

Sulfur Trioxide Pyridine Complex를 이용한 HwBKP의 설폰화 및 이를 이용한 음이온성 셀룰로오스 비즈 제조

김영래¹, 허도현¹, 조병욱^{2†}

접수일(2023년 2월 16일), 수정일(2023년 4월 10일), 채택일(2023년 4월 11일)

Sulfonation of HwBKP by Sulfur Trioxide Pyridine Complex and Preparation of Anionic Cellulose Beads Using the Same

Younglae Kim¹, Dohyeon Heo¹, Byoung-Uk Cho^{2†}

Received February 16, 2023; Received in revised form April 10, 2023; Accepted April 11, 2023

ABSTRACT

To expand the applications of cellulose beads, sulfonated cellulose beads were prepared by chemically modifying HwBKP fibers with sulfur trioxide pyridine complex (STP), dissolving in tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)/urea solvent, and dropping into acetic acid solution. The effect of the amount of STP added on the properties of sulfonated cellulose solution and cellulose beads was investigated. It was observed that the sulfonated cellulose beads exhibited anionic surface charge in a fairly wide pH range, and the degree of substitution of sulfonic acid groups and the zeta potential of the cellulose beads could be controlled by adjusting the amount of added STP. In addition, as the amount of STP added increased, the crystallinity of the cellulose decreased, the viscosity and surface tension of the sulfonated cellulose/TEAOH/urea solution decreased, and the size of the cellulose beads increased.

Keywords: Anionic cellulose beads, chemical modification, sulfur trioxide pyridine complex, surface tension, zeta potential, crystallinity

1 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University), 학생

2 강원대학교 산림환경과학대학 종이소재과학전공(Program of Paper Material Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr (Address: Department of Paper Material Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Republic of Korea)

1. 서론

심각한 환경 문제를 발생시키는 미세플라스틱 소재를 대체할 수 있는 친환경 소재로 많은 관심을 받는 셀룰로오스 비즈는 셀룰로오스 섬유를 용해하고, 드롭핑 및 스프레이 등의 방법으로 구형의 입자로 성형하고, 고형화하여 제조된다.¹⁾ 이러한 셀룰로오스 비즈는 인체에 무해하고 생분해성인 특성을 가지고 있어 친환경 흡착제 소재로써 활용 가치가 높다고 평가받고 있다. 셀룰로오스 비즈를 흡착제 용도로 사용하기 위해서는 흡착질(adsorbate)의 표면전하에 따라서 셀룰로오스 비즈가 양이온성 또는 음이온성 표면전하를 가져야 한다.

여러 셀룰로오스 원료로 제조되는 셀룰로오스 비즈는 음전하를 가지고 있고, 양이온성 물질을 흡착하는 흡착제로 사용하기에 유리하다고 알려져 있다. 순수한 셀룰로오스의 경우에 수산기(-OH)가 주 관능기이고, 따라서 중성 pH에서 셀룰로오스는 중성 전하를 띠고, pH 10 이상의 고알칼리 조건에서 음전하를 띤다고 알려져 있다.²⁾ 크라프트 화학펄프는 펄프에 존재하는 헤미셀룰로오스에 의해서 음전하를 띠게 되고, 만일 헤미셀룰로오스를 추출하면 펄프의 표면 전하를 감소시키게 된다.³⁾ 목재 크라프트 화학펄프를 셀룰로오스 용제로 용해시킨 후, 재생시켜 셀룰로오스 비즈를 제조하는 경우에, 헤미셀룰로오스가 용출될 수 있고⁴⁾, 비즈의 표면전하는 잔존하는 헤미셀룰로오스의 양에 의존하게 된다. Xu와 Cho⁵⁾는 tetraethylammonium hydroxide(TEAOH)/요소 용제를 사용하여 활엽수 표백 크라프트 펄프(HwBKP)를 용해하고 초산 용액에서 재생시켜 제조한 셀룰로오스 비즈의 경우에 pH 3 이하의 산성에서 셀룰로오스 비즈의 표면전하가 중성이었다고 보고하였다. 셀룰로오스의 수산기를 음이온성 관능기로 개질하여 양이온성 물질의 흡착 특성을 강화하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 화학적 개질을 통해서 전체 pH 영역에서 음이온성을 나타내는 셀룰로오스 비즈를 제조하고자 하였다.

