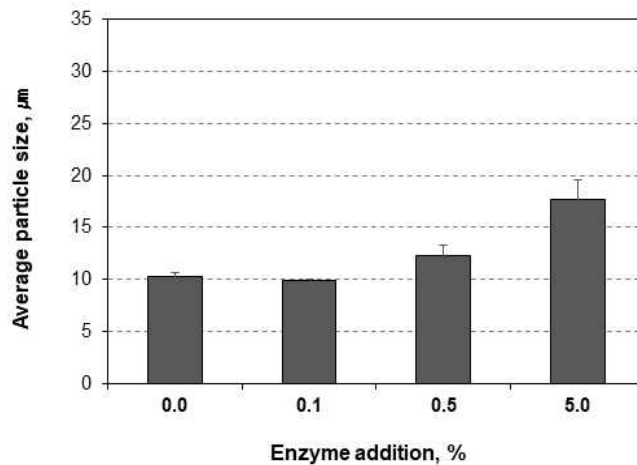
<Fig. 2.283> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 3).



<Fig. 2.284> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 5).



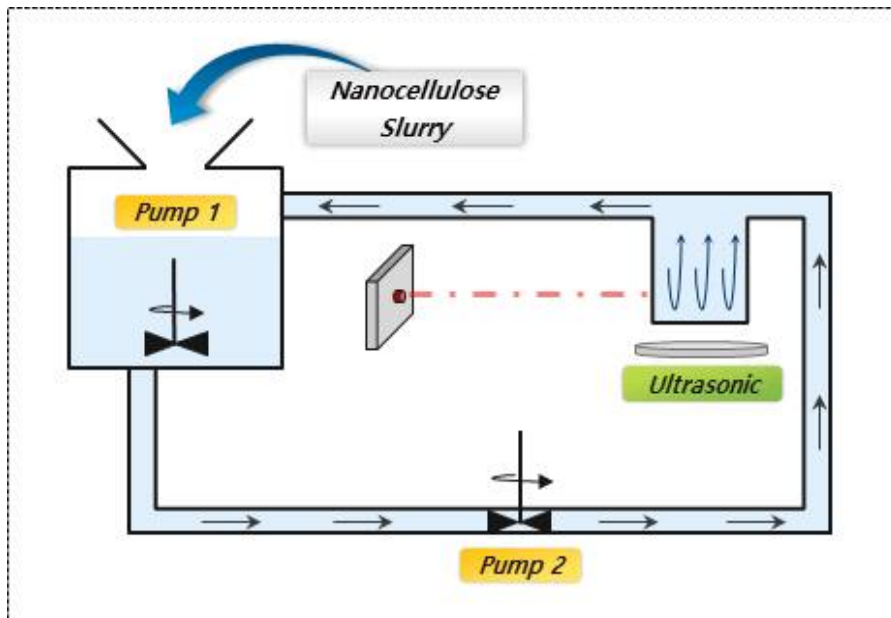
<Fig. 2.285> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 7).



<Fig. 2.286> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition (pass 9).



- 본 연구에서 사용한 입도측정기는 습식 방식을 적용한 분석기기로, 시료의 희석과 안정성, 그리고 이동을 위해 내부에 2개의 주 교반펌프가 작동함. 입도측정기의 모식도를 Fig. 2.287에 나타냄.
- 본 기기에서 입도 측정 시 변경이 가능한 부분은 측정농도, 초음파 분산장치의 작동여부, 교반펌프의 속도를 조절하여 측정 조건을 설정할 수 있음.
- 나노셀룰로오스를 습식 상태로 측정하기 위해서는 분산성이 중요한 요소로 작용하게 됨. 따라서 농도를 높이는 것은 안정적인 측정을 방해할 수 있으므로 측정 농도는 기존 측정 수준인 1-3%로 고정하였음.
- 또한 초음파와 분산장치는 물 속에 분산된 나노셀룰로오스 입자가 침전되거나 응집되지 않도록 사전 처리하는 장치이기 때문에 가동 상태로 설정하였음.
- 두 개의 교반펌프 속도를 조절할 수 있는데, 기존 측정 조건은 120-180 rpm이었으나 재측정 조건에서는 나노셀룰로오스의 분산성을 더욱 높이기 위하여 교반펌프의 속도를 180-260 rpm으로 높여 측정하였음.

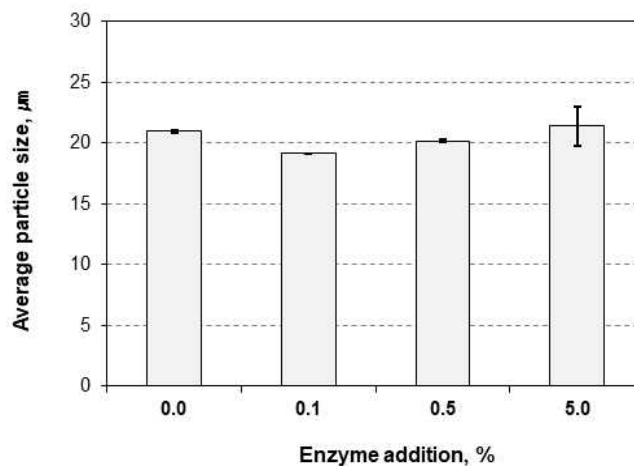


<Fig. 2.287> Schematic diagram of particle size analyzer.

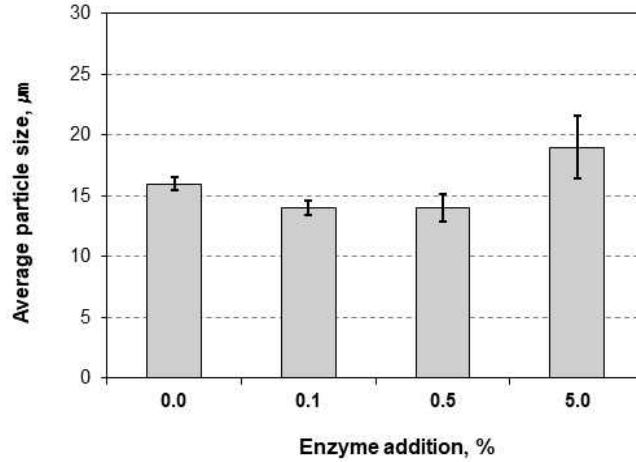
- 펌프의 교반속도를 높여 고속으로 분산시킨 상태로 나노셀룰로오스의 평균입도를 재측정하였고 그 결과를 Figs. 2.288-2.297에 나타냄.
- 평균입도는 종횡비가 긴 나노셀룰로오스의 섬유를 정확히 측정하기에는 다소 어려움이 있지만 그라인더 처리횟수나 효소 투입량에 따른 크기 양상의 평균치를 도출하여 나노화 수준을 간접적으로 파악할 수 있는 측정항목임.
- 모든 조건에서 30  $\mu\text{m}$  미만의 값을 나타내면서 전체적으로 더 낮은 평균입도 값을 나타냈고, 5패스 이상의 모든 조건에서 효소 투입량이 증가함에 따라 평균입도가 감소하는 것으로 나타남.
- 그라인더 처리횟수가 높을수록 평균입도 또한 점차 감소하였고 대나무 화학펄프에 효

소 전처리하여 제조한 나노셀룰로오스의 경우 9패스 그라인딩 조건에서 각각 8.6  $\mu\text{m}$ , 8.4  $\mu\text{m}$ , 7.9  $\mu\text{m}$ , 7.1  $\mu\text{m}$ 의 평균입도 크기를 나타내며 10  $\mu\text{m}$ 이하의 매우 작은 사이즈를 나타냄.

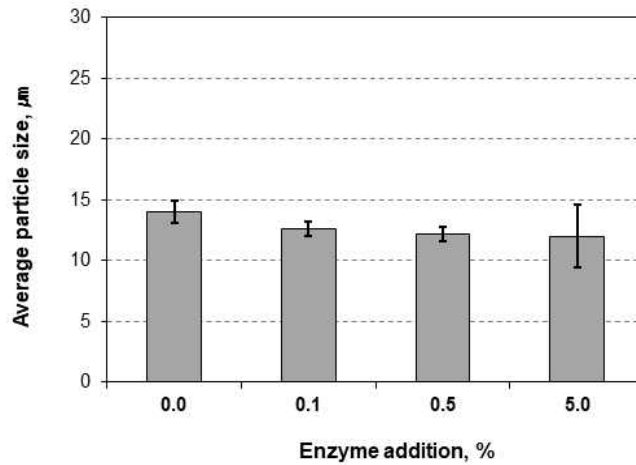
- 활엽수 화학펄프에 효소 전처리하여 제조한 나노셀룰로오스의 경우에도 9패스 그라인딩 조건에서 각각 9.0  $\mu\text{m}$ , 8.1  $\mu\text{m}$ , 8.0  $\mu\text{m}$ , 6.6  $\mu\text{m}$ 의 평균입도를 나타내어 10  $\mu\text{m}$  이하의 매우 작은 크기로 제조된 것을 확인하였으며 펄프 종류에 따른 차이는 거의 나타나지 않음.
- 효소 투입량이 증가함에 따라 평균입도가 유사하거나 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 펄프섬유에 효소 전처리를 적용한 가수분해가 마이크로그라인더 처리를 원활하게 하여 섬유의 크기 감소를 효과적으로 유도한 것으로 판단됨.
- 또한 초반의 약한 수준의 기계적 처리인 1, 3패스 통과횟수에서는 균질화가 충분히 이루어지지 않아서 오차 범위가 다소 나타나는 것으로 판단됨. 그러나 5패스 이상의 통과횟수에서는 마이크로그라인더에 의한 섬유의 균질화와 섬유의 분해가 정상적으로 이루어진 것으로 나타남.
- 따라서 전처리 방법과 효소 투입량에 관계없이 균일한 나노셀룰로오스를 제조하기 위해서는 그라인더 패스횟수를 최소 5패스 이상 처리하는 것이 적합할 것으로 판단되며 펄프 종류에 따른 입도 감소 경향에는 차이가 없는 것으로 판단됨.



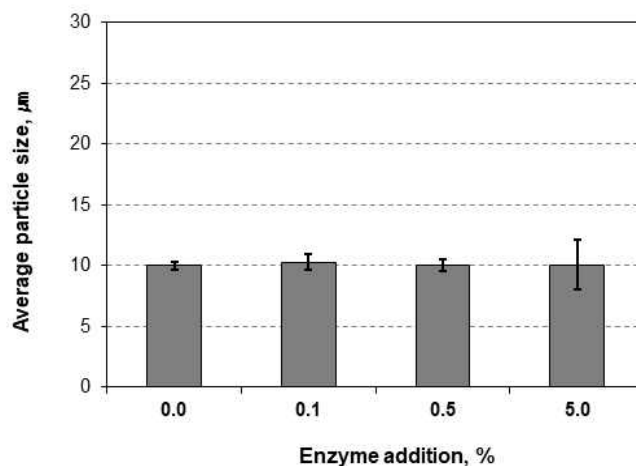
<Fig. 2.288> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 1).



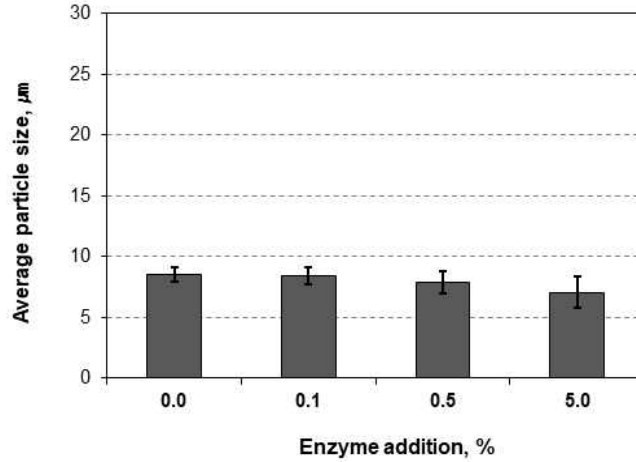
<Fig. 2.289> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 3).



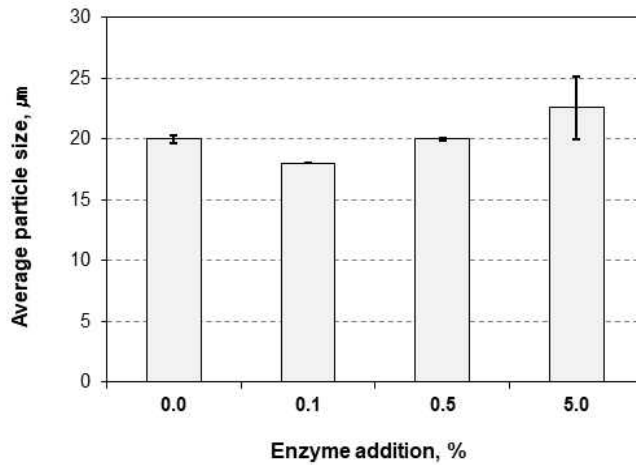
<Fig. 2.290> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 5).



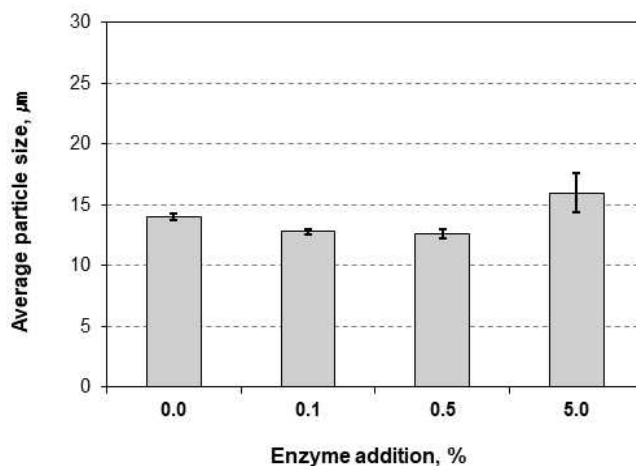
<Fig. 2.291> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 7).



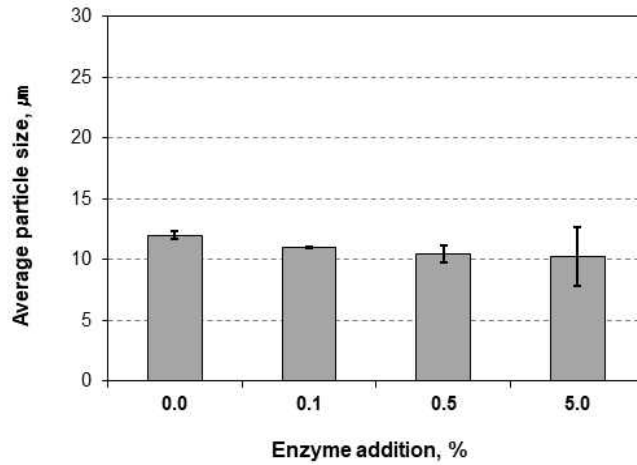
<Fig. 2.292> Average particle size of CNFs made from bamboo BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 9).



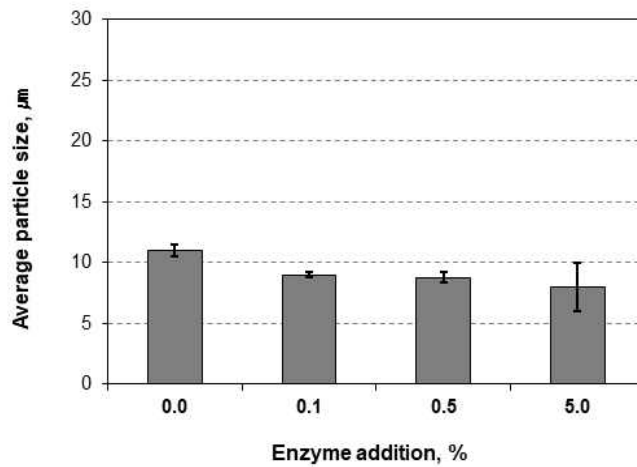
<Fig. 2.293> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 1).



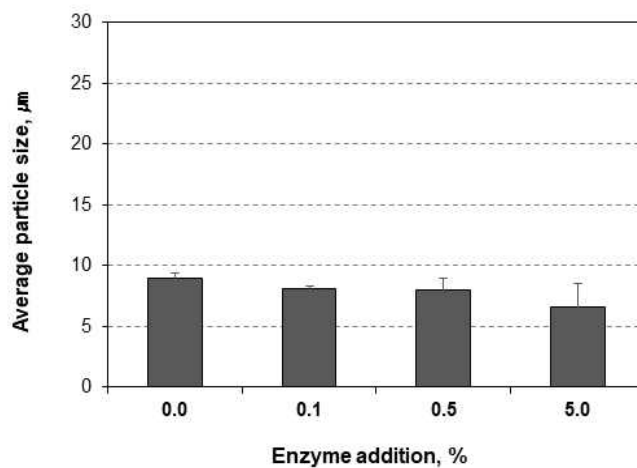
<Fig. 2.294> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 3).



<Fig. 2.295> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 5).

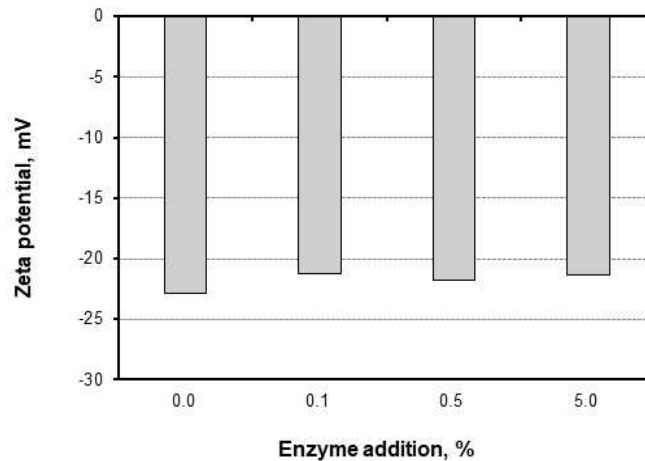


<Fig. 2.296> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 7).

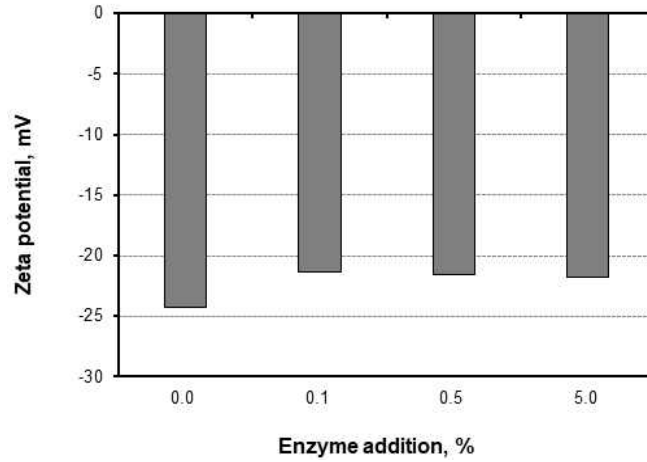


<Fig. 2.297> Average particle size of CNFs made from hardwood BKP measured at high speed as a function of enzyme addition (pass 9).

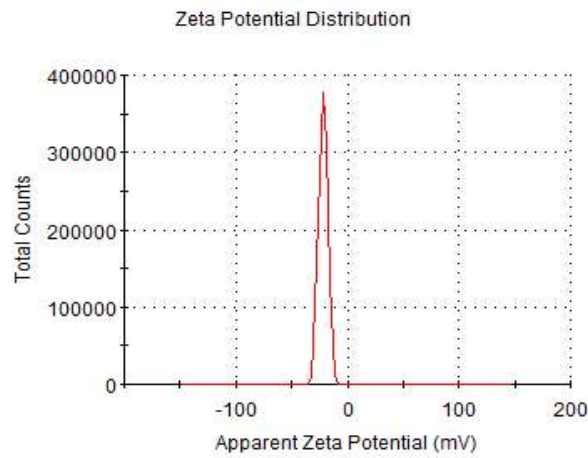
- 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 물성 분석을 위해 9회 처리한 나노셀룰로오스를 분석 시료로 사용하였음.
- 펄프 종류와 효소 투입량에 따른 나노셀룰로오스의 제타전위를 측정된 결과를 Figs. 2.298-2.299에 나타냄. 모든 조건에서 -20 mV에서 -25 mV 수준인 것으로 나타났고 조건별 제타전위의 차이는 크게 나타나지 않았음.
- 펄프 섬유의 경우 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로 이루어져 있는데 헤미셀룰로오스를 구성하는 다양한 당류 중 glucuronoxylan이 펄프에 음전하를 부여하는 성질을 가짐. Glucuronoxylan은 목재 100 g 당 카르복실기를 5-15 meq 함유하고 있기 때문에 물 속에 현탁액 상태의 섬유가 음전하를 띠게 됨.
- 또한 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 경우에도 목질계 펄프인 활엽수 나노셀룰로오스와 유사한 결과를 나타냈음. 비목질계 섬유인 대나무와 목질계인 활엽수는 구성성분이나 세포층 구조 등의 차이가 있을 수 있지만 두 종류의 펄프 모두 표백된 상태로, 리그닌과 추출물 등이 제거되었기 때문에 유사한 결과가 나타난 것으로 판단됨.
- 제타전위를 측정할 때 신뢰도를 확인하기 위해서는 제타전위 분포 그래프의 형태를 확인하게 되는데 제타전위의 분포가 단분산(mono-dispersed)으로 나타나는 것으로 볼 때 측정 결과의 신뢰도가 높은 것으로 판단됨<Figs. 2.300-2.307>.



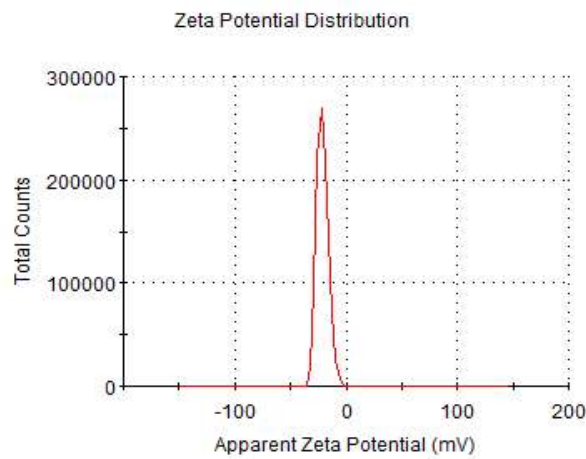
<Fig. 2.298> Zeta potential of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition.



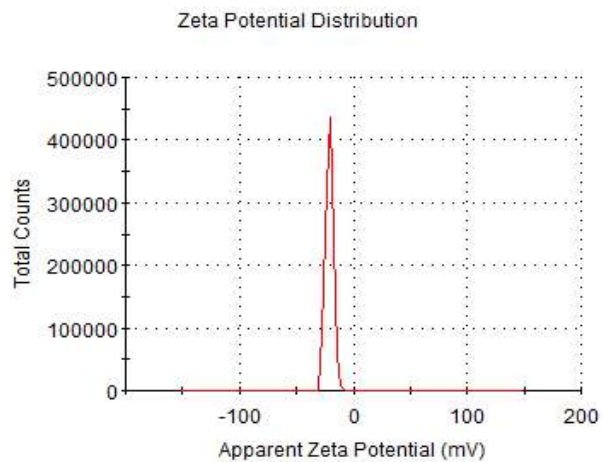
<Fig. 2.299> Zeta potential of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition.



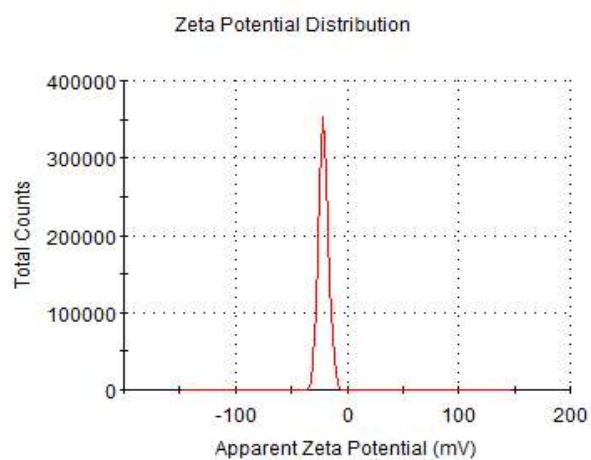
<Fig. 2.300> Zeta potential distribution of CNF made from refined bamboo BKP.



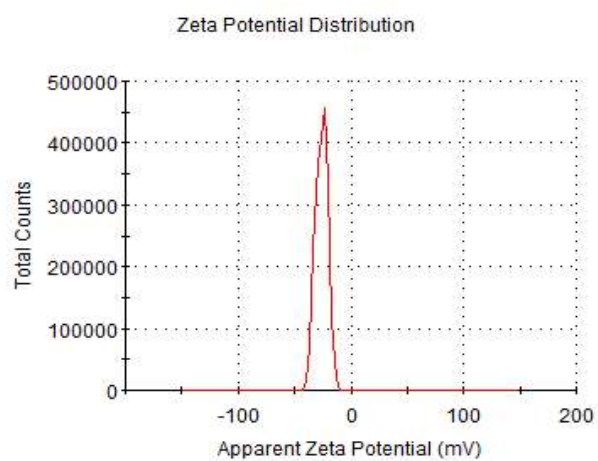
<Fig. 2.301> Zeta potential distribution of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



<Fig. 2.302> Zeta potential distribution of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme.

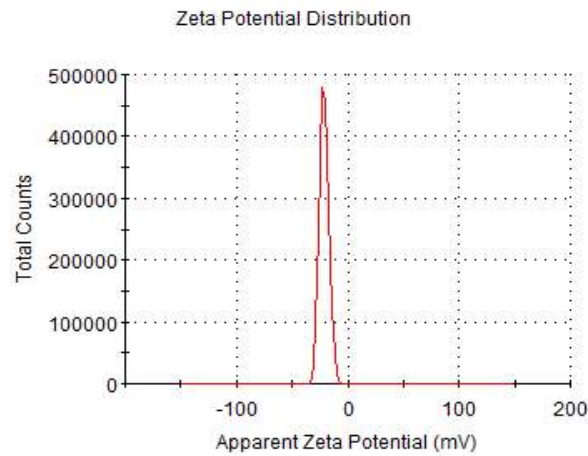


<Fig. 2.303> Zeta potential distribution of CNF made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

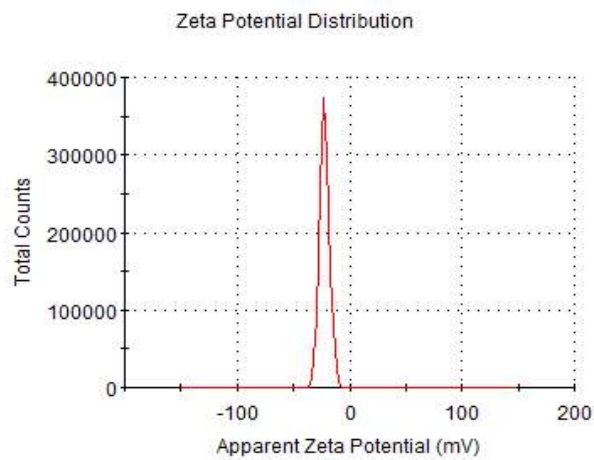


<Fig. 2.304> Zeta potential distribution of CNF made from refined hardwood BKP.

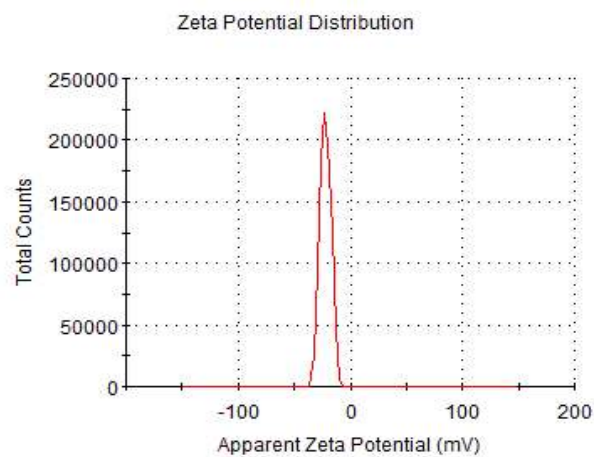




<Fig. 2.305> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



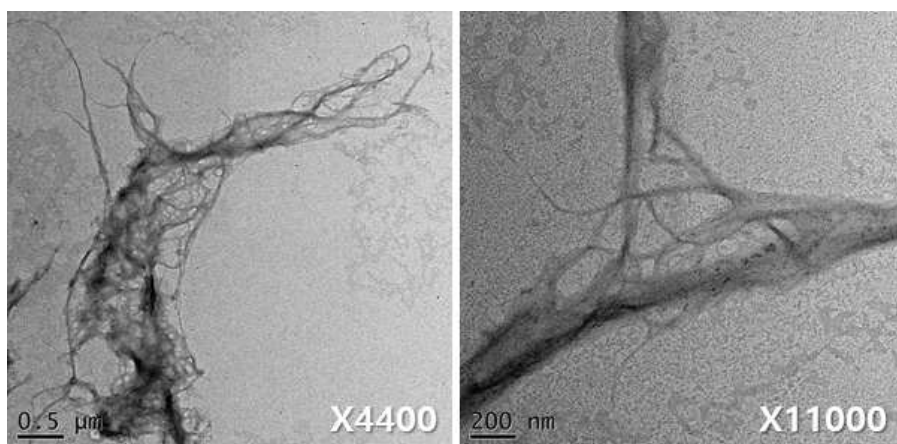
<Fig. 2.306> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme.



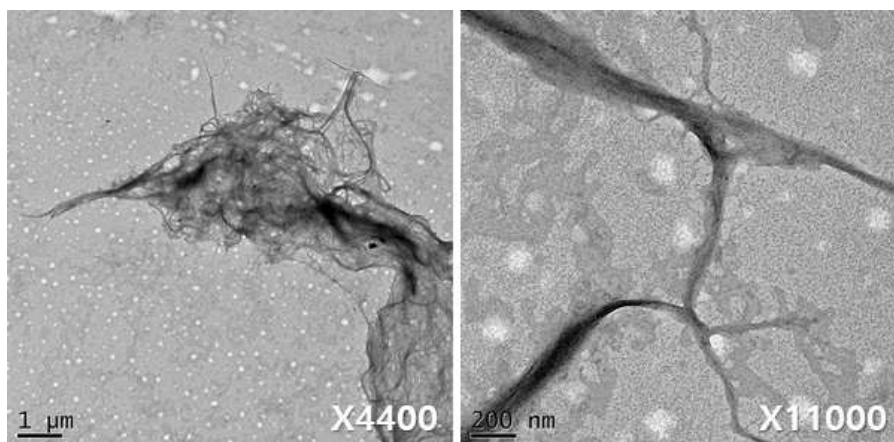
<Fig. 2.307> Zeta potential distribution of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

(2) 나노셀룰로오스의 이미지 분석 결과

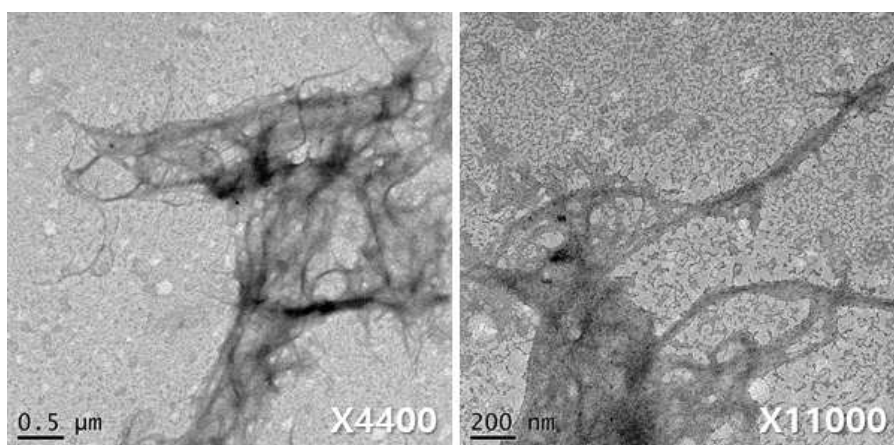
- 투과전자현미경을 이용하여 전처리 방법과 효소 투입량에 따라 제조한 나노셀룰로오스의 이미지를 분석하였음. 주사전자현미경은 섬유를 패드 위에 형성시킨 후 용매치환을 통해 건조시킨 상태로 측정하므로 개별 섬유의 모습을 관찰하기 어렵고 비교적 고배율 이미지를 촬영하기에 적합함. 따라서 투과전자현미경 이미지를 통해 섬유장의 변화를 확인할 수 있는 가능성을 평가하고 효소 전처리에 따른 형태변화를 살펴보기 위해 투과전자현미경 이미지를 촬영하였음.
- 대나무 화학펄프에 효소 전처리하여 제조한 나노셀룰로오스의 투과전자현미경 이미지를 Figs. 2.308-2.311에, 활엽수 화학펄프에 효소 전처리하여 제조한 나노셀룰로오스의 투과전자현미경 이미지를 Figs. 2.312-2.315에 도시하였음.
- 고해 전처리한 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스는 개별 섬유의 섬유폭이 100 nm 이하로 보이거나 분산이 원활하게 되지 않을 만큼 섬유장이 길고 미세 피브릴이 형성되어 있음. 또한 효소 투입량이 0.1%로 낮은 조건도 섬유장에 큰 차이가 없는 것으로 나타남.
- 효소 투입량이 0.5%인 조건에서도 마찬가지로 중횡비가 매우 큰 나노셀룰로오스의 섬유장을 정확히 판단할 수는 없었으나 섬유 간 분산이 더 원활하게 일어났고 개별 섬유의 섬유폭을 관찰할 수 있음.
- 효소 투입량이 5.0%인 조건에서는 섬유장의 과도한 단섬유화가 발생하여 섬유의 전체 모습을 관찰할 수 있었음. 효소에 의한 펄프의 가수분해가 크게 일어난 상태에서 마이크로그래인더를 이용한 반복적인 기계적 처리로 인해 나노셀룰로오스의 형태가 짧은 막대 형태를 나타내는 섬유가 관찰된 것으로 판단됨.
- 해당 이미지를 바탕으로 내침용 셀룰로오스를 선정하는 기준을 평가해 보면 과도하게 섬유장이 파괴되지 않으면서 원활한 분산 정도를 나타내는 효소 투입량 0.5% 조건이 내침용 나노셀룰로오스를 제조하기에 가장 적합한 조건으로 판단됨.



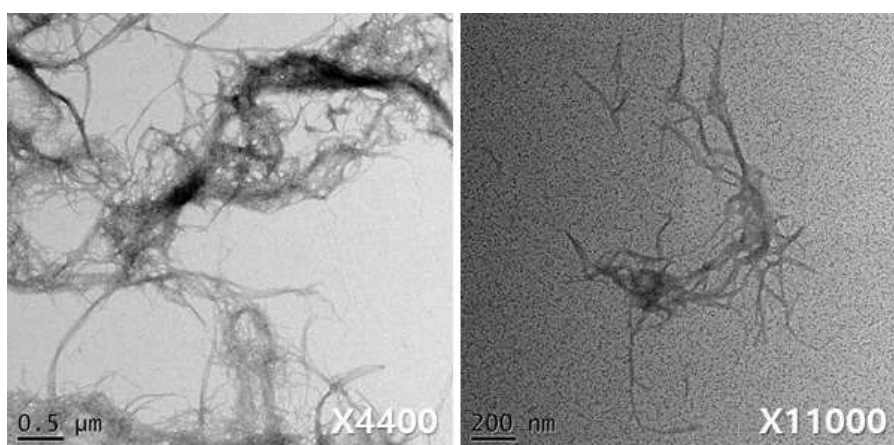
<Fig. 2.308> TEM images of CNF made from refined bamboo BKP.



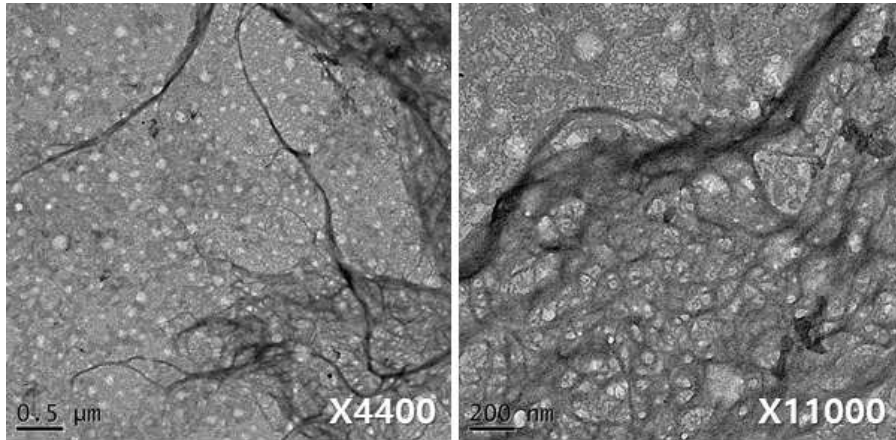
<Fig. 2.309> TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



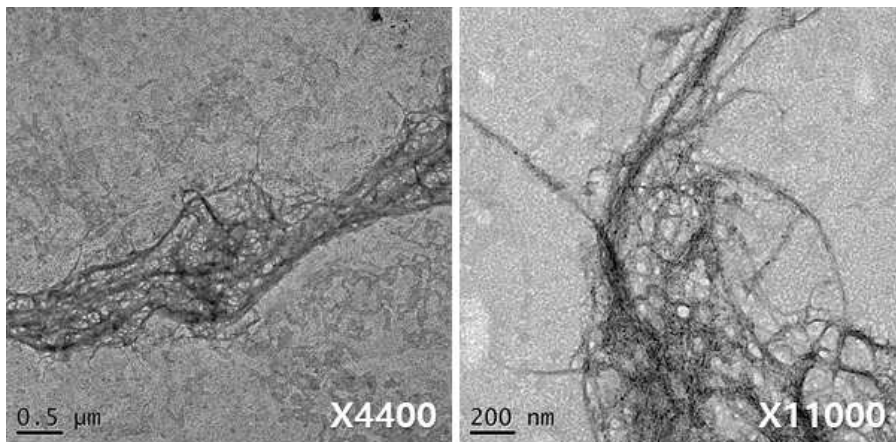
<Fig. 2.310> TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme.



