

# NaOH 처리농도에 따른 아마섬유의 결정구조 전이

엄인철, 권해용, 박영환  
서울대학교 천연섬유학과

## 1. 서론

아마섬유의 조성은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 펙틴, 리그닌, 왁스 등 여러 가지 물질로 구성되어 있는데 정련공정을 거쳐 불순물들을 제거하며 이러한 불순물을 제거하여 순수한 셀룰로오스를 얻기 위하여 저농도의 NaOH 수용액이 사용되고 있고 또한 머서화에 사용되는 NaOH는 고농도 범위에서 사용되고 있다.

일반적으로 아마섬유는 자연상태에서는 cellulose I 결정구조를 가지고 있다고 하며 여기에 NaOH 등 알칼리 처리에 의하여 antiparallel 연쇄로 구성되는 cellulose II 구조로 결정구조가 전이된다고 알려져 있다. 면섬유, 황마, 저마등에 있어서 여러 가지 분석방법을 이용한 셀룰로오스 결정구조의 전이에 대하여 연구결과가 보고되고 있으나[1-4] NaOH 농도 변화에 따른 아마섬유의 결정구조 변화에 대한 체계적인 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 NaOH 처리 농도변화에 따른 아마섬유 결정구조의 변화를 고찰하기 위하여 정련 공정을 거쳐 아마섬유에 포함되어 있는 불순물을 제거하고 NaOH 수용액의 농도를 저농도에서 고농도로 변화시키면서 처리한 아마섬유의 적외선 분광분석 및 X-선 회절 분석을 행하고 NaOH 처리농도에 따른 적외선 스펙트럼과 X-선 회절 분석에서 cellulose I과 cellulose II의 함량의 변화를 살펴보았다.

## 2. 본론

### 2.1 적외선 분광분석

왁스, 리그닌 등 불순물을 제거한 아마섬유의 적외선 분광 스펙트럼에서 나타나는  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수대는 헤미셀룰로오스의 구성물질 중의 하나로 알려진 4-O-methylglucuronoacetyl xylan의 carbonyl 및 acetyl기의 C-O 신축진동 흡수대에 해당된다.[3] 헤미셀룰로오스가 다량 함유된 미정제 아마섬유, 왁스만 제거한 아마섬유, 왁스 및 리그닌 을 제거한 아마섬유에서  $1730\text{cm}^{-1}$  흡수피크가 뚜렷하게 관찰되었으며 NaOH 처리농도에 의하여 사라지는 것으로 나타났으나 그 외의 아마섬유의 적외선 분광 흡수대는 거의 변화하지 않은 것으로 나타났다.

NaOH 처리농도에 의한 적외선 분광분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. NaOH를 처리함에 따라  $1730\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 완전히 사라짐을 확인할 수 있으며 NaOH 처리농도 12%를 기준으로 적외선 분광 스펙트럼이 뚜렷하게 변화하고 있는 것을 확인할 수 있었다. O-H 신축진동 흡수대는 대략  $3000\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있으며 미처리 아마섬유에서는 O-H 신축진동 흡수대가 매우 broad하며  $3370\text{ cm}^{-1}$  부근에서 그 최대흡수를 보이고 있다. NaOH 처리농도가 높아지면서 IR 스펙트럼상에서는 O-H 신축진동 흡수대 ( $3370\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ )의 모양이 크게 변하면서 대칭성이 현저하게 줄어들었으며 O-H 신축진동 흡수대가  $3370\text{ cm}^{-1}$  부근에서

3480  $\text{cm}^{-1}$  부근으로 이동하였다.

1640  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수대는 비결정영역에 흡수된 수분의 피이크를 나타낸다.[5,6] 1430  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는  $\text{CH}_2$  sym. bending 흡수대로서 NaOH 농도 12% 이상에서 낮은 파수( $\sim 1419 \text{ cm}^{-1}$ )로 이동하였으며 2900  $\text{cm}^{-1}$ 에 대한 광학밀도값( $A_{1430\text{cm}^{-1}}/2900\text{cm}^{-1}$ )도 감소하는 것으로 나타났다. 이 흡수대의 광학밀도값 및 위치 변화는  $\text{C}_6$  탄소의 환경이 변화하면서 나타난 것으로  $\text{O}_6$ 를 포함하는 수소결합의 형성 또는 파괴에 기인된다. 즉 알칼리농도가 10~12% 사이에서 cellulose I에서 cellulose II로의 전이가 발생함을 나타낸다.