셀룰로오스의 수산기를 카복시메틸 그룹으로 치환하여 제조되는 carboxymethyl cellulose(CMC)는 대표적인 음이온성 셀룰로오스이다.⁶⁾ CMC는 물에 의해 쉽게 용해되는 장점을 가지고 있지만, 구형으로 성형 후, 고형화하기 위해서 $AlCl_3$, $FeCl_2$, $Cr(NO_3)_3$, 키토산(chitosan), polyethyleneimine(PEI)과 같은 양이온성 물질들을 가

교결합제로 사용하여야 한다.⁷⁻¹²⁾ CMC 기반의 하이드로겔은 CMC의 특성 때문에 주로 음이온성을 나타내며, 가교결합제로 사용하는 양이온성 물질의 종류에 따라서 pH에 따라서 표면전하가 양이온 및 음이온으로 변하는 양쪽성을 나타내기도 한다.^{11,12)} 또한, 가교결합제로 사용하는 양이온성 물질들에 의해서 CMC의 음전하가 중화되어 비즈의 전체 음전하가 감소될 것으로 판단된다. 카복실기의 pKa는 5 이하로, pH 3 이하의 강한 산성 조건에서 CMC의 표면 전하는 중성 쪽으로 가까워져서, 강한 산성 조건에서 양이온성 흡착질을 흡착하는데 한계가 있다고 사료된다.^{12,13)}

설펜기(sulfonic acid group)는 카복실기보다 강한 산성을 나타내며, 설펜기로 개질한 설펜화 셀룰로오스(sulfonated cellulose)는 CMC 보다 넓은 pH 범위에서 음이온성을 나타내는 것이 가능하다는 가정하에, 본 연구에서는 HwBKP를 설펜화시키고 용해해서 셀룰로오스 비즈를 제조하고자 하였다. 셀룰로오스를 설펜화시키는 방법에는 셀룰로오스를 sodium periodate로 산화시켜 dialdehyde cellulose를 제조 후, sodium bisulfite로 설펜화하는 방법이 주로 사용되어져 왔다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 또한, Dong 등^{17,18)}은 sulfur trioxide pyridine complex (STP)를 이용하여 결정 셀룰로오스(microcrystalline cellulose)와 린터(cotton linter) 섬유를 one step으로 설펜화를 시켜 음이온성으로 개질할 수 있음을 보고 하였다. 하지만 이러한 방법에 의해서 설펜화된 셀룰로오스를 용해 후 셀룰로오스 비즈를 제조하는 방법은 아직 보고되지 않았다.

본 연구에서는 Dong 등^{17,18)}의 연구에 기초하여 표백 크라프트 펄프를 STP를 이용하여 설펜화시키고, 설펜화된 셀룰로오스 섬유를 TEAOH/요소 용제에 용해하여, 음이온성 셀룰로오스 비즈를 제조하고자 하였다. STP 첨가량이 음이온성 셀룰로오스 용액의 특성과 셀룰로오스 비즈의 특성에 미치는 영향을 평가하여, 음이온성 셀룰로오스 비즈 제조 기술 개발을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

H사에서 분양받은 활엽수 표백 크라프트 펄프(hardwood bleached kraft pulp, HwBKP, eucalyptus,

Brazil)를 0.25 mm 망을 장착한 컷팅 밀(Universal Cutting Mill, Pulversiette 19, FRITSCH, Germany)로 분쇄하여 공시재료로 사용하였다. 분쇄된 펄프 셀룰로오스의 평균 중합도(DP)는 1138이었다. 셀룰로오스의 평균 중합도는 KS M ISO 5351¹⁹⁾에 의거하여 섬유를 cupriethylene diamine(CED) 용액에 용해한 후 고유점도(η)를 측정하였고, 평균 중합도(DP_v)는 Eq. 1²⁰⁾을 사용하여 계산하였다.

$$DP_v = (0.75 \times \eta)^{1/0.905} \quad [1]$$

셀룰로오스를 설폰화 시키기 위한 sulfur trioxide pyridine complex (STP, 97%)와 N,N-Dimethylformamide(DMF, 99.5%)를 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 사용하였다. 셀룰로오스 용제인 tetraethylammonium hydroxide(TEAOH, 35 wt% in H₂O)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 사용하였고, 요소(98%, Extra pure)는 대정화금에서 구매하여 사용하였다. 성형된 셀룰로오스 비즈를 고품화하기 위한 초산(99.5%, Extra pure)과 비즈 세척 용도로 사용된 에탄올(94.5%, Extra pure)은 대정화금에서 구매하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 셀룰로오스의 설폰화

셀룰로오스의 설폰화 반응은 Dong 등에 의해 제시된 방법^{17,18)}을 따랐다. DMF 50 mL에 분쇄된 HwBKP 1 g을 넣고 60°C 조건에서 800 rpm으로 30분 동안 교반한 후, STP를 정해진 첨가량별로 첨가한 후 1시간 동안 반응시켰다. STP의 첨가량은 HwBKP 전건 무게 대비 100%, 300%, 500%, 700%로 조절하였다. 부흐너 깔대기를 이용하여 여과 후 에탄올을 이용하여 세척하였다. 40°C 오픈 건조기에서 24시간 동안 건조한 후, 음이온성 셀룰로오스 비즈를 제조하기 위한 원료로 사용하였다.