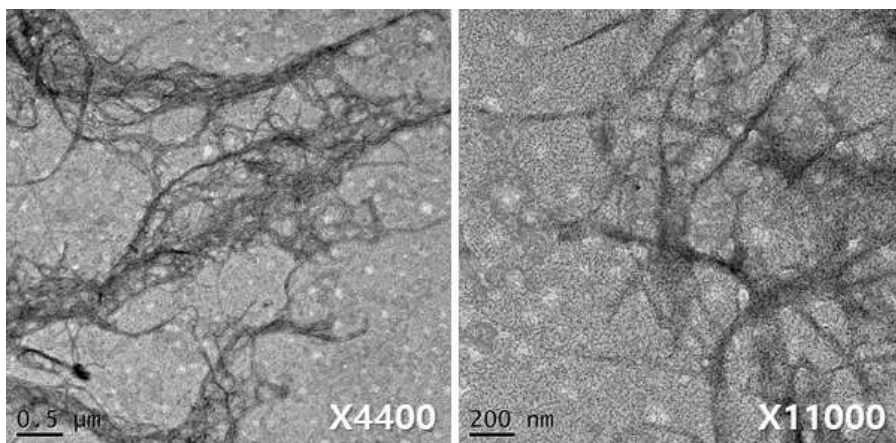
<Fig. 2.311> TEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.



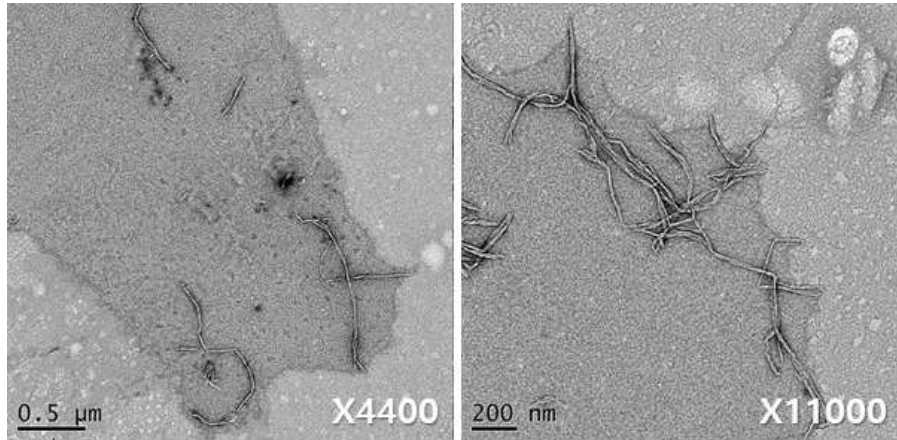
<Fig. 2.312> TEM images of CNF made from refined hardwood BKP.



<Fig. 2.313> TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme.

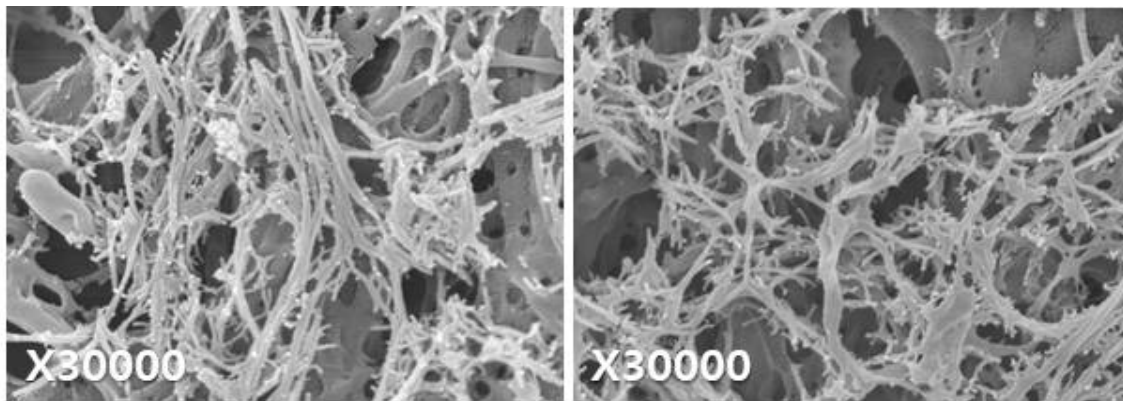


<Fig. 2.314> TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme.

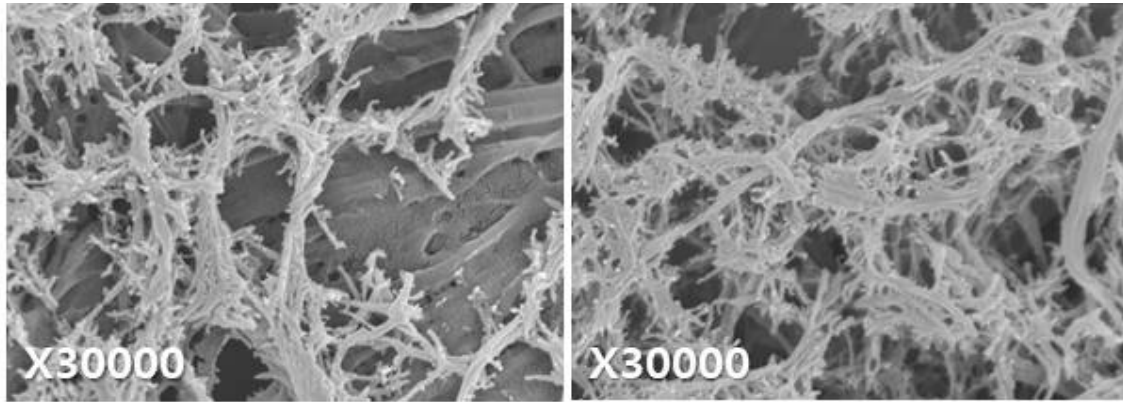


<Fig. 2.315> TEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

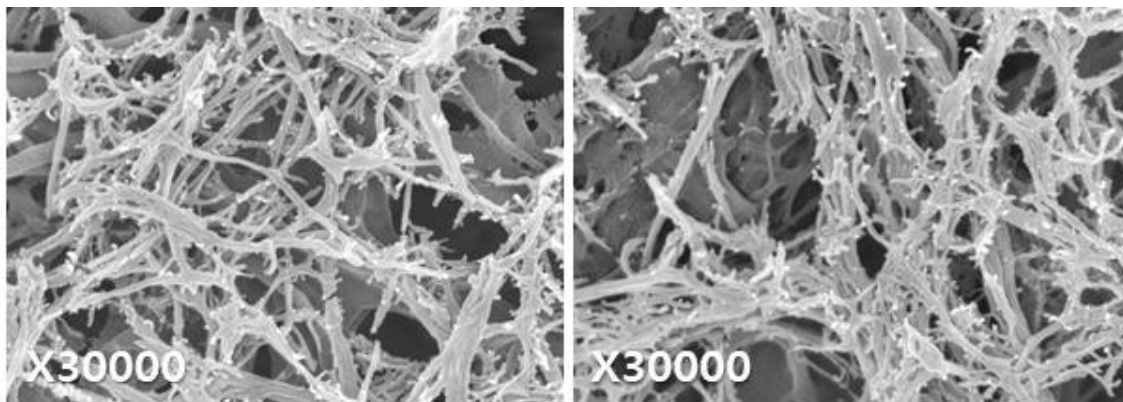
- 주사전자현미경을 이용하여 전처리 방법과 효소 투입량에 따라 제조한 나노셀룰로오스의 이미지를 분석한 결과를 Figs. 2.316-2.319에 도시함.
- 고해 전처리로 제조한 나노셀룰로오스의 경우 상대적으로 길이가 긴 나노섬유가 뿔어 있는 모양이 나타남. 전체적으로 효소 투입량이 증가함에 따라 섬유의 절단면이 많이 드러나는 것을 확인할 수 있음.
- 0.1% 투입량으로 효소 전처리한 조건은 고해 전처리와 큰 차이를 나타내지 않았으나, 0.5% 투입량으로 효소 전처리한 조건은 긴 섬유가 존재하면서 다소 짧은 섬유가 함께 관찰됨. 가장 높은 투입량인 5.0% 투입량으로 효소 전처리한 조건은 대부분이 매우 짧은 섬유로 이루어져 있고 작은 크기의 섬유들로 구성되어 있는 것으로 나타남.



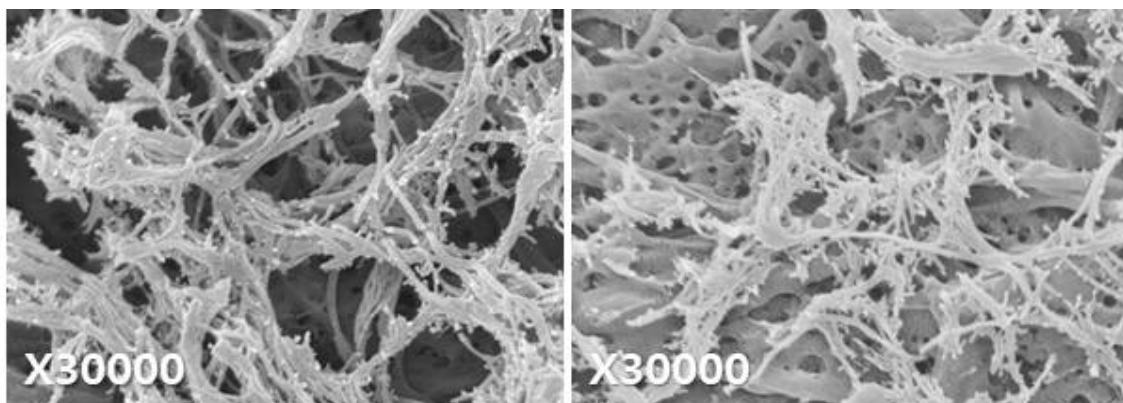
<Fig. 2.316> SEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with refining(left) and 0.1% of enzyme(right).



<Fig. 2.317> SEM images of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5%(left) and 5.0%(right) of enzyme.



<Fig. 2.318> SEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with refining(left) and 0.1% of enzyme(right).

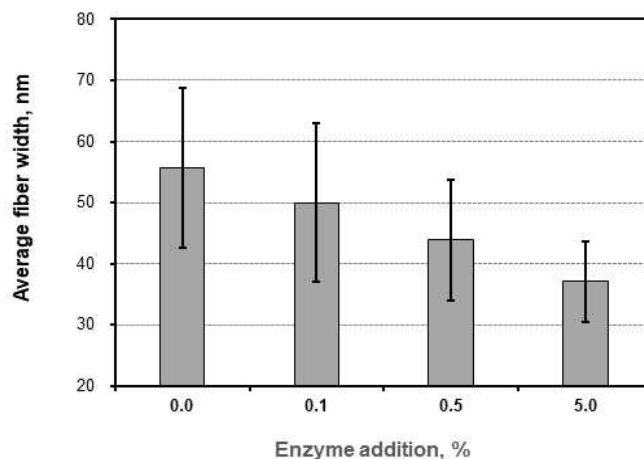


<Fig. 2.319> SEM images of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5%(left) and 5.0%(right) of enzyme.

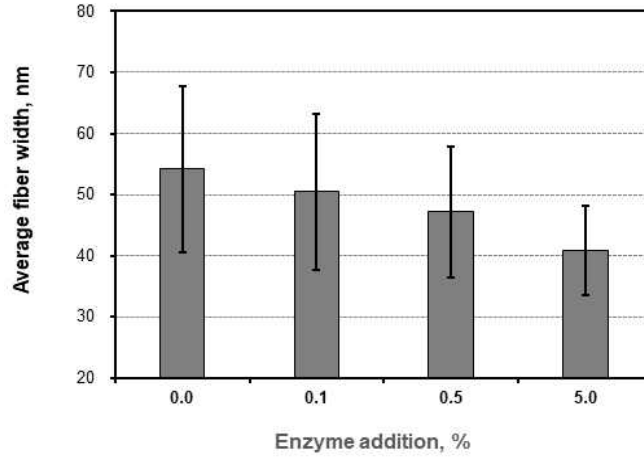
- 주사전자현미경 이미지를 이용하여 조건별로 100개의 섬유폭을 측정하고 그 평균값과 표준편차를 Figs. 2.320-2.321에 나타냄.
- 나노셀룰로오스는 섬유길이가 아닌 섬유폭이 100 nm 이하인 섬유를 나노섬유로 구분

함. 펄프 종류와 전처리에 관계없이 모든 조건에서 표준편차 범위를 포함한 평균섬유 폭이 100 nm 이하로 나타나 나노섬유가 원활히 제조됨을 확인하였음.

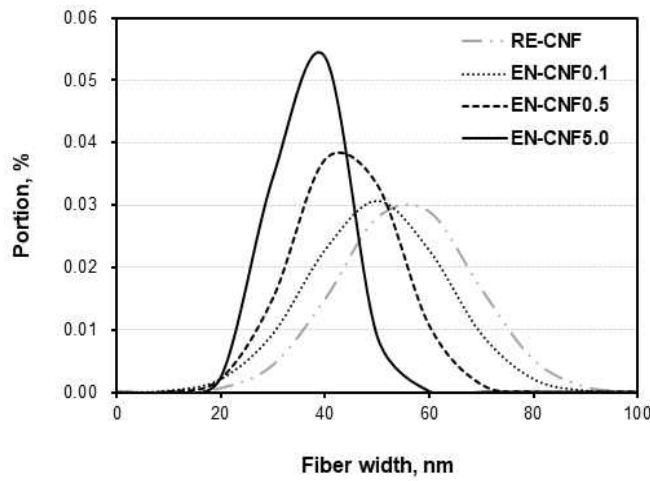
- 효소 투입량이 증가함에 따라 평균섬유폭 또한 감소하는 경향을 나타냈는데, 입도 측정 결과와 마찬가지로, 펄프에 전처리로 효소 가수분해가 일어났기 때문에 이후 마이크로그라인딩 과정에서 나노셀룰로오스가 제조되는 데 유리한 것으로 판단됨.
- 또한 이전의 효소 전처리에 따른 펄프 분석 결과에서, 효소 투입량에 따른 섬유폭의 증가가 나타난 바 있으며 이러한 섬유의 팽창은 이후 기계적 처리인 마이크로그라인딩 방법을 적용하여 나노셀룰로오스를 제조할 때 더 유리한 것으로 보고된 바 있음.
- 따라서 셀룰로오스 섬유에 효소 전처리를 적용할 경우 동일한 9패스 통과횟수로 나노셀룰로오스를 제조했을 때 더 작은 섬유폭을 갖는 나노섬유를 제조할 수 있음.
- 100개의 섬유폭을 측정하고 해당 섬유의 개별 값과 표준편차를 이용하여 분포도를 나타냈고 그 결과를 Figs. 2.322-2.323에 도시함.
- 섬유폭 측정 결과와 마찬가지로 해당 분포도는 섬유폭의 분포를 시각적이고 입체적으로 확인할 수 있는 통계적 자료로 볼 수 있음.
- 두 종류의 화학펄프 모두 효소 전처리를 진행함에 따라 평균섬유폭이 감소하여 분포곡선이 x축 왼쪽 방향으로 이동하였음. 또한 표준편차가 점차 감소하여 더욱 균일한 섬유가 생성되어, 그래프의 곡선 너비가 감소하여 좁은 곡선 모양을 나타냄.
- 종합적으로는 평균섬유폭과 분포도에서 펄프 종류에 따른 섬유폭 차이는 크게 나타나지 않았기 때문에 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스는 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스와 유사한 크기와 물성을 갖는 것으로 판단됨.



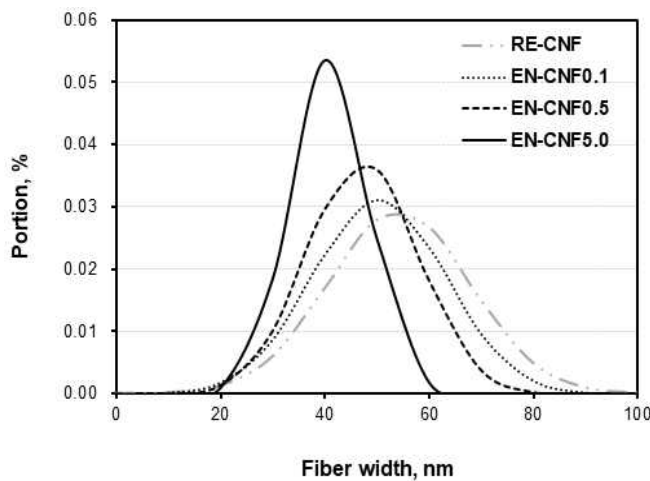
<Fig. 2.320> Average fiber width of CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition.



<Fig. 2.321> Average fiber width of CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition.



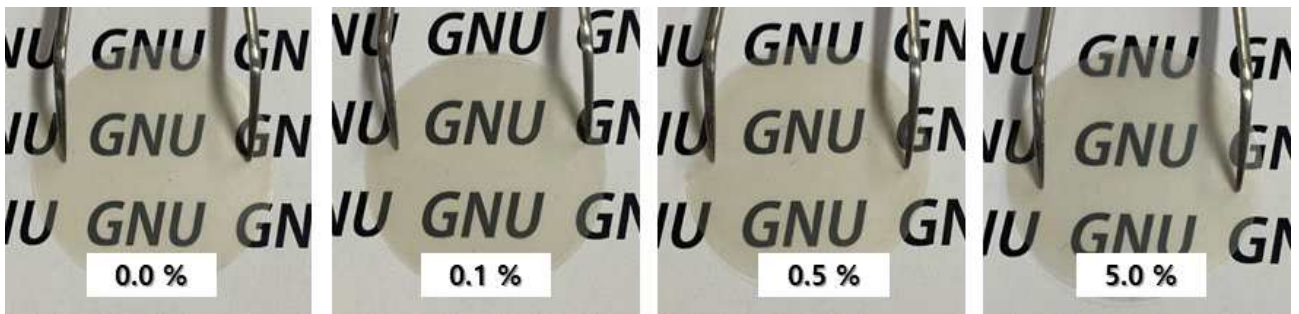
<Fig. 2.322> Fiber width distribution of CNFs made from bamboo BKP as a function of the enzyme addition.



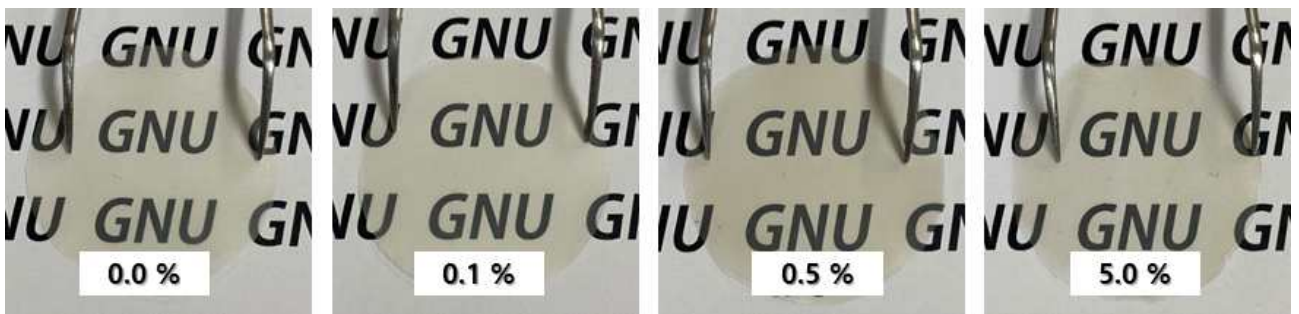
<Fig. 2.323> Fiber width distribution of CNFs made from hardwood BKP as a function of the enzyme addition.



- 펄프 종류와 전처리에 따라 제조한 나노셀룰로오스로 필름을 제조하고 그 이미지를 Figs. 2.324-2.325에 나타냄. 모든 조건에서 뒤편 이미지가 선명하게 보이는 수준의 투명성을 나타냈고 이는 펄프 종류와 전처리에 관계없이 유사한 수준으로 나타남.
- 나노셀룰로오스를 이용하여 필름을 제조했을 때 투명성을 좌우하는 인자는 필름의 투과율인데 이는 섬유크기에 직접적인 영향을 받음. 섬유 크기가 작을수록 필름 제조 과정에서 섬유 간 공극이 줄어들고 밀도가 높아지면서 빛이 필름 내부에서 머물지 않고 통과하는 현상이 발생함. 따라서 나노 사이즈로 섬유 크기를 감소시키면 투명한 필름을 제조할 수 있음.
- 본 연구에서는 효소 전처리 조건별 필름을 제조하여 육안상 차이가 존재하는지 여부를 간단히 살펴보기 위해 해당 필름을 제조하였음. 모든 조건에서 제조된 나노셀룰로오스는 이전의 입도와 섬유폭 측정 결과에서 확인한 것과 같이 매우 작은 나노사이즈를 나타내므로, 약 80-90  $\mu\text{m}$  두께를 갖는 필름으로 제조하였을 때 펄프 종류에 관계없이 투명성을 나타냄.



<Fig. 2.324> Film images of CNF made from bamboo BKP as a function of the enzyme addition.



<Fig. 2.325> Film images of CNF made from hardwood BKP as a function of the enzyme addition.

#### 다. 결론

- 점도 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소를 투입함에 따라 감소
- 입도 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소를 투입함에 따라 감소
- 제타전위 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 음전하를 나타냈으며 큰 차이는 나타나지 않음.
- TEM, SEM 이미지 분석 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소를 투입함에 따라 섬유

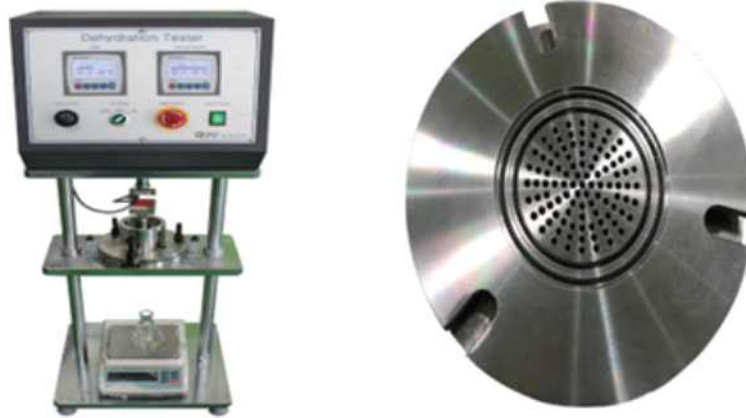
유의 분산성이 개선되었고 더 짧은 섬유가 생성됨. 효소를 과량 투입하게 되면 길이가 짧은 단섬유가 많이 나타남.

- 섬유폭 측정 결과 : 대나무, 활엽수 화학펄프 모두 효소를 투입함에 따라 더 낮은 섬유폭을 나타냈고 균일한 섬유가 생성되어 표준편차 또한 감소함.
- 필름 제조 : 모든 조건에서 투명한 필름이 생성되었고 펄프 종류나 효소 투입량에 따른 차이는 크게 나타나지 않음.
- 결론적으로, 나노셀룰로오스의 높은 중형비를 유지할 수 있는 섬유장과 적절한 분산성을 유지하도록 하는 최적 효소 투입량은 0.5%인 것으로 판단되고, 효소 투입량에 따른 나노셀룰로오스의 물성 변화 경향은 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프가 유사한 것으로 나타남.

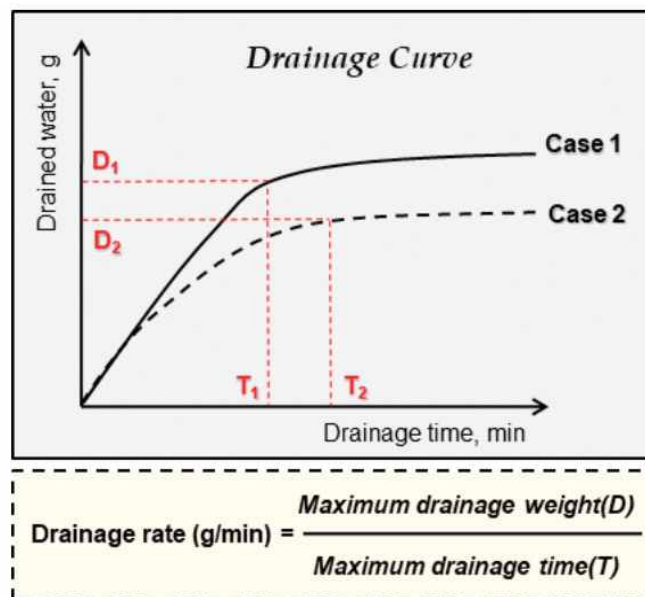
### 3. 효소 전처리 나노셀룰로오스의 탈수성 및 지력증강 효과 평가

#### 가. 연구방법

- 공시재료 : 나노셀룰로오스를 첨가한 지료의 탈수성 평가와 수초지 제조를 위한 지료로는 착색지의 원료인 활엽수 화학펄프를 사용하였고 내침 나노셀룰로오스는 이전 실험에서 0.5% 효소 투입량으로 제조한 대나무 나노셀룰로오스를 사용하였고 대조군으로는 동일한 효소 투입량으로 제조된 활엽수 나노셀룰로오스를 사용하였음.
- 자체 탈수성 평가 : 효소 전처리된 펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 자체 탈수성을 측정하기 위해 가압탈수장치(Pressure dehydration tester, Quro, Korea)를 이용하였고 기기의 이미지를 Fig. 2.326에 도시함. 왼쪽 기기는 가압탈수장치로 기기의 작동과 하중 조절이 가능한 컨트롤박스과 피스톤, 저울로 구성되어 있음. 오른쪽 장치는 왼쪽 기기에 설치하여 사용하는 용기로, 측정 시료를 투입한 뒤 피스톤으로 압력을 가하면 탈수가 가능하도록 천공이 형성되어 있으며 그 위로 시료의 패드가 형성됨.
- 탈수성 평가를 위해 나노셀룰로오스의 농도를 0.5%로 조절하여 평량 80 g/m<sup>2</sup>에 해당하는 시료를 칭량하여 사용하였음. 초음파 분산을 5분간 실시한 뒤 400 mesh 와이어와 여과지(Whatman No.5)를 차례로 깔고 시료를 투입하였음.
- 기기의 작동은 하중 3,000 N, 압력 7 bar의 조건으로 5분간 탈수를 진행하였음. 탈수성 평가 방법은 Fig. 2.327에 따라 탈수시간에 따른 탈수량으로 곡선을 얻은 다음, 최대 탈수량에 이르는 직선 시작점과 걸린 시간을 분석하여 탈수속도를 계산하였음.



<Fig. 2.326> Pressure dehydration tester(left) and perforation plate(right).



<Fig. 2.327> Evaluation of the drainage rate of CNF.

- 지료조성 : 수초지 제조를 위한 지료조성을 위해 활엽수 화학펄프를 실험실용 밸리비터 (Valley beater, Daeil Machinery Co.Ltd, South Korea)를 이용하여 해리와 고해를 실시 하였음.
- 해리는 20분 실시하였으며 고해는 575 mLCSF 수준으로 실시하였는데 이 때 고해 수준 은 실제 착색지 공정에서 활엽수 화학펄프를 적용하는 수준으로 진행함.
- 수초지 제조 : 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하고 항온항습기에서 23℃, 50% RH 조건 으로 24시간 조습처리한 뒤 물성을 측정하였음.
- 수초지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크 (TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 광산란계수를 측정하였음.
- 나노셀룰로오스 내침에 따른 탈수성 평가 : DFS(Dynamic filtration system, BTG, Germany)를 이용하여 지료의 탈수성을 평가하였음. 실험 조건은 수초지 제조와 동일한

조건인 여수도 575 mLCSF, 지료농도 0.7%의 지료를 평량 60 g/m<sup>2</sup> 기준으로 칭량하였고 나노셀룰로오스 투입량도 수초지 제조 조건과 동일하게 1.0%, 1.5%, 2.0%로 실시하였음.

- 탈수성 평가 시 지료와 나노셀룰로오스의 분산을 위하여 5분간 600 rpm 조건으로 교반한 뒤 10분간 탈수를 진행하였음. 탈수속도의 평가방법은 나노셀룰로오스의 자체 탈수성 측정법과 동일하게 적용하였음.
- 고분자전해질 종류와 투입량에 따른 탈수성 평가 : 나노셀룰로오스의 투입에 따른 탈수성 저하를 보완하기 위해 양이온성 고분자전해질을 이용하여 탈수성 변화를 평가하였음. 이 때 탈수성 및 탈수속도의 평가방법은 직전 실험의 측정방법과 동일하게 적용하였음.
- 고분자전해질을 사용한 탈수 실험에서는 나노셀룰로오스의 투입량을 2.0%로 고정하였으며 고분자전해질의 투입량은 0.01%, 0.03%, 0.06%, 0.10%, 0.20%로 하였음.
- 이 때 사용한 약품은 대표적인 양이온성 고분자전해질인 C-PAM(Cationic-polyacrylamide)와 Poly-DADMAC(Diallyldimethylammoniumchloride)을 사용하였으며 자세한 약품의 정보를 Table 2.35에 나타냄.

<Table 2.35> Specification of cationic polyelectrolytes

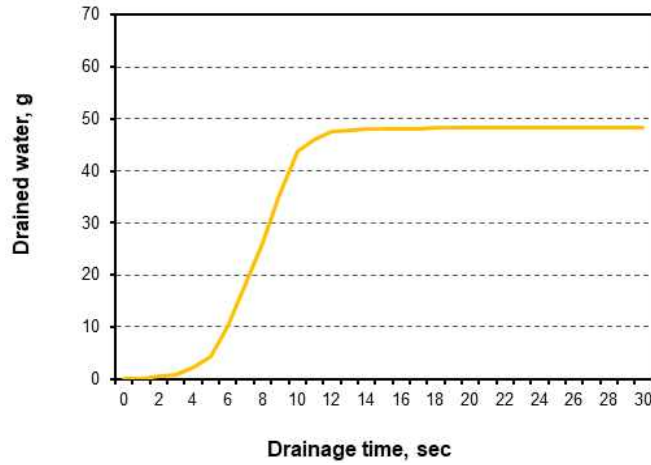
약품명	분자량 (g/mol)	전하밀도 (meq/g)	제조사
C-PAM	5,000,000	1.63	Kemira chemical
Poly-DADMAC	<100,000	6.43	Sigma-aldrich

## 나. 연구결과

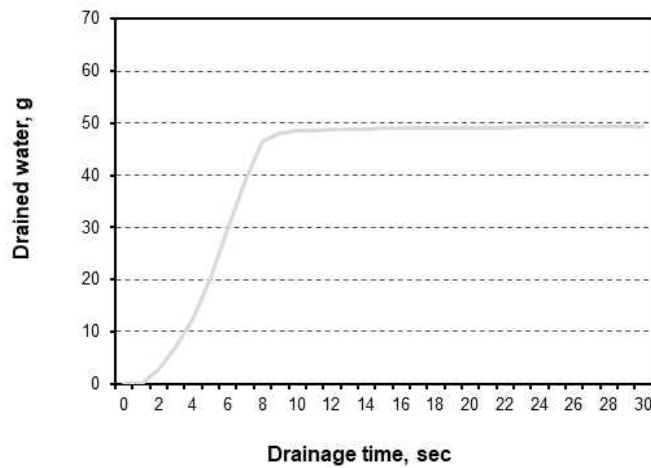
### (1) 효소 전처리된 펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 자체 탈수성 평가

- 효소 전처리에 따라 제조한 나노셀룰로오스의 자체 탈수성을 평가하였고 그 결과를 Figs. 2.328-2.335에 나타냄.
- 본 탈수 실험에 사용된 시료의 양은 1회 측정 시 약 61.5 g 수준이었고 이에 따라 최종 탈수량이 약 40-50 g으로 나타남.
- 탈수 곡선을 평가할 때 총 탈수량과 곡선이 직선으로 변화하는 구간의 위치를 비교하여야 하는데, 전처리 시 효소 투입량이 0.1%, 0.5%로 증가함에 따라 왼쪽으로 이동하여 더 빠른 시간 내에 최대 탈수량이 나타났고 이는 탈수 속도가 빠르다는 것을 의미함.
- 그러나 5.0% 투입량으로 제조한 나노셀룰로오스의 경우 이전 실험 결과에서 확인한 것과 같이 과도하게 섬유 크기가 감소하여 총 탈수량이 50 g 이상으로 증가하였음.
- 이는 나노셀룰로오스에 존재하던 수분의 탈수와 함께 미세한 섬유들이 와이어와 필터 페이지 공극 사이로 빠져나오면서 탈수량이 증가한 것처럼 그래프가 나타났음.
- 실제 육안으로 확인할 때에도 탈수 시험이 완료된 탈수여액의 색이 탁하게 나타나, 최대 탈수량이 높은 것이 탈수 속도가 높은 것으로 평가하기는 어려움.
- 이러한 경향을 바탕으로 하면, 5.0%의 효소 투입량으로 나노셀룰로오스를 제조할 경우 수초지에 투입하게 되면 습지필 위에 잔류하지 못하고 와이어 아래로 빠져나와 보류에 부정적인 영향을 미칠 것으로 예상됨.

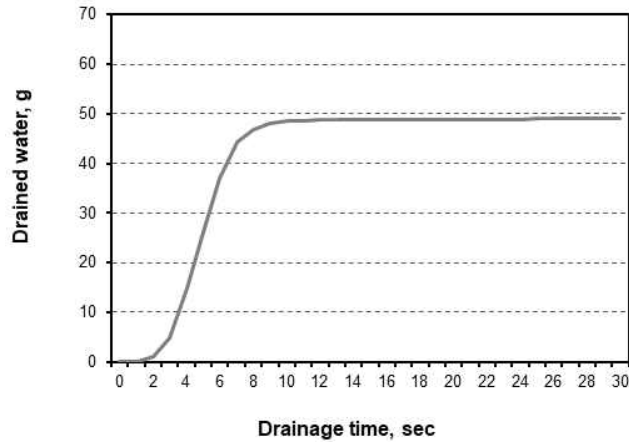
- 따라서 내침용 나노셀룰로오스를 제조하기 위해서 탈수성과 보류도를 고려하였을 때 효소 투입량이 5.0%인 조건은 과도한 반응 조건인 것으로 판단되며 0.5% 조건에서 제조한 나노셀룰로오스가 적합할 것으로 판단됨.
- 또한 이러한 경향은 대나무 및 활엽수 화학펄프의 종류에 따른 차이는 나타나지 않고 유사하게 나타남.



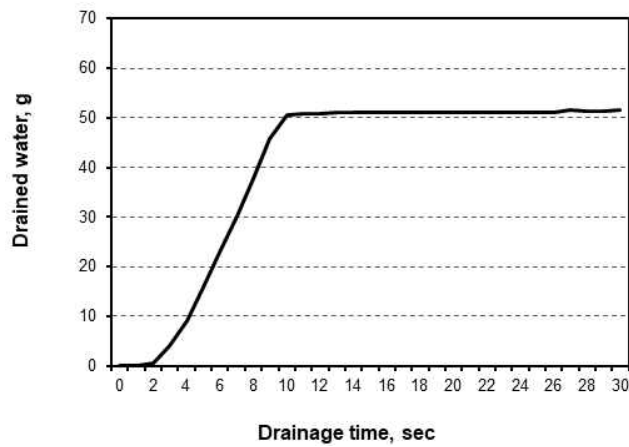
<Fig. 2.328> Drainage curve of CNF made from refined bamboo BKP.



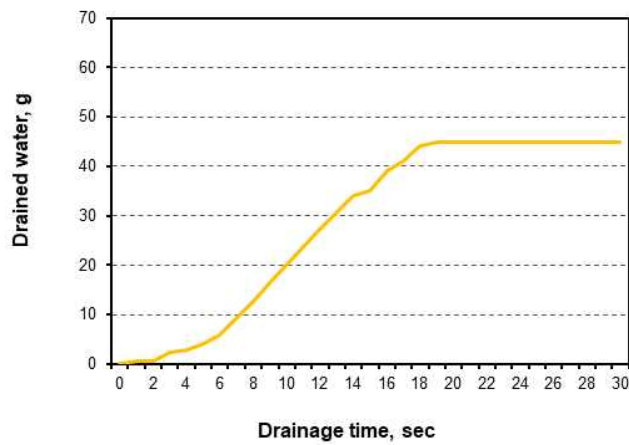
<Fig. 2.329> Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



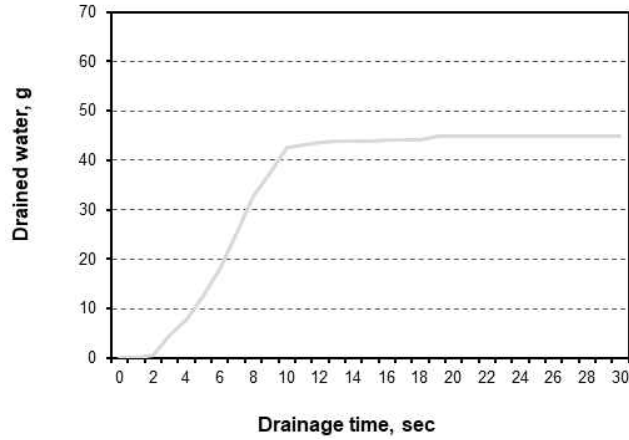
<Fig. 2.330> Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 0.5% of enzyme.



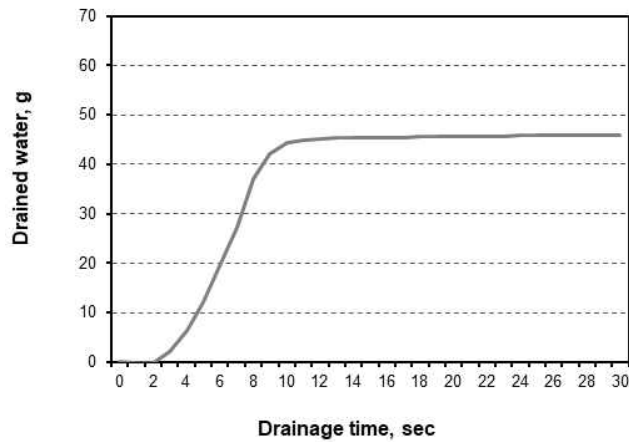
<Fig. 2.331> Drainage curve of CNF made from bamboo BKP pretreated with 5.0% of enzyme.