1370  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수대는 C-H bending 흡수대로서 cellulose I 구조 및 셀룰로오스의 배향성과 관계하며 cellulose II와는 무관하다. Nelson과 O'connor에 의하면[7,8] 결정성이 높은 cellulose I과 비결정성의 셀룰로오스를 섞었을 경우 이 흡수대가 감소하였으나 결정성이 높은 cellulose II를 섞었을 경우에는 이 흡수대가 감소하지 않았다고 보고하였다.

1160  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 antisymmetric brige C-O-C 신축진동에 해당되며 NaOH 처리농도에 거의 무관하게 일정한 값을 보여주어 본 실험의 범위내에서는 셀룰로오스주쇄의 C-O-C linkage의 절단을 발생하지 않을 것으로 추측된다.

895  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 셀룰로오스의  $\beta$ -linkage에 기인된 antisymmetric out-of-plane 신축진동에 해당되며 이 흡수대는 cellulose II 결정구조와 비결정영역의 특성 피이크로 알려져 있다.

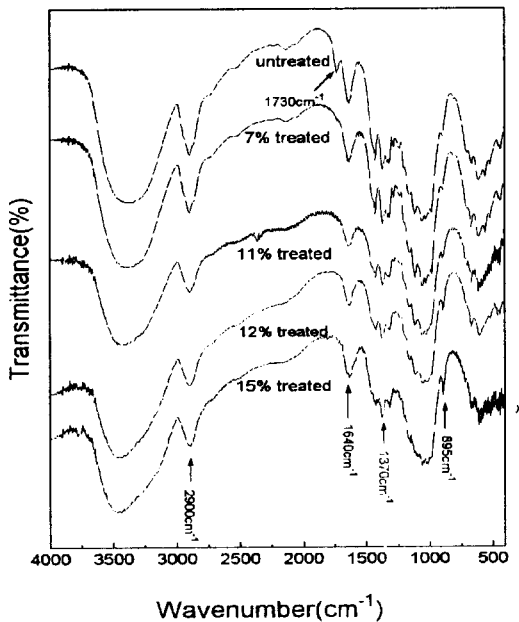


Fig.1 FT-IR spectra of flax fiber treated with various concentrations of NaOH solution.

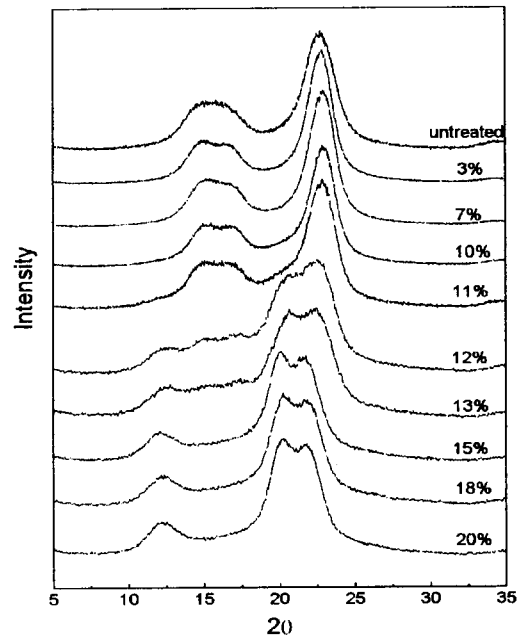


Fig. 2 X-ray Diffractogram of flax fiber treated with various concentrations of NaOH solution.