2.2.2 셀룰로오스 용액화 및 비즈 제조

셀룰로오스 용제로는 Sirviö와 Heiskanen의 연구 결과²¹⁾에 기초하여 TEOAH/요소 용제를 사용하였다. TEOAH (27 wt%), 요소(22 wt%), 물(51 wt%)의 비율로 혼합한 다음, 자력 교반기를 사용하여 30분간 250 rpm에서 교

반시켜 셀룰로오스 용제를 제조하였다. 상온의 셀룰로오스 용제에 펄프 농도가 2%가 되도록 정량한 설폰화 셀룰로오스 섬유를 첨가하고 교반기를 사용하여 250 rpm에서 2시간 동안 교반시켜 셀룰로오스 섬유가 완전히 용해된 투명한 셀룰로오스 용액을 제조하였다. 셀룰로오스 용액을 시린지 펌프(syringe pump, NE1600, New Era, USA)를 이용하여 유속 0.03 mL/min으로 초산 용액 위에 드롭핑(dropping)하였다. 주사기는 초산 용액 위에 수직으로 설치하였고, 초산과 주사기 바늘 사이의 높이는 모든 실험에서 30 cm로 조정하였고, 내경이 0.9 mm인 주사기 바늘을 사용하였다. 제조된 음이온성 셀룰로오스 비즈를 에탄올로 충분히 세척 후, 상온에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.2.3 셀룰로오스 용액 및 비즈 분석

STP가 셀룰로오스에 개질이 되었는지 평가하기 위하여 개질 전후 비즈의 무게를 측정하고, 셀룰로오스 비즈의 무게 증가비를 평가하였다. 원소분석기(Eurovector EA3000, Italy)를 사용하여 셀룰로오스 비즈 내 황 함량(S)을 분석하고, Eq. 2⁸⁾에 의해서 설폰기의 치환도(degree of substitution, DS)를 계산하였다. 이 식에서 32.06은 황의 원자량이고 72.066은 글루코오스 단위에서 탄소 원자 6개의 원자량이다.

$$DS = (\%S/32.06) / (\%C/72.066) \quad [2]$$

셀룰로오스를 STP를 이용하여 개질한 후 TEOAH/요소 용액에 용해하여 음이온성 셀룰로오스 비즈를 제조 시, STP에 의한 화학적 개질이 셀룰로오스의 화학적 구조 변화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 ATR-FTIR (PerkinElmer, UK)을 이용하여 분석하였다. 또한, XRD (Miniflex 600, Rigaku, USA)를 이용하여 HwBKP 및 설폰화 셀룰로오스를 분석하고, Eq. 3에 의해 결정화도(crystallinity index)²²⁾를 계산하였다.

$$CI(\%) = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100 \quad [3]$$

여기서, 셀룰로오스의 상대 결정화도 계산을 위해서 $2\theta = 22.8^\circ$ (I_{200} , (200)의 회절강도)와 $2\theta = 18^\circ$ (I_{AM} , 비결

정부분의 회절강도)를 사용하였다. STP 첨가량이 전단력에 따른 셀룰로오스 용액의 점도 변화에 미치는 영향은 레오미터(HAAKE Viscotester iQ Rheometer, ThermoFisher Scientific, USA)를 이용하여 상온에서 측정하였다. 2%로 용해된 셀룰로오스 용액의 표면장력을 표면장력측정기(surface tensiometer, BZY-203, CGOLDEN-WALL, China)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

셀룰로오스 비즈의 형태 및 표면을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, CX-200TM, COXEM, Korea)을 사용하여 관찰하였으며, 시료는 백금 코팅하여 가속전압(acceleration voltage) 5.0 kV으로 측정하였다. 광학현미경을 이용하여 셀룰로오스 비즈의 이미지를 촬영하고, 입자크기 분석 소프트웨어(Nano Measurer, Department of Chemistry, Fudan University, China)를 이용하여 200개의 입자를 화상 분석하여 셀룰로오스 비즈의 입자크기를 평가하였다. 셀룰로오스 비즈의 표면 전하는 제타 전위 측정기(Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical, UK)를 사용하여 전기영동법으로 평가하였다. 수산화 소듐과 묽은 염산을 사용하여 비즈가 분산된 현탁액의 pH를 3-11 사이로 조정하고, pH 변화에 따른 셀룰로오스 비즈 입자 표면의 제타 전위 변화를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 설폰화 셀룰로오스의 특성

Fig. 1에 펄프 전건 무게 대비 STP의 첨가량이 설폰화된 펄프의 무게 증가비와 치환도 변화에 미치는 영향을 나타내었다. STP 첨가량이 증가할수록 무게 증가비와 치환도는 증가하였고, STP 첨가량 700%에서 설폰기 치환도는 0.2 정도였다. STP 첨가량을 조절하여 셀룰로오스 비즈의 치환도 조절이 가능할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 40℃에서 1시간 동안 반응을 진행시켰고, 첨가량에 따른 치환도 조절에만 중점을 두었다. 반응온도와 반응시간을 조절하면 STP 첨가량을 감소시키며 더 높은 치환도를 가지는 설폰화 셀룰로오스로 제조할 수 있을 것으로 판단되며, 추후에 최적화 연구를 진행할 예정이다.