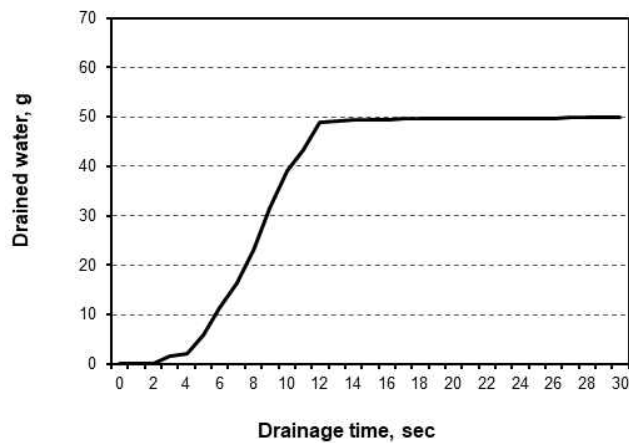
<Fig. 2.332> Drainage curve of CNF made from refined hardwood BKP.



<Fig. 2.333> Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.1% of enzyme.



<Fig. 2.334> Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 0.5% of enzyme.

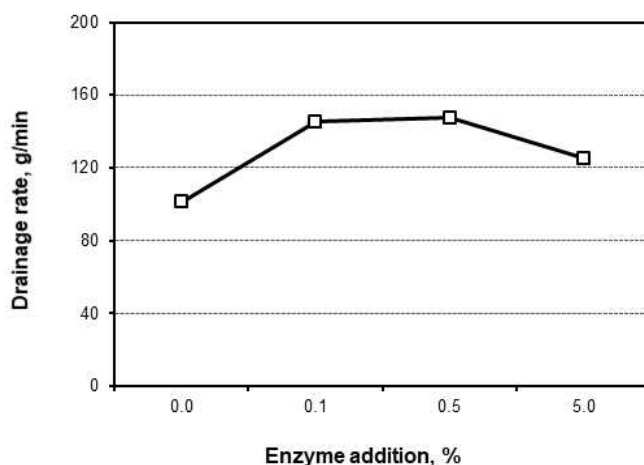


<Fig. 2.335> Drainage curve of CNF made from hardwood BKP pretreated with 5.0% of enzyme.

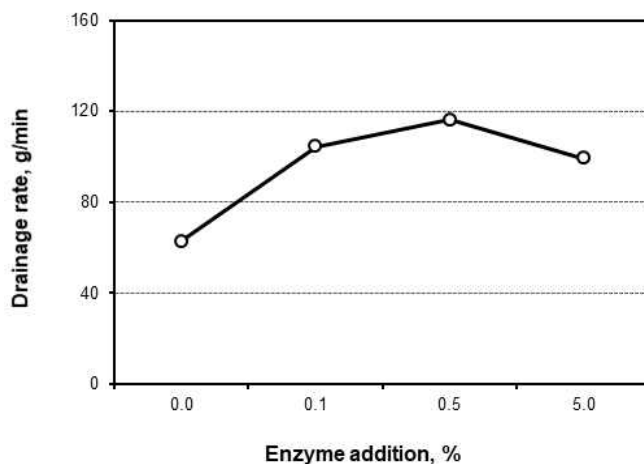
- 탈수 곡선 그래프에서 계산된 탈수 속도를 Figs. 2.336-2.337에 나타냄.
- 효소 투입량에 따라 분당 탈수량이 늘어나 탈수속도가 증가하였음. 이러한 현상은 나노

셀룰로오스를 제조하는 펄프 종류에 관계없이 동일한 경향을 나타냈으나 활엽수 펄프로 제조한 나노셀룰로오스를 투입한 조건의 탈수 속도가 전체적으로 낮은 것으로 나타남. 이는 나노셀룰로오스의 점도 측정 결과에서 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 저전단점도가 더 높게 나타났기 때문인 것으로 판단됨.

- 나노셀룰로오스의 점도와 탈수성에 관련한 선행 연구들에 따르면 점도가 높을수록 탈수성이 낮게 나타나는 것으로 보고된 바 있으며 본 연구에서는 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스보다 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 저전단점도가 더 높게 나타났기 때문에 자체탈수성에 이러한 결과를 미친 것으로 판단됨.
- 그러나 효소 5.0% 투입량에서는 최대 탈수량이 증가하였으나 탈수속도는 다시 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 0.1%, 0.5% 효소 투입량으로 제조한 나노셀룰로오스와는 달리 5.0% 효소 투입량에 의해 섬유 크기가 과도하게 작아져 탈수 측정에 사용한 와이어와 필터페이퍼 사이로 나노셀룰로오스가 잔류하지 못한 것으로 판단됨.



<Fig. 2.336> Drainage rate of the CNFs made from bamboo BKP as a function of enzyme addition.

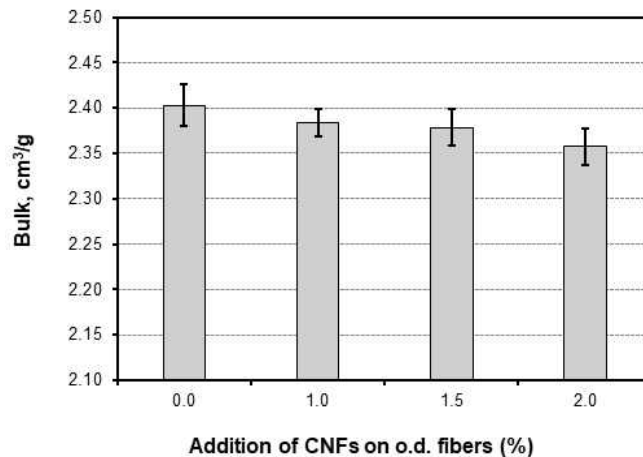


<Fig. 2.337> Drainage rate of the CNFs made from hardwood BKP as a function of enzyme addition.

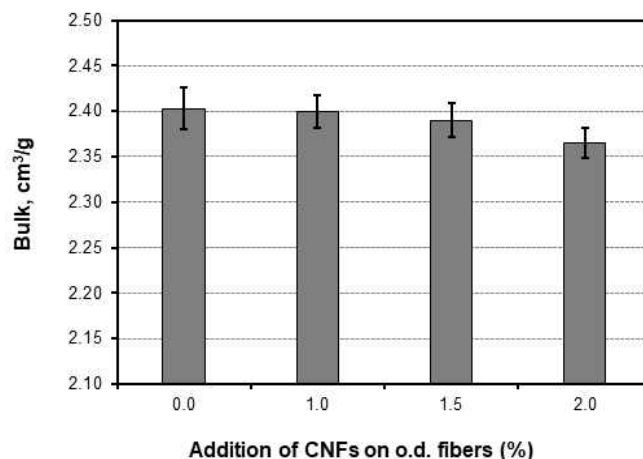


(2) 효소 전처리된 펄프로 제조한 나노셀룰로오스의 지력증강 효과 평가

- 활엽수 화학펄프 지료에 실험실에서 제조한 효소 전처리 나노셀룰로오스(EN-CNF)를 투입하여 수초지를 제조한 후 강도 변화를 측정하였음.
- 벌크, 인장강도, 파열강도의 측정 결과는 모두 두께 측정, 인장강도 측정, 파열강도 측정 결과에 따라 지수로 변환하여 나타냈는데, 지수로 변환할 경우 작은 평량 차이에 따른 결과의 오차를 최소화할 수 있음.
- 수초지의 벌크를 측정한 결과를 Figs. 2.338-2.339에 나타냄. 종이의 벌크는 중량 대비 부피를 의미하는데 동일 중량에서 부피가 크면 벌크가 높다고 표현하며, 밀도의 반대 개념으로 표현할 수 있음.
- 나노셀룰로오스를 투입함에 따라 벌크는 감소하였으며 이는 동일한 중량을 가진 종이의 부피가 감소하여 밀도가 증가한 것을 의미함. 매우 작은 섬유인 나노셀룰로오스가 펄프섬유 사이의 공극을 메우고 섬유 간 결합을 증가시키기 때문에 수초지의 밀도가 높아지고 이에 따라 벌크가 감소함.
- 전체적으로 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스를 투입한 경우 소폭 더 낮은 벌크를 나타내었지만 펄프 종류에 따른 차이는 크게 나타나지 않았음.

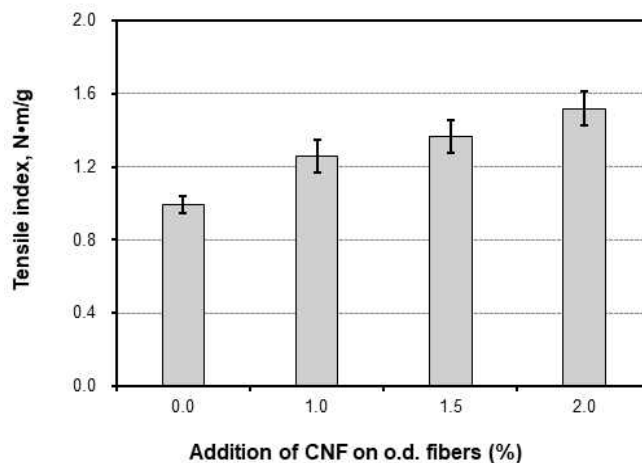


<Fig. 2.338> Bulk of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP.

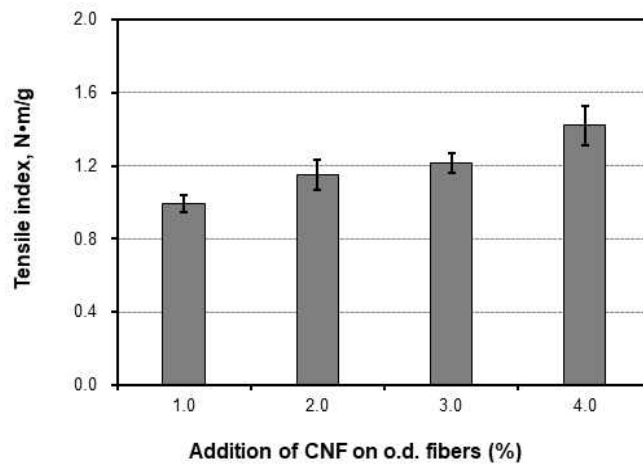


<Fig. 2.339> Bulk of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP.

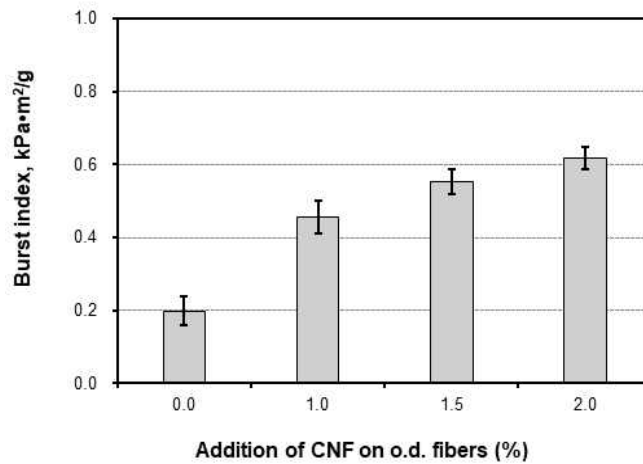
- 수초지의 인장강도를 측정한 결과를 Figs. 2.340-2.341에 나타냄. 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 인장강도는 선형적으로 증가하였으며 가장 낮은 첨가량인 1.0% 수준에서도 증가폭이 매우 큰 것으로 나타남.
- 나노셀룰로오스 미투입 수초지의 인장강도가 0.99 N·m/g에서 대나무 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 투입한 경우 1.0% 조건에서는 1.26 N·m/g, 2.0% 투입한 조건에서는 1.52 N·m/g까지 증가하여 증가율이 각각 26.7%, 52.8%인 것으로 나타남.
- 활엽수 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 투입한 경우에는 1.0% 조건에서는 1.15 N·m/g, 2.0% 투입한 조건에서는 1.42 N·m/g로 증가하여 증가율이 각각 15.7%, 43.2%로 나타남.
- 수초지의 파열강도를 측정한 결과를 Figs. 2.342-2.343에 나타냄. 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 파열강도가 증가하였으며 투입량에 따른 증가폭이 크게 나타남. 특히 1.0% 투입량에서도 강도 증가 효과가 매우 크게 나타났으며 파열강도의 경우 나노셀룰로오스의 투입 여부에 따른 강도 변화가 큰 것을 확인할 수 있음.
- 나노셀룰로오스 미투입 수초지 파열강도는 0.2 kPa·m<sup>2</sup>/g로, 지료의 여수도가 높고 고해 정도가 비교적 낮았기 때문에 파열강도 또한 다소 낮은 것으로 나타남.
- 대나무 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 투입한 경우 1.0%만 투입하여도 파열강도가 0.46 kPa·m<sup>2</sup>/g로 증가하여 약 130%에 가까운 강도 상승률을 나타냄. 2.0% 투입한 경우 0.62 kPa·m<sup>2</sup>/g로, 파열강도 상승률은 210%에 이름.
- 활엽수 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 투입한 경우에도 1.0% 투입한 조건에서 파열강도가 0.45 kPa·m<sup>2</sup>/g, 2.0% 투입한 조건에서 0.60 kPa·m<sup>2</sup>/g인 것으로 나타나 상승률이 각각 126%, 204%로 나타남.
- 강도 증가에 미치는 효과는 대나무 또는 활엽수 화학펄프 종류에 따라 큰 차이가 나타나지 않았고 이에 따라 강도 증가 경향이 매우 유사한 것으로 나타남.
- 또한 벌크 측정 결과에서 나노셀룰로오스의 투입에 따라 벌크가 감소하면서 밀도가 증가하였기 때문에 나노셀룰로오스의 투입은 섬유 간 결합면적을 증가시키는 데 유리하여 강도 향상에 긍정적인 영향을 미친 것으로 나타남.



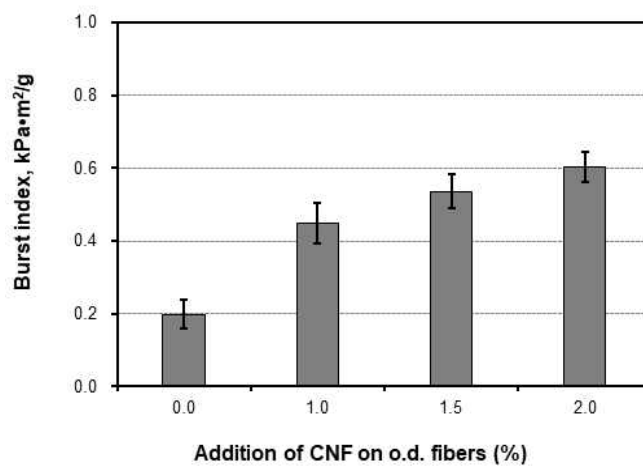
<Fig. 2.340> Tensile strength of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP.



<Fig. 2.341> Tensile strength of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP.



<Fig. 2.342> Burst strength of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP.

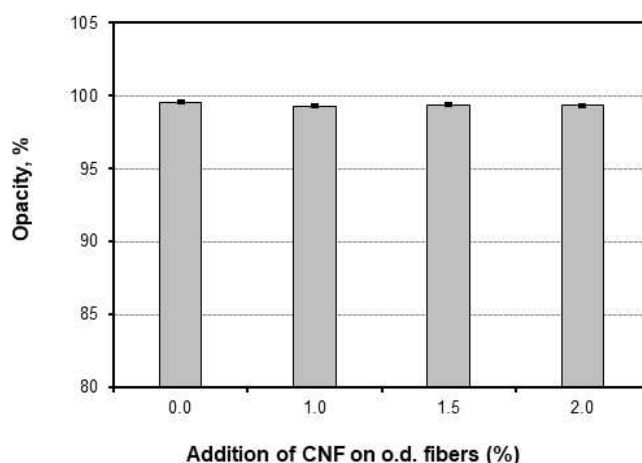


<Fig. 2.343> Burst strength of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP.

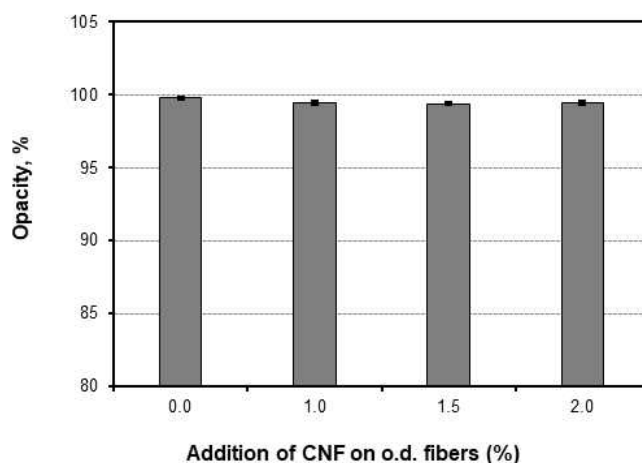
- 나노셀룰로오스의 투입에 따른 수초지의 불투명도와 광산란계수를 측정하였고 그 결과

를 Figs. 2.344-2.347에 나타냄. 종이의 강도는 섬유의 자체강도와 섬유 간 결합면적으로 평가할 수 있는데, 이 때 광산란계수의 경우 섬유 간 결합면적의 직접적인 영향을 받기 때문에 광산란계수는 결합면적을 확인할 수 있는 지표로 활용됨.

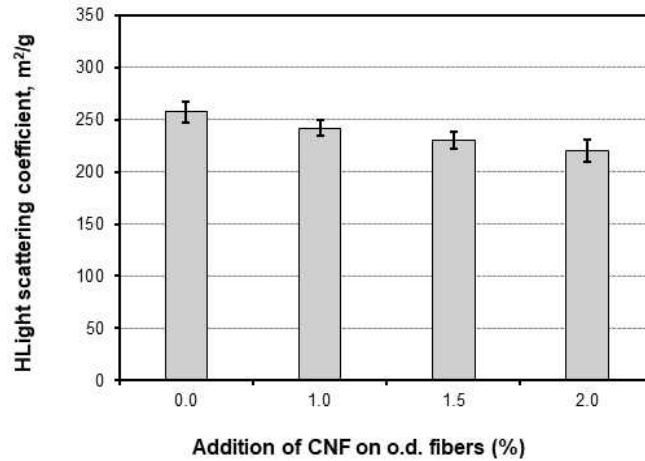
- 불투명도는 모든 조건에서 99.0% 이상을 나타내면서 펄프 종류와 나노셀룰로오스 투입량에 따른 차이가 나타나지 않았음.
- 효소 전처리한 펄프로 제조된 나노셀룰로오스를 투입함에 따라 수초지의 광산란계수가 점차 감소하였으며 이는 벌크의 감소 경향과 동일한 것으로 나타남. 벌크의 감소와 광산란계수의 감소는 섬유 간 결합면적의 증가를 의미하고 나노셀룰로오스의 투입량이 높을수록 결합면적이 더 커진다는 것을 의미함. 이에 따라 나노셀룰로오스의 투입에 따라 강도 또한 증가한 것으로 판단됨.



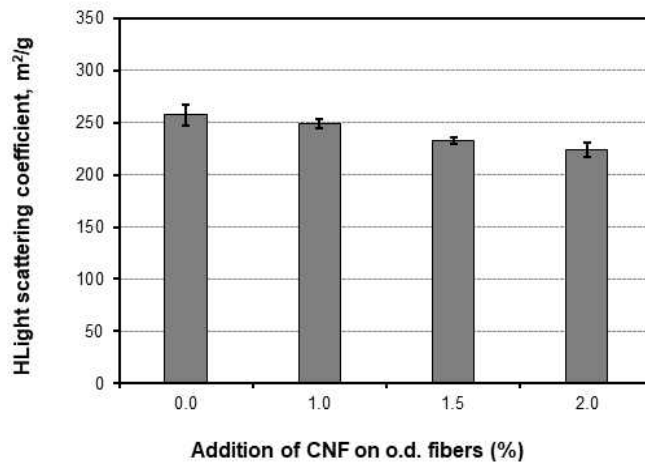
<Fig. 2.344> Opacity of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP.



<Fig. 2.345> Opacity of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP.



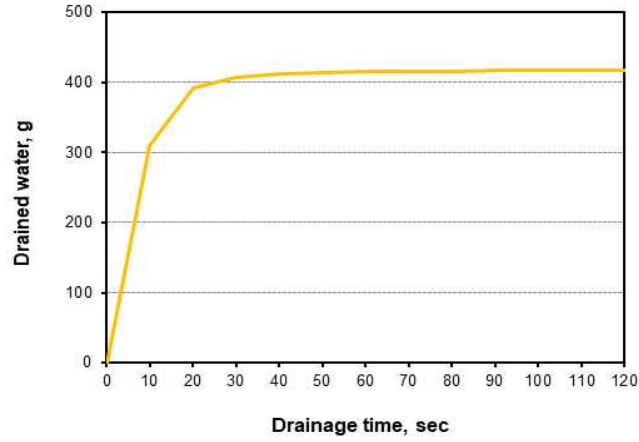
<Fig. 2.346> Light scattering coefficient of handsheet containing EN-CNF made from bamboo BKP.



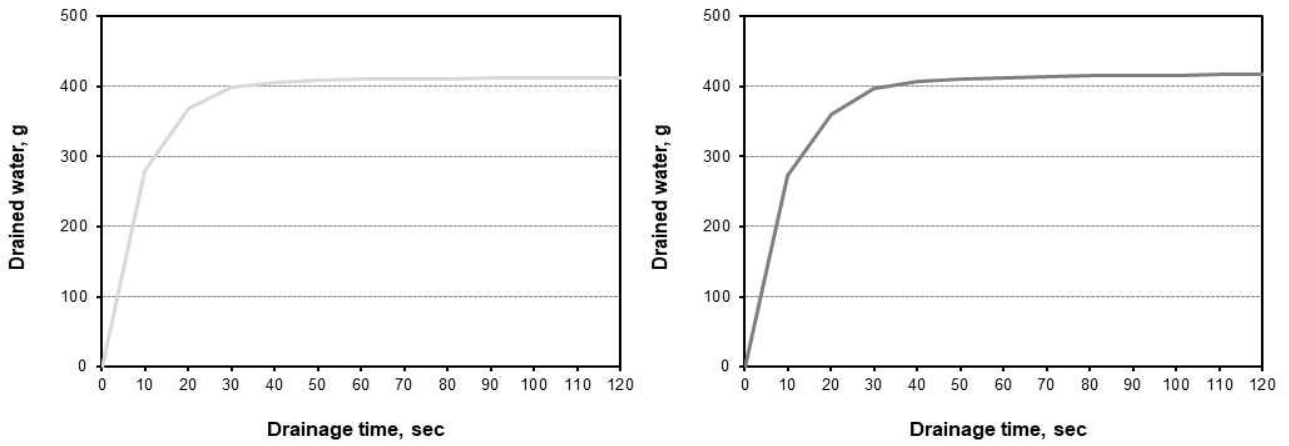
<Fig. 2.347> Light scattering coefficient of handsheet containing EN-CNF made from hardwood BKP.

(3) 나노셀룰로오스 내침에 따른 지료의 탈수성 평가

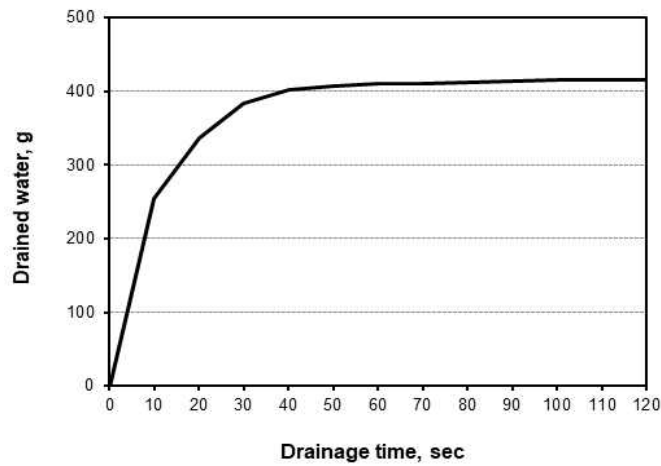
- 효소 전처리한 대나무 및 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스를 지료에 투입하고 투입량에 따른 탈수성 변화를 평가하였으며 그 결과를 Figs. 2.348-2.352에 나타냄.
- 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 지료의 경우 최고 탈수량에 도달하는 속도가 약 40초로 나타났으며 탈수량 자체도 높게 나타남.
- 나노셀룰로오스를 1.0% 투입한 지료의 경우 최고 탈수량에 도달하는 속도가 약 45초로 나타났으며 1.5% 투입한 경우 55초, 2.0% 투입한 경우 60-65초로 나타나 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 탈수속도가 감소하는 것으로 나타남.
- 또한 시간에 따라 탈수량이 점차 감소하여 곡선의 기울기가 급격하게 나타나다가 시간이 지나면 완만해지는 모습이 나타남.



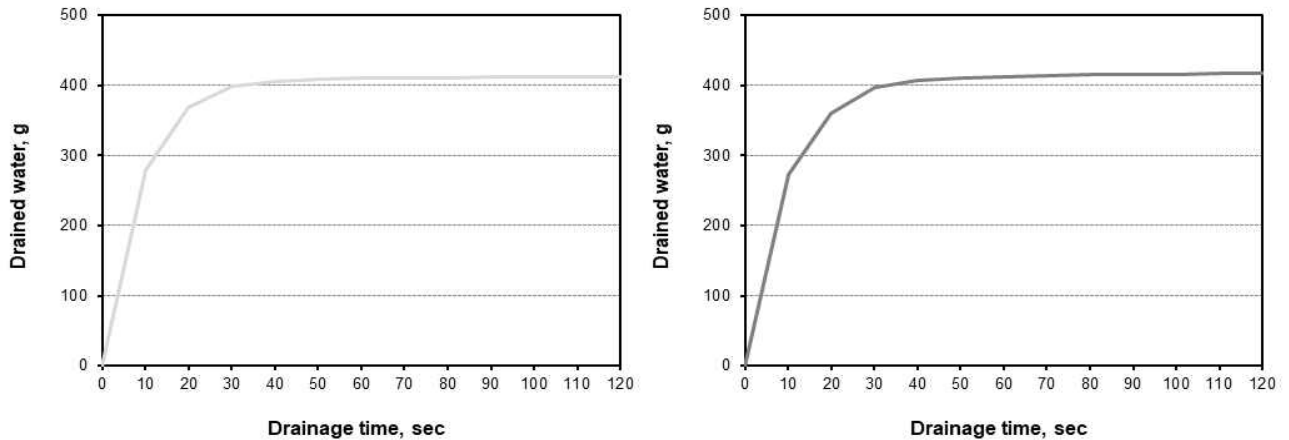
<Fig. 2.348> Drainage curve of hardwood furnish.



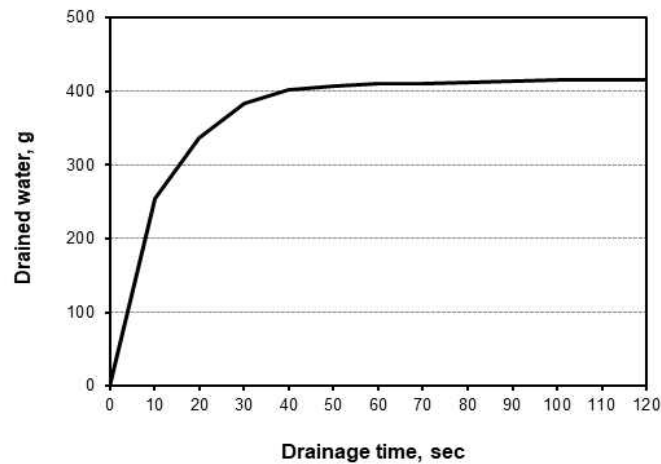
<Fig. 2.349> Drainage curve of furnish containing 1.0%(left) and 1.5%(right) of bamboo EN-CNF.



<Fig. 2.350> Drainage curve of furnish containing 2.0% of bamboo EN-CNF.

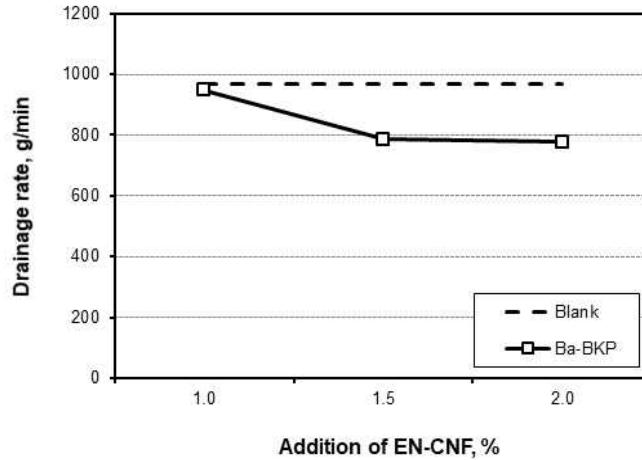


<Fig. 2.351> Drainage curve of furnish containing 1.0%(left) and 1.5%(right) of hardwood EN-CNF.

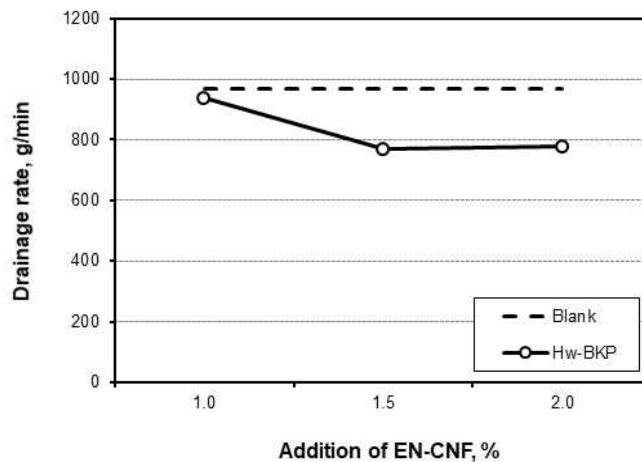


<Fig. 2.352> Drainage curve of furnish containing 2.0% of hardwood EN-CNF.

- 탈수 그래프를 통해 계산한 탈수 속도를 Figs. 2.353-2.354에 나타냄.
- 나노셀룰로오스 미투입 조건은 969 g/min 으로 매우 빠른 탈수 속도를 나타냄. 지료의 탈수속도는 펄프 종류와 고해 정도에 따라 다르게 나타날 수 있는데 본 연구에서 사용된 지료의 경우 착색지 원지의 생산공정과 동일하게 활엽수 지료를 사용하였으며 고해 수준 또한 575 mL/CSF로 여수도를 조절하였기 때문에 탈수 속도가 빠른 것으로 나타남.
- 효소 전처리로 제조한 나노셀룰로오스를 투입함에 따라 탈수 속도가 감소하였음. 1.0% 투입한 경우 935 g/min 수준이었으며 투입량이 1.5%, 2.0%로 증가함에 따라 약 800 g/min, 780 g/min으로 감소하는 것으로 나타남.
- 나노셀룰로오스를 제조한 펄프 종류에 따른 탈수 속도 차이는 나타나지 않는 것으로 판단되며, 위 결과에 따라 탈수성을 고려한 나노셀룰로오스의 최적의 투입량은 1.5% 미만인 것으로 판단되고, 1.0% 미만의 투입량으로 내침할 경우 탈수에 영향을 거의 미치지 않을 것으로 판단됨.



<Fig. 2.353> Drainage rate of the furnish as a function of bamboo EN-CNF addition.

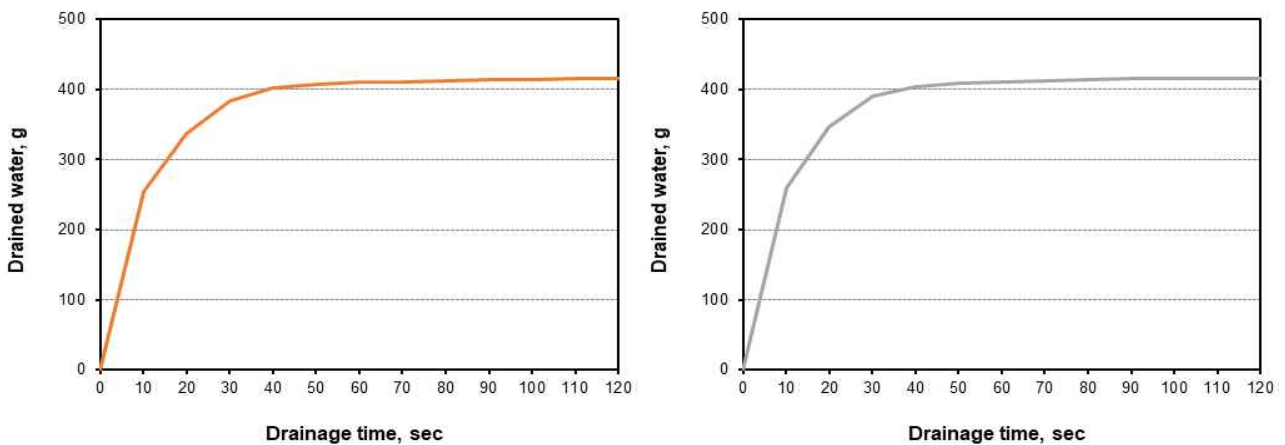


<Fig. 2.354> Drainage rate of the furnish as a function of hardwood EN-CNF addition.

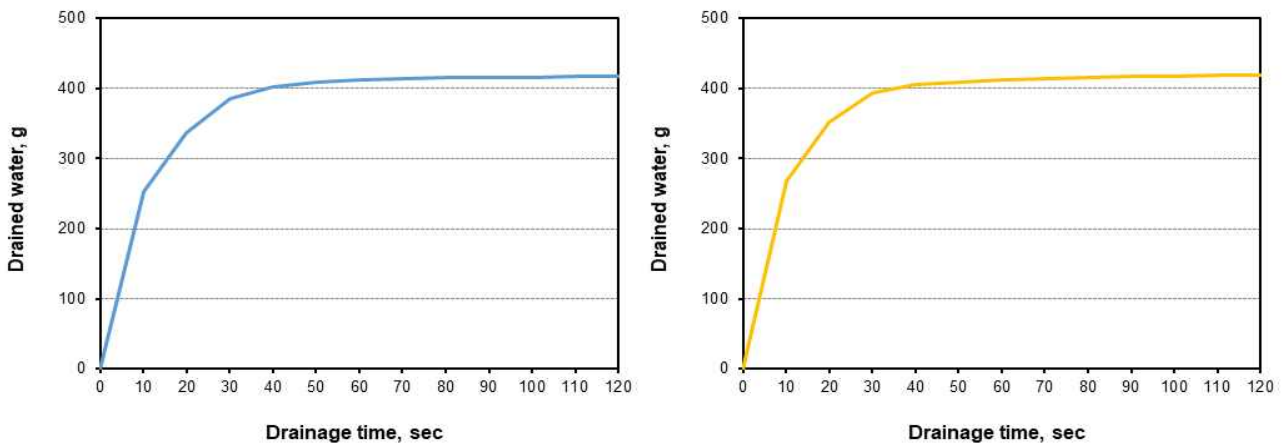
- (4) 양이온성 고분자전해질의 종류와 투입량에 따른 나노셀룰로오스 내침 지료의 탈수성 평가
- 나노셀룰로오스를 1.5% 미만으로 첨가할 경우 탈수에 큰 영향을 미치지 않았기 때문에 고분자전해질 투입에 따른 탈수 양상 변화를 살펴보기 어려울 것으로 예상되었음.
  - 따라서 탈수성 증진을 위한 고분자전해질의 영향을 평가하기 위하여 나노셀룰로오스를 지료에 2.0% 첨가량으로 투입한 뒤 고분자전해질의 종류와 투입량에 따른 탈수량을 평가하였음.
  - 대나무 또는 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스를 지료에 2.0%를 투입한 탈수성을 기준으로 하였고 C-PAM의 투입량과 Poly-DADMAC의 투입량에 따른 탈수 곡선 결과를 나타냄. 해당 결과를 각각 Figs. 2.355-2.360, Figs. 2.362-2.367에 나타냄.
  - 고분자전해질의 투입에 따라 탈수 곡선의 기울기 변화나 탈수 속도를 나타내는 곡선 위치의 큰 변화는 나타나지 않음. 그러나 최대 탈수량이 점차 늘어나는 것을 확인할 수 있으며 이에 따라 탈수 속도를 계산하여 Fig. 2.361 및 Fig. 2.368에 도시하였음.
  - 양이온성 고분자전해질을 투입함에 따라 탈수 속도가 소폭 증가하는 경향을 나타냈으며 이는 고분자전해질의 종류에 관계없이 동일한 경향을 나타냄.