## 2.2 X-선 회절 분석

셀룰로오스는 polymorphism을 나타내는 대표적인 물질로서 parallel한 사슬로 구성되어 있는 cellulose I 구조가 알칼리 처리에 의하여 cellulose II 구조로 전이된다. Fig. 2는 왁스, 리그닌 등을 제거한 아마섬유에 NaOH 처리농도를 변화시키면서 측정된 X-선 회절곡선이다. NaOH를 처리하지 않은 아마섬유에서는 cellulose I의 전형적인 특성 피이크가  $2\theta \approx 14.6^\circ$ ,  $16.7^\circ$ ,  $22.7^\circ$  에서 나타났으며 이는 hkl면  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ,  $[200]$ 면에 해당된다. NaOH 처리 농도가 증가함에 따라  $14.6^\circ$ ,  $16.7^\circ$  에서 나타난  $6.08 \text{ \AA}$ 과  $5.32 \text{ \AA}$ 의 피이크가 다소 분명해짐을 알 수 있었고  $3.9 \text{ \AA}$ 의 위치인  $2\theta \approx 22.7^\circ$  에서  $[200]$ 면에 해당되는 피이크가 다소 날카로워졌다. 이는 NaOH 수용액의 처리에 의한 헤미셀룰로오스의 제거에 따라 아마섬유의 결정성이 분명해짐에 따른 결과라고 생각된다. 아마섬유에서 cellulose I의 단위격자는 monoclinic으로 단위길이  $a=8.20 \text{ \AA}$ ,  $b=10.30 \text{ \AA}$ ,  $c=7.90 \text{ \AA}$ 이며  $\beta=83.3^\circ$ 이다. NaOH 수용액의 농도가 12%에서 아마섬유의 결정구조가 cellulose I에서 cellulose II로 전이가 일어나기 시작하여 cellulose II 결정의 특성피이크가  $2\theta=22.5^\circ$  및  $20.0^\circ$  에서 나타났으며 이는 면간격  $3.95 \text{ \AA}$ ,  $4.43 \text{ \AA}$ 에 해당되며  $2\theta=12.12^\circ$  에서 면간격  $7.3 \text{ \AA}$ 에 해당되는 피이크가 나타났다. 또한 cellulose I의 특성 피이크가 점차 사라져 15% NaOH 수용액 이상의 농도에서는 이들 피이크를 관찰할 수 없었다.

## 2.3 cellulose I/ cellulose II 결정함량 변화

X-ray 회절곡선으로부터 Patil et al의 방법[9]을 이용하여 cellulose I, II의 결정함량을 계산하였으며 그 방법은 아래와 같다.

$$f_{\text{total}} = \frac{\left( \frac{I_{002} + I_{10\bar{1}}}{2} - I_{18} \right)}{\left( \frac{I_{002} + I_{10\bar{1}}}{2} \right)} \quad (1)$$

$$\text{Cell-II} = \frac{\left( \frac{I_{101} + I_{10\bar{1}}}{2} - I_{18} \right)}{\left( \frac{I_{101} + I_{10\bar{1}}}{2} \right)} \quad (2)$$

$$\text{Cell-I} = f_{\text{total}} - C_{\text{II}} \quad (3)$$

$I_{002}$  :  $[002]$ 면 피이크의 강도.

$I_{101}$ ,  $I_{10\bar{1}}$  : 각각  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ 면 피이크의 강도.

$I_{18}$  :  $2\theta=18^\circ$ 의 강도.

모든 강도는 chart base로부터 측정하였다.

(1), (2), (3)을 먼저 구한후 이를 보정하여 최종적인 값을 구하였다.

$$f = f_{\text{total}} - 1.36 \quad (4)$$

$$f_2 = 0.85C_{\text{II}} + 8.76 \quad (5)$$

$$f_1 = f - f_2 \quad (6)$$

여기에서  $f$ 는 보정한 total crystallinity를 나타내며,  $f_1$ 과  $f_2$ 는 각각 보정한 cell-I, cell-II content를 나타낸다.

위의 방법에 의하여 구한 NaOH 처리농도에 따른 cellulose I 결정함량을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 NaOH 처리농도 3%에서는 다소 결정화도가 증가한 값을 보였으나 그 이후 11%까지의 농도에서는 cellulose I 결정의 함량이 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 12%에서는 cellulose I의 결정 함량이 급격하게 감소하여 이 농도가 cellulose I 결정구조가 변하는 임계농도임을 알 수 있었다. 12% 이후의 농도에서는 cellulose I 결정구조의 함량이 완만히 감소하여 15%이후에는 cellulose 결정함량이 15%정도를 유지하였다.

Fig. 3에는 X-선 회절곡선으로부터 구한 cell-I 결정함량과  $A_{1370\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ ,  $A_{1430\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ 을 나타내었다. Nelson과 O'Connor가 제안한 방법[10]인  $A_{1370\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ 에 의하여 적외선 스펙트럼에 의한 결정화도지수를 계산한 결과 10%까지는 결정화도지수값의 큰 변화가 없이 70% 내외의 값을 보였고, NaOH 처리농도 11~12% 사이에서 결정화도지수값이 급격하게 감소하였으며 그 이후에는 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 또한  $A_{1430\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ 의 값과 X-선 회절곡선에서 구한 cellulose I의 결정 함량은  $A_{1370\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ 에 의하여 구한 결정화도지수와 유사한 결과를 나타내었다. 결정화도가 급격히 감소하여 일정 농도이후에서 다시 일정한 값에 도달하는 것은 면에 NaOH 처리한 경우에 있어서도 같은 거동을 볼수