Fig. 2에 미개질 셀룰로오스 비즈와 설폰화 셀룰로오스 비즈들의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 미개질 셀

룰로오스 비즈와 비교했을 때, STP를 사용하여 설폰화된 셀룰로오스 비즈의 경우에 790 cm^{-1} 와 1045 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} 에서 새로운 피크들이 관찰되었다. 790 cm^{-1} 에서의 피크는 C-O-S 결합에 해당하고, 1045 cm^{-1} 와 1257 cm^{-1} 피크는 S-O 신축진동에 기인하는 피크들로, 이 피크들은 셀룰로오스가 화학적으로 설폰화 개질되었다는 것을 나타낸다.^{23,24} 또한, 1433 cm^{-1} 와 1486 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} 피크들은 피리딘의 신축진동에 기인하는 피크들²⁵로, 이는 에탄올 세척과정에서 피리딘이 완벽하게 세척이 되지 않아서 잔여 피리딘으로 인해 나타나는 피크들로 판단된다.

Fig. 3에 STP의 첨가량이 설폰화 셀룰로오스의 결정화도 변화에 미치는 영향을 나타내었다. STP 첨가량이

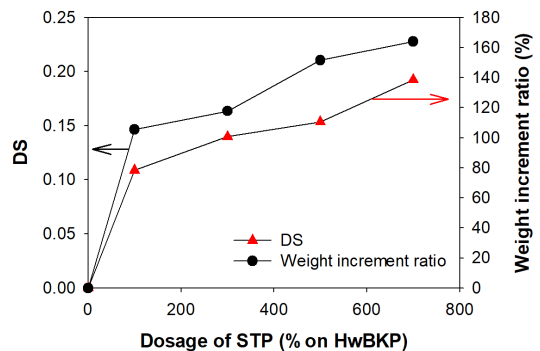


Fig. 1. Effects of the STP dosage on yield and DS of sulfonic group.

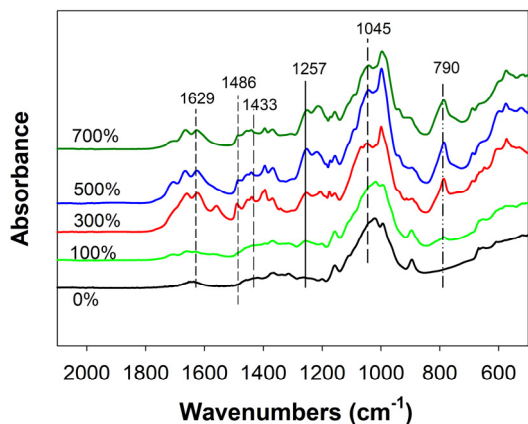


Fig. 2. Effect of the STP dosage on the FTIR spectra of cellulose beads.

300%까지는 전형적인 cellulose I의 피크를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 그러나, STP 첨가량을 500% 이상 증가시키면 16.6° 부근에서의 피크가 뚜렷하게 낮아지는 경향을 보였다. 이는 셀룰로오스의 수산기가 설폰산 그룹으로 치환되며 결정영역이 파괴되기 때문으로 판단된다.^{18,23)} HwBKP 셀룰로오스는 76.4%의 결정화도를 보였으나, STP 100%를 첨가하여 설폰화 개질한 경우에 66.2%로 급격히 감소하였고, STP 첨가량을 증가시키면 따라 결정화도는 서서히 감소하여, STP의 첨가량이 700%(치환도 0.19)인 경우 62.0%까지 감소하였다 (Fig. 3-B). Dong 등¹⁸⁾은 설폰화 치환도가 0.6 이상일 때 결정영역이 완전히 파괴된다고 보고하였다.

3.2 설폰화 셀룰로오스 용액의 특성

Fig. 4-A는 설폰화 치환도가 설폰화 셀룰로오스/TEAOH/요소 용액의 전단력에 따른 점도 변화에 미치는 영향을 보여주고 있다. STP 첨가량에 관계없이 셀룰로오스 용액은 전단 속도가 빨라짐에 따라 점도가 감소하는 전단 희박 유체(shear thinning fluid)의 거동을 보였다. 셀룰로오스 용액의 경우 낮은 전단 속도에서는 셀룰로오스 사슬들의 물리적 얽힘으로 그물구조를 형성하여 점도가 높았지만, 전단 속도가 증가하면서 셀룰로오스 얽힘이 풀어지고 그물구조가 흩어짐에 따라 점도가 감소한다고 판단된다.

설폰화 셀룰로오스 용액은 미개질 셀룰로오스(HwBKP) 용액보다 동일한 전단력에서 점도가 급격하게 낮아졌다.