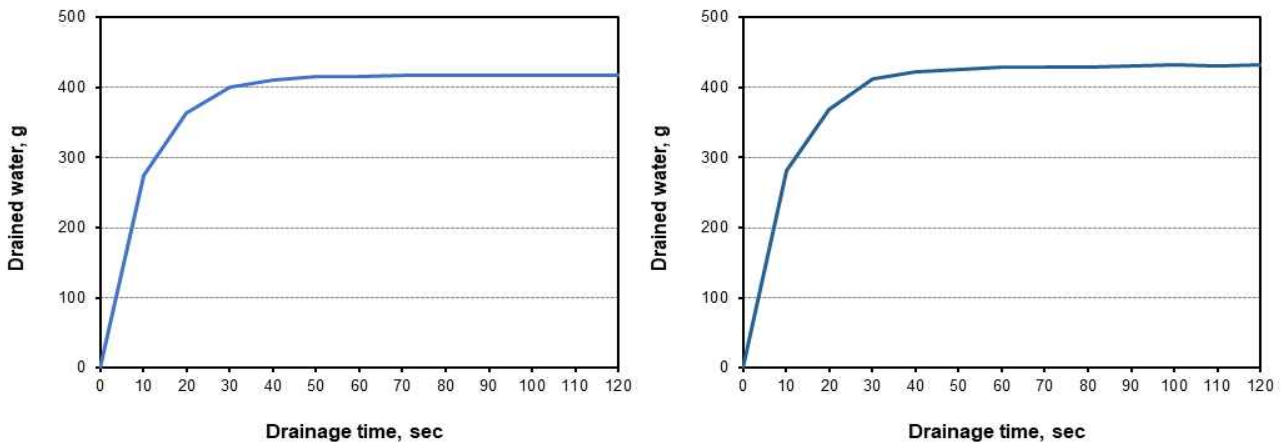
- 탈수 속도는 0.01% 첨가량부터 0.1% 첨가량까지 꾸준히 소폭 증가하였으나 0.2% 첨가한 경우 0.1% 첨가량의 탈수 속도와 유사하거나 다소 감소하는 결과를 나타냄.
- 이러한 경향은 활엽수 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스로 평가한 탈수성 결과에서도 유사하게 나타났으며 양이온성 고분자전해질 종류에 따른 탈수속도는 C-PAM이 다소 높게, 최적 첨가량은 0.1% 미만인 것으로 나타남.
- 양이온성 고분자전해질은 양이온성 특성과 함께 단량체의 길이를 나타내는 분자량, 그리고 단위 부피에 존재하는 전하량을 나타내는 전하밀도가 적절히 조절되어 펄프섬유를 응집 또는 분산시키는 역할을 할 수 있음. 지료의 탈수성을 향상시키기 위해서는 음이온성을 띠는 펄프 현탁액과 나노셀룰로오스가 존재하는 지료에 양이온성 고분자전해질을 첨가하여 섬유 간 응집을 유도하게 되는데 이러한 현상은 탈수성 향상뿐만 아니라 보류에도 긍정적인 역할을 함.
- 그러나 양이온성 고분자전해질의 과도한 투입은 종이의 지합을 불량하게 하고 음이온성 단량체보다 가격면에서 불리하기 때문에 최적 투입량 조건을 찾는 것이 중요함.
- 또한 본 연구에서 목표로 하는 착색지의 경우 평량 48 g/m<sup>2</sup>의 저평량지로 지필 형성 시 섬유의 분산성과 지합이 중요한 조건으로 고려됨.



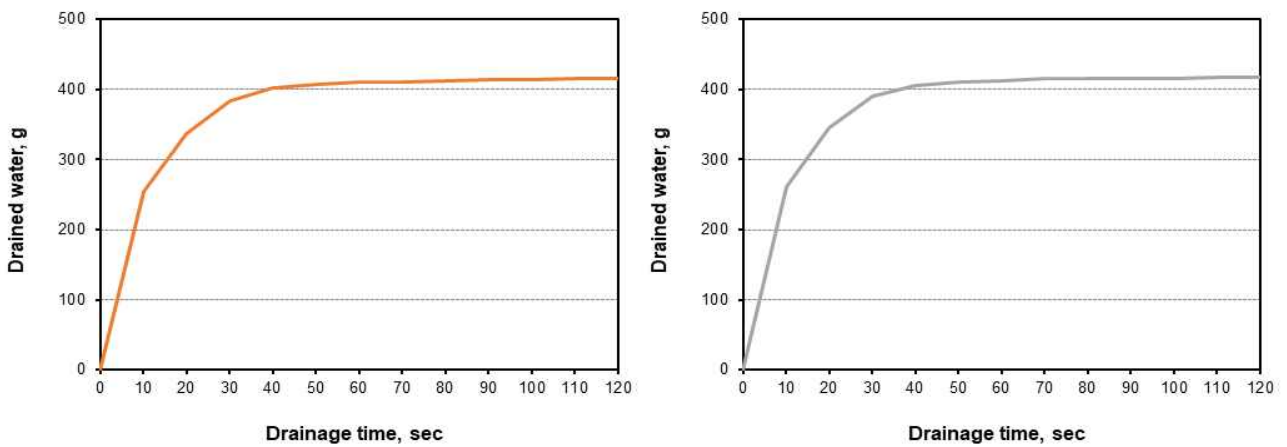
<Fig. 2.355> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF(left) and bamboo EN-CNF with 0.01% of C-PAM(right).



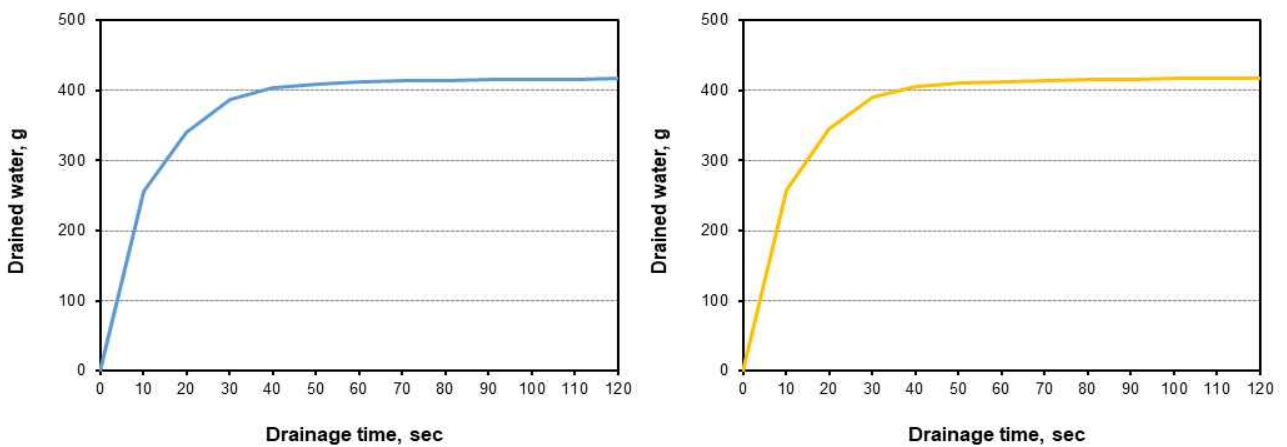
<Fig. 2.356> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.03% (left) and 0.06%(right) of C-PAM.



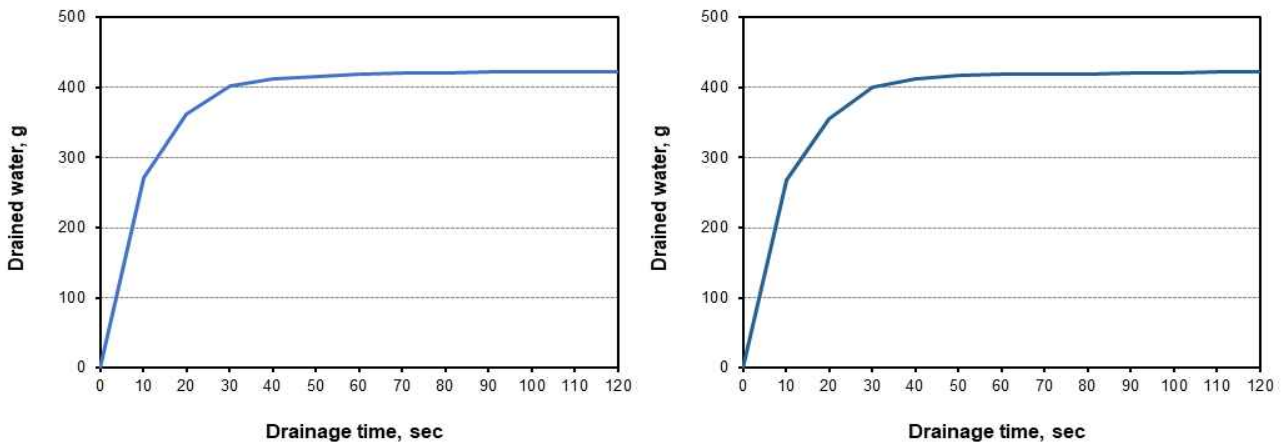
<Fig. 2.357> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.10% (left) and 0.20%(right) of C-PAM.



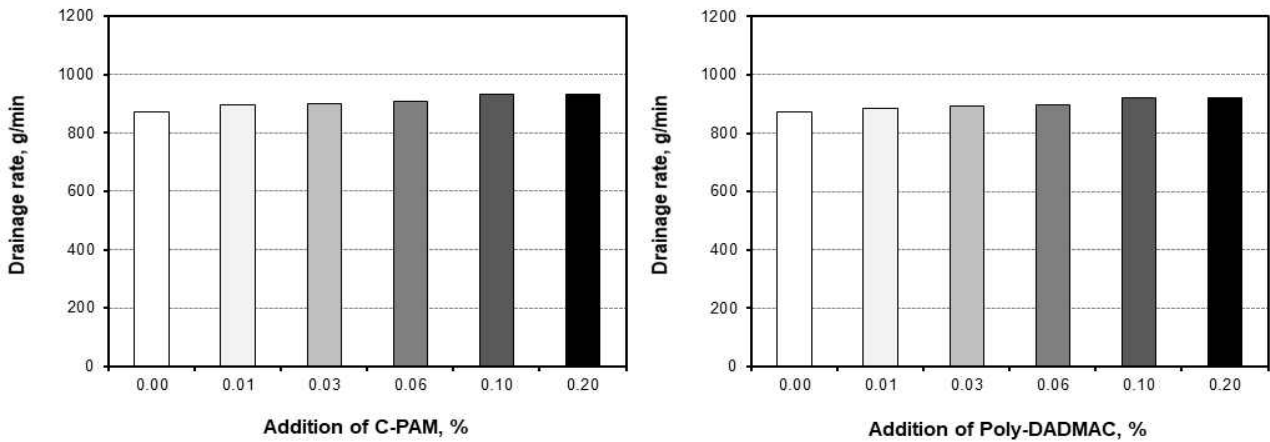
<Fig. 2.358> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF(left) and bamboo EN-CNF with 0.01% of Poly-DADMAC(right).



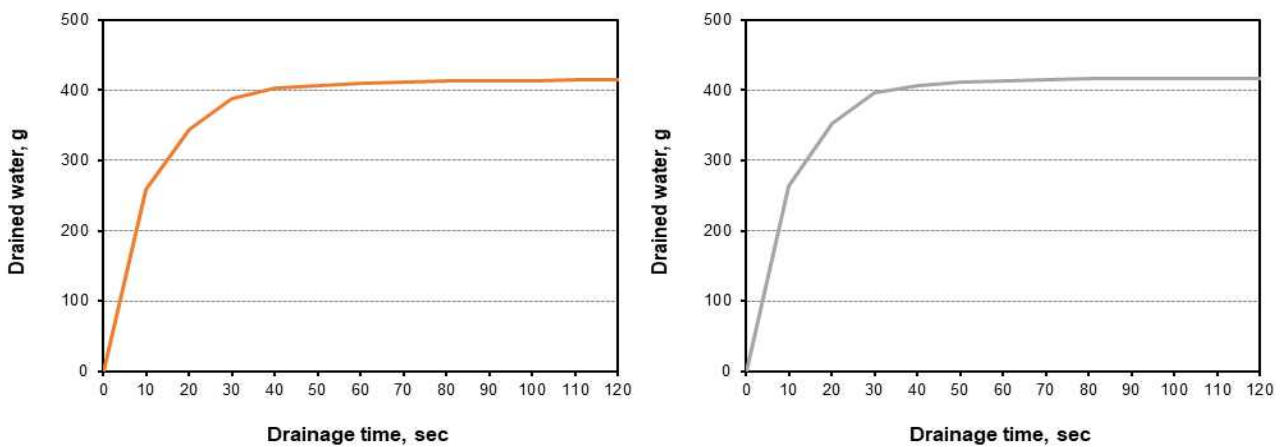
<Fig. 2.359> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.03% (left) and 0.06%(right) of Poly-DADMAC.



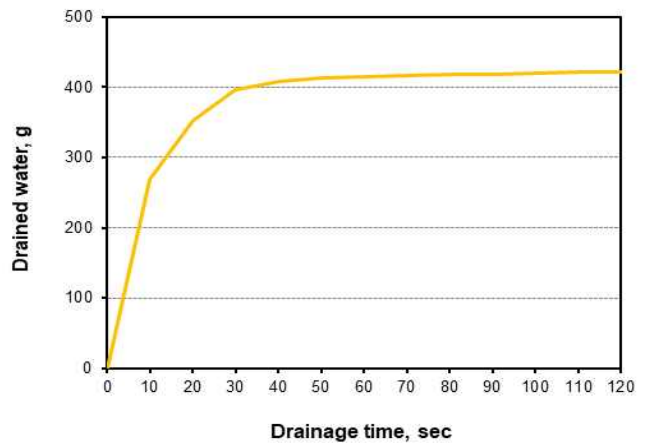
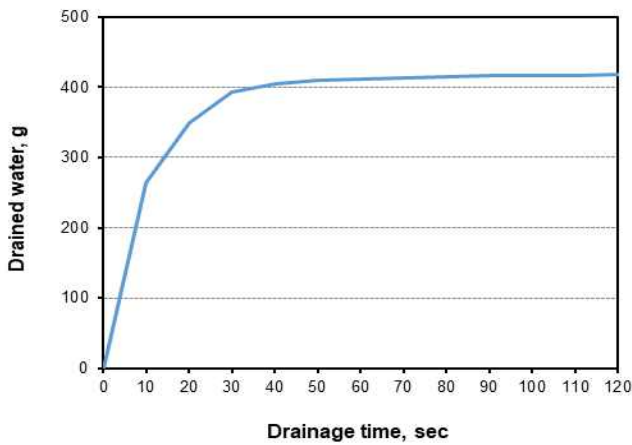
<Fig. 2.360> Drainage curve of the furnish containing bamboo EN-CNF with 0.10% (left) and 0.20%(right) of Poly-DADMAC.



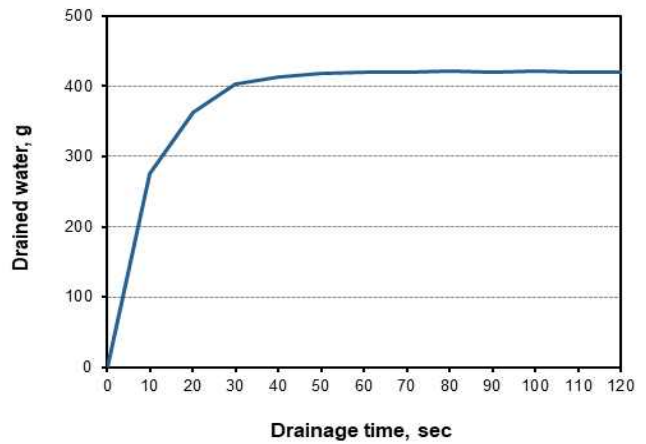
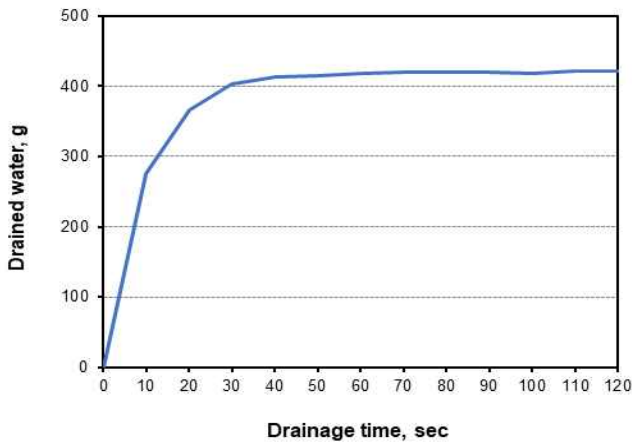
<Fig. 2.361> Drainage rate of the furnish containing bamboo EN-CNF as a function of polyelectrolyte addition (left: C-PAM, right: Poly-DADMAC)



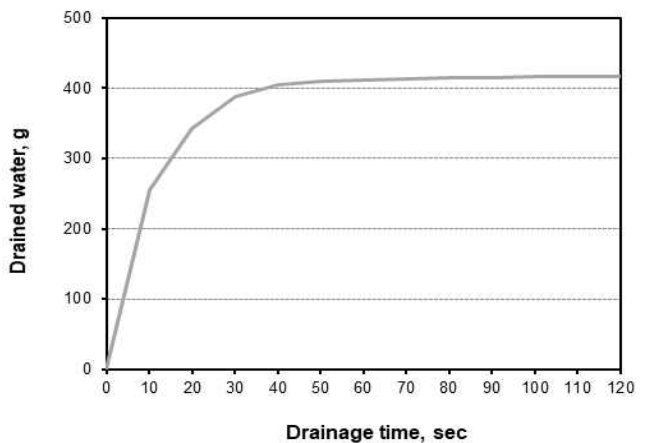
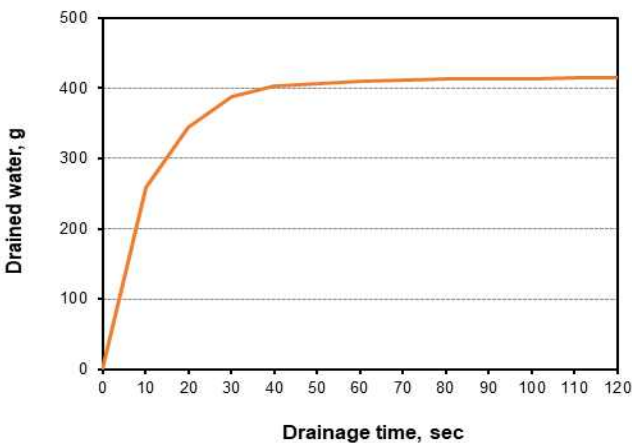
<Fig. 2.362> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF(left) and hardwood EN-CNF with 0.01% of C-PAM(right).



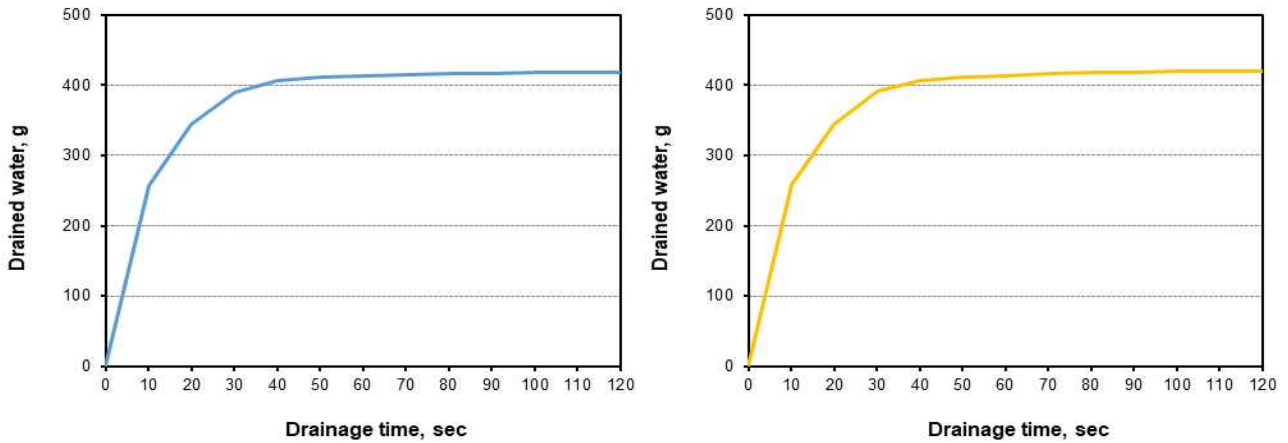
<Fig. 2.363> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.03% (left) and 0.06%(right) of C-PAM.



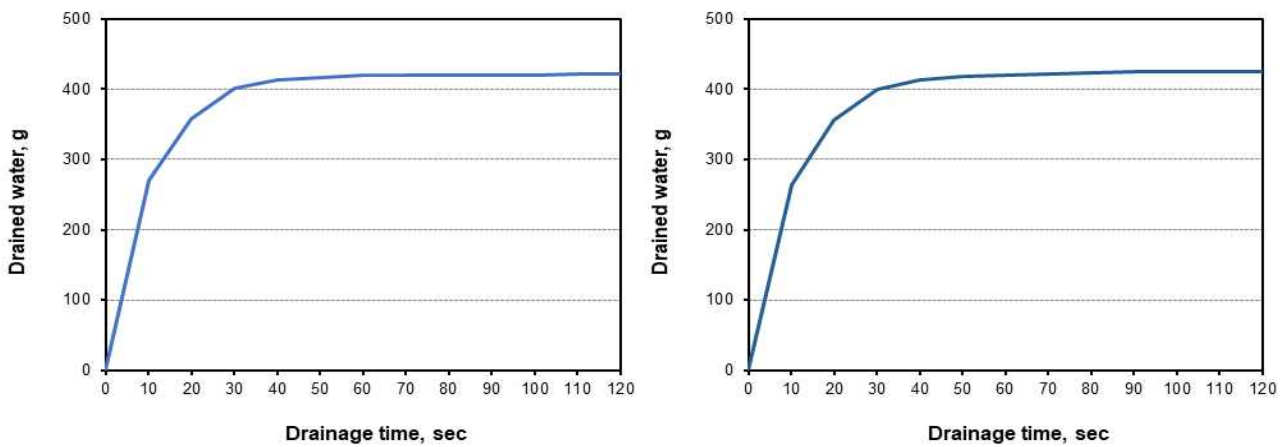
<Fig. 2.364> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.10%(left) and 0.20%(right) of C-PAM.



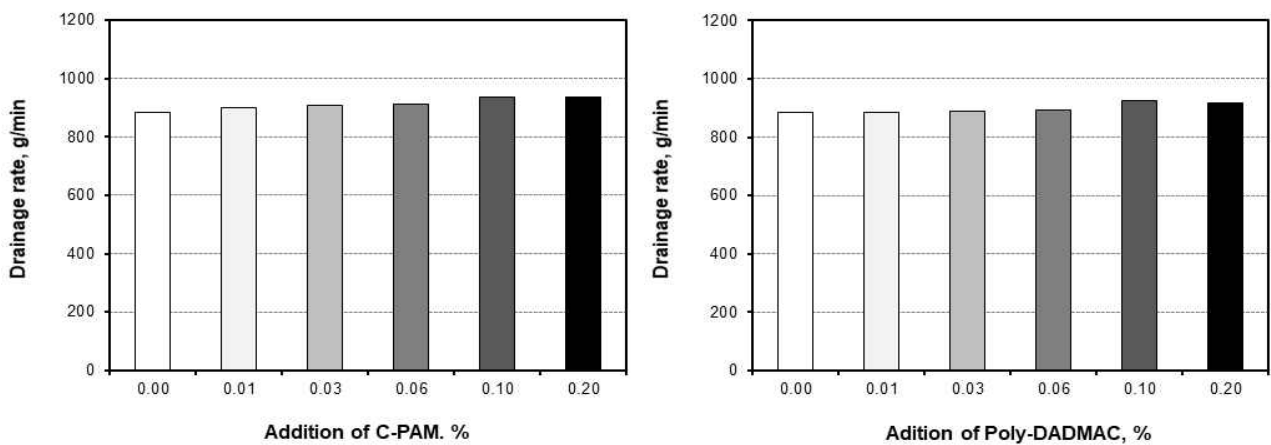
<Fig. 2.365> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF(left) and hardwood EN-CNF with 0.01% of Poly-DADMAC(right).



<Fig. 2.366> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.03% (left) and 0.06%(right) of Poly-DADMAC.



<Fig. 2.367> Drainage curve of the furnish containing hardwood EN-CNF with 0.10% (left) and 0.20%(right) of Poly-DADMAC.



<Fig. 2.368> Drainage rate of the furnish containing hardwood EN-CNF as a function of polyelectrolyte addition (left: C-PAM, right: Poly-DADMAC).

## 다. 결론

- 나노셀룰로오스의 자체 탈수성(높을수록 우수) : 고해 전처리 나노셀룰로오스 < 효소 5.0% 나노셀룰로오스 < 효소 0.1% 나노셀룰로오스 < 효소 0.5% 나노셀룰로오스  
→ 효소 5.0% 나노셀룰로오스의 경우 패드 형성이 어렵고 잔류하지 못하는 섬유가 발생함  
→ 최적 내침용 나노셀룰로오스 : 효소 0.5% 전처리로 제조한 나노셀룰로오스
- 나노셀룰로오스 투입에 따른 지력증강 효과  
→ 나노셀룰로오스 투입에 따라 섬유 결합면적이 증가하여 벌크, 광산란계수 감소  
→ 나노셀룰로오스 투입에 따라 인장강도, 파열강도 상승  
→ 전건섬유 대비 1.0%의 소량 투입에도 지력증강 효과가 뛰어나
- 나노셀룰로오스 투입에 따른 탈수성 변화  
→ 1.5% 이상 투입할 경우 탈수 속도가 감소함  
→ 1.0% 수준으로 첨가하면 탈수 속도에 영향을 거의 미치지 않음.
- 양이온성 고분자전해질 첨가에 따른 탈수성 변화  
→ 양이온성 고분자전해질 0.01%-0.1% 투입량에서 탈수 속도 증가  
→ 탈수 속도 : Poly-DADMAC < C-PAM
- 양이온성 고분자전해질을 첨가하기 위해서는 저평량의 박엽지 생산공정에서 지합, 섬유의 분산안전성과 같은 공정품질을 유지하기 위한 최적 투입량을 선정해야 하나, 강도상승률과 원가상승률을 고려했을 때 나노셀룰로오스 투입량을 1.0% 미만으로 선정하였고, 1.0%의 나노셀룰로오스 투입량은 탈수에 큰 영향을 미치지 않음. 따라서 실제 시제품 생산 현장에서는 양이온성 고분자전해질의 첨가에 따른 품질 상승 효과가 낮을 것으로 예상되어, 시제품의 가격 형성과 품질 안정성을 위해 최종 현장테스트 과정에서는 양이온성 고분자전해질을 제외하였음.

## 4. 현장테스트를 위한 나노셀룰로오스 시제품의 특성 및 지력증강 효과 평가

### 가. 효소 나노셀룰로오스 시제품의 제작

- 공시재료 : 위 실험결과에 따라 현장테스트에 적용하기 위한 내침용 나노셀룰로오스를 효소 0.5% 투입량으로 제조한 조건으로 선정하였음. 따라서 나노셀룰로오스 전문 업체인 무림 P&P에 제작을 의뢰하여 효소 나노셀룰로오스 시제품을 제조하였고 이를 실험 및 현장 테스트에 사용하였음.
- 효소 나노셀룰로오스를 제작하기 위한 화학펄프로는 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프를 1:1 비율로 사용하였음. 코로나 19 팬데믹 사태로 대나무 화학펄프 수입이 어려워, 활엽수 화학펄프를 같이 사용하였는데 이는 두 종류의 화학펄프의 물성이 유사하고 나노셀룰로오스로 제조한 경우 물성 또한 유사한 양상을 나타냈기 때문임.

- 효소 전처리 조건은 본 연구에서 진행했던 조건으로 요청하였으며 endo-glucanase cellulase (Fibercare D) 효소를 이용하여 pH 6, 반응온도 50℃, 6시간 전처리를 실시하였음.
- 무림 P&P에서 제조 과정을 포함한 현장 사진을 첨부 받았으며 이를 Figs. 2.369-2.371에 나타냄. 대나무 및 활엽수 화학펄프를 준비한 뒤 효소 전처리를 실시하였고, 펄프농도 4%로 희석하여 교반시킨 지료를 고압 균질기를 이용하여 나노화를 진행하였음. 최종 나노셀룰로오스의 농도는 약 2%로 제공받았음.



<Fig. 2.369> CNF manufacturing process of Moorim P&P : mixture of bamboo and hardwood BKPs(left) and enzyme pretreatment(right).



<Fig. 2.370> CNF manufacturing process of Moorim P&P : enzyme pretreated BKP mixture(left) and homogenizing process after enzyme pretreatment(right).



<Fig. 2.371> Image of final CNF prototype made by moorim P&P.

<참조 9> 무림 P&P에 효소 나노셀룰로오스 제조요청 접수 이메일 캡처 이미지.

## 개인정보 삭제

## 개인정보 삭제

### 나. 연구방법

#### (1) 무림 P&P 제조 나노셀룰로오스 시제품의 물성 분석

- 공시재료 : 무림 P&P에서 구입한 효소 나노셀룰로오스 시제품을 이용하였음.
- 효소 나노셀룰로오스 시제품 물성 평가 : 저전단점도, 입도, 섬유폭을 분석하였고 분석 방법은 이전 실험 과정과 동일하게 진행하였음.
- 점도 측정 : 저전단 점도계(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 이용하여 저전단점도를 측정하였음. 이 때 그라인더 통과 횟수가 증가함에 따라 수분의 증발로 고형분 농도가 상이하므로, 점도 측정 시 1% 수준으로 농도를 조절하여 사용하였고 온도의 영향을 크게 받기 때문에 측정 전에 23℃에서 24시간 대기 처리한 후 64번 spindle, 60 rpm 조건에서 측정하였음.
- 입도 분석 : 입도분석기(1090LD, CILAS, France)를 이용하여 평균 입도를 측정하였음. 이 때, 효소 전처리 방법으로 제조한 나노셀룰로오스는 교반펌프의 속도에 따라 분산성이 달라져 결과의 차이가 나타났으므로, 이전 실험과 동일한 조건으로 교반펌프의 회전속도를 120-260 rpm으로 설정하여 진행하였음.
- 제타전위 분석 : 제타전위 측정기(Nano ZS, Malvern, UK)를 이용하여 상온(23℃)에서 제타전위를 측정하였음.
- FE-SEM 이미지 촬영 : 섬유 형태 관찰 및 섬유폭 측정을 위해 전계방사 주사현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7910F, JEOL, Japan) 이미지를 촬영하였음. SEM 측정용 시료 제조 시 섬유의 응집 현상을 최소화하기 위해 용매



치환을 실시하였고 이 때 에틸 알콜, n-헥산을 사용하였음.

- 이 때 제조한 나노셀룰로오스는 과일을 포장하는 과포지에 내침 적용하여 현장테스트 진행 예정이므로, 식품 포장에 고려되어야 할 유해성분 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음. 해당 물성 분석 시 시편 제조는 감압 탈수장치를 이용하여 패드를 제조하여 분석하였음.

## (2) 무림 P&P 제조 효소 나노셀룰로오스를 내침 투입한 수초지의 강도 변화

- 현장테스트 이전에 효소 나노셀룰로오스의 투입량과 수초지의 강도 변화 양상을 먼저 확인하기 위하여, 실제 공정 지료에 효소 나노셀룰로오스를 내침하여 수초지를 제조하였음.
- 공시재료 : 무림 P&P에서 구입한 효소 나노셀룰로오스 시제품을 이용하였으며, 수초지 제작을 위한 지료는 남강제지에서 착색지 생산공정의 백층 헤드박스에서 실제 활엽수 지료를 채취하여 사용하였음.
- 실험실에서 제조한 나노셀룰로오스를 내침 투입하여 수초지의 강도를 평가한 결과에서, 대나무 화학펄프 원료 기준 1.0% 투입만으로도 인장강도의 26.7%, 파열강도가 129.5% 증가하였기 때문에, 과도한 양의 나노셀룰로오스를 투입하지 않는 것이 생산비용과 경제적 관점에서 유리할 것으로 판단되었음.
- 따라서 나노셀룰로오스의 내침 투입량에 0.75% 조건을 추가하여, 1.0%, 1.5%, 2.0% 투입량과 함께 총 4조건으로 내침 투입하였고 수초지를 제작하였음.
- 수초지 제조 : 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조하고 항온항습기에서 23°C, 50% RH 조건으로 24시간 조습처리한 뒤 물성을 측정하였음.
- 수초지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크(TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 광산란계수를 측정하였음.

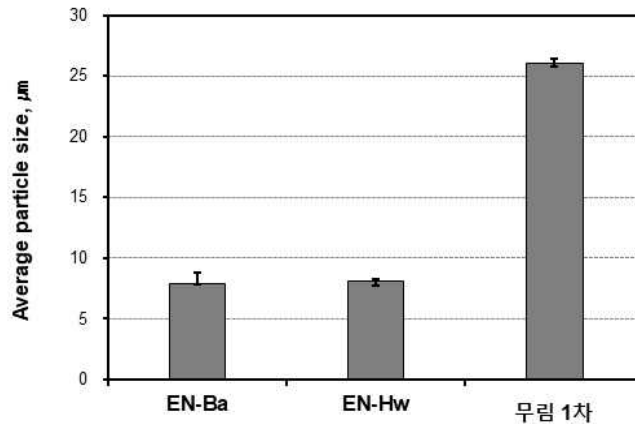
## 다. 연구결과

### (1) 무림 P&P 제조 효소 나노셀룰로오스의 물성 분석 결과

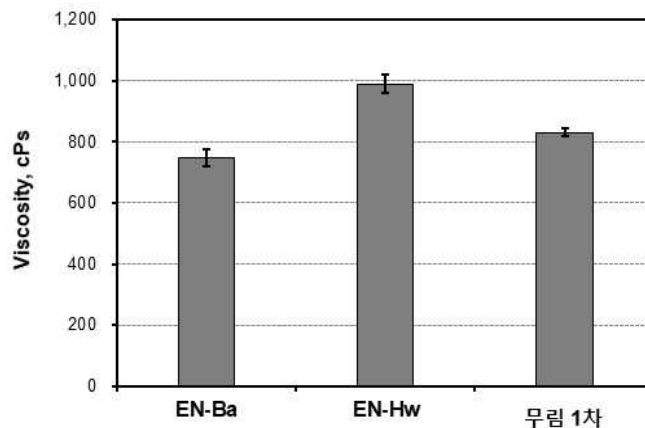
- 무림 P&P에서 제조한 효소 나노셀룰로오스의 저전단점도, 입도, 제타전위를 측정한 결과를 Figs. 2.372-2.375에 나타냄.
- 나노셀룰로오스 시제품은 경상대에서 선행 연구한 조건으로 제조하였으며 이에 따라 최대한 비슷한 물성이 나올 수 있도록 요청하였음.
- 현장테스트에 내침 투입하기 이전에 나노 크기의 입자로 제조되었는지의 여부를 확인하기 위하여 나노셀룰로오스의 평균입도와 저전단점도를 먼저 측정하였음.
- 무림에서 제조한 효소 나노셀룰로오스의 평균입도는 26  $\mu\text{m}$  수준으로, 2차년도 연구결과에서 나노셀룰로오스의 입도분포 범위로 선정된 20  $\mu\text{m}$  수준을 초과하는 결과를 나타냄. 평균입도는 종횡비가 긴 나노섬유의 정확한 크기를 측정하기에는 다소 어려움이 있으나 입자의 크기변화를 간접적으로 평가할 수 있는 방법으로 활용됨.
- 저전단점도는 약 830.8 cPs로 나타났으며 이는 일반적인 고해 전처리로 제조한 나노셀

를로오스와 비교하여 낮은 수준을 나타냄.

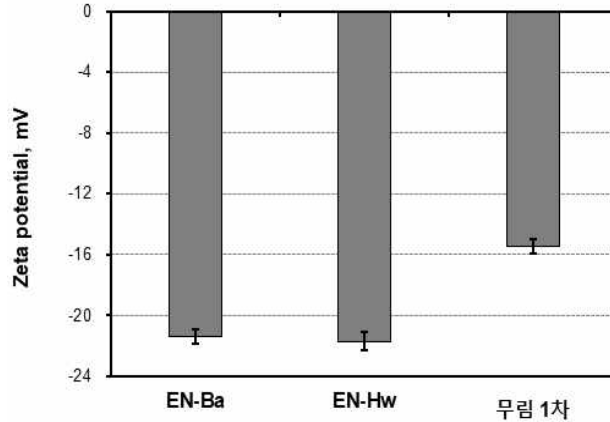
- 제타전위는  $-15.5$  mV로, 정상대에서 제조한 나노셀룰로오스의 제타전위보다 높은 것으로 나타났는데 이는 나노화 장비의 차이인 것으로 판단됨. 무림 P&P에서 사용하는 호모게나이저의 경우 슬러리 상태의 펄프섬유에 강한 압력을 가하여 비결정영역을 파괴하며 섬유의 크기를 감소시키게 됨. 반면 마이크로그라인더의 경우 스톤 사이로 펄프 섬유가 반복적으로 갇히며 섬유 내부의 피브릴이 외부로 노출되어, 음전하를 띠는 수산기의 노출이 상대적으로 많이 발생한 것으로 판단됨.
- 정상대와 무림P&P에서 진행한 효소 전처리 반응은 동일한 조건으로 진행되었으나, 이후 나노화 과정에서 사용한 장비가 다르기 때문에 패스 횟수의 개념에서 차이가 발생할 수 있으며 이에 따라 효소 전처리한 펄프가 충분히 나노화되지 않은 것으로 판단됨.
- 따라서 정상대에서 제조한 나노셀룰로오스의 평균입도, 즉 0.5% 효소 투입량에서 패스 횟수 9회 진행한 나노셀룰로오스의 평균입도는  $10$   $\mu\text{m}$  이하를 나타냈고 유사한 수준의 나노셀룰로오스를 제공받기 위해 호모게나이저로 추가 처리를 요청하였음.



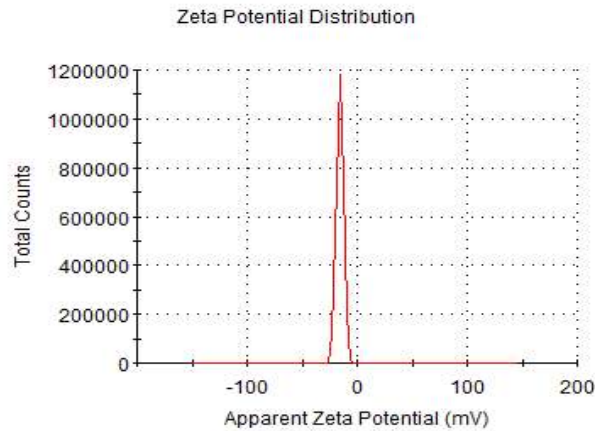
<Fig. 2.372> Average particle size of the first CNF prototype made by Moorim P&P.



<Fig. 2.373> Viscosity of the first CNF prototype made by Moorim P&P.



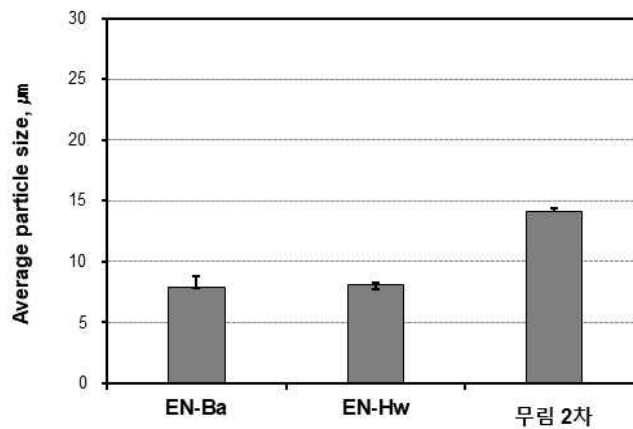
<Fig. 2.374> Zeta potential of the first CNF prototype made by Moorim P&P.