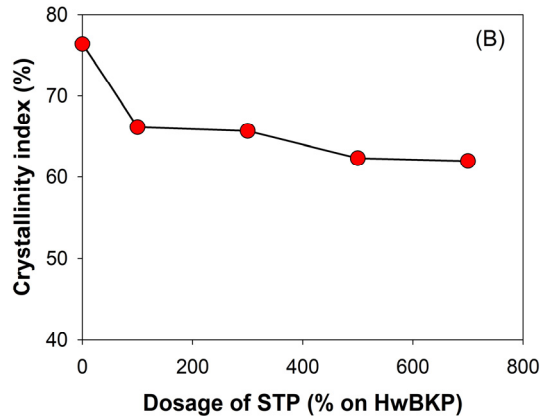
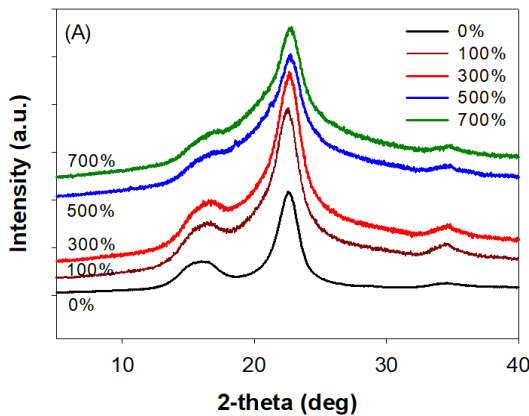


Fig. 3. Effects of the STP dosage on (A) XRD spectra and (B) crystallinity index of cellulose.

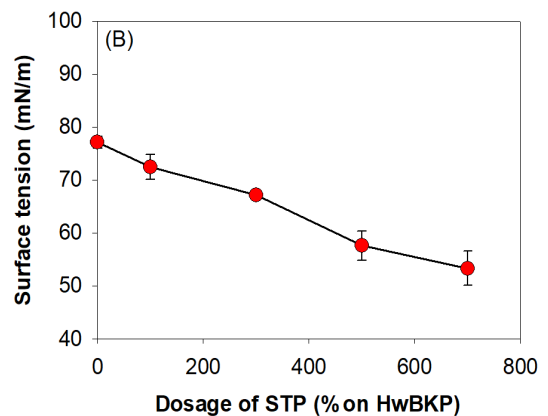
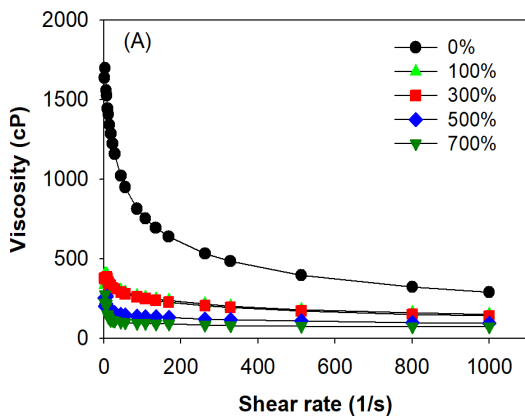


Fig. 4. Effect of the STP dosage on (A) rheology properties and (B) surface tension of cellulose solution.

이는 설펀기의 음이온성에 의해 셀룰로오스 체인 사이에 정전기적 척력이 발생하기 때문에, 설펀화 셀룰로오스 체인들의 물리적 얽힘이 발생하지 않고 분산되어 나타나는 현상으로 판단된다. 또한, STP의 첨가량이 증가함에 따라(즉, 설펀화 치환도가 증가함에 따라) 설펀화 셀룰로오스 용액의 점도가 미세하게 저하하였다.

Fig. 4-B에 STP의 첨가량이 셀룰로오스/TEAOH/요소 용액의 표면장력에 미치는 영향을 나타내었다. STP를 첨가하여 셀룰로오스에 음이온성기가 도입되었을 때 셀룰로오스 용액의 표면장력은 감소하였으며, STP 첨가량이 증가할수록 (즉, 설펀화 치환도가 증가할수록) 표면장력은 꾸준히 저하하였다. 이는 음이온성으로 개질된 셀룰로오스 체인 사이에 정전기적 척력이 작용하여 셀룰로오스 체인 사이의 상호작용이 저하하였기 때문으로 판단된다.

3.3 설펀화 셀룰로오스 비즈의 특성

Fig. 5는 STP를 사용하여 설펀화된 HwBKP 셀룰로오스를 TEAOH/요소 용제에 용해하고, 드롭핑 방법으로

성형하여 제조된 음이온성 셀룰로오스 비즈의 SEM 사진들을 보여주고 있다. 비즈 표면에 섬유상의 물질이 관찰되지 않은 것으로 보아, 셀룰로오스를 설펀화한 후 TEAOH/요소 용제를 이용하여 용해 시, 셀룰로오스가 완벽하게 용해되었고, 설펀화 셀룰로오스 용액을 사용하여 셀룰로오스 비즈 제조가 가능함을 확인할 수 있었다. STP 첨가량이 증가할수록 셀룰로오스 비즈는 완벽한 구형을 이루지 못하였고, 비즈 표면이 매끄럽지 못하고, 접히고 주글거리는 현상이 증가하였다.

Fig. 6에 STP의 첨가량이 제조된 셀룰로오스 비즈들의 평균 입자크기에 미치는 영향을 나타내었다. 셀룰로오스 용액의 농도는 2%로 고정하였으며 내경이 0.9 mm인 주사기 바늘을 이용하여 드롭핑 방법으로 비즈를 성형되었다. 음이온성 셀룰로오스 비즈는 건조 전에 3000-3500 μm 범위를 가지고 있었다. 또한, STP 첨가량이 증가할수록 입자크기가 증가하였다. 이는 친수성인 설펀산기의 증가로 인해 비즈의 팽윤 효과가 커졌기 때문으로 사료된다.

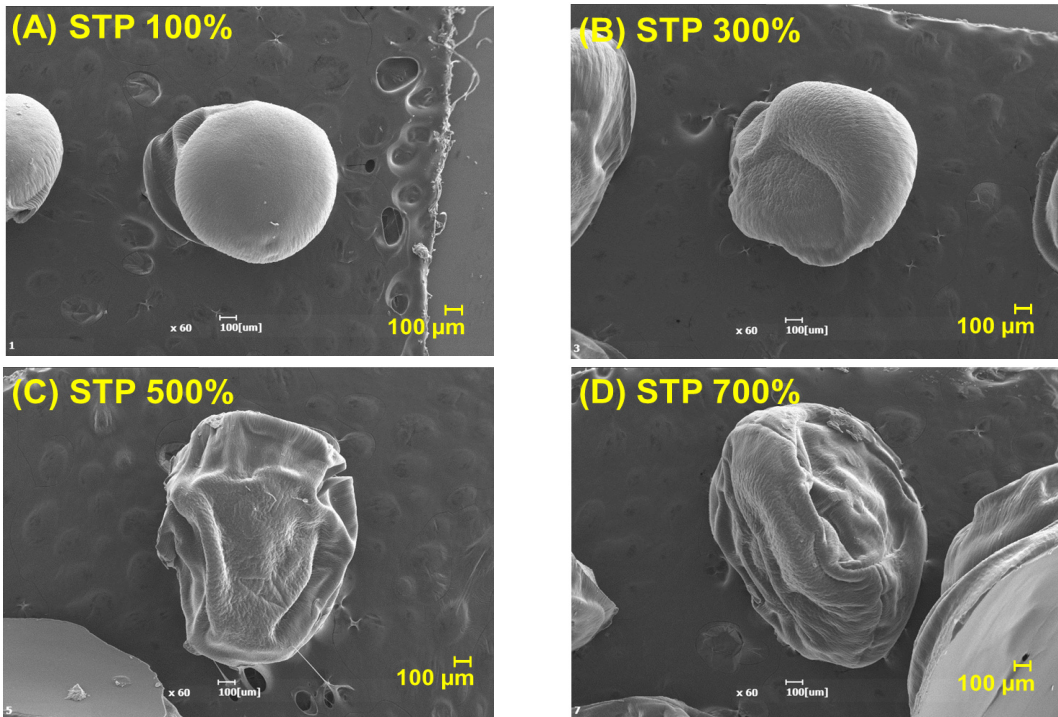


Fig. 5. SEM images of dried cellulose beads produced with various dosages of STP : (A) STP 100%, (B) STP 300%, (C) STP 500%, (D) STP 700%.

기건 시킨 셀룰로오스 비즈의 경우에도 STP의 첨가량을 증가시키에 따라 크기가 서서히 증가하나, 기울기는 건조 전 습윤 비즈의 경우보다 뚜렷하게 낮게 나타났다. 이는 STP의 첨가량을 증가시키에 따라 건조 시 습윤 셀룰로오스 비즈들의 수축률이 커짐을 의미한다. 건조 시 수축률이 커지면서 Figs. 5-C와 D에서 보는 바와 같이 표면이 매끄럽지 못하고 주글거리는 비즈가 형성되는 것으로 판단된다.

드롭핑 시, 액적의 크기는 액체의 표면장력에 의해서 영향을 받고,²⁶⁾ 일반적으로 액적의 크기는 고형화된 비즈의 크기에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 셀룰로오스를 양이온성으로 개질하고 드롭핑하여 비즈를 제조한 이전 연구²⁷⁾에서 양이온성 관능기의 치환도가 증가하면 양

이온성으로 개질된 부분과 셀룰로오스의 수산기 및 헤미셀룰로오스에 존재하는 카르복실기와의 상호작용 증가에 의해서 표면장력이 증가하고, 이에 따라 셀룰로오스 비즈의 크기는 증가하였다고 보고하였다. 본 연구에서는 STP 첨가량 증가에 따라 표면장력이 감소함에도 비즈의 입자크기는 증가하는 반대의 경향을 보였다. STP의 첨가량을 증가시키에 따라서 셀룰로오스 용액의 표면장력은 감소하였고, 이에 따라 주사기 바늘에서 떨어지는 액적의 크기도 감소했을 것으로 추측된다. 그러나, 친수성이 강한 설폰기가 증가함에 따라 비즈의 팽윤이 증가하였고, 이 증가된 팽윤 효과가 표면장력 감소에 의한 액적의 크기 감소 효과보다 컸기 때문에 비즈 크기가 증가하였다고 사료된다.