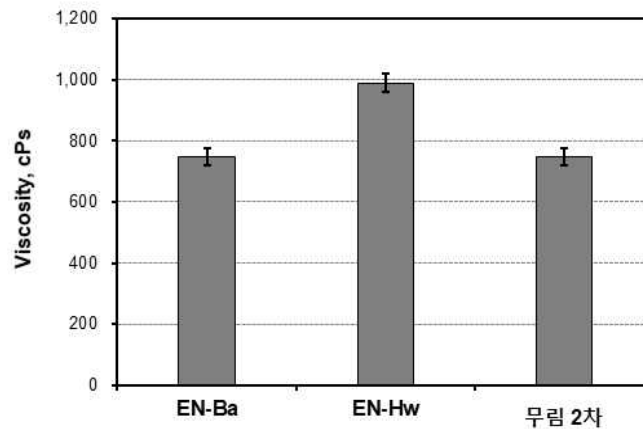
<Fig. 2.375> Zeta potential distribution of the first CNF prototype made by Moorim P&P.

- 추가 처리 이후 공급받은 최종 나노셀룰로오스 시제품의 물성을 측정하였고 정상대에서 제조한 나노셀룰로오스의 물성과 비교하여 <Figs. 2.376-2.381>에 나타냄.
- 추가 처리 이후 평균입도는 정상대 제조 나노셀룰로오스보다는 다소 큰 것으로 나타났지만 15  $\mu\text{m}$  미만으로 감소하여 나노 사이즈의 섬유로 제조되었음을 예상할 수 있었음 <Fig. 2.376>.
- 점도 또한 1차 공급받은 나노셀룰로오스에서 다소 떨어진 수준인 748.9 cPs로 나타났으며 이는 정상대에서 대나무 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스와 유사한 수준을 나타내어 수초지 제작 또는 현장테스트에서 무리가 없을 것으로 판단하였음 <Fig. 2.377>.
- 제타전위는 1차 공급받은 나노셀룰로오스와 거의 동일한 -15.2 mV를 나타냈으며 단분산 분포로 안정적인 분포를 나타냈음 <Figs. 2.378-2.379>.
- 주사전자현미경 촬영을 통해 섬유폭을 측정한 결과 100 nm 미만으로 나노 크기의 섬유폭을 나타내고 있었으며 정상대에서 효소 전처리로 제조한 대나무 및 활엽수 나노셀룰로오스와 유사한 수준을 나타냈음 <Figs. 2.380-2.381>. 따라서 최종 효소 나노셀룰로

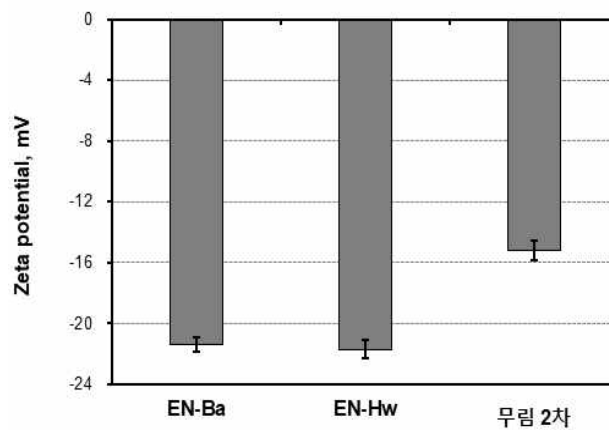
오스 시제품은 현장테스트에 적용하기 적합한 것으로 판단하였음.



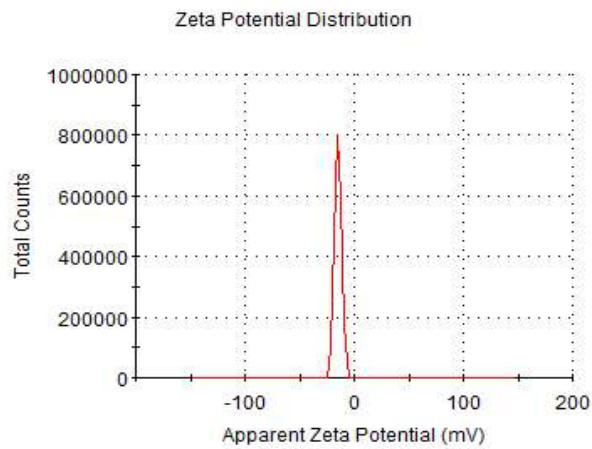
<Fig. 2.376> Average particle size of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P.



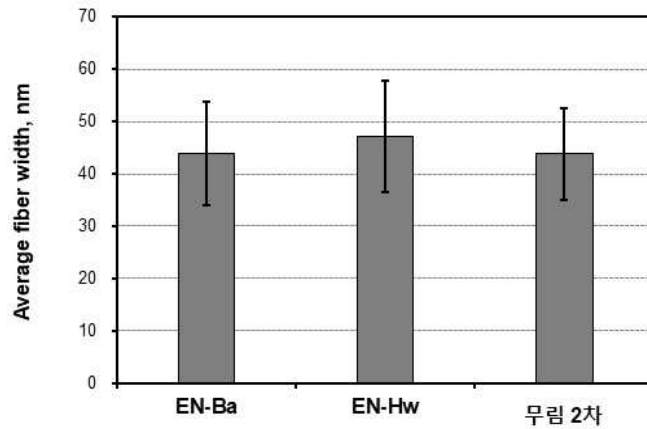
<Fig. 2.377> Viscosity of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P.



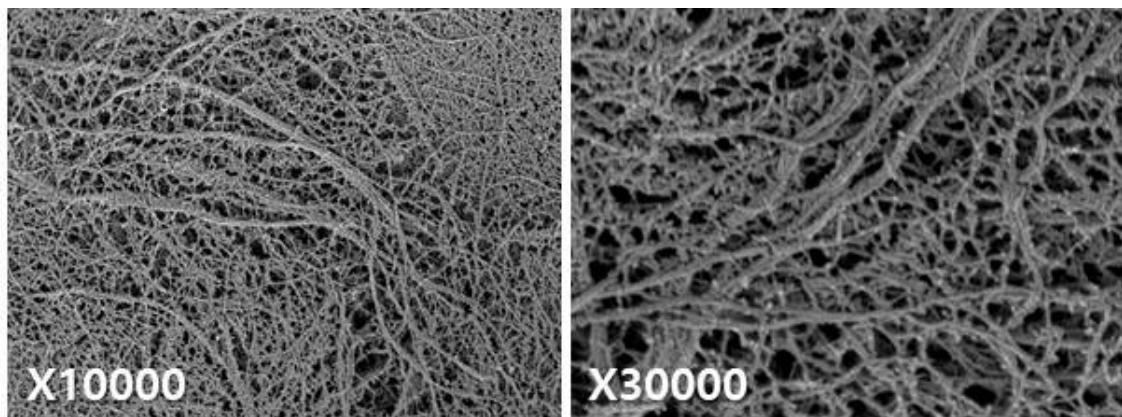
<Fig. 2.378> Zeta potential of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P.



<Fig. 2.379> Zeta potential distribution of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P.




<Fig. 2.380> Average fiber width of the CNFs prototype made by Gyeongsang national university and Moorim P&P.




<Fig. 2.381> SEM images of the CNF made by Moorim P&P.

- 또한 무림 P&P에서 제조한 효소 나노셀룰로오스를 식약청 고시 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 의거하여 시험분석을 의뢰한 결과 모든 항목에서 유해물질이 검출되지 않아, 향후 해당 나노셀룰로오스가 과일봉지 원지의 원료로 내첩 사용될 때 유해성과 관련 문제는 없을 것으로 판단됨. 참조 10에 해당 결과서를 나타냄.

<참조 10> 무림 P&P 제조 효소 나노셀룰로오스의 유해성분 분석 결과서.





**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center

Page : 2/4

성적서번호 : **KM-201117-1315**  
 시료번호 : **129**  
 시료명 : **효소 CNF 패드 (cellulose nanofibril)**

**결과**

시료명	분석항목	단위	결과	정량한계
효소 CNF 패드 (cellulose nanofibril)	PCBs	mg/L	불검출	1
	As	mg/L	불검출	1
	Pb	mg/L	불검출	1
	Hg	mg/L	불검출	1


NOTE : 1) 분석방법 = 식품 및 식품첨가물공전 '기구 및 용기포장 공전'  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
 = As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음(<정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

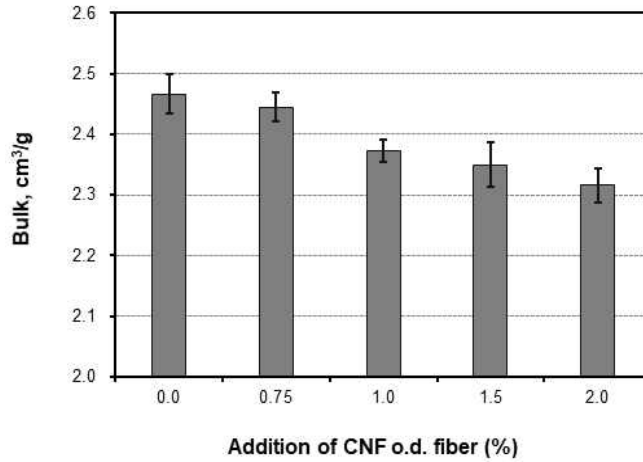
1 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3 이 시험성적서의 결과는 KS Q ISO/IEC 17025에 따른 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.  
 4 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

fkQT-QP-14-02(1)

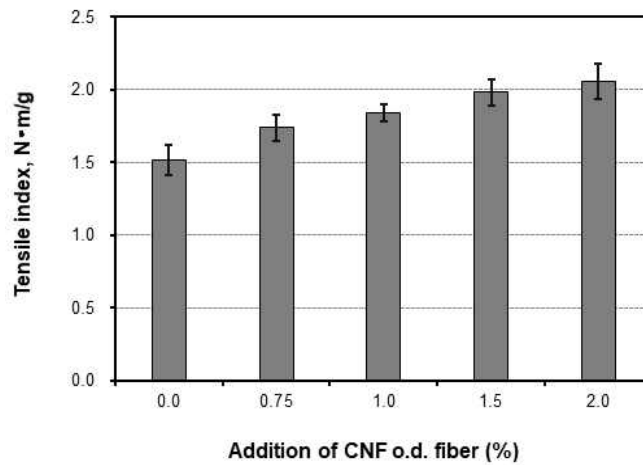
(주)한국품질시험원



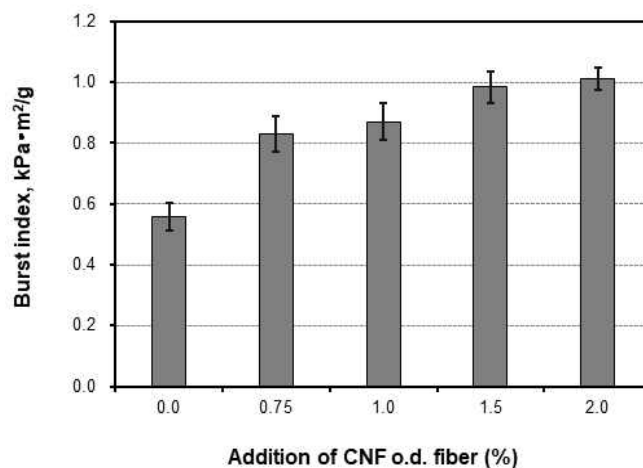
- (2) 무림 P&P 제조 효소 나노셀룰로오스를 내침 투입한 수초지의 물성 측정 결과
- 무림에서 제조한 효소 나노셀룰로오스 시제품의 현장 테스트 투입량을 최종 결정하기 위하여 실험실 테스트를 진행하였는데 착색지 백층을 구성하는 활엽수 펄프에 내침 투입하여 수초지의 강도를 측정하였음.
  - Fig. 2.382에는 수초지의 벌크를 나타냈는데 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 벌크가 선형적으로 감소하였으며 이는 나노셀룰로오스가 섬유 간 결합을 증가시키고 공극을 감소시켜 종이의 밀도를 증가시켰기 때문임.
  - 수초지의 인장강도와 파열강도를 Figs. 2.383-2.384에 도시하였음. 나노셀룰로오스 첨가에 따라 인장강도 및 파열강도가 선형적으로 증가하였음. 인장강도의 경우 나노셀룰로오스 미투입 조건은 1.52 N·m/g에서 0.75% 투입한 경우 1.74 N·m/g로 증가하여, 소량의 투입에도 14% 이상 강도가 상승하였음. 1.0% 투입한 경우 인장강도는 1.84 N·m/g로 18%가 증가하였으며 2.0% 투입하게 되면 32% 이상 증가하여 강도상승률이 매우 높음.
  - 파열강도의 경우 미투입 조건은 0.56 kPa·m<sup>2</sup>/g에서 0.75% 투입한 경우 0.83 kPa·m<sup>2</sup>/g로 증가하여, 소량의 투입에도 파열강도가 48% 이상 상승하였음. 나노셀룰로오스를 1.0% 투입한 경우 0.87 kPa·m<sup>2</sup>/g로 55% 이상 상승하였고 최대 투입량인 2.0% 투입량에서는 1.0 kPa·m<sup>2</sup>/g로 81%까지 상승하였음.
  - 본 연구에서 현장테스트를 위해 나노셀룰로오스의 투입량을 결정하기 위해서는 강도상승률과 함께 가격을 고려해야 하는데, 상대적으로 단가가 높은 나노셀룰로오스의 경우 과도한 투입량을 선정하기보다는 적절한 강도 상승률을 기대하면서 투입량을 선정하는 것이 적합하다고 판단하였음.
  - 따라서 강도 측정 결과를 바탕으로 인장강도를 14% 이상 상승시키면서 파열강도를 48% 이상 상승시킨 0.75% 투입 조건이 생산원가의 상승을 최소화하면서 강도를 증가시키는 데 적합할 것으로 판단하였음.
  - 나노셀룰로오스 투입에 따른 불투명도와 광산란계수를 측정한 결과를 Figs. 2.385-2.386에 나타냄. 불투명도는 모든 투입량 조건에서 99.0% 이상을 나타내었고 나노셀룰로오스의 투입은 수초지의 불투명도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타남. 광산란계수는 나노셀룰로오스의 투입량이 증가함에 따라 감소하였고 이는 벌크의 감소 경향과 동일하게 나타났으며 나노셀룰로오스가 섬유 간 결합을 증가시키고 공극을 감소시켰다는 것을 나타냄.
  - 종합적으로, 나노셀룰로오스를 투입하게 되면 섬유의 결합면적을 증가시키게 되어 종이의 밀도가 증가하고 이에 따라 종이의 강도가 증가하였음. 또한 나노셀룰로오스의 투입량은 1.0% 미만의 조건인 0.75% 투입량 조건에서도 인장강도 14% 이상, 파열강도 48% 이상 상승하였기 때문에 원가상승을 최소화하면서 강도를 증가시키기 위한 최적 조건으로는 0.75% 투입량이 적합한 것으로 판단됨.



<Fig. 2.382> Bulk of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition.

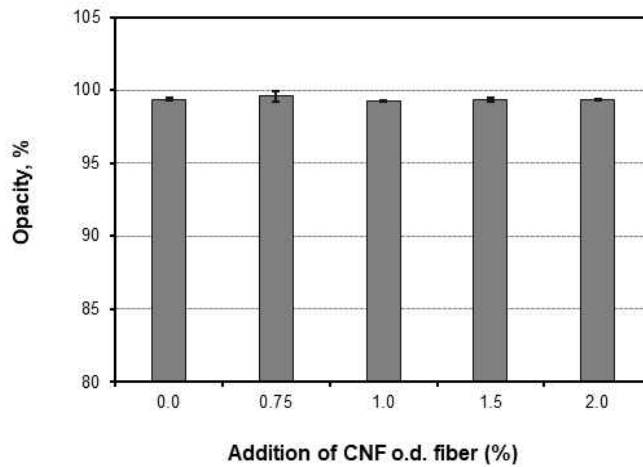


<Fig. 2.383> Tensile strength of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition.

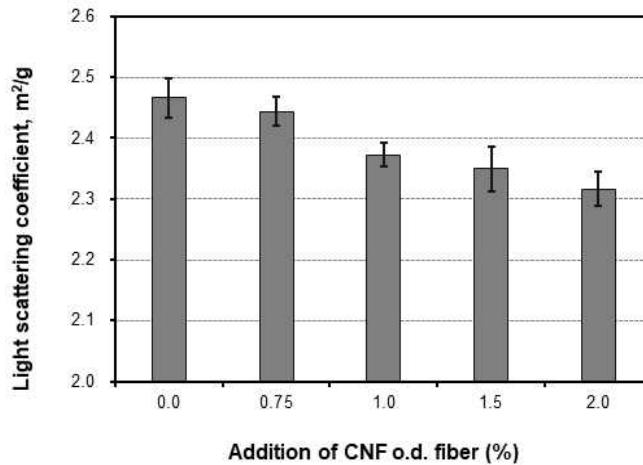


<Fig. 2.384> Burst strength of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition.





<Fig. 2.385> Opacity of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition.



<Fig. 2.386> Light scattering coefficient of handsheet containing CNF prototype made by Moorim P&P as a function of CNF addition.

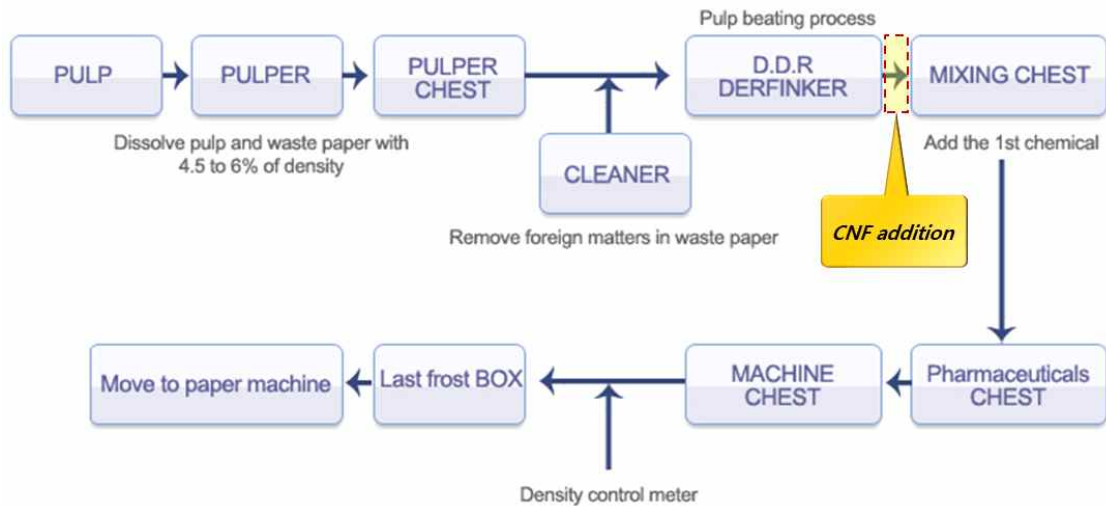
## 5. 나노셀룰로오스 내침 적용 현장테스트 진행

### 가. 남강제지 생산공정 및 현장테스트 조건

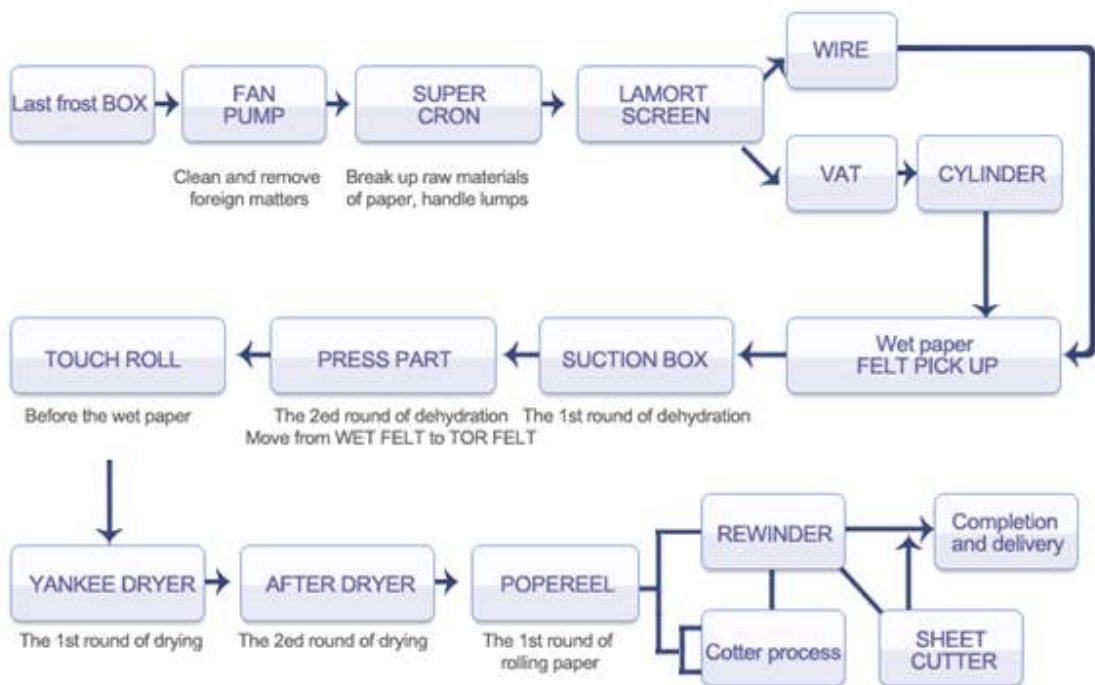
- 남강제지 생산공정은 크게 지료 조성공정과 초지공정으로 구분됨<Figs. 2.387-2.388>.
- 지료 조성공정은 천연펄프나 재생펄프를 펄퍼에 해리한 다음 정선공정과 고해공정을 통해 지료가 준비되고 지중에 따라 필요한 약품이 투입된 후 머신 체스트로 이동함.
- 준비된 지료는 초지공정으로 이송되고 Vat와 헤드박스에서 두 층으로 지료가 분사된 후 합지되고 이후 탈수, 압착, 건조 공정(양키 드라이어)을 통해 최종적으로 과일봉지 원지가 생산됨.
- 본 과제에서는 나노셀룰로오스의 내침 적용을 통한 착색지의 강도 변화를 평가하기 위해서 초지공정은 일반적인 조건으로 유지하고 지료 조성공정을 중심으로 테스트 조건을

적용하였음.

- 나노셀룰로오스의 농도가 2% 수준이고 치료조성 과정에서 분산이 잘 이루어져야 하기 때문에, 나노셀룰로오스의 투입 지점은 치료의 고해가 이루어진 뒤 믹싱 체스트로 이동하기 직전의 교반 체스트로 선정하였음. 해당 교반 체스트는 고해가 완료된 치료를 다음 단계로 이동하기 전에 가두어 놓는 역할을 하는데 치료의 이동 과정에서 원료가 체스트 벽면에 분사되고 계속해서 교반이 이루어지므로 이 지점에서 나노셀룰로오스를 투입하게 되면 치료에 내침하였을 때 분산성이 좋을 것으로 판단되었음.



<Fig. 2.387> Stock preparation process of Namgang-paper and CNF addition point.



<Fig. 2.388> Papermaking process of Namgang-paper.

- 주관기관과 협동기관이 공동으로 현장테스트를 진행하였고 과일봉지 원지인 착색지 48

g/m<sup>2</sup>를 생산하였음. 초출 시 나노셀룰로오스를 투입하였고 해당 지료가 완전히 소진된 후 기존 원료 조건으로 나노셀룰로오스가 혼합되지 않은 대조군 착색지를 생산하였음. 현장테스트를 진행할 때 나노셀룰로오스 투입에 따른 공정조건 변화를 파악하기 위해 백수 수질을 분석하였고 제조된 테스트 제품과 기존 착색지의 물성을 측정하였는데 각각의 측정항목을 Table 2.36에 정리하였음.

- 착색지의 강도적·광학적 특성 측정 : TAPPI Standard Test Methods에 의거하여 벌크 (TAPPI T 411), 인장강도(TAPPI T494), 파열강도(TAPPI T403), 불투명도(TAPPI T425), 광산란계수를 측정하였음.
- 펄퍼에서 대나무 화학펄프 투입 모습, 착색지 테스트 제품 생산 등을 포함하는 현장테스트 모습을 Figs. 2.389-2.392에 도시하였음.

<Table 2.36> Measurements for mill test

분 류	측정 항목
공정 변수	백수의 농도, pH, 전기전도도, COD
품질 변수	인장강도, 파열강도, 불투명도, 광산란계수



<Fig. 2.389> Hardwood BKP used for manufacture of colored paper(left) and CNF prototype made by moorim P&P(right).



<Fig. 2.390> CNF addition into the stock prepared by refining.



<Fig. 2.391> Manufacturing process of the colored paper containing CNF prototype.



<Fig. 2.392> Final colored paper containing CNF prototype.

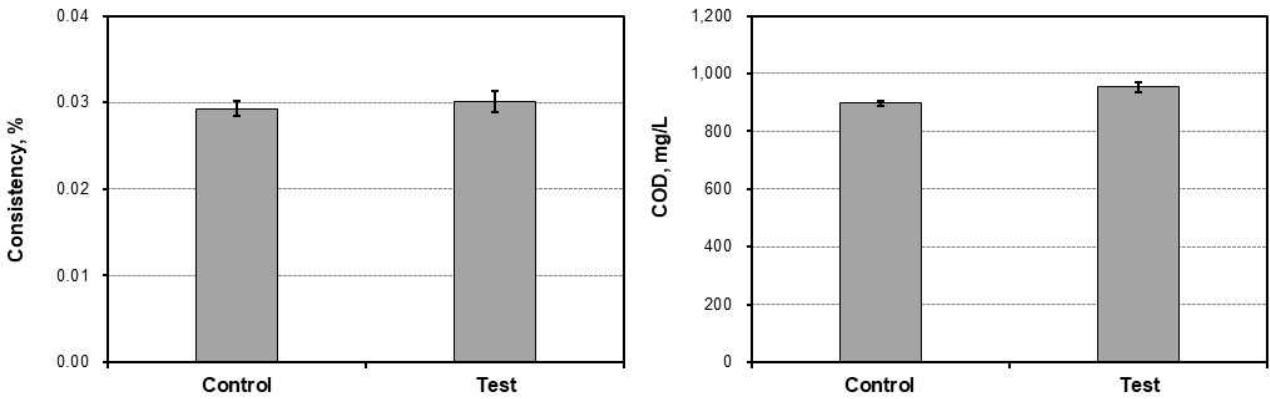
#### 나. 현장테스트 결과

##### (1) 나노셀룰로오스 적용 현장테스트에서 공정 변수에 대한 실험결과

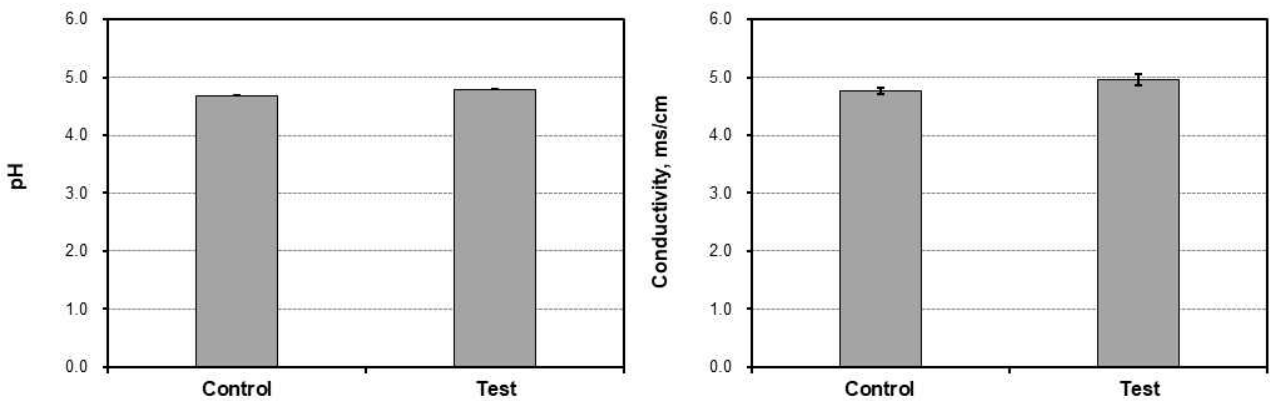
- 효소 나노셀룰로오스 투입에 따른 백수의 농도가 소폭 상승하였고 백수의 유기물 함량을 나타내는 COD의 경우 다소 상승하였음<Fig. 2.393>. 이는 지필에 완전히 정착하지 못한 일부 나노셀룰로오스가 존재하여 나타난 결과로 판단되나, 농도의 경우 오차 범

위 이내로 차이가 거의 없었고 COD 측정결과와 경우도 큰 변화는 나타나지 않음.

- 효소 나노셀룰로오스의 투입에 따라 백수의 pH는 큰 변화를 보이지 않았고 전기전도도가 소폭 상승하였으나 큰 차이를 나타내지 않았음<Fig. 2.394>.
- 전체적으로는 효소 나노셀룰로오스의 투입에 따라 미처 잔류하지 못한 일부 나노셀룰로오스가 백수에 존재하였으나, 백수의 품질악화나 pH의 변화와 같은 공정조건의 악화가 발생하지 않은 것으로 나타남. 따라서 효소 나노셀룰로오스 투입에 따른 공정상의 문제점은 없는 것으로 판단됨.



<Fig. 2.393> Consistency(left) and COD(right) of white water collected in mill test.



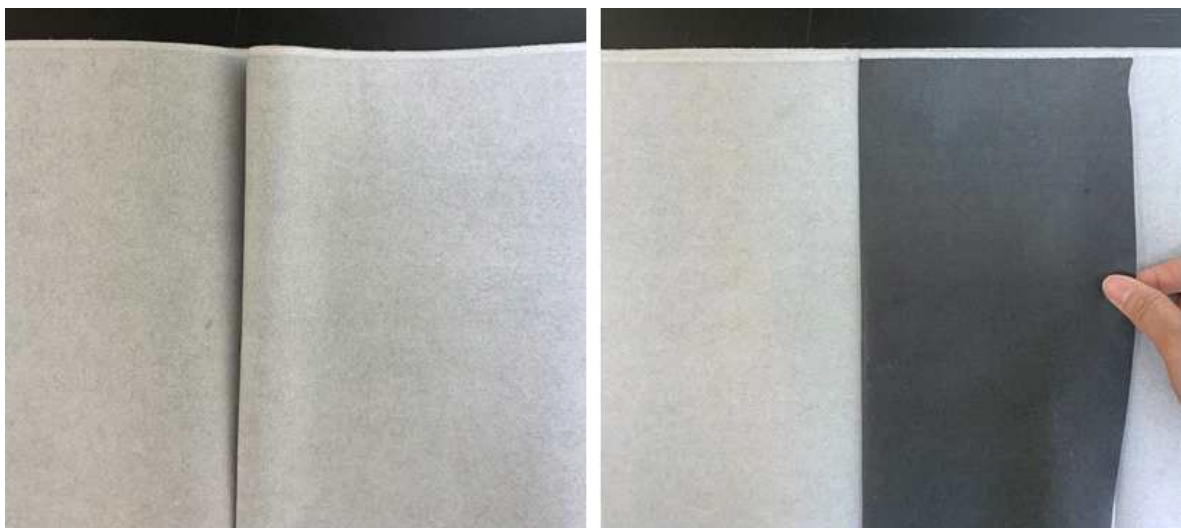
<Fig. 2.394> pH(left) and conductivity(right) of white water collected in mill test.

② 나노셀룰로오스 적용 현장테스트에서 종이 품질 변수에 대한 실험결과

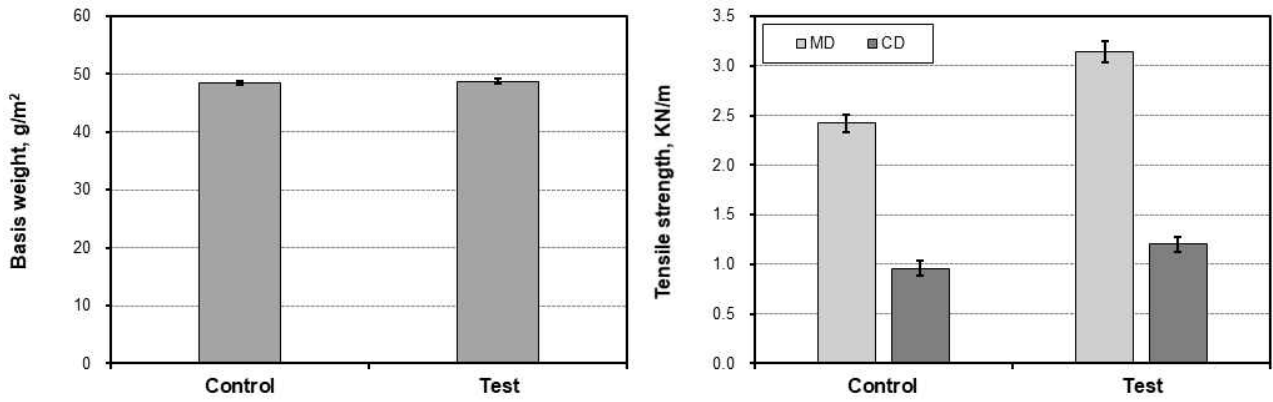
- 나노셀룰로오스 투입에 따른 테스트 제품의 이미지를 Fig. 2.395에 도시하였음. 윗면은 활엽수 표백 화학펄프와 나노셀룰로오스가 포함된 백층으로 제조되었기 때문에 백색을 나타내고 있고, 뒷면은 폐신문지와 검정 염료를 사용하여 제조되었기 때문에 흑색을 나타냄.
- 나노셀룰로오스를 투입하지 않은 착색지와 투입한 착색지의 평량과 인장강도를 측정하고 Fig. 2.396에 나타냄. 착색지의 기존 생산 평량은 48 g/m<sup>2</sup>로, 현장 테스트에서 나타

난 평량과 나노셀룰로오스를 투입한 착색지의 평량 또한 48 g/m<sup>2</sup>에서 49 g/m<sup>2</sup> 수준으로 나타남.

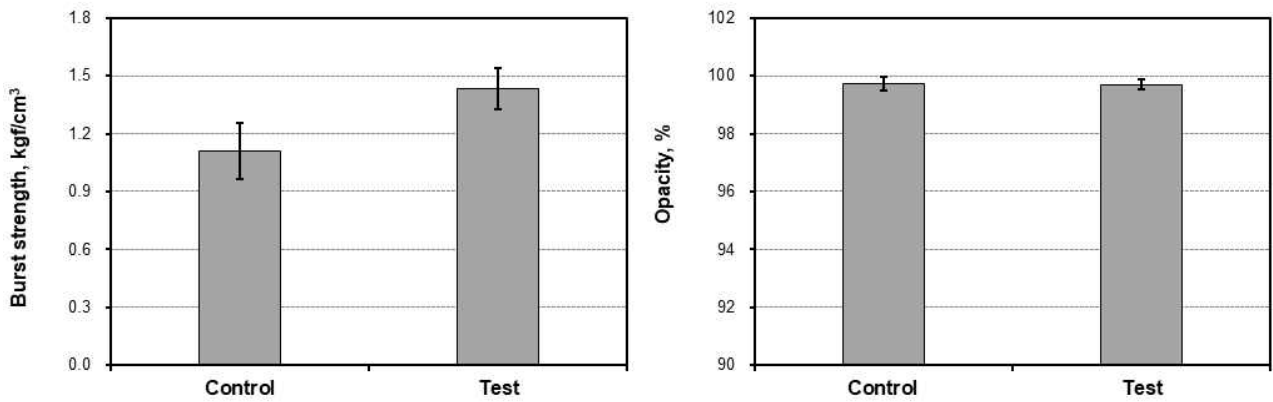
- 인장강도의 경우 나노셀룰로오스가 투입됨에 따라 MD방향 인장강도가 2.42 kN/m에서 3.14 kN/m로 상승하였으며 CD방향 인장강도 또한 0.96 kN/m에서 1.20 kN/m로 상승하였음.
- 나노셀룰로오스 투입에 따른 착색지의 파열강도와 불투명도를 측정하고 Fig. 2.397에 나타냄. 파열강도는 나노셀룰로오스가 투입됨에 따라 1.11 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>에서 1.43 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>으로 상승하였음. 불투명도의 경우 염료가 사용됨에 따라 기존 제품과 테스트 제품 모두 99.0% 이상의 높은 불투명도를 나타냄.
- Fig. 2.398에 나타난 광산란계수의 경우 빛의 흡수력에도 영향을 받을 수 있는데, 현장 테스트로 생산한 착색지는 뒤쪽이 검정색 염료가 투입된 흑층으로 되어 있고 백층의 구성에서도 활엽수 펄프뿐만 아니라 유리간지가 혼합되어 있기 때문에, 실험실에서 제조한 수초지의 광산란계수 수준보다 다소 낮은 값을 나타냄.
- 하지만 광산란계수는 섬유 간 결합면적에 직접적인 영향을 받는 물성이므로, 효소 나노셀룰로오스의 투입여부에 따른 차이를 살펴볼 필요가 있는데 이 때 효소 나노셀룰로오스가 투입됨에 따라 광산란계수가 감소하여 종이의 밀도가 증가한 것을 확인하였음.
- 결과적으로, 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스 시제품을 착색지 공정에 내첨 투입하였을 때 생산공정에는 큰 문제가 발생하지 않았고 테스트 제품의 품질을 평가한 결과 종이의 인장강도, 파열강도가 크게 상승하였으며 불투명도는 동등 수준을 유지한 것으로 나타남.