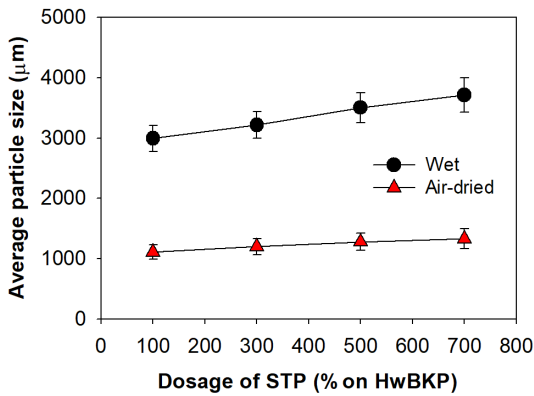


Fig. 6. Effect of the STP dosage on the average particle size of beads.

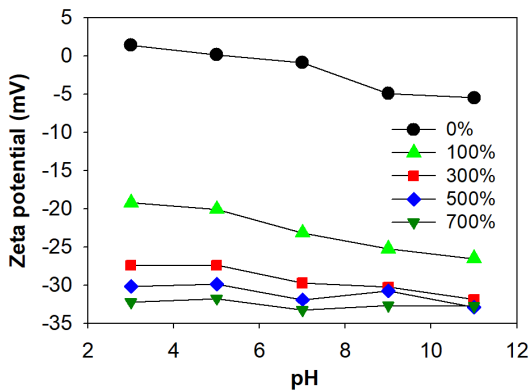


Fig. 7. Effect of the STP dosage on the zeta potential of cellulose beads at various pH.

Fig. 7에 STP 첨가량을 다르게 하여 제조한 셀룰로오스 비즈들의 pH에 따른 제타 전위 변화를 나타내었다. 미개질된 셀룰로오스 비즈의 경우 pH 5 이하의 낮은 pH에서는 중성에 가까운 제타 전위를 보였고, pH가 높아질수록 음전하를 띄는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 셀룰로오스 원료로 크라프트 화학펄프인 HwBKP를 사용하였기 때문으로 판단된다. 비즈에 잔존하는 헤미셀룰로오스의 카르복실기가 pH 5 이상에서 해리되어 음전하를 나타내게 되었다고 판단된다. STP가 개질된 설폰화 셀룰로오스 비즈의 경우 모든 pH 구간에서 음전하를 나타냈으며, STP 첨가량이 증가할수록 더욱 강한 음전하를 나타내고 있음을 확인하였다. 이는 STP 첨가량이 증가할수록 셀룰로오스에 설폰기의 치환도가 증가하였기 때문으로 판단되며, STP의 첨가량을 조절하여 셀룰로오스 비즈의 제타 전위를 조절할 수 있다는 것을 의미한다.

4. 결론

HwBKP 함유를 sulfur trioxide pyridine complex (STP)로 설폰화 개질하고, TEAOH/요소 용제에 용해하여 드롭핑 방법으로 셀룰로오스 비즈를 제조하였을 때, STP 첨가량이 제조되는 음이온성 셀룰로오스 비즈 특성에 미치는 영향을 탐색하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) STP로 설폰화된 HwBKP를 TEAOH/요소 용제로 용해가 가능하며, 이를 초산 용액에 드롭핑하여 음이온성 셀룰로오스 비즈를 제조할 수 있었다.

- 2) 설펜화 셀룰로오스 비즈는 상당히 넓은 pH 영역에서 음이온성 표면전하를 나타냈으며, STP의 첨가량을 조절하여 설펜산기의 치환도 및 셀룰로오스 비즈의 제타 전위를 제어할 수 있었다.
- 3) STP의 첨가량을 증가시키면 셀룰로오스의 결정화도는 감소하였고, 설펜화 셀룰로오스/TEAOH/요소 용액의 점도와 표면장력은 감소하였고, 셀룰로오스 비즈의 크기는 증가하였다.

사 사

이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2019R1A2C2009284)과 산림청(한국임업진흥원) 산림과학기술 연구개발사업(FTIS 2019151D10-2323-0301)의 지원을 받아 수행된 연구임.

Literature Cited

1. Gericke, M., Trygg, J., and Fardim, P., Functional cellulose beads: Preparation, characterization, and applications, *Chemical Reviews* 113:4812-4836 (2013).
2. Bialki, E., Stenqvist, B., Fang, Y., Östlund, Å., Furó, I., Lindman, B., Lund, M., and Bernin, D., Ionization of cellobiose in aqueous alkali and the mechanism of cellulose dissolution, *Journal of Physical Chemistry Letters* 7(24): 5044-5048 (2016).
3. Lyytikäinen, K., Saukkonen, E., Kajanto, I., and Käyhkö, J., The effect of hemicellulose extraction on fiber charge properties and retention behavior of kraft pulp fibers, *BioResources* 6(1): 219-231 (2011).
4. Xu, F. and Cho, B.-U., Preparation of porous regenerated cellulose microstructures via emulsion-coagulation technique, *Cellulose* 29:1527-1542 (2022).
5. Xu, F. and Cho, B.-U., Preparation and optimization of porous regenerated cellulose microspheres from cellulose tetraethylammonium/urea solution for adsorption of cationic methylene blue dye, *BioResources* 18(1):748-766 (2023).
6. Rahman, M. S., Hasan, M. S., Nitai, A. S., Nam, S., Karmakar, A. K., Ahsan, M. S., and Ahmed, M. B., Recent developments of carboxymethyl cellulose, *Polymers* 13(8):1345 (2021).
7. Agarwal, T., Narayana, S. G. H., Pal, K., Pramanik, K., Giri, S., and Banerjee, I., Calcium alginate-carboxymethyl cellulose beads for colon-targeted drug delivery, *International Journal of Biological Macromolecules* 75:409-417 (2015).
8. Altam, A. A., Zhu, L., Huang, W., Huang, H., and Yang, S., Polyelectrolyte complex beads of carboxymethylcellulose and chitosan: The controlled formation and improved properties, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2:100100 (2021).
9. Hosny, E. A., and Al-Helw, A. A. R. M., Effect of coating of aluminum carboxymethylcellulose beads on the release and bioavailability of diclofenac sodium, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 72(5):255-261 (1998).
10. Yang, C., Yang, H.-R., Li, S.-S., An, Q.-D., Zhai, S.-R., and Xiao, Z.-Y., Rationally designed carboxymethylcellulose-based sorbents cross-linked by targeted ions for static and dynamic capture of heavy metals: Easy recovery and affinity mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science* 625:651-663 (2022).
11. Yang, H.-R., Li, S.-S., Chan, X.-C., Yang, C., An, Q.-D., Zhai, S.-R., and Xiao, Z.-Y., Hollow polyethyleneimine/carboxymethyl cellulose beads with abundant and accessible sorption sites for ultra-efficient chromium (VI) and phosphate removal, *Separation and Purification Technology* 278:119607 (2022).
12. Jung, M., Kim, J., Jung, S., Kim, Y., Bang, J., Yeo, H., Choi, I.-G., and Kwak, H. W., pH-Responsive hydrogels of carboxymethyl cellulose and polyethyleneimine for efficient removal of ionic dye molecules, *BioResources*

- 17(4):5785–5802 (2022).
13. Zhivkov, A. M., Electric properties of carboxy-methyl cellulose, In *Cellulose - Fundamental Aspects*, Van de Ven, T.G.M. (Ed.), Intech-Open, UK, pp. 199–201 (2013).
 14. Rajalaxmi, D., Jiang, N., Leslie, G., and Ra-gauskas, A. J., Synthesis of novel water-soluble sulfonated cellulose, *Carbohydrate Research* 345:284–290 (2010)
 15. Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., and Niinimäki, J., Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment, *Cellulose* 20:741–749 (2013).
 16. Rocha, I., Ferraz, N., Mhryan, A., Strømme, M., and Lindh, J., Sulfonated nanocellulose beads as potential immunosorbent, *Cellulose* 25:1899–1910 (2018).
 17. Dong, C., Zhang, H., Pang, Z., Liu, Y., and Zhang, F., Sulfonated modification of cotton linter and its application as adsorbent for high-efficiency removal of lead (II) in effluent, *Bio-resource Technology* 146:512–518 (2013).
 18. Dong, C., Wang, B., Meng, Y., and Pang, Z., Preparation, structural changes and adsorption performance of heavy metal ions on sulfonated cellulose with varying degrees of substitution, *Holzforschung* 73(5):501–507 (2019).
 19. KS M ISO 5351, Pulps — Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylene-diamine (CED) solution, Korean Standards Association (2020).
 20. Trygg, J., Trivedi, P., and Fardim, P., Controlled depolymerisation of cellulose to a given degree of polymerisation, *Cellulose Chemistry and Technology* 50(5–6):557–567 (2016).
 21. Sirviö, J. A. and Heiskanen, J. P., Room-temperature dissolution and chemical modification of cellulose in aqueous tetraethylammonium hydroxide-carbamide solutions, *Cellulose* 27:1933–1950 (2020).
 22. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. Jr., 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).
 23. Dong, C., Zhang, F., Pang, Z., and Yang, G., Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent, *Carbohydrate Polymers* 151:230–236 (2016).
 24. Luo, J., Semenikhin, N., Chang, H., Moon, R. J., and Kumar, S., Post-sulfonation of cellulose nanofibrils with a one-step reaction to improve dispersibility, *Carbohydrate Polymers* 181:247–255 (2018).
 25. Anto, P. L., Anto, R. J., Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Philip, D., Andrade, G. F. S., and Brolo, A. G., Spectroscopic investigations and computational study of sulfur trioxide-pyridine complex, *Journal of Raman Spectroscopy* 42(9):1812–1819 (2011).
 26. Davanliu, A., Lee, J. D., Basu, S., and Kumar, R., Effect of viscosity and surface tension on breakup and coalescence of bicomponent sprays, *Chemical Engineering Science* 131:243–255 (2015).
 27. Kim, Y., Jang, M., and Cho, B.-U., Cationization of cellulose dissolved in TEOH/urea solvent and its preparation of cellulose beads: Effect of added amount of GTAC, *Journal of Korea TAPPI* 54(6):85–93 (2022).