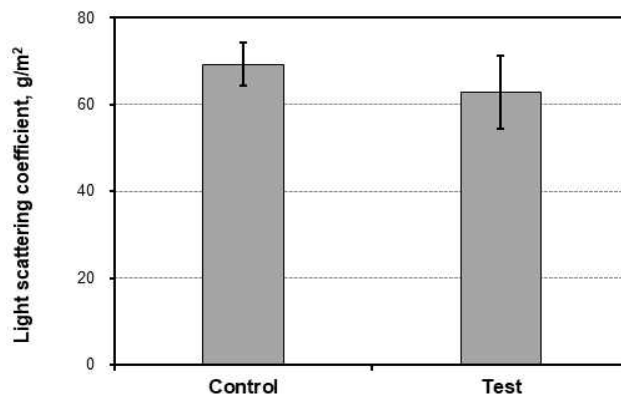
<Fig. 2.395> Colored paper prototype manufactured by the addition of enzyme CNF prototype (left: top side, right: bottom side).



<Fig. 2.396> Basis weight(left) and tensile strength(right) of colored paper prototype containing enzyme CNF.



<Fig. 2.397> Burst strength(left) and Opacity(right) of colored paper prototype containing enzyme CNF.



<Fig. 2.398> Light scattering coefficient of colored paper prototype containing enzyme CNF.

- 나노셀룰로오스 투입에 따른 공정 및 테스트 제품 품질을 경상대 연구팀과 남강제지 생산팀에서 면밀히 평가한 후 다음과 같이 정리하였음.

<참조 11> 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 결과 요약서.

## 현장테스트 결과 확인서

1. 테스트 제목 : 효소 나노셀룰로오스 적용 착색지 시험 생산
2. 시행날짜 : 2020년 11월 05일 목요일, 09:00~16:00
3. 현장테스트 조건
  - 과일봉지 지중 배봉지 48 g/m<sup>2</sup> 생산시 현장테스트 진행
  - 무림P&P에서 제조한 시제품 효소 나노셀룰로오스 (고형분 2%) 350 kg 사용
  - 착색지 백층 제조파트에 전건 섬유대비 0.75 % 투입량으로 진행, 품질 안정화 이후 투입 펄프의 소진까지 생산공정과 품질의 평균값으로 평가 항목의 달성 여부 파악
4. 테스트 결과

평가 항목	평가 조건	목표치	달성	비 고
인장강도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 대비 15% 상승	기준 : 2.42 kN/m 테스트 : 3.14 kN/m 달성도 : 22.9 %	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)
파열강도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 대비 15% 상승	기준 : 1.11 kg/cm <sup>2</sup> 테스트 : 1.41 kg/cm <sup>2</sup> 달성도 : 22.3 %	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)
불투명도 상승율	- 배봉지 48 g/m <sup>2</sup> 기준 현장데이터	기준 동등수준 (95% 이상)	기준 : 99.74 % 테스트 : 99.70 % 달성여부 : O	경상대학교 연구팀 측정결과 (TAPPI 표준법)

\* 목표치에서 기준은 효소 나노셀룰로오스가 적용되기 이전 동일한 지중과 평량의 인장강도, 파열강도, 불투명도를 나타냄.

위 현장테스트 결과가 사실임을 확인합니다.

소속 : (주)남강제지

직위 : 공장장

이름





## 6. 현장테스트 시제품의 주요 물성 측정 및 결과

### 가. 공인기관 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정 및 결과

#### ① 분석 방법

- 무림 P&P에서 제조한 효소 나노셀룰로오스를 내침 적용한 착색지 테스트 제품의 품질을 객관적으로 평가하기 위해 국가공인기관인 한국건설생활환경시험연구원에 Table. 2.37 측정항목을 의뢰함.

<Table 2.37> Items measured by certificate authority

평가 항목	표준 측정법
인장강도	KS M ISO 1924-2:2009
파열강도	KS M ISO 2758:2016
불투명도	KS M ISO 2471:2009

- 또한 기존 착색지와 효소 나노셀룰로오스가 투입된 착색지 테스트 제품의 유해성을 분석을 위해 한국품질시험원에 시험을 의뢰하였고 식약청에서 고시하는 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 따라 유해물질(PCBs)과 중금속(As, Pb, Hg)을 분석하였음.

#### ② 분석 방법

- 국가공인기관 측정결과 참조 12-13에서 도시한 바와 같이 기존 제품 대비 인장강도와 파열강도의 증가율이 목표인 15%를 모두 상회하는 결과가 나왔고 불투명도의 경우에도 기존 제품과 동등 수준으로 나타남. 따라서 대나무와 활엽수 펄프를 원료로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 내침 적용하여, 3차년도의 성능지표 목표치를 달성한 것으로 판단됨<Fig. 2.38>.
- 또한 참조 14-15와 같이 식약청 고시 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」에 의거하여 시험분석을 의뢰한 결과에서 모든 항목에서 유해물질이 검출되지 않아 향후 비목질계 펄프인 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스가 과일봉지 원지의 원료로 사용될 때 유해성과 관련 문제는 없을 것으로 판단됨.

<Table 2.38> Performance indicate and goal achievement

평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	목표치(증가율)	증가율 실적
인장강도(kN/m)	2.73	3.31	기존 대비 15% 상승	<b>21.2%</b>
파열강도(kPa)	109	140	기존 대비 15% 상승	<b>28.4%</b>
불투명도(%)	97.8	96.2	기존 대비 동등 수준 (95% 이상)	<b>95% 이상</b>

나. 과수원 현장 적용을 위한 과일봉지로서의 성능 측정 및 결과


평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	품질관리 기준	평가 결과
평량 (g/m <sup>2</sup> )	48.6	48.9	48.0 - 51.0	품질 유지
두께 (μm)	74.7	73.1	70 ± 5	품질 유지
투기도 (초)	15	14	10초 이상	품질 유지
투광률 (%)	0.3	0.3	0.2 - 0.6	품질 유지
색상 (L)	71.0	71.4	70 이상	품질 유지
색상 (a)	-0.3	-0.3	0.0 ± 2	품질 유지
색상 (b)	-0.4	-0.3	0.0 ± 2	품질 유지

- 과일봉지로서 과일에 영향을 미칠 수 있는 과일봉지의 물성인 평량, 두께, 투기도, 투광률, 색상을 측정한 결과 대나무 화학펄프로 제조한 나노셀룰로오스가 과일봉지 원지의 원료로 사용될 때 품질관리 기준에 따른 성능 변화는 없는 것으로 나타남.

<참조 12> 효소 나노셀룰로오스가 투입되지 않은 착색지 테스트 제품의 주요 품질 평가 결과서.

the way to trust **KCL**

6905-6518-1644-6840



## 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-132686K

2. 의뢰자

- 업체명 : 경상대학교 산학협력단
- 주소 : 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

3. 시험기간 : 2020년 11월 19일 ~ 2020년 11월 27일

4. 시험성적서의 용도 : 보고서작성용

5. 시료명 : 착색지 원지

6. 시험방법

- (1) KS M ISO 1924-2:2009
- (2) KS M ISO 2758:2016
- (3) KS M ISO 2471:2009



7. 시험결과

1) 착색지 원지

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
인장강도-세로	kN/m	(1)	2.73	온도 (23.0 ± 1.0) °C, 습도 (50 ± 2) % R.H.	A
파열강도	kPa	(2)	109		
불투명도	%	(3)	97.8		


※ 시험장소  
A : 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동)

— 끝 —

확인	작성자명	박성래		기술책임자명	송영민	
----	------	-----	---	--------	-----	---

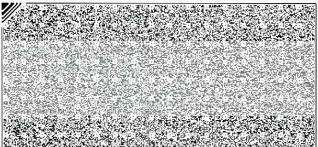
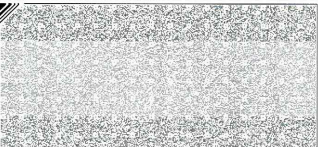
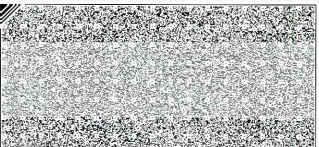
비고 : 1. 이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 관련이 없으며, 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다.  
 4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.

2020년 11월 27일

한국건설생활환경시험연구원 

결과문의 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) ☎ ( )

총 1페이지 중 1페이지 양식TQP-12-01-03(1)

<참조 13> 효소 나노셀룰로오스가 투입된 착색지 테스트 제품의 주요 품질 평가 결과서.

the way to trust **KCL**

1873-5849-5666-4421



## 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-132687K

2. 의뢰자

- 업체명 : 경상대학교 산학협력단
- 주소 : 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

3. 시험기간 : 2020년 11월 19일 ~ 2020년 11월 27일

4. 시험성적서의 용도 : 보고서작성용

5. 시료명 : 착색지 원지 시제품(효소 CNF 포함)

6. 시험방법

- (1) KS M ISO 1924-2:2009
- (2) KS M ISO 2758:2016
- (3) KS M ISO 2471:2009

7. 시험결과

1) 착색지 원지 시제품(효소 CNF 포함)

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
인장강도-세로	kN/m	(1)	3.31	온도 (23.0 ± 1.0) °C. 습도 (50 ± 2) % R.H.	A
파열강도	kPa	(2)	140		
불투명도	%	(3)	96.2		

※ 시험장소  
A : 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동)

----- 끝 -----

확인	작성 자명	박성래		기술책임자 성명	송영민	
----	----------	-----	---	-------------	-----	---

비고 : 1. 이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 관련이 없으며, 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다.  
4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.

2020년 11월 27일

한국건설생활환경시험연구원 


결과문의 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) ☎ ( )


총 1페이지 중 1페이지 양식TOP-12-01-03(1)





<참조 14> 효소 나노셀룰로오스가 투입되지 않은 착색지 테스트 제품의 유해성분 분석 결과서.





**한국품질시험원**  
KOREA QUALITY TESTING INSTITUTE

## 시험성적서

Analysis Research Center

Page : 3/4

성적서번호 : **KM-201117-1315**  
 시료번호 : **130**  
 시료명 : **착색지 원지**

**결과**

시료명	분석항목	단위	결과	정량한계
착색지 원지	PCBs	mg/L	불검출	1
	As	mg/L	불검출	1
	Pb	mg/L	불검출	1
	Hg	mg/L	불검출	1


NOTE : 1) 분석방법 = 식품 및 식품첨가물공전 '기구 및 용기포장 공전'  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
               = As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음(<정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.  
 2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.  
 3. 이 시험성적서의 결과는 KS Q ISO/IEC 17025에 따른 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.  
 4. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

fKQT-QP-14-02(1)

(주)한국품질시험원



<참조 15> 효소 나노셀룰로오스가 투입된 착색지 테스트 제품의 유해성분 분석 결과서.



## 시험성적서

### Analysis Research Center

Page : 4/4

성적서번호 : **KM-201117-1315**  
 시료번호 : **131**  
 시료명 : **착색지 원지 (효소 CNF 포함)**

**결과**

시료명	분석항목	단위	결과	정량한계
착색지 원지 (효소 CNF 포함)	PCBs	mg/L	불검출	1
	As	mg/L	불검출	1
	Pb	mg/L	불검출	1
	Hg	mg/L	불검출	1

NOTE : 1) 분석방법 = 식품 및 식품첨가물공전 '기구 및 용기포장 공전'  
 2) 분석기기 = PCBs (Polychlorinated Bisphenyls) : GC/MS  
               = As, Pb, Hg : ICP-AES  
 3) 불검출 = 검출되지 않음(<정량한계)  
 4) 정량한계 = 분석가능한 결과치

경기도 수원시 권선구 오목천로 132번길 33, 1004 (고색동, 수원휴먼스카이밸리)  
 TEL : 031-227-4280~1 FAX : 031-227-4291 E-mail : kqti@kqti.co.kr Home : http://www.kqti.co.kr

1. 본 성적서는 고객이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과에 한하며, 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 본 성적서는 당사의 사전 서면 동의없이 홍보, 선전, 광고 및 법적인 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
3. 이 시험성적서의 결과는 KS Q ISO/IEC 17025에 따른 KOLAS 인정과 관련이 없습니다.
4. 성적서 진위 여부 확인을 원하실 경우, 상기 연락처에 문의하시기 바랍니다.

fKQT-QP-14-02(1)

(주)한국품질시험원

#### 다. 결론

- 대나무와 활엽수 화학펄프로 제조한 효소 나노셀룰로오스를 적용하여 남강제지 생산공정에서 착색지 48 g/m<sup>2</sup>를 생산하는 현장테스트를 진행함.
- 착색지의 백층을 구성하는 활엽수 펄프량 대비 0.75%의 나노셀룰로오스 시제품을 투입하여 주관기관 평가를 실시한 결과, 인장강도 22.9%, 파열강도 22.3% 상승을 달성하였으며 나노셀룰로오스 투입에 따른 탈수성과 지필형성 등의 문제점이 발견되지 않았음.
- 공인인증기관에 의뢰하여 물성을 측정된 결과, 인장강도 21.2%, 파열강도 28.4% 상승하였음.
- 나노셀룰로오스 시제품 투입에 따른 착색지 시제품의 물성과 유해물질 분석을 공인시험기관에 의뢰한 결과, 성능지표의 목표치를 모두 달성하였으며 유해물질도 검출되지 않았음.
- 결론적으로 비목질계 나노셀룰로오스 투입을 통해 안정성이 확보된 고강도 착색지 생산이 가능한 것으로 판단됨.

## 4절 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용에 따른 고강도 착색지의 생산원가 분석

- 본 연구에서는 2차년도 현장테스트에서 대나무 화학펄프를, 3차년도 현장테스트에서 효소 나노셀룰로오스를 각각 투입하여 강도가 개선된 착색지 시제품을 생산하였고 이를 바탕으로 신규 원료 적용에 따른 착색지의 예상 생산원가를 도출하여 Table 2.39에 도시하였음.
- 착색지 전체 평량의 46%는 활엽수 화학펄프가 사용되기 때문에 착색지 1톤 생산 시 활엽수 화학펄프의 사용량은 460 kg/톤으로 원자재(원료)의 변화에 따른 생산원가 변동의 기준임.
- 활엽수 화학펄프를 포함한 목질계 화학펄프의 가격은 변동성이 매우 높기 때문에 생산원가를 도출하기 위해서는 약 1년 이상의 가격으로 활엽수 화학펄프의 단가를 책정하는 것이 합리적인 것으로 판단하여 통계청 자료를 기준으로 2019년에서 2020년의 평균 단가로 활엽수 화학펄프의 단가를 책정하였음.
- 국내에서는 대나무 화학펄프가 생산되지 않고 중국에서 생산, 판매하고 있기 때문에 중국 온라인 업체인 알리바바에서 제시하는 가격으로 대나무 화학펄프 단가를 책정함. 또한 효소 나노셀룰로오스는 전 세계적으로 양산이 되지 않아 국내 나노셀룰로오스 생산업체인 무림P&P에 의뢰하여 양산시 가격을 문의하여 책정함.
- 대나무 펄프 혼합에 따른 신규 착색지의 생산원가 : 신규 원료 적용 이전 기존 착색지 1톤 생산 시 사용되는 활엽수 화학펄프의 사용금액은 277 천원/톤으로 계산됨. 여기에 20% 이상 강도 향상 조건으로 제시한 활엽수 화학펄프와 대나무 화학펄프의 배합비는 8:2이고 이를 기준으로 착색지 시제품 1톤 생산 시 활엽수 화학펄프와 대나무 화학펄프의 사용금액은 총 272 천원/톤으로 계산됨.
- 효소 나노셀룰로오스 내침에 따른 신규 착색지의 생산원가 : 주요 강도인 인장강도와 파열강도가 20% 이상으로 확인된 효소 나노셀룰로오스의 투입량은 0.75% 수준임. 효소 나노셀룰로오스를 활엽수 화학펄프 대비 0.75% 투입할 때 착색지 시제품 1톤 생산에 사용되는 활엽수 화학펄프는 456.6 kg, 효소 나노셀룰로오스는 전건 3.4 kg이 소요되고 각 단가를 고려하여 두 원자재 사용금액을 책정하면 총 376 천원/톤으로 계산됨. 활엽수 화학펄프만 사용되는 기존 제품과 비교하면 효소 나노셀룰로오스 투입 시 착색지 시제품 1톤당 99 천원의 생산원가 상승이 예상됨.
- 대나무 화학펄프의 적용은 거의 동일한 생산원가 수준에서 강도가 개선된 착색지의 생산이 가능할 것으로 예상되나, 효소 나노셀룰로오스는 아직 상용화되지 않은 나노소재로 가격이 비싼 단점이 있음. 그러나 다른 합성고분자나 석유화학계 지력증강제에 비해 소량 첨가하여도 강도 향상 효과가 탁월하기 때문에 본 과제를 통해 친환경 기술확보에 큰 의미가 있고 향후 상용화가 진행된다면 나노셀룰로오스의 가격이 급속히 낮아질 것으로 예상됨.



<Table 2.39> Estimated production cost of the colored paper containing bamboo BKP or enzyme-pretreated CNF

착색지 종류	원자재 종류	착색지 1톤당 사용량	원자재 단가*	착색지 1톤당 원자재 사용 금액
기존 제품 <sup>1)</sup>	활엽수 표백 화학펄프	460 kg/톤	601 원/kg	277 천원/톤
대나무 표백화학 펄프 적용 시제품 <sup>2)</sup> (활엽수: 대나무 = 8 : 2)	활엽수 표백 화학펄프	368 kg/톤	601 원/kg	221 천원/톤
	대나무 표백 화학펄프	92 kg/톤	557 원/kg	51 천원/톤
	활엽수 + 대나무 펄프 적용 시제품	221 천원/톤 + 51 천원/톤		272 천원/톤
	<b>대나무 펄프 적용에 따른 착색지 원가 변화</b>	<b>시제품<sup>2)</sup> - 기존<sup>1)</sup> = 272 천원/톤 - 277 천원/톤</b>		<b>-5 천원/톤 ⇒ 원가절감 가능</b>
효소 나노셀룰로오스 적용 시제품 <sup>3)</sup> (0.75% 투입)	활엽수 표백 화학펄프	456.6 kg/톤	601 원/kg	274 천원/톤
	효소 나노셀룰로오스	3.4 kg/톤	30,000 원/kg	102 천원/톤
	활엽수 + 효소 나노셀룰로오스 적용 시제품	274 천원/톤 + 102 천원/톤		376 천원/톤
	<b>효소 나노셀룰로오스 적용에 따른 착색지 원가 변화</b>	<b>시제품<sup>3)</sup> - 기존<sup>1)</sup> = 376 천원/톤 - 277천원/톤</b>		<b>+99 천원/톤 → 원가상승</b>

\* 활엽수 화학펄프는 통계청 홈페이지인 KOSIS에서 2019년 4월에서 2020년 11월까지 수입 금액의 평균값인 512.7 \$/톤으로 산정하고 환율은 2019-2020년 평균 환율인 1,173 원/\$ 적용함.

\* 대나무 화학펄프의 가격은 중국 인터넷 업체인 알리바바(Alibaba.com)에서 판매되고 있는 제품 가격을 기준으로 475 \$/톤으로 산정함.

\* 효소 나노셀룰로오스의 가격은 결정된 바가 없지만 나노셀룰로오스 제조업체인 무림P&P에서 양산을 가정했을 때 30,000 원/kg으로 제시함.

## 제 3장

## 목표 달성도 및 관련 분야 기여도



## 제 3 장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

### 1절 연구개발 목표 및 성과

#### 가. 사업화지표

성과목표		사업화지표									기술 인증	
		지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					
		특허 출원	특허 등록	품종 등록	건수	기술 료	제품 화	매출 액	수출 액	고용 창출		투자 유치
단위	건	건	건	건	(백) 만원	건	(백) 만원	(백) 만원	명	(백) 만원	건	
가중치		15	15		30	20	10					
최종목표		2	2		2	20	1					
1차년도	목표											
	달성											
2차년도	목표	1			0							
	달성	1			1							
3차년도	목표	1	1		2	20	1					
	달성	1	0		1	20	1					

#### 나. 연구기반지표

성과목표		연구기반지표								기타 (타연구 활용등)
		학술성과				교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍보		
		논문		논문 평균 IF	학술 발표			정책 활용	홍보 전시	
		SCI	비 SCI							
단위	건	건		건		명	건	건		
가중치					5		5		0	
최종목표		2	4		6		2		2	
1차년도	목표		1		1		1			
	달성		1		3		1			
2차년도	목표	1	1		2		1		1	
	달성	1	1		3		2		0	
3차년도	목표	1	1		2				1	
	달성	1	3		3				0	

다. 특허 출원증

(1) 감나무 부산물을 이용한 표백 크라프트 펄프 제조 방법

관인생략  
**출원번호통지서**

출원일자 2019.10.23  
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무)  
 출원번호 10-2019-0132210 (접수번호 1-1-2019-1083589-20)  
 출원인명칭 경상대학교산학협력단(2-2004-010719-4)  
 대리인성명 특허법인태백(9-2008-100101-3)  
 발명자성명 이지영 조해민  
 발명의명칭 감나무 부산물을 이용한 표백 크라프트 펄프 제조 방법

**특 허 청 장**

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.  
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 경정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.  
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.  
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드  
 ※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내  
 ※ 미특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선권로부터 16개월 이내에 미특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.  
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8. 기타 실사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

(2) 대나무 셀룰로오스 나노섬유를 이용한 고강도 박엽지 제조 방법

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2021.01.27  
 특기사항 심사청구(유) 공개신청(무)  
 출원번호 10-2021-0011575 (접수번호 1-1-2021-0109535-00)  
 (DAS접근코드B61D)  
 출원인명칭 경상대학교산학협력단(2-2004-010719-4)  
 대리인성명 특허법인태백(9-2008-100101-3)  
 발명자성명 이지영 조해민  
 발명의명칭 대나무 셀룰로오스 나노섬유를 이용한 고강도 박엽지 제조 방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입명수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.  
 ※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.  
 ※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.  
 ※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드  
 ※ 우선권 인정기간 : 특허실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내  
 ※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.  
 ※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 종업원이 직무수행과정에서 개발한 발명을 사용자(기업)가 명확하게 승계하지 않은 경우, 특허법 제62조에 따라 심사단계에서 특허거절결정되거나 특허법 제133조에 따라 등록이후에 특허무효사유가 될 수 있습니다.
8. 기타 심사 절차에 관한 사항은 동봉된 안내서를 참조하시기 바랍니다.

라. 논문 게재 및 학회 발표

(1) 논문 게재 실적

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2018	지력증강제 투입에 따른 농업부산물 유기충전제 적용 판지의 물성 평가	이지영	김철환	조해민, 박태웅, 김경민	Journal of Korea TAPPI	50(4)	국내	비SCI
2019	닥나무 인피섬유의 활용을 위한 CNF 제조에 대한 기초연구	이지영	김철환	조해민, 김경민, 김수호	Journal of Korea TAPPI	51(3)	국내	비SCI
2019	The manufacture of Bleached Kraft Pulp from Persimmon Byproducts	조해민	이지영	김수호, 김경민	Bioresources	15(1)	국외	SCI
2020	크라프트펄프화법을 이용한 왕겨 섬유의 펄핑 적성 평가	조해민	이지영	김수호, 이연희	Journal of Korea TAPPI	52(3)	국내	비SCI
2020	감나무 부산물로부터 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 물성 평가	조해민	이지영	김수호, 이연희, 김철환	Journal of Korea TAPPI	52(5)	국내	비SCI
2020	Effect of Nanofibrillated Cellulose Made from Enzyme-pretreated Bamboo Pulp on Paper Strength	조해민	이지영	김수호, 이연희	Bioresources	16(1)	국외	SCI
2020	비목질계 대나무 화학펄프 적용에 따른 과일봉지 원지의 강도 향상	조해민	이지영	김수호, 이연희	Journal of Korea TAPPI	52(6)	국내	비SCI

**지력증강제 투입에 따른 농업부산물 유기충전제 적용 판지의 물성 평가**

이지영 · 조해민<sup>1</sup> · 박태웅<sup>1</sup> · 김경민<sup>1</sup> · 김철환<sup>1</sup>

접수일(2018년 7월 23일), 수정일(2018년 8월 16일), 채택일(2018년 8월 17일)

**Effect of Dry Strength Agent on Physical Properties of Paperboard Containing Organic Filler Made from Agricultural Byproduct**

Ji Young Lee, Hae Min Jo<sup>1</sup>, Tae Ung Park<sup>1</sup>, Kyung Min Kim<sup>1</sup> and Chul Hwan Kim<sup>1</sup>

Received July 23, 2018; Received in revised form August 16, 2018; Accepted August 17, 2018

**ABSTRACT**

In this study, the effect of dry strength agents on the physical properties of sheets containing organic filler made from rice husk (RH) was investigated. KOCC was used to make handsheets containing RH and empty fruit bunch (EFB), and the bulk and strength of the sheets were analyzed. To determine the effect of dry strength agents on paper strength, handsheets containing 9% RH organic filler were made by adding cationic polyacrylamide (C-PAM) and amphoteric polyacrylamide (Am-PAM) and their strengths were measured.

Handsheet bulk increased as the amount of organic filler increased, but a reduction in paper strength was also observed. However, when C-PAM and Am-PAM were added to the stock, the breaking length, compressive strength, burst strength, and stiffness of the handsheets were improved as a function of the level of addition. Significant difference between the performances of C-PAM and Am-PAM was not observed as the level of addition increased from 3% to 9%. Ultimately, it was concluded that the use of dry strength agents could be a solution for the reduction in paper strength when organic fillers are applied.

**Keywords:** Agricultural byproduct, rice husk, organic filler, bulk, strength, dry strength agent



**사사**

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

**Literature Cited**

1. Kiviranta, A., Paperboard grades in paper and board grades, Papermaking Science and Technology, Vol. 18, Ch. 2, TAPPI Press, Atlanta, pp. 54-72 (1997).
2. Ackermann, C., Göttsching, L., and Pakarinen, H., Papermaking potential of recycled fiber in recycled fiber and deinking, Papermaking Science and Technology, Vol. 7, Ch. 10, TAPPI Press, Atlanta, pp. 350-433 (1997).
3. Keramian, H., Razmpour, Z., Rezaei, O., Mahdavi, S., Rahmani, M., and Ashrafi, H., The influence of refining history of waste NSSC paper on its recyclability, BioResources 8(4):5424-5434 (2013).
4. Lee, J. Y., Kim, C. H., Seo, D. J., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., and Kim, E. H., Fundamental study on developing wood powder as an additive of paperboard, Tappi Journal 13(1):17-22 (2014).
5. 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).
6. Lee, J. Y., Seo, D. J., and Yoon, K. T., Method for wood powder for use in papermaking and method for bulky paper having thereof, Korean Pat. 10-0898383 (2009).
7. Krogerus, B., Fillers and pigments in papermaking chemistry, Papermaking Science and

데 지력증강제가 투입됨에 따라 지속적으로 스티프니스는 증가하는 것으로 판단된다.

지력증강제가 투입됨에 따라 별다른 거의 변화가 없고 열단강, 압축강도, 파열강도, 스티프니스는 개선되었다. 강도 중에서도 파열강도가 가장 높은 개선을 나타냈는데 황계 유기충전제가 첨가되지 않은 수조지보다도 더 높은 파열강도를 나타냈다. 그러나 다른 강도들은 황계 유기충전제 무첨가 수조지의 강도 수준 이상으로 개선되지는 않았다. 지력증강제 종류별로 비교해 보면 낮은 투입수준에서는 C-PAM이 다소 우수한 성능을 보여 주었으나 투입수준이 높아지면서 그 차이는 거의 나타나지 않았다. 따라서 유기충전제와 지력증강제를 병행하여 사용할 경우 유기충전제에 의한 벌크 상승효과는 유지한 채 강도를 개선할 수 있는 것으로 판단된다.

**4. 결론**

본 연구에서는 농업부산물인 황계를 이용하여 제조된 황계 유기충전제 적용에 따른 판지의 물리적 특성을 파악하고 강도 보안을 위한 지력증강제 적용 효과를 분석하고자 하였다. 황계 유기충전제가 투입됨에 따라 벌크는 직선적으로 상승하였지만 판지의 주요 강도인 열단강, 압축강도, 파열강도, 스티프니스는 벌크와 반비례한 경향으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 입도가 큰 유기충전제가 사용될수록 종이의 벌크는 더 크게 향상되나 이와 반대로 강도는 더 많이 저하되는 것으로 나타났다.

황계 유기충전제가 9% 투입될 조건에서 지력증강제가 투입됨에 따라 벌크는 거의 변화가 없고 열단강, 압축강도, 파열강도, 스티프니스는 개선되었다. 이들 강도 중에서도 특히 파열강도가 가장 높은 개선을 나타냈는데 황계 유기충전제가 첨가되지 않은 수조지보다도 더 높은 파열강도를 나타냈다. 그러나 나머지 강도들은 황계 유기충전제 무첨가 수조지의 강도 수준 이상으로 개선되지는 않았다. 양이온성 PAM과 양쪽성 PAM을 비교해 보면 낮은 투입수준에서는 양이온성 PAM이 상대적으로 우수한 성능을 나타냈으나 투입수준이 0.3%로 증가함에 따라 지력증강제 종류별 성능차이는 거의 나타나지 않았다.

**닥나무 인피섬유의 활용을 위한 CNF 제조에 대한 기초연구**

이지영 · 조해민<sup>1</sup> · 김경민<sup>1</sup> · 김수호<sup>1</sup> · 김철환<sup>1</sup>

접수일(2019년 5월 15일), 수정일(2019년 6월 9일), 채택일(2019년 6월 12일)

**Fundamental Study on the Cellulose Nanofibril Manufacture from Paper Mulberry Fiber**

Ji Young Lee, Hae Min Jo<sup>1</sup>, Kyung Min Kim<sup>1</sup>, Su Ho Kim<sup>1</sup> and Chul Hwan Kim<sup>1</sup>

Received May 15, 2019; Received in revised form June 9, 2019; Accepted June 12, 2019

**ABSTRACT**

Bast fibers, such as mulberry, flax, and hemp, are more durable and stronger than lignocellulosic fibers because of their high cellulose content and high crystallinity. Although studies on pulping and fiberization of bast fibers have been undertaken, research on bast fiber industrialization is lacking. A novel grade of the product made using bast fibers should be explored to extend their application in the industry. In this study, a cellulose nanofibril (CNF) was produced using paper mulberry fibers via refining and micro-grinding processes. After micro-grinding, the fiber width, viscosity, particle size, and zeta potential of the CNF samples were measured to evaluate the CNF properties depending on the pass number of fibrillations. Both external and internal fibrillations were observed during the refining process. The fiber width and particle size of the CNFs decreased and the CNF viscosity increased as the pass number of fibrillations in the micro-grinding process increased. The fiber widths of all the CNFs were smaller than 100 nm when the pass number was 8, indicating that paper mulberry fibers could be used as a raw material for the CNF manufacture. However, compared with the CNFs made from lignocellulosic fibers, only mechanical pretreatment was not effective, and a longer fibrillation time was required for the paper mulberry CNF manufacture. Therefore, we conclude that chemical or enzymatic pretreatment is needed prior to CNF refining and micro-grinding to improve the efficiency of paper mulberry CNF manufacture.

**Keywords:** Paper mulberry fiber, bast fiber, cellulose nanofibril, mechanical treatment, grinding



닥나무 인피섬유의 활용을 위한 CNF 제조에 대한 기초연구

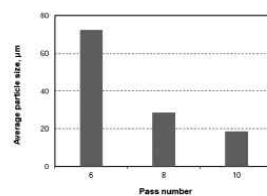


Fig. 11. Average particle size of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

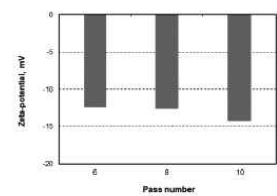


Fig. 12. Zeta potential of cellulose nanofibrils made from paper mulberry fiber as a function of pass number.

나타냈다. 이는 목질계 섬유와는 다른 화학 조성에서 기인한 것으로 벌크에 음전하를 부여하는 glucuronoxylan 등<sup>10)</sup> 포함한 헤미셀룰로오스의 함량이 낮기<sup>10)</sup> 때문인 것으로 사료된다.

**4. 결론**

본 연구에서는 닥나무 인피섬유의 활용 방안 탐색을 위한 기초연구로 닥나무 인피섬유에 기계적 처리를 가하여 나노화를 유도하였고 이에 따른 섬유 특성을 분석하였다. 닥나무 인피섬유를 일정 길이로 절단하여 사진 헤리 및 고해한 다음 여수도 수준에 따른 섬유를 수집하여 그 특성을 분석하였다. 이어서 마이크로 그리딩을 이용하여 최대 10 패스까지 통과시켜 CNF를 제조하였고 기본 물성을 측정하였다.

닥나무 인피섬유는 고해가 진행됨에 따라 두께와 입자 크기가 일차적으로 작아지는 경향을 보였으며, 입자 크기는 입자 크기가 작아질수록 입자 크기의 분포가 좁아지는 경향을 보였다. 이에 따라서 그리딩 미용 시 0.7% 이하의 저농도 수준으로 희석하여야 가공이 가능하였으나 페스킷수가 증가함에 따라 점도가 상승하고 입도가 감소하여 미분쇄의 진행을 확인할 수 있었고 페스킷수 8 이후에서 나노 사이즈의 섬유폭을 나타내어 기계적 방법으로도 CNF의 제조가 가능함을 확인하였다. 다만 마이크로 그리딩을 이용하기 위해서 장시간의 사진 헤리 및 고해 처리가 필요하고 저농도에서 나노화가 이루어져야 한다는 한계점이 존재하므로 이를 극복하기 위한

**사사**

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

**Literature Cited**

1. Neda, N., Redelf, K., Alireza, K., and Markus, E., Comparative properties of bagasse, canola and hemp perithe biomass, European Journal of Wood and Wood Products 68(3):329-327 (2010).
2. Mihai, B., Valentina-O, R., Roxana, H. and Gabriel, P., Wheat nutrition bioeconomic approach, using substituting models of synthetic with natural nitrogen, Agriculture and Agricultural Science Proceedings 10(1):519-524 (2016).
3. Zengyi, W., Xinying, Q. and Kang, Sun., Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly(vinyl alcohol) composite films, Carbohydrate Polymers 197(1):442-450 (2018).



The Manufacture of Bleached Kraft Pulp from Persimmon Byproducts

Hae Min Jo,<sup>1</sup> Ji Young Lee,<sup>2,\*</sup> Su Ho Kim,<sup>2</sup> and Kyung Min Kim<sup>2</sup>

The authors explored the possibility of using persimmon byproducts as raw materials for obtaining kraft pulps. Various unbleached and bleached kraft pulps via pulping and bleaching processes were prepared. Then, their characteristics were determined and compared with those of commercial kraft pulps. For the highest screened yield of persimmon byproduct unbleached kraft pulps, the optimal pulping conditions were a liquid ratio of 5:1, an active alkali concentration of 25%, a sulfidity of 30%, and a cooking time of 3 h. Furthermore, the authors obtained persimmon byproduct bleached kraft pulps (PB-BKPs) with an ISO brightness of 73% via three-stage bleaching using 3% ClO<sub>2</sub>, 1.5% NaOH, and 3.5% ClO<sub>2</sub>. Moreover, PB-BKP prepared under optimal pulping and bleaching conditions had physical characteristics similar to those of commercial mixed-hardwood bleached kraft pulp, but with relatively low ISO brightness. Therefore, as raw materials, persimmon byproducts can be used for manufacturing a bleached kraft pulp.

Keywords: Agricultural byproduct, Persimmon byproduct, Kraft pulp, Yield, Pulping, Bleaching

INTRODUCTION

The Korean paper industry has been steadily growing with the development of various paper products and production technologies. However, it is essential to overcome limitations, such as the low pulp self-sufficiency rate of 20% and the shortage of fibrous natural and fossil fuel resources (Eom 2014, Jeong 2016) for the continued growth of the Korean paper industry. Generally, agricultural byproducts are obtained from agricultural produce. According to a report published by the Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs in the Republic of Korea (Kim et al. 2014), 8,909 thousand tons of agricultural byproducts were theoretically generated in 2013. The most common were rice byproducts (65%), such as rice husk and rice straw, followed by fruit byproducts (18%) and field byproducts (16%). Most agricultural byproducts are fibrous resources that have been evaluated for use in energy and materials industries (Fahmy et al. 2017; Jeon et al. 2017; Fallat et al. 2018; Wu et al. 2018; Iriondo-DeHond et al. 2019). However, the actual amount of such byproducts in various industries is low (El-Sakhawy et al. 1996; Bhardwaj et al. 2005). In particular, because of the lack of natural resources in the Republic of Korea, technological development for recycling agricultural byproducts that are currently being discarded is necessary.

Persimmon is one of the highest produced fruits in the Republic of Korea and forms a large proportion of the fruit market. In 2017, approximately 300,000 tons of persimmon were produced from an area of larger than 24,000 ha (Kang 2017). While cultivating persimmon, many byproducts are generated via pruning; however, these are crushed and used as compost or subsequently discarded. The use of persimmon

Jo et al. (2020). "Manufacture of bleached kraft pulp," *BioResources* 15(1), 492-504. 492

CONCLUSIONS

1. The chemical composition of persimmon byproducts was similar to those of pine and birch and was suitable for producing chemical pulps.
2. The optimal pulping conditions for the highest screened yield of persimmon byproduct unbleached kraft pulp (PB-UKP) can be summarized as a liquid ratio of 5:1, an active alkali (AA) of 25%, a sulfidity of 30%, and a cooking time of 3 h. However, it was thought that the final screened yield of PB-UKP made under optimal pulping conditions was lower than that of common kraft pulps made from softwoods or hardwoods.
3. The optimal bleaching conditions of PB-UKP for maximum ISO brightness within the range that does not damage the pulp fibers can be summarized as D<sub>0</sub> (3.0% ClO<sub>2</sub>)-E (1.5% NaOH)-D<sub>1</sub> (3.5% ClO<sub>2</sub>).
4. Persimmon byproduct bleached kraft pulp prepared under optimal pulping and bleaching conditions had physical characteristics similar to those of commercial mixed-HWBKP but had a relatively low ISO brightness. Therefore, as a raw material, persimmon byproduct can be used for manufacturing bleached kraft pulp.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture and Forestry (IPET) through the Agri-Bio Industry Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (118040-3).

REFERENCES CITED

Bhardwaj, N. K., Goyal, S. K., Gupta, A., and Ray, A. K. (2005). "Soda and soda-anthraquinone pulping of rice straw," *Applita Journal* 58(3), 180-185.

Cheong, M., Hsu, L. F., Liu, Z. K., and Tang, X. (2013). "Evaluation of hemp root bast as a new material for papermaking," *BioResources* 9(1), 132-142. DOI: 10.15376/biores.9.1.132-142

El-Sakhawy, M., Lönnberg, B., Fahmy, Y., and Ibrahim, A. A. (1996). "Organosolv pulping. 3. Ethanol pulping of wheat straw," *Cellulose Chemistry and Technology* 30(1-2), 161-174.

Eom, T. J. (2014). "Asia pulp and paper industry trend," *World Agriculture* 164, Korea Rural Economic Institute, Naju, Republic of Korea, pp. 210-212.

Fahmy, Y., Fahmy, T. Y. A., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., and Fadi, M. H. (2017). "Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: Background overview and future prospects," *International Journal of ChemTech Research* 10(2), 425-448. DOI: 10.5281/zenodo.546735

Fallat, U., Wicklein, B., Martín-Sampedro, R., Ibarra, D., Ruiz-Iñiguez, E., Valencia, C., Sarrion, A., Castro, E., and Eugenio, M. E. (2018). "Assessing cellulose nano-fiber production from olive tree pruning residue," *Carbohydrate Polymers* 179, 252-261. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.072

González, Z., Rosal, A., Requejo, A., and Rodríguez, A. (2011). "Production of pulp

Jo et al. (2020). "Manufacture of bleached kraft pulp," *BioResources* 15(1), 492-504. 502

크라프트펄프화법을 이용한 왕겨 섬유의 펄핑 적성 평가

조해민<sup>1</sup>, 김수호<sup>2</sup>, 이연희<sup>2</sup>, 이지영<sup>2\*</sup>

접수일(2020년 5월 18일), 수정일(2020년 6월 10일), 채택일(2020년 6월 12일)

Evaluation of Characteristics of Kraft Pulp Made from Rice Husks

Hae Min Jo<sup>1</sup>, Su Ho Kim<sup>2</sup>, Yeon Hui Lee<sup>2</sup>, Ji Young Lee<sup>2\*</sup>

Received May 18, 2020; Received in revised form June 10, 2020; Accepted June 12, 2020

ABSTRACT

In this study, we explored the possibility of using rice husks as raw materials for manufacturing kraft pulp. Various kraft pulps were prepared using pulping with different active alkali (AA) proportions and reaction times. The characteristics of the prepared samples were determined and compared with those of commercial kraft pulps. The optimal pulping conditions needed to obtain the highest fiber yield of rice-husk unbleached kraft pulp (RH-UKP) were 25% AA with a reaction time of 2 hr. Under these conditions, most of the silica was removed from the epidermal tissue of the rice husks, and individual fibers could be separated efficiently. Moreover, RH-UKP prepared under the optimal pulping conditions had relatively lower fiber lengths and fiber widths than those of commercial pulps, but fiber properties similar to that of hardwood bleached kraft pulp was observed. Therefore, rice husks can be a resource for kraft pulp production.

Keywords: Kraft pulping, rice husk, agricultural byproduct, yield, active alkali

1. 서론

최근 기술 성장과 더불어 다양한 산업이 발전하게 되면... (text continues)

크라프트펄프화법을 이용한 왕겨 섬유의 펄핑 적성 평가

이두어린 것을 확인할 수 있었다. 왕겨 크라프트펄프의 섬유장 및 섬유폭은 목재 펄프에 비해 비교적 작게 나타났다. 한편 수 표백크라프트펄프와 유사한 초기 이수도를 나타내어 탈수가 용이하였고 curl과 kink를 측정할 결과에서도 상입용 목재 펄프와 유사하여 제지분야에 적용 가능한 품질을 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 왕겨의 크라프트 펄핑 시 최적 알칼리도와 반응시간으로 섬유율을 진행하면 셀룰로오스의 과도한 손실 없이 상업용 펄핑과 유사한 물성의 크라프트펄프를 제조할 수 있고 농업부산물의 활용 가능성을 증대시킴과 동시에 이후 제지산업에서 펄프원료를 일부 대체하거나 충전제 등으로 활용이 가능한 것으로 판단된다.

사사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획기원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

Literature Cited

1. Achaby, M. E., Miri, N. E., Aboulkas, A., Zohouly, M., Bilal, E., Barakat, A., and Solhy, A., Processing and properties of eco-friendly bio-nanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse, *International Journal of Biological Macromolecules* 96:340-352 (2017).

2. Singh, A. T., Lantigua, D., Meka, A., Tsing, S., Pandher, M., and Camci-Unal, G., Paper-based sensors: Emerging themes and applications, *Sensors* 18(9):2838 (2018).

3. Laadila, M. A., Hegde, K., Rouissi, T., Brar, S. K., Galvez, R., Sorelli, L., Cheikh, R. B., Paiva, M., and Abokites, K., Green synthesis of novel biocomposites from treated cellulose fibers and recycled bio-blastic poly(lactic acid), *Journal of Cleaner Production* 164:575-586 (2017).

4. Sirviö, J. A., Visariko, M., Ukkola, J., and Liimatainen, H., Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films, *Industrial Crops and Products* 122:513-521 (2018).

5. Eom, T. J., Asia pulp and paper industry trend, *World Agriculture* 164, Korea Rural Economic Institute, Naju, Republic of Korea, pp. 210-212 (2014).

6. Sung, Y. J., Shin, S. J., and Oh, M. T., Chemical composition of rice hull and morphological properties of rice hull fibers, *Journal of Korea TAPPI* 41(3):22-28 (2009).

7. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Kim, C. H., Har, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O., and Lee, S. R., Evaluation of the physical properties of kraft pulps made from major agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):50-57 (2014).

8. Pydimalla, M., Muthyalu, B. R., and Adusumalli, R. B., Influence of temperature on kraft pulping of whole bagasse and depitched bagasse, *Sagar Tech* 21(6):1003-1015 (2019).

9. Wanrosli, W. D., Zainuddin, Z., Law, K. N., and Asro, R., Pulp from oil palm fronds by chemical processes, *Industrial Crops and Products* 25(1):89-94 (2007).

10. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., and Sánchez, R., Soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp, *Bioresource Technology* 100:1262-1267 (2009).

11. Wise, I. E., Murphy, M., and D'Adico, A. A., Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Paper Trade Journal* 122(2):35-43 (1946).

12. Oh, M. T. and Sung, Y. J., Study of rice husk pulping for utilization of rice husk fiber, *Journal of Korea TAPPI* 44(2):63-69 (2012).

13. Chen, W. H., Pen, B. L., Yu, C. T., and

## 감나무 부산물로부터 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 물성 평가

조해민<sup>1</sup>, 이지영<sup>2</sup>, 김수호<sup>1</sup>, 이연희<sup>1</sup>, 김철환<sup>2</sup>

접수일(2020년 10월 8일), 수정일(2020년 10월 15일), 채택일(2020년 10월 19일)

### Evaluation of the Characteristics of Cellulose Nanofibril Made from Persimmon Tree Byproducts

Hae Min Jo<sup>1</sup>, Ji Young Lee<sup>2</sup>, Su Ho Kim<sup>1</sup>, Yeon Hui Lee<sup>1</sup>, Chul Hwan Kim<sup>2</sup>

Received October 8, 2020; Received in revised form October 15, 2020; Accepted October 19, 2020

#### ABSTRACT

In this study, we evaluated the applicability of fruit by-products as raw materials for the production of cellulose nanofibril (CNF). The persimmon byproducts generated by pruning persimmon trees were collected and used for the manufacture of bleached kraft pulp and CNFs. The persimmon byproduct bleached kraft pulp (PB-BKP) was made at the optimum pulping and bleaching conditions reported in the previous study and the CNFs were made from PB-BKP and commercial hardwood bleached kraft pulp (HW-BKP) by refining and micro-grinding processes. After micro-grinding, the particle size, viscosity, zeta potential, and fiber width were evaluated according to the pass number of fibrillation. The appearance of the CNF slurries showed no significant difference between PB-BKP and HW-BKP. It was found that nanoization of PB-BKP and HW-BKP proceeded sufficiently when the pass number was five or more. In addition, as the pass number increased, the low shear viscosity of CNF increased, the particle size decreased, and no significant change was observed in the zeta potential. Looking at each pulp, CNF made of PB-BKP had higher fiber width and particle size than HW-BKP in the initial pass number, but the difference decreased when the pass number was nine. Therefore, CNF made with PB-BKP and CNF made with HW-BKP showed similar characteristics after the

감나무 부산물로부터 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 물성 평가

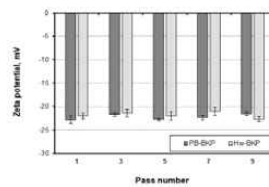


Fig. 11. Zeta-potential of CNFs made from PB-BKP and HW-BKP depending on the pass number of micro-grinding.

고부가가치와 방양으로 이를 이용한 CNF의 제조 가능성을 탐색하기 위해 감나무 부산물을 이용하여 우선 표백 화학펄프를 제조하고 마이크로 그라인딩 처리를 통해 CNF를 완성한 후 주요 물성을 평가하였다. 감나무 가지치기를 통해 발생한 감나무 부산물로부터 표백 화학펄프를 제조하기 위해 선행연구를 통해 도출된 최적 펄프와 조건과 섬유 손상 최소화 및 고백색 조건을 적용하여 백색도 73% 수준의 표백 화학펄프를 제조하였다. 이후 내조균인 표백 활엽수 화학펄프와 동일하게 마이크로 그라인딩을 이용하여 CNF를 제조하고 그라인딩 패스 횟수별로 CNF 슬러리를 채취한 후 주요 물성을 측정하였다. 마이크로 그라인딩을 통해 제조된 PB-BKP와 HW-BKP CNF 슬러리 외관은 큰 차이를 보이지 않았다. 그라인딩 패스 횟수가 증가함에 따라 섬유폭을 측정할 결과 두 펄프로 제조된 CNF 모두 패스 횟수가 5회 이상일 때 나노화가 충분히 진행된 것으로 나타났다. 또한 패스 횟수가 증가함에 따라 CNF의 저전단점도는 상승하였고 입도는 감소하였으며 제타전위는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 펄프로 삼비로면 조기 패스 횟수에서 PB-BKP로 제조된 CNF가 HW-BKP로 제조된 CNF에 비해 섬유폭과 입도가 높았지만 패스 횟수가 9회 수준일 때는 그 차이가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 상업용 HW-BKP로 제조된 CNF와 비교했을 때 감나무 부산물로부터 제조된 CNF의 주요 물성은 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보여 감나무 부산물은 CNF의 원료로 활용 가능한 것으로 판단된다.

#### 사사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

#### Literature Cited

1. Adriani, A. O., Dolores, S., Paul, V., and Andres, M. M., A Regional Response to a Global Problem: Single Use Plastics Regulation in the Countries of the Pacific Alliance, Sustainability 12(19):1-21 (2020).
2. Coelho, P. M., Corona, B., Klooster, R., and Worrell, E., Sustainability of reusable packaging—Current situation and trends, Resources, Conservation & Recycling, X 6:100037 (2020).
3. Jo, H. M., Lee, J. Y., Kim, S. H., and Kim, K. M., The manufacture of bleached kraft pulp from persimmon byproducts, Bioresources 15(1):492-504 (2020).
4. Kaur, D., Bhardwaj, N. K., and Lohchab, Prospects of rice straw as a raw material for paper making, Waste Management 60:127-139 (2017).
5. Pires, J. R. A., Souza, V. G. L., and Fernando, A. L., Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production - Current knowledge and future prospects, Industrial Crops and Products 140:111642 (2019).
6. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A., Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, Angewandte Chemie 50(24):5408-5585 (2011).
7. Gonzales, I., Vilaseca, F., Alcalá, M., Pelach, M. A., Boufi, S., and Mutje, P., Effect of the combination of biobleaching and NFC on the physico-mechanical properties of paper, Cellulose 20:1425-1435 (2013).

## Effect of Nanofibrillated Cellulose Made from Enzyme-pretreated Bamboo Pulp on Paper Strength

Hae Min Jo,<sup>1</sup> Ji Young Lee,<sup>2\*</sup> Su Ho Kim,<sup>3</sup> and Yeon Hui Lee<sup>3</sup>

The applicability of bleached bamboo kraft pulp (Ba-BKP) was explored as a raw material for the manufacture of nanofibrillated cellulose (EN-NFC) made of enzyme-pretreated pulps and the effects of the EN-NFC on enhancing paper strength. The Ba-BKP was pretreated using an endo-glucanase enzyme at 50 °C and pH 6, after which the EN-NFC was made by micro-grinding. Bleached hardwood kraft pulp (HW-BKP) was used as a control, and the non-enzymatic refining pretreatment of BKPs was compared with the enzyme pretreatment. The EN-NFC was incorporated into handsheets, and the sheet strengths were measured. The physical properties of the NFC made from the Ba-BKP were similar to those made from the HW-BKP. The NFC prepared following enzyme pretreatment were smaller and more uniform than those pretreated with refining. The EN-NFC made from the Ba-BKP was effective at enhancing tensile index by 52.7%, and burst index by 210.2% when 2% of EN-NFC was added in the furnish, and those of handsheets containing the EN-NFC made from HW-BKP showed the similar improvement. Therefore, Ba-BKP can be used as a raw material for the manufacture of EN-NFC that confers similar physical properties and strength enhancement to paper as those made from HW-BKP.

Keywords: Nanocellulose; Bamboo pulp; Cellulose; Endoglucanase; Micro-grinding; Paper strength

#### INTRODUCTION

Cellulose is a natural and abundant organic polymer. Recently, with the increasing global climate change and environmental problems, cellulose has attracted increasing attention for replacing fossil-fuel-based materials. Accordingly, the market for cellulose materials is expected to increase steadily (Wood 2020), and the possibility of utilizing non-wood-based resources such as kenaf, bagasse, oil palm trunk, and bamboo to replace wood-based fibers has been evaluated (Dungani et al. 2014; An et al. 2020). In particular, bamboo fibers are similar to wood-based fibers and have excellent mechanical properties (Chen et al. 2020). Thus, bamboo is considered suitable for applications in the paper industry (An et al. 2020). Approximately 1,500 species of bamboo are distributed over 22 million hectares worldwide and are most widely distributed in the Pacific region, making it a biomass that is easy to use in Asia (Yu 2018). In addition, bamboo is readily cultivated and is fast growing (Liu et al. 2012). Therefore, many countries produce bamboo pulp, which is utilized as a new resource for papermaking (Chen et al. 2019). The utilization of bamboo fiber is expected to increase in the future, and further research is required to develop new applications.

The physical properties of the EN-NFC from the Ba-BKP and the HW-BKP, subjected to the same enzyme pretreatment and micro-grinding, were the same. Thus, the physical properties and strengths of the sheets containing the EN-NFC made from the Ba-BKP and HW-BKP were also similar.

Therefore, Ba-BKP can be used for the production of NFC having similar physical properties to NFC made from HW-BKP. The NFC made from Ba-BKP or HW-BKP are expected to confer similar levels of strength promotion when used as paper strength enhancers.

#### CONCLUSIONS

1. Endo-glucanase was effective for reducing the fiber length of Ba-BKP for manufacturing EN-NFC. If enzyme pretreatment is used to replace refining pretreatment, 0.5% or greater of endo-glucanase should be added to the Ba-BKP slurry to reduce the fiber length to the level of the Ba-BKP fibers treated by refining.
2. Enzyme pretreatment was more efficient in the preparation of small and uniform NFC from Ba-BKP and HW-BKP than the refining pretreatment, and the average fiber widths and distributions of the EN-NFC made from Ba-BKP were similar to those of the EN-NFC made from HW-BKP.
3. The strength of the sheets increased in proportion to the loading of the EN-NFC made from Ba-BKP and HW-BKP. The bulk values and light scattering coefficients of the sheets decreased depending on the loading of the EN-NFC, which supported the increases of fiber-fiber bonds and sheet density. The sheets containing the EN-NFC made of Ba-BKP and HW-BKP had similar physical properties.
4. Therefore, Ba-BKP can be used as a raw material for the manufacture of EN-NFC with similar physical properties and paper strength enhancement properties at those made from HW-BKP.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture and Forestry (IPET) through the Agri-Bio Industry Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (118040-3).

#### REFERENCES CITED

Alemdar, A., and Sain, M. (2008). "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls," *Bioresource Technology* 99(6), 1664-1671. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.029

An, X., Liu, J., Liu, L., Zhang, H., Nie, S., Cao, H., Xu, Q., and Liu, H. (2020). "Improving the flexibility of bamboo mechanical pulp fibers for production of high

## 비목질계 대나무 화학펄프 적용에 따른 과일봉지 원지의 강도 향상

조해민<sup>1</sup>, 이지영<sup>2</sup>, 김수호<sup>1</sup>, 이연희<sup>1</sup>

접수일(2020년 11월 25일), 수정일(2020년 12월 17일), 채택일(2020년 12월 18일)

### Strength Improvement of the Coloring Paper for Fruit Bag by Using Non-woody Bamboo Kraft Pulp

Hae Min Jo<sup>1</sup>, Ji Young Lee<sup>2</sup>, Su Ho Kim<sup>1</sup>, Yeon Hui Lee<sup>1</sup>

Received November 25, 2020; Received in revised form December 17, 2020; Accepted December 18, 2020

#### ABSTRACT

In this study, we evaluated the effect of bamboo bleached kraft pulp (BKP) on the strength of the coloring paper used for pear paper bags. The characteristics of bamboo BKP were measured to compare them with those of softwood BKP and hardwood BKP. Handsheets from bamboo and hardwood BKPs were prepared at various mixing ratios, and their strengths were then analyzed. After that, a mill trial was performed to produce a prototype of coloring paper with bamboo BKP, and the effect of bamboo BKP on the strength of the coloring paper was finally determined.

The initial freeness and fiber shape of bamboo BKP were similar to those of hardwood BKP, although the average fiber length and curl of bamboo BKP were higher than those of hardwood. As the mixing ratio of bamboo BKP increased, the strength of the handsheets increased, indicating the enhancing effect of bamboo BKP on the strength of coloring paper. As a result of the mill trial of coloring paper in the specialty paper mill, it was found that the tensile strength increased by 27.8% and burst strength by 20.0% when bamboo chemical pulp replaced 20% of the hardwood chemical pulp. Therefore, it was concluded that bamboo chemical pulp can replace and improve the strength of hardwood chemical pulp for manufacturing coloring paper.

**Keywords:** Fruit bag, coloring paper, bamboo bleached kraft pulp, strength, specialty paper

조해민, 이지영, 김수호, 이연희

공정에서 착색지의 원장테스트 결과 대나무 화학펄프가 활엽수 화학펄프를 20% 대체할 경우 인장강도는 27.8%, 파열강도는 20.0% 상승하는 것으로 나타났다. 따라서 대나무 표백 화학펄프를 적용할 경우 착색지에 사용되는 활엽수 표백 화학펄프를 대체함과 동시에 강도 개선도 기대할 수 있는 것으로 판단된다.

#### 사사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

#### Literature Cited

1. Xu, H. X., Chen, J. W., and Xie, M., Effect of different light transmittance paper bags on fruit quality and antioxidant capacity in loquat, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90(11):1783-1788 (2010).
2. Islam, M. T., Rahman, M. S., Akter, M. M., Hasan, M. N., and Uddin, M. S., Influence of pre-harvest bagging on fruit quality of mango (*Mangifera indica* L.) cv. Langra, *Asian Journal of Agricultural and Horticultural Research* 4(4):1-10 (2019).
3. Sharma, R. R., Reddy, S. V. R., and Jha, S. M. J., Pre-harvest fruit bagging: a useful approach for plant protection and improved post-harvest fruit quality—a review, *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 89(2):101-113 (2014).
4. Lee, H. L., Lee, B. J., Shin, D. S., Seo, Y. B., Lim, K. P., Won, J. M., and Sohn, C. M., Dry strength additives and wet strength resin, *Ch*, 12-13, pp.296-302, Gwangil Press (1996).
5. Hammett, A. L., Youngs, R. L., Sun, X., and Chandra, M., Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in chinas pulp and paper industry, *Holzforchung* 55(2):219-224 (2001).
6. Kaur, D., Bhardwaj, N. K., and Lohchab, R. K., Prospects of rice straw as a raw material for papermaking, *Waste Management* 60:127-139 (2017).
7. Li, M. F., Fan, Y. M., Sun, R. C., and Xu, F., Characterization of extracted lignin of bamboo (*neostinocalamus Affinis*) pretreated with sodium hydroxide/urea solution at low temperature, *Bioresources* 5(3):1762-1778 (2010).
8. Shah, A. U. M., Sultan, M. T. H., Jawaid, M., Cardoso, F., and Abu-Talib, A., A review on the tensile properties of bamboo fiber reinforced polymer composites, *Bioresources* 11(4):10684-10676 (2016).
9. Tripathi, S. K., Mishra, O. P., Bhardwaj, N. K., and Varadhan, R., Pulp and papermaking properties of bamboo species *melocanna baccifera*, *Cellulose Chemistry and Technology* 52(1-2):81-88 (2018).
10. Gu, F., Zheng, Y., Zhang, W., Yao, X., Pan, D., Wong, A. S. M., Guo, J., Hall, P., and Sharmin, N., Can bamboo fibres be an alternative to flax fibres as materials for plastic reinforcement? A comparative life cycle study on polypropylene/flax/bamboo laminates, *Industrial Crops and Product* 121:372-387 (2018).
11. Shah, A. U. M., Sultan, M. T. H., Jawaid, M., Cardoso, F., and Talib, A. R. A., A review on the tensile properties of bamboo fiber reinforced polymer composites, *Bioresources* 11(4):10684-10676 (2016).
12. Bhardwaj, N. K., Refining of bamboo long fiber fraction pulp: effects on wet web and dry strength properties of paper, *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(2-1):113-120 (2019).
13. Joutamo, O., Wathen, R., and Tamminen, T., Effects of fiber deformations on pulp sheet properties and fiber strength, *Papery ja Puu* 87(6):1-16 (2005).

(2) 학회 발표 실적

계재연도	논문명	저자			학술지명	발표지	국내외 구분
		주저자	교신저자	공동저자			
2018	Reduction of electric energy for the manufacture of Cellulose Nanofibril	김경민	이지영	박태웅, 조해민	The 3 <sup>rd</sup> International Conference on New Energy and Futere Energy Systems (NEFES 2018)	중국, 상하이 광동호텔	국외 학회발표
2018	농업부산물 유기충전제 적용 판지의 강도 향상 방안에 대한 연구	김경민	이지영	김철환, 박태웅, 조해민	한국펄프·종이공학회 2018년 추계학술 발표논문집	진주, 경상대학교	국내 학회발표
2018	농업부산물 유기충전제 적용 판지의 강도 향상 기술 개발	김경민	이지영	박태웅, 조해민	한국공업화학회 2013년 추계학술 발표논문집	제주도, 국제컨벤션 센터	국내 학회발표
2019	과수부산물의 제지분야 활용을 위한 크라프트 펄핑 특성 평가	조해민	이지영	김철환, 김경민, 김수호	한국펄프·종이공학회 2019년 춘계학술 발표논문집	춘천, 강원대학교	국내 학회발표
2019	농업부산물의 활용을 위한 크라프트 펄핑 및 나노화 적성 평가	조해민	이지영	김철환, 김경민, 김수호, 황선기	한국펄프·종이공학회 2019년 추계학술 발표논문집	청주, 충북대학교	국내 학회발표
2019	닥섬유로 제조된 셀룰로오스 나노피브릴의 특성 분석	김경민	이지영	조해민, 김수호	한국공업화학회 2019년 추계학술 발표논문집	제주도, 국제컨벤션 센터	국내 학회발표
2020	왕겨 활용성 증대를 위한 최적 크라프트 펄프화 기술 개발	조해민	이지영	김수호, 이연희, 김철환	한국펄프·종이공학회 2020년 추계학술 발표논문집	온라인	국내 온라인 학회발표

2020	과수부산물로 제조된 크라프트 펄프의 주요 특성 평가	조해민	이지영	김수호, 이연희	한국 공업화학회 2020년 추계학술 발표논문집	광주, 김대중컨벤 션센터	국내 학회발표
2020	과수부산물로 제조된 크라프트 펄프의 표백 적성 평가	조해민	이지영	김수호, 이연희	한국 공업화학회 2020년 추계학술 발표논문집	광주, 김대중컨벤 션센터	국내 학회발표

## 2절 연구 달성도

### 가. 농업부산물 펄프화 기술

#### (1) 농업부산물 펄프화 기술 개발

- 주요 농업부산물로 국내에서 발생량과 재배면적이 높은 왕겨와 과수부산물을 선정함.
- 농업부산물을 직접 수집하여 성분분석을 진행하였고 다양한 활성알칼리도, 액비, 시간 조건을 설정하여 농업부산물 화학펄프를 제조함.
- 농업부산물 화학펄프를 제조하고 그 물성을 평가하여 농업부산물 종류에 따른 최고 수율의 화학펄프 제조 최적 조건을 도출함.
- 농업부산물 펄프화 기술개발에 따라, 착색지 생산공정에 적용이 적합한 농업부산물을 과수부산물 화학펄프는 기존의 상업용 활엽수 표백 화학펄프와 유사하거나 더 높은 물리적 특성을 가지는 것으로 나타났으며 이에 따라 농업부산물 펄프는 활엽수 표백 화학펄프를 대체하여 사용될 수 있는 신규 펄프로 적용 가능함.

<Table 3.1> Optimal pulping conditions of agricultural byproduct kraft pulp

농업부산물	활성알칼리도 (%)	액비 (Liquid : solid)	반응시간 (hr)	최고 섬유 수율 (%)
왕겨	25	5:1	2	33.5
과수부산물	25	5:1	3	34.1

#### (2) 농업부산물 표백 화학펄프 제조 기술 개발

- 과수부산물을 이용하여 표백 종류에 따른 표백 화학펄프를 제조함.
- 과산화수소를 이용한 2단 표백 과정보다 이산화염소를 이용한 3단 표백 과정에서 펄프의 백색도가 더 효과적으로 증가하였음.
- 이산화염소를 이용한 3단 표백 과정에서 약품 투입량에 따른 표백실험을 통해, 펄프의 중합도를 크게 손상시키지 않으면서 높은 백색도를 나타내는 최적 표백 조건을 도출함.
- 본 연구에서 제조된 과수부산물 표백 화학펄프의 섬유특성을 분석한 결과 기존의 상업용 화학펄프와 유사한 물성을 갖는 과수부산물 표백 화학펄프를 제조함.

<Table 3.2> Optimal bleaching conditions of persimmon byproduct kraft pulp

표백 단계별 전건 펄프 대비 약품 투입량 (%)			과수부산물 표백 펄프의 물성	
D (ClO <sub>2</sub> )	E (NaOH)	D (ClO <sub>2</sub> )	CED 점도 (cPs)	백색도 (%)
3.0	1.5	3.5	14.8	71.7

#### 나. 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스 제조 기술

##### (1) 과수부산물 나노셀룰로오스 제조 기술 개발

- 과수부산물을 이용하여 제조한 표백 화학펄프를 이용하여 나노셀룰로오스를 제조함.
- 마이크로그라인더를 이용하여 과수부산물 나노셀룰로오스를 제조하였고 특성을 평가함.
- 과수부산물로 제조한 나노셀룰로오스는 상업용 활엽수 화학펄프로 제조된 나노셀룰로오스와 평균입도, 저전단점도, 제타전위와 같은 기본 물성이 유사하게 나타남.
- 따라서 과수부산물을 이용하여 나노셀룰로오스의 제조기술을 개발하였으며 여기서 제조된 과수부산물 나노셀룰로오스는 상업용 활엽수 화학펄프로 제조된 나노셀룰로오스를 대체할 수 있음.

##### (2) 비목질계 표백 화학펄프를 이용한 나노셀룰로오스 제조 기술 개발

- 착색지 공정에 비목질계 펄프를 이용하여 내첨용 나노셀룰로오스를 제조하기 위한 효과적인 전처리 방법을 개발함.
- 효소의 나노셀룰로오스 제조기술 개발을 위해 효소의 종류를 선정된 뒤 효소 투입량에 따른 전처리 실험을 통해, 내첨용 나노셀룰로오스 생산에 가장 최적의 조건을 선정함.
- 기존의 고해 전처리로 제조하는 나노셀룰로오스와는 달리, 효소 전처리를 적용하여 점도가 낮고 탈수성에 유리한 나노셀룰로오스를 제조하였음. 특히 효소 나노셀룰로오스를 1.0% 미만 적용하면 탈수성에 큰 영향을 미치지 않으므로 착색지 공정에 내첨 적용하기 유리함.
- 나노셀룰로오스의 탈수성 증진을 위해 양이온성 고분자전해질의 종류와 투입량에 따른 탈수성을 평가하였고 최적 탈수조건을 선정함.

#### 다. 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발

##### (1) 농업부산물(비목질계 펄프) 적용 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발

- 비목질계 대나무 표백 화학펄프를 활엽수 대비 20% 혼합하여 남강제지(주) 착색지 생산 공정에서 현장테스트를 실시한 결과 인장강도와 파열강도가 크게 상승하여 고강도 과일봉지 원지를 생산할 수 있었음.

<Table 3.3> Performance indicate and goal achievement

평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	목표치(증가율)	증가율 실적
인장강도(kN/m)	2.92	3.73	기준 대비 15% 상승	<b>27.8%</b>
파열강도(kPa)	144	206	기준 대비 15% 상승	<b>43.1%</b>
불투명도(%)	99.5	96.8	기준 대비 동등 수준 (95% 이상)	<b>95% 이상</b>

(2) 농업부산물(비목질계 펄프) 나노셀룰로오스 적용 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발

- 비목질계 나노셀룰로오스를 활엽수 대비 0.75% 투입하여 남강제지(주) 착색지 생산공정에서 현장테스트를 실시한 결과 인장강도와 파열강도가 크게 상승하여 고강도 과일봉지 원지를 생산할 수 있었음.

<Table 3.4> Performance indicate and goal achievement

평가 항목	대조군(기준)	테스트 제품	목표치(증가율)	증가율 실적
인장강도(kN/m)	2.73	3.31	기준 대비 15% 상승	<b>21.2%</b>
파열강도(kPa)	109	140	기준 대비 15% 상승	<b>28.4%</b>
불투명도(%)	97.8	96.2	기준 대비 동등 수준 (95% 이상)	<b>95% 이상</b>



라. 연차별 연구목표 및 연구결과 요약

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용	연구결과
1차 년도 (2018)	농업부산물을 이용한 화학펄프 및 나노셀룰로오스 제조 및 활용 기술 개발	농업부산물의 화학조성·물리적 특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>왕겨, 과수부산물의 홀로셀룰로오스(holocellulose) 함량 분석</li> <li>왕겨, 과수부산물의 리그닌(lignin) 함량 분석</li> <li>왕겨, 과수부산물의 회분, 추출물 함량 분석</li> <li>왕겨, 과수부산물의 해부학적 특성 및 형태 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>왕겨 : 홀로셀룰로오스, 회분 함량이 높음.</li> <li>과수부산물 : 홀로셀룰로오스, 리그닌함량이 높음.</li> <li>펄핑 및 수율에서 과수부산물이 유리, 표백 시 왕겨가 유리함.</li> </ul>
		화학펄프화법 적용을 통한 농업부산물 화학펄프 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>소다펄프화법 적용 최대 수율을 얻을 수 있는 조건 도출</li> <li>크라프트 펄프화법 적용 최대 수율을 얻을 수 있는 조건 도출</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>소다 펄핑보다 크라프트 펄핑이 효율적임.</li> <li>크라프트 펄핑 시 왕겨 AA25%, 2 hr, 과수부산물 AA25%, 3 hr 조건에서 최고 수율 도출</li> </ul>
		농업부산물 화학펄프의 주요 물성 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>펄프의 여수도 측정</li> <li>펄프 섬유장 측정</li> <li>펄프 섬유 형태 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>초기 여수도 : SwBKP &gt; 과수부산물 &gt; 왕겨 &gt; HwBKP</li> <li>섬유장 : SwBKP &gt; HwBKP ≥ 과수부산물 &gt; 왕겨</li> <li>섬유폭 : SwBKP &gt; 과수부산물 &gt; HwBKP &gt; 왕겨</li> </ul>
	농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 친환경 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발	문헌조사 및 특허분석을 통한 신규 펄프 및 나노셀룰로오스 적용 사례 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>비목질계 펄프 종류 및 특성</li> <li>나노셀룰로오스 제지분야 적용 사례</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>오일팜 부산물, 땅콩대, 마늘대, 옥수수대, 사탕수수찌꺼기로 제조된 펄프 특성과 활용에 대한 조사</li> <li>나노셀룰로오스의 내침적용 및 배리어코팅 자료 조사</li> </ul>
		과일봉지 원지에 사용되는 펄프 종류별 기본 물성 분석 및 원료 변화에 따른 원지의 물성 평가	<ul style="list-style-type: none"> <li>펄프의 여수도 측정</li> <li>펄프 섬유 특성 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>여수도를 포함한 펄프 섬유의 품질 : 활엽수 BKP ≥ LCD 유리간지 &gt; 신문고지</li> <li>강도: LCD 유리간지가 가장 유리</li> </ul>
		신규 화학펄프 적용을 위한 과일봉지 원지 원료 배합비 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>펄프종류별/배합별 수초지 제조</li> <li>수초지의 물성 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>강도 및 생산원가 고려하면 활엽수 BKP와 LCD 유리간지의 배합비율을 50:50으로 조절이 필요함.</li> <li>활엽수 BKP와 LCD 유리간지 배합비(80:20)를 75:25로 조절하면 인장강도가 기존 대비 3% 향상됨.</li> </ul>

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용	연구결과
2차 년도 (2019)	농업부산물 화학펄프로 제조된 종이의 물성 분석 및 나노셀룰로오스 제조 기술 개발	농업부산물 화학펄프의 고해적성 분석, 수초지 제조 및 물성 측정	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 농업부산물 화학펄프의 고해적성 분석</li> <li>○ 농업부산물 화학펄프의 수초지 제조</li> <li>○ 농업부산물 화학펄프의 밀도, 인장강도, 파열강도, 불투명도, 광산란계수 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 여수도 500 mLCSF 이하에서 지필형성이 원활함.</li> <li>○ 밀도 : 활엽수펄프&gt;과수부산물펄프</li> <li>○ 인장강도, 파열강도 : 과수부산물펄프&gt;활엽수펄프</li> <li>○ 불투명도 : 과수부산물펄프=활엽수펄프</li> <li>○ 광산란계수 : 활엽수펄프&gt;과수부산물펄프</li> </ul>
		농업부산물 화학펄프를 이용한 나노셀룰로오스 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 마이크로그래인더를 이용한 기계적 방법으로 나노셀룰로오스 제조</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 그래인딩에 따라 점성 증가, 다른 육안상 차이 없음</li> <li>○ 기존 목질계 펄프로 제조한 나노셀룰로오스와 유사함</li> </ul>
		기계적 처리 조건에 따른 농업부산물 나노셀룰로오스의 물성 측정	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 과수부산물 나노셀룰로오스의 저전단점도 측정</li> <li>○ 과수부산물 나노셀룰로오스의 평균입도 분석</li> <li>○ 과수부산물 나노셀룰로오스의 제타전위 분석</li> <li>○ 과수부산물 나노셀룰로오스의 섬유형태 및 섬유폭 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 저전단점도 : 그래인딩에 따라 증가하여 최종 1,800 cPs의 나노셀룰로오스 제조</li> <li>○ 평균입도 : 그래인딩에 따라 감소하여 최종 12 μm 수준의 나노셀룰로오스 제조</li> <li>○ 제타전위 : -20에서 -25 mV 범위로 HwBKP 와 유사한 수준</li> <li>○ 섬유폭 : 그래인딩에 따라 감소하였고 5패스 이상에서 나노 섬유 생성</li> </ul>
	농업부산물 화학펄프의 적용 조건 도출 및 현장테스트 진행	농업부산물 화학펄프의 물성 측정 및 적용기술 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 현장테스트용 농업부산물(비목질계) 화학펄프 선정</li> <li>○ 기존 착색지 펄프와 신규 화학펄프의 배합비에 따른 수초지 제조 및 물성 평가</li> <li>○ 착색지의 스펙을 고려하여 여수도 및 배합비 선정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 상업화된 비목질계 화학펄프 중 과수부산물과 유사한 대나무 표백 화학펄프 선정</li> <li>○ 벌크 : 활엽수펄프&gt;대나무펄프</li> <li>○ 인장강도, 파열강도 : 대나무펄프&gt;활엽수펄프</li> <li>○ 고해방식에 따른 강도 : 분리고해&gt;혼합고해</li> <li>○ 최적 혼합비율 : 대나무 펄프 30% 이하</li> </ul>
		농업부산물 화학펄프 적용 현장테스트 진행	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남강제지 착색지 현장테스트 진행</li> <li>○ 현장테스트 시제품 주요 물성 측정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 현장테스트 조건 : 투입비 2:8 (대나무펄프 : 활엽수펄프) 분리고해 시 공정상 문제 없음</li> <li>○ 대나무 화학펄프 투입에 따른 품질 변화 : 인장강도, 파열강도 상승, 불투명도 동등 수준 유지</li> </ul>
		현장테스트 시제품의 물성 측정 및 문제 해결방안 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공인기관 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정</li> <li>○ 측정결과를 바탕으로 문제 확인 및 해결방안 도출</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공인기관 강도분석 의뢰결과 : 인장강도 27.8% 상승, 파열강도 43.1% 상승, 불투명도 동등 수준 인 95% 이상</li> <li>○ 공인기관 유해물질 분석 의뢰결과 : 모든 조건 불검출</li> <li>○ 농업부산물 표백 화학펄프는 목질계 표백 화학펄프 대체 펄프로 활용 가능</li> </ul>

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용	연구결과
3차 년도 (2020)	농업부산물 나노셀룰로오스 내침 적용 기술 개발	탈수성을 고려한 내침용 나노셀룰로오스 조건 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 내침용 나노셀룰로오스 제조에 적합한 효소 전처리 기술 개발</li> <li>○ 효소 전처리에 따른 펄프섬유의 평균섬유장, 평균섬유폭, 미세분, 점도, 결정화도, 이미지 분석</li> <li>○ 내침용 효소 나노셀룰로오스의 저전단점도, 평균입도, 제타전위, 섬유형태 및 섬유폭 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 효소 투입량에 따른 펄프섬유 변화 : 0.5% 투입량에서 고해 전처리와 유사한 물성 도출 : 평균섬유장↓, 평균섬유폭↑ : 미세분함량↑, 점도↓, 결정화도↑</li> <li>○ 효소 전처리에 따른 나노셀룰로오스의 물성 변화 : 저전단점도↓, 평균입도↓ : 제타전위 변화 없음, 섬유폭↓</li> <li>○ 효소 전처리에 따라 동일한 그리인더 처리 수준에서 더 작고 점도가 낮은 내침용 나노셀룰로오스 제조 가능</li> </ul>
		나노셀룰로오스 내침처리를 위한 양이온성 고분자전해질 활용기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 효소 투입량에 따른 나노셀룰로오스의 자체 탈수성 평가</li> <li>○ 양이온성 고분자전해질의 종류와 투입량에 따른 효소 나노셀룰로오스를 내침한 지료의 탈수성 평가</li> <li>○ 효소 나노셀룰로오스를 내침한 지료의 탈수성 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 효소 투입량에 따라 자체탈수성과 지료 탈수성이 증가함</li> <li>○ 탈수성이 가장 높은 조건 : 효소 0.5% 투입량의 나노셀룰로오스</li> <li>○ C-PAM과 Poly-DADMAC 투입량에 따라 탈수성이 증가함 : Poly-DADMAC &lt; C-PAM : 0.2% 미만에서 탈수성이 증가함</li> </ul>
		농업부산물(비목질계 섬유) 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 공동 진행	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 현장테스트를 위한 효소 나노셀룰로오스 시제품 생산 (무림 P&amp;P 제조)</li> <li>○ 시제품 효소 나노셀룰로오스의 물성 분석 및 비교</li> <li>○ 내침 투입량 선정을 위한 수초지 제작 및 물성 평가 (벌크, 인장강도, 파열강도, 불투명도, 광산란계수)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 무림 P&amp;P 효소 나노셀룰로오스 : 저전단점도 748 cPs : 제타전위 -14.1 mV : 평균입도 14.1 μm : 평균섬유폭 43.8 nm : 경상대 제조 나노셀룰로오스보다 입도가 크고 제타전위가 높음</li> <li>○ 투입량에 따른 수초지 물성 평가 : 인장강도, 파열강도 상승 → 나노셀룰로오스 투입량 : 전건 펄프섬유 대비 0.75%로 선정</li> </ul>
	농업부산물 나노셀룰로오스 의 적용 조건 도출 및 현장테스트 진행	농업부산물(비목질계 섬유) 나노셀룰로오스 적용 현장테스트 진행	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남강제지 착색지 현장테스트 진행</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 현장테스트 조건 : 착색지 백층을 구성하는 활엽수 전건펄프 대비 0.75% 투입량으로 초지공정에 내침</li> </ul>
		현장테스트 조건별 시제품의 물성 측정 및 문제 해결방안 도출	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 남강제지 착색지 현장테스트 진행</li> <li>○ 현장테스트 시제품 주요물성 측정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 현장테스트 조건 : 효소 나노셀룰로오스 내침 시 공정상 문제 없음</li> <li>○ 효소 나노셀룰로오스 투입에 따른 품질 변화 : 인장강도, 파열강도 상승, 불투명도 동등 수준 유지</li> </ul>
		농업부산물(비목질계 섬유) 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용 조건 최적화	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공인기관 의뢰 현장테스트 시제품 주요 물성 측정</li> <li>○ 측정결과를 바탕으로 문제 확인 및 해결방안 도출</li> <li>○ 연차별 현장테스트 결과에 따른 최종 생산원가 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공인기관 강도분석 의뢰결과 : 인장강도 22.9%, 파열강도 22.3% 상승, 불투명도 95% 이상</li> <li>○ 공인기관 유해물질 분석 의뢰결과 : 모든 조건 불검출</li> <li>○ 효소 전처리로 제조한 나노셀룰로오스는 1% 미만의 소량 내침으로도 강도향상 능력이 탁월하여 친환경 지력증강제로 활용 가능</li> </ul>

### 3절 관련분야에의 기여도

- 농업분야에서 부수적으로 대량 발생하는 농업부산물을 펄프제지분야에 적용할 수 있는 펄프 원료화 기술 개발을 위한 화학펄프 제조기술을 확립하였음.
- 향후 개발 가능성이 높고 평가되는 나노셀룰로오스의 제조를 위한 효과적인 전처리 방법을 개발하여 점도가 낮고 강도향상 효과가 높은 내침용 나노셀룰로오스의 제조기술을 확립함.
- 현재 친환경성과 녹색 성장을 위해 자원 순환의 중요성이 증대되는 사회적 지향점과 일치하는 방향으로, 폐기되는 부산물을 자원화하였으며 비목질계 섬유를 활용한 나노셀룰로오스 제조와 고강도 시제품 생산을 통해 친환경 지력증강제를 발굴하였음.



## 제 4장      연구결과의 활용 계획



## 제 4 장 연구결과의 활용 계획

### □ 연구개발의 핵심기술 및 연구결과 활용방안

핵심기술	연구결과 활용방안	기술적용 개발 제품
농업부산물(비목질계) 화학펄프 제조 기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 국내 특허 출원 및 등록을 통해 기술을 확보하고 국내 펄프제지업체에 기술이전 추진</li> <li>○ 국내 기술의 우수성을 홍보하기 위하여 SCI급 논문 1편을 게재 완료</li> </ul>	감나무 부산물 표백 화학펄프
농업부산물(비목질계) 나노셀룰로오스 제조 기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 국내 기술의 우수성을 홍보하기 위하여 SCI급 논문 1편을 게재 완료</li> <li>○ 국내 나노셀룰로오스업체에 기술이전 추진</li> </ul>	농업부산물 (비목질계) 나노셀룰로오스
농업부산물(비목질계) 화학펄프 현장적용 기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 협동연구기관인 남강제지(주)에 유상이전 완료</li> <li>○ 현장적용 기술에 대한 정보를 제공하기 위해 국내 논문 1편을 게재 완료</li> </ul>	고강도 과일봉지(착색지) 원지
농업부산물(비목질계) 나노셀룰로오스 현장 적용 기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 협동연구기관인 남강제지(주)에 유상이전 완료</li> <li>○ 현장적용 기술에 대한 정보를 제공하기 위해 국내 논문 1편을 게재 예정</li> </ul>	

### □ 활용계획

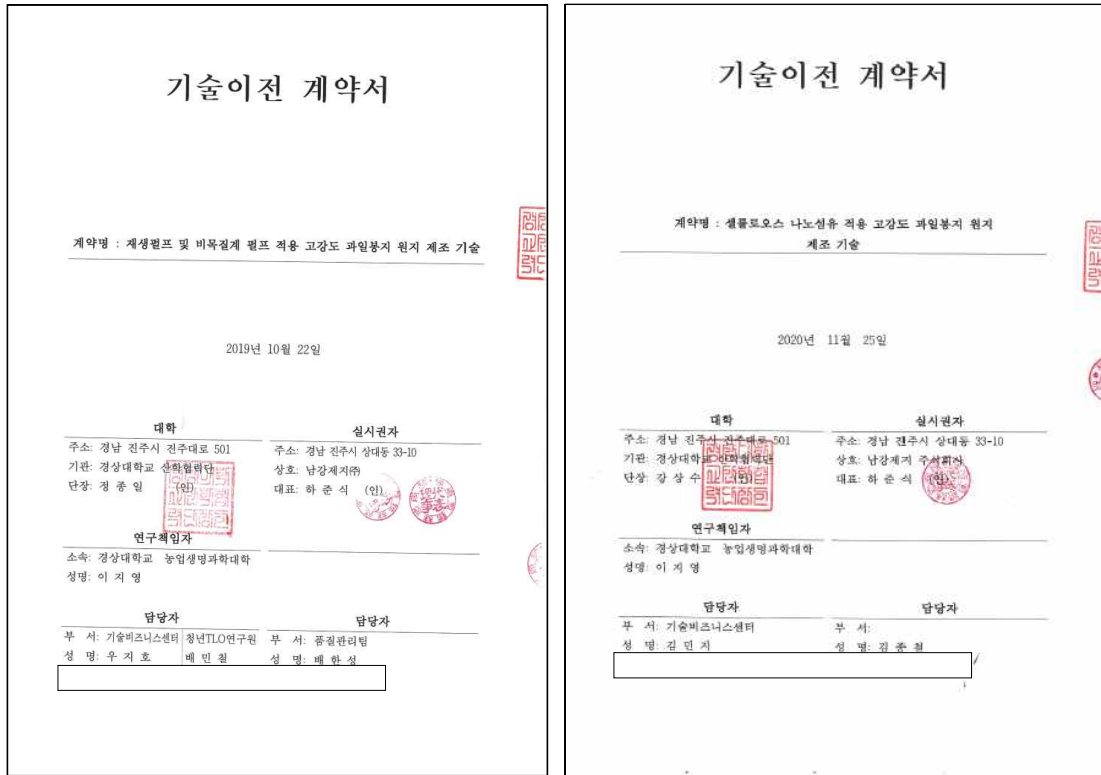
- 기술이전 및 제품화 추진 : 본 연구과제에서 도출한 기술을 협동연구기관인 남강제지에 기술이전하여 과일봉지 원지 제조기술로 활용
- 농업부산물의 고부가가치화 소재제조 기술의 개발 및 보급
- 펄프 자급률이 낮은 국내 펄프제지분야에 저비용 화학펄프로 활용 가능
- 본 과제를 통해 개발된 펄프화 및 나노화 기술은 왕겨와 과수부산물 뿐만 아니라 다른 농업부산물에도 적용 가능하고 추후 사업화 및 제품화 계획에 따라 활용 계획을 수립
- 향후 시장형성과 급성장이 예상되는 나노셀룰로오스 분야에 신규 소재로 활용 가능
- 국내시장과 해외시장에서도 차별화되는 품질을 가지는 국내산 과일봉지 원지 생산기술로 활용
- 농업에서 발생하는 부산물의 새로운 재활용 분야를 개척함으로써 융복합 기술 시대의 흐름에 부합하고 타 산업폐기물의 재활용기술 모델로 활용 가능
- 국내외 세미나와 학회에서 연구성과를 발표하고 SCI 및 Scopus급 학술지에 논문 게재
- 원천기술에 대한 특허출원·등록을 통해 기술의 우월성 선점



4. 성과활용 계획

구분	기술실시 (이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표	2	1			
	달성	2	1			

※ 기술이전 계약서 표지



※ 상품화 - 제품화(시제품 제조 사진)

<첨부> 효소 셀룰로오스 나노섬유 적용 착색지 시제품(2020년 11월 05일 생산)



제 5장

참고문헌



## 제 5 장 참고문헌

1. An, X., Liu, J., Liu, L., Zhang, H., Nie, S., Cao, H. Xu, Q., and Liu, H., Improving the flexibility of bamboo mechanical pulp fibers for production of high soft tissue handsheets, *Industrial Crops and Products* 150 (2020).
2. Arantes, V., Gourlay, K., and Saddler, J. N., The enzymatic hydrolysis of pretreated pulp fibers predominantly involves “peeling/erosion” modes of action, *Biotechnology for Biofuels* 7(87):1-10 (2014).
3. Bhardwaj, N. K., Goyal, S. K., Gupta, A., and Ray, A. K., Soda and soda-anthraquinone pulping of rice straw, *Appita Journal* 58(3):180-185 (2005).
4. Buzala, K. P., Przybysz, P., Kalinowska, H., and Derkowska, M., Effect of cellulase and xylanases on refining process and kraft pulp properties, *PLoS ONE* 11(8) (2016).
5. Chen, M., Ye, L., Li, H., Wang, G., Chen, Q., Fang, C., Dai, C., and Fei, B., Tensile strength and ductility of moso bamboo, *Construction and Building Materials* 246:118418 (2020).
6. Dufresne, A., Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial, *Materials Today* 16(6):220-227 (2013).
7. Dungani, R., Khalil, H. P. S. A., Sumardi, I., Suhaya, Y., Sulistyawati, E., Islam, M. N., Suraya, N. L. M., and Aprilia, N. A. S., Non-wood renewable materials: Properties improvement and its application, in: *Biomass and Bioenergy*, K. R. (2014).
8. Eom, T. J., Asia pulp and paper industry trend, *World Agriculture* 164, Korea Rural Economic Institute, Naju, Republic of Korea, pp. 210-212 (2014).
9. Fahmy, Y., Fahmy, T. Y. A., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., and Fadl, M. H., Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: Background overview and future prospects, *International Journal of ChemTech Research* 10(2):425-448 (2017).
10. Gary A. Smook., *Handbook for pulp and paper technologists*, Ch. 7, pp.96-100, Seoil Press (2004).
11. Gary A. Smook., *Handbook for pulp and paper technologists*, Ch.11, pp.199-211, Seoil Press (2004).
12. González, I., Boufi, S., Pelach, M. A., Alcalá, M., Vilaseca, F., and Mutje, P., Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps, *BioResources* 7(4):5167-5180 (2012).
13. González, I., Vilaseca, F., Alcalá, M., Pelach, M. A., Boufi, S., and Mutjé, P., Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper,

Cellulose 20:1425-1435 (2013).

14. Huang, Y., Fei, B., Wei, P., and Zhao, C., Mechanical properties of bamboo fiber cell walls during the culm development by nanoindentation, *Industrial Crops and Products* 92:102-108 (2016).
15. Hubbe, M. A., Ferrer, N., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., and Rojas, O. J., Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review, *BioResources* 12(1):2143-2233 (2017).
16. Islam, M. T., Rahman, M. S., Akter, M. M., Hasan, M. N., and Uddin, M. S., Influence of pre-harvest bagging on fruit quality of mango (*Mangifera indica* L.) cv. Langra, *Asian Journal of Agricultural and Horticultural Research* 4(4):1-10 (2019).
17. Jeong, J. S., 2016 Wood Supply Performance Reports, Department of Forest Materials, Korea Forest Service, Daejeon, Republic of Korea (2016).
18. Kang, S. U., 2017 Crop Production Survey Report (No. 11-1240000-000512-10), Statistics Korea, Daejeon, Republic of Korea (2017).
19. Kaur, D., Bhardwaj, N. K., and Lohchab, R. K., A study on pulping of rice straw and impact of incorporation of chlorine dioxide during bleaching on pulp properties and effluents characteristics, *Journal of Cleaner Production* 170(1):174-182 (2018).
20. Kim, B. S., Lee, C. S., Hwang, Y. J., Goo, S. H., Kim, J. O., Shin, S. R., Lee, J. H., and Park, E. J., (2014). A Report of Development of Biomass Energy Promotion Strategy (No. 11-1543000-000685-01), Ministry of Agriculture Food and Rural Affairs (2014).
21. Kim, K. J., Lee, J. M., Ahn, E. B., and Eom, T. J., Effect of enzyme beating on grinding method for microfibrillated cellulose preparation as a paper strength enhancer, *Cellulose* 24:3503-3511 (2017).
22. Kumar, R., and Wyman, C. E., Key features of pretreated lignocelluloses biomass solids and their impact on hydrolysis,” in: *Bioalcohol Production*, Waldron Keith (eds.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England. pp. 73-11. (2010).
23. Lee, J. Y., Kim, C. H., Park, T. U., Jo, H. M., and Kim, K. M., Evaluation of the drainage and the strength of specialty paper made with cellulose nanofibrils originated from cotton fibers, *Journal of Korea TAPPI* 50(2), 68-76 (2018).
24. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Kim, C. H., Hur, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O. and Lee, S. R., Evaluation of the physical properties of kraft pulps made from major agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):50-57 (2014).
25. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Kim, C. H., Hur, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O., and Lee, S. R., Evaluation of the physical properties of kraft pulps made from major agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(3), 50-57 (2014).

26. Li, M. F., Fan, Y. M., Sun, R. C., and Xu, F., Characterization of extracted lignin of bamboo (*neosinocalamus Affinis*) pretreated with sodium hydroxide/urea solution at low temperature, *Bioresources* 5(3):1762–1778 (2010).
27. Lian, C., Liu, R., Zhang, S., Yuan, J., Luo, J., Yang, F., and Fei, B., Ultrastructure of parenchyma cell wall in bamboo (*Phyllostachys edulis*) culms, *Cellulose* 27:7321–7329 (2020).
28. Liu, D., Song, J., Anderson, D. P., Chang, P. R., and Hua, Y., Bamboo fiber and its reinforced composites: Structure and properties, *Cellulose* 19, 1449–1480 (2012).
29. Onyianta, A. J., Dorris, M., and Williams, R. L., Aqueous morpholine pre-treatment in cellulose nanofibril (NFC) production: comparison with carboxymethylation and TEMPO oxidization pre-treatment methods, *Cellulose* 25:1047–1064 (2018).
30. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., and Lindström, T., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules* 8(6):1934–1941.(2007).
31. Park, T. U., Lee, J. Y., Jo, H. M., and Kim, K. M., Utilization of cellulose micro/nanofibrils as paper additive for the manufacturing of security paper, *BioResources* 13(4):7780–7791 (2018).
32. Phinichka, N., and Kaenthong, S., Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse, *Journal of Materials Research and Technology* 7(1):55–65 (2018).
33. Ribeiro, R. S. A., Pohlmann, B. C., Calado, V., Bojorge, N., and Pereira, Jr., N., Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges, *Engineering in Life Sciences* 19(4):279–291 (2019).
34. Robisnéa, A. R., Jorge, L. C., and Sílvio, V. J., Effect of residual effective alkali on eucalyptus kraft pulp yield and chemistry, *CERNE* 24(4):408–419 (2018).
35. Segal, L., Creely, J. J., Martin, Jr., A. E., and Conrad, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer, *Textile Research Journal* 29(10):786–794 (1959).
36. Seo, J. H., Choi, K. H., and Cho, B. U., Effects of alkali-cosolvent swelling pretreatment on grinding properties of BKP, *Journal of Korea TAPPI* 48(6):247–254 (2016).
37. Shah, A. U. M., Sultan, M. T. H., Jawaid, M., Cardona, F., and Abu-Talib, A., A review on the tensile properties of bamboo fiber reinforced polymer composites, *Bioresources* 11(4):10654–10676 (2016).
38. Sharma, R. R., Reddy, S. V. R., and Jhalegar, M. J., Pre-harvest fruit bagging: a useful

- approach for plant protection and improved post-harvest fruit quality—a review, *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 89(2):101–113 (2014).
39. Stelte, W., and Sanadi, A. R., Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(24):11211–11219 (2009).
  40. Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., and Hussin, M. H., Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications, *Frontiers in Chemistry* 8:392 (2020).
  41. Tripathi, S. K., Mishra, O. P., Bhardwaj, N. K., and Varadhan, R., Pulp and papermaking properties of bamboo species *melocanna baccifera*, *Cellulose Chemistry and Technology* 52(1-2):81–88 (2018).
  42. Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., and Axnäs, K., The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, *Langmuir* 24(2):784–795 (2008).
  43. Wood, L., *Cellulose Fibers Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2020–2025*, Research and Markets, Dublin, Ireland (2020).
  44. Xu, H. X., Chen, J. W., and Xie. M., Effect of different light transmittance paper bags on fruit quality and antioxidant capacity in loquat, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90(11):1783–1788 (2010).
  45. Yu, B. O., NIFoS Forest Policy Issues (102), National institute of Forest Science, Korea Forest Service, Seoul, Republic of Korea (2018).

# 별첨





[별첨 1]

## 연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일 봉지 원지 개발 (영문) Development of eco-friendly high strengthened base paper of fruit bag using chemical pulp and nanocellulose made from agricultural byproducts				
주관연구기관	경상대학교	주 관 연 구 책 임 자	(소속) 경상대학교		
참 여 기 업	남강제지 (주)		(성명) 이 지 영		
총연구개발비 (460,001천원)	계	460,001	총 연 구 기 간	2018. 04. 26 ~ 2020. 12. 31 (2년8월)	
	정부출연 연구개발비	345,000	총 연 구 원 수	총 인 원	10
	기업부담금	115,001		내부인원	10
	연구기관부담금			외부인원	

○ 연구개발 목표 및 성과

① 목표

- 본 연구개발은 작물재배 후에 발생하는 농업부산물을 이용하여 화학펄프(chemical pulp)와 차세대 소재로 평가되는 나노셀룰로오스(nano-cellulose)를 제조하고 이를 적용하여 과수재배에 사용되는 친환경 고강도 과일봉지 원지를 개발하고자 함.

② 내용

- 농업부산물을 이용한 화학펄프 및 나노셀룰로오스의 제조·활용 기술 개발
  - 주요 농업부산물인 왕겨와 감나무 부산물의 물성 분석 및 최적 펄프화·표백 조건 도출
  - 감나무 부산물 표백 화학펄프를 이용한 셀룰로오스 나노섬유 제조 및 물성 평가
  - 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유 적용 고강도 과일봉지 원지 제조 기술 완성
- 농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스 적용을 통한 친환경 고강도 과일봉지 원지 생산기술 개발
  - 고강도 과일봉지 원지 제조를 위한 농업부산물 화학펄프의 고해 및 배합비 도출
  - 고강도 과일봉지 원지 제조를 위한 셀룰로오스 나노섬유의 내침 적용 기술 개발
  - 농업부산물(비목질계) 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유 내침 적용 효과 분석을 위한 현장 테스트 수행을 통해 제조된 고강도 과일봉지 원지 시제품의 물성 평가

○ 연구내용 및 결과

- 본 연구에서는 주요 농업부산물을 선정하고 비목질계 화학펄프와 나노셀룰로오스를 제조하기 위한 최적 제조기술을 개발하고 이들을 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 제조 기술을 완성하고자 함. 이를 위해 발생량이 높은 왕겨와 감나무 부산물을 농업부산물로 선정하고 각 부산물별 최적 펄프화 조건 및 나노화 기술을 도출하였고 이들의 강도 개선 효과를 과일봉지 원지 생산공

정에서 확인하기 위해 협동기관인 남강제지(주) 생산공정에서 착색지를 대상으로 현장테스트를 진행하였음. 최종적으로 실험실 및 현장테스트를 통해 본 연구에서도 개발한 비목질계 화학펄프와 나노셀룰로오스를 내침 적용하게 되면 과일봉지 원지인 착색지의 인장강도와 파열강도가 20% 이상의 강도 향상 효과가 있는 것으로 확인함. 각 단계별 상세 연구결과는 다음과 같음.

- 왕겨, 과수부산물은 셀룰로오스를 상당히 함유하고 있는 섬유계 천연자원으로 농업부산물이지만 제지용 원료로 활용성이 높은 것으로 나타남. 농업부산물 화학펄프 제조를 위해 다양한 조건으로 펄핑을 진행하였고 두 종류의 농업부산물 모두 크라프트 펄핑 방식에서 높은 수율을 나타내었으며 최적 수율은 활성알칼리도 25%, 액비 5:1 조건에서 가장 높은 섬유수율을 도출하였음. 이렇게 제조된 과수부산물 화학펄프의 경우 상업용 활엽수 펄프와 매우 유사한 섬유특성을 나타내었고 수초지의 강도를 측정한 결과 더 우수한 물리적 특성을 가지는 것으로 나타나, 과수부산물 화학펄프는 상업용 활엽수 펄프를 대체 가능한 신규 펄프로 적용이 가능할 것으로 예상하였음.
- 농업부산물 화학펄프의 현장테스트를 위해 신규 펄프 원료를 발굴하였고 국내 수급 가능성, 제품품질, 현장적용 가능성을 바탕으로 비목질계 펄프인 대나무 화학펄프를 최적 원료로 선정하였음. 섬유특성을 분석한 결과 기존의 목질계 펄프와 유사한 물성을 나타내어 과일봉지 원지의 원료로 적합하였고 원료별 여수도와 배합비를 조절하여 생산원가를 고려한 최적의 강도향상 조건을 도출하였음.
- 효소 전처리 기술을 적용하여 농업부산물(비목질계) 화학펄프를 이용한 내침용 나노셀룰로오스를 제조하였고 강도 향상과 생산원가를 고려한 최적 투입량 및 현장테스트 조건을 설정하였음. 나노셀룰로오스의 공정 적용 가능성 평가를 위해 탈수성과 강도 향상 효과를 분석한 결과 소량 첨가에도 강도 향상 효과가 매우 크게 나타났으며 탈수성에도 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 시제품 생산에 적합하였음.
- 남강제지(주) 착색지 생산공정에서 농업부산물(비목질계) 화학펄프와 나노셀룰로오스를 적용하여 현장테스트를 진행한 결과 시제품의 주요 강도가 모두 20% 이상 상승하여 본 과제의 목표를 달성함을 확인하였음.

○ 연구성과 활용실적 및 계획

① 연구성과 활용실적

특허 출원	SCI 논문 게재	비 SCI 논문 게재	학술 발표	상품화
2 건	2 편	5 편	9 편	1 건

② 계획

우선적으로 본 과제의 협동기관인 남강제지(주) 착색지 생산공정에 농업부산물(비목질계) 펄프와 나노셀룰로오스 적용 기술로 우선 정착시키고, 기술 홍보와 이전을 확대하여 펄프 자급률이 낮은 국내 펄프·제지분야에 신규 화학펄프와 나노셀룰로오스 기술로 농업·제지·포장분야의 발전에 기여하고자 함.

[별첨 2]

## 자체평가의견서

### 1. 과제현황

		과제번호		118040-3	
사업구분	농생명산업기술개발				
연구분야	생명자원 부가가치 제고 기술		과제구분	단위	
사업명	농생명산업기술개발사업			주관	
총괄과제	기재하지 않음		총괄책임자	기재하지 않음	
과제명	농업부산물로 제조된 화학필프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 개발		과제유형	개발	
연구기관	경상대학교		연구책임자	이지영	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차연도	2018.04.26. - 2018.12.31	95,000	31,667	126,667
	2차연도	2019.01.01. - 2019.12.31	125,000	41,667	166,667
	3차연도	2020.01.01. - 2020.12.31	125,000	41,667	166,667
	4차연도				
	5차연도				
	계		345,000	115,001	460,001
참여기업	남강제지(주)				
상대국		상대국연구기관			

2. 평가일 : 2021. 01. 29.

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
경상대학교 환경재료과학과	교수	이지영

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확 약



## I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

### 1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 본 연구개발에서는 국내에서 최초로 과수부산물을 이용하여 표백 화학펄프 제조 기술을 개발하고 이를 이용하여 최종적으로 비목질계 셀룰로오스 나노섬유 제조 기술을 도출하였음.
- 비목질계 화학펄프와 셀룰로오스 나노섬유를 적용하여 고강도 과일봉지 원지 생산기술을 개발하고 박엽지 생산공정에서 현장테스트를 통해 그 효과를 확인하고 시제품을 생산함.
- 종이의 품질 개선과 강도 향상을 위해 다양한 기술 개발이 시도되었지만 대부분 석유화학계 약품을 활용하는 접근이 대부분이기 때문에 친환경성을 확보하지 못하는 단점이 있음. 그러나 본 연구에서는 신규 농업부산물 혹은 비목질계 펄프와 셀룰로오스 나노섬유의 활용기술을 기반으로 종이 품질과 강도를 개선하기 때문에 본 기술은 매우 친환경적인 장점이 있음.

### 2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 펄프 자급률이 낮은 국내 펄프·제지분야에 신규 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유의 제조·활용 기술 확보
- 농업부산물의 고부가가치화 소재 기술 확보
- 일본 제지기술에 의존도가 높은 과일봉지 원지 기술의 자립 기반 마련
- 환경오염을 유발할 수 있는 합성 복합재의 대체 소재 개발을 위한 원천기술 확보
- 단순 폐기되는 농업부산물의 신규 활용처 개발을 통한 재배 농가 확장 및 소득 상승
- 차세대 동력기술인 친환경 소재화 및 나노화 기술과 관련하여 전문 인력의 확보 및 인프라 구축에 기여

### 3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 국내외 박엽지 시장에서 차별화된 품질을 가지는 국산 과일봉지 원지 생산기술로 활용 가능성이 높음.
- 농업부산물을 이용한 신규 고품질 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유의 제조 기술로 활용 가능성이 높음.
- 연구개발을 통해 비목질계 화학펄프 및 셀룰로오스 나노섬유를 적용한 고강도 과일봉지 원지 생산기술을 협동기관인 남강제지(주)에 유상으로 기술이전함.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 정량목표 중 국내 특허등록과 홍보를 제외한 모든 항목들은 모두 100%를 달성함.
- 농업부산물인 왕겨와 감나무 부산물의 수집을 위해 각 농가를 방문으로 수작업으로 수집하는 등 실험과정에 어려움이 다수 있었지만 학생연구원을 포함한 참여연구원들의 성실함으로 극복하였음.
- 과일봉지 원지 생산공정에서 현장테스트를 진행하기 위해서는 다량의 농업부산물 화학펄프와 셀룰로오스 나노섬유가 필요하였으나 현재 국내시장에서 판매되고 있지 않아 공급에 많은 어려움이 있었음. 그러나 다각적인 노력을 통해 대나무 화학펄프를 중국에서 수입하였고 셀룰로오스 나노섬유는 국내 펄프업체인 무림P&P에 공급 협조 요청하여 현장테스트를 원활하게 진행할 수 있었음.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- SCI급 논문 2건, 비SCI급 논문 5건
- 국내 특허출원 2건, 학술대회 발표 9건, 인력양성 3명(취업 2명, 대학원 진학 1명)
- 국내 출원 특허의 심사기간이 예상보다 길어져 최종보고서 제출시점에 국내 특허등록은 없음.

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
특허출원	15	100	목표 2건을 달성함.
특허등록	15	0	3차년도에 국내 특허 1건을 등록하기로 계획했으나 변리사를 통해 확인한 결과 심사가 예상과는 달리 길어지고 있어 최종보고서 제출일 기준으로 특허를 1건도 등록하지 못하고 있음.
기술실시(이전) 건수	30	100	목표 2건을 달성함.
기술실시(이전) 기술료	20	100	목표 20,000천원을 달성함.
제품화	10	100	목표 1건을 달성함(시제품 제작).
학술발표	5	100	목표 6건을 초과 달성함.
인력양성	5	100	목표 2명을 초과 달성함.
합계	100점		

### III. 종합의견

#### 1. 연구개발결과에 대한 종합의견

- 본 연구개발을 통해 농업부산물의 신규 활용 기술로 표백 화학펄프화 및 나노셀룰로오스 제조기술을 도출하여 국내 특허 1건과 SCI급 논문 2편을 게재하였음.
- 농업부산물(비목질계) 화학펄프와 나노셀룰로오스를 적용한 고강도 과일봉지 원지 제조기술을 개발하고 협동기관인 남강제지(주)에 유상 기술이전 2건을 실시하였음.
- 국내특허출원, 비SCI급 논문, 산업화, 인력양성 등에서도 목표를 달성함.
- 따라서 연구개발을 통해 과제의 정량적, 정성적 목표를 달성한 것으로 판단되고 추후 연구결과를 논문과 학술대회 등에서 발표·홍보하여 국내 농업·제지·포장분야의 발전에 기여하고자 함.

#### 2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 특허 심사가 예상보다 길어져 정량목표 중 국내 특허 등록을 진행하지 못하였기 때문에 이에 대한 고려가 필요함.
- 진주시에서 주관하는 농식품박람회(일반적으로 가을에 개최)에서 홍보를 진행하려고 하였으나 코로나19 사태 때문에 2020년 농식품박람회가 취소되어 홍보를 진행하지 못하였음.
- 평가시 특허등록과 홍보에 대한 양해를 요청함.

#### 3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

- 기술이전 및 제품화 : 본 연구과제에서 도출한 기술을 협동연구기관인 남강제지에 기술이전하였고 향후 품질 차별화를 위해 고강도 과일봉지 원지 제조기술로 활용
- 농업부산물 화학펄프 및 나노셀룰로오스 제조기술은 향후 펄프 전문업체나 나노셀룰로오스 전문업체에 기술이전 추진

### IV. 보안성 검토

o 연구책임자의 보안성 검토의견, 연구기관 자체의 보안성 검토결과를 기재함

#### 1. 연구책임자의 의견

#### 2. 연구기관 자체의 검토결과

[별첨 3]

## 연구성과 활용계획서

### 1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제	분 야	농생명산업기술개발사업	
연구과제명	농업부산물로 제조된 화학펄프 및 나노셀룰로오스를 활용한 친환경 고강도 과일봉지 원지 개발			
주관연구기관	경상대학교		주관연구책임자	이 지 영
연구개발비	정부출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	345,000	115,001	-	460,001
연구개발기간	2018년 04년 26일 - 2020년 12월 31일			
주요활용유형	<input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타(                      ) <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:                      )			

### 2. 연구목표 대비 결과

#### (1) 비목질계 화학펄프 내침 적용에 따른 착색지 생산 현장테스트 결과 (2차년도)

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
① 인장강도 증가율 : 기존 대비 15% 상승	달성치 : 기존 대비 27.8% 상승
② 파열강도 증가율 : 기존 대비 15% 상승	달성치 : 기존 대비 43.1% 상승
③ 불투명도 증가율 : 기존 동등수준 (95% 이상) 달성	달성치 : 기존 동등수준 99.5% 달성
<p>◦ 평가 지중은 남강제지에서 주력으로 생산하는 지중으로 선정하였으나 주요 성능은 고객사에 따라 스펙이 달라 각 평가항목을 절대치로 평가하기는 어렵기 때문에 현장테스트 진행할 때 농업부산물 (비목질계) 펄프 혹은 나노셀룰로오스 미적용과 적용시 테스트 샘플을 채취하고 공인기관에서 평가한 후 각 항목별 증가율을 계산하였음.</p> <p>◦ 비목질계 화학펄프인 대나무 화학펄프와 활엽수 화학펄프의 혼합비율을 2:8로 적용한 경우 착색지 시제품의 인장강도 증가율, 파열강도 증가율, 불투명도 수준 모두 목표치 이상의 성과를 달성하였음.</p>	



(2) 비목질계 나노셀룰로오스 내침 적용에 따른 착색지 생산 현장테스트 결과 (3차년도)

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
① 인장강도 증가율 : 기존 대비 15% 상승	달성치 : 기존 대비 21.2% 상승
② 파열강도 증가율 : 기존 대비 15% 상승	달성치 : 기존 대비 28.4% 상승
③ 불투명도 증가율 : 기존 동등수준 (95% 이상) 달성	달성치 : 기존 동등수준 96.2% 달성
<ul style="list-style-type: none"> <li>평가 지종은 남강제지에서 주력으로 생산하는 지종으로 선정하였으나 주요 성능은 고객사에 따라 스펙이 달라 각 평가항목을 절대치로 평가하기는 어렵기 때문에 현장테스트 진행할 때 농업부산물(비목질계) 펄프 혹은 나노셀룰로오스 미적용과 적용시 테스트 샘플을 채취하고 공인기관에서 평가한 후 각 항목별 증가율을 계산하였음.</li> <li>비목질계 나노셀룰로오스 0.75% 투입에 따른 착색지 시제품의 인장강도 증가율, 파열강도 증가율, 불투명도 수준 모두 목표치 이상의 성과를 달성하였음.</li> </ul>	

3. 연구목표 대비 성과

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과				교육 지도	인력 양성	정책 활용-홍보		기타 (타 연구 활용 등)
	특허 출원	특허 등록	품종 등록	건수	기술료	제품화	매출액	수출액	고용 창출	투자유치		논문		학술 발표	정책 활용			홍보 전시		
												SCI	비SCI						논문 평균 IF	
단위	건	건	건	건	백만원	백만원	백만원	백만원	명	백만원	건	건	건	건	명	건	건			
가중치	15	15		30	20	10							5		5		0			
최종목표	2	2		2	20	1					2	4		6		2		2		
연구기간내 달성실적	2			2		1					2	5		9		3		0		
달성율(%)	100			100		100					100	100		100		100		0		

4. 핵심기술

구분	핵심 기술 명
①	농업부산물을 이용한 표백 크라프트 화학펄프 제조 기술
②	농업부산물(비목질계) 화학펄프 적용 과일봉지 원지 제조 기술
③	농업부산물(비목질계) 나노셀룰로오스 적용 고강도 과일봉지 원지 제조 기술

5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)					
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복	외국기술 제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업제이전 (상품화)	현장애로 해 결	정책 자료	기타
①의 기술		v					v				
②의 기술		v						v			
③의 기술		v					v	v			

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과
①의 기술	과수부산물에 최적 펄프화 조건과 표백 조건을 적용하여 상업용 펄프 대체 가능한 화학펄프 제조 기술로 활용가능
②의 기술	농업부산물(비목질계) 화학펄프의 강도향상 효과를 최적화할 수 있는 현장적용 기술로 활용가능
③의 기술	최적 전처리 조건을 적용하여 농업부산물(비목질계)을 이용한 내침용 나노셀룰로오스 제조기술 및 현장적용 기술로 활용가능

7. 연구종료 후 성과창출 계획

성과목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술실 시 (이전)		사업화					기술 인 증	학술성과			교 육 지 도	인 력 양 성	정책 활용·홍보		기 타 (타 연 구 활 용 등)
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		학 술 발 표			정 책 활 용	홍 보 전 시	
												SC I	비 SC I						
단위	건	건	건	건	백 만 원	건	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명				
가중치	15	15		30	20	10							5		5		0		
최종목표	2	2		2	20	1					2	4		6		2		2	
연구기간내 달성실적	2			2	20	1					2	5		9		3		0	
연구종료후 성과창출 계획		2										1		1				1	

8. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

핵심기술명	재생펄프 및 비목질계 펄프 적용 고강도 과일봉지 원지 제조 기술		
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	10,000천원
이전방식	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타( )		
이전소요기간	계약체결로부터 1년 이내	실용화예상시기	기술이전 완료 후 1년 이내
기술이전시 선행조건	비목질계 펄프 특성 및 공정적용 노하우 지도, 현장적용 기술지도		

핵심기술명	셀룰로오스 나노섬유 적용 고강도 과일봉지 원지 제조 기술		
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	10,000천원
이전방식	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타( )		
이전소요기간	계약체결로부터 1년 이내	실용화예상시기	기술이전 완료 후 1년 이내
기술이전시 선행조건	셀룰로오스 나노섬유 제조기술 노하우 지도, 현장적용 기술지도		

#### 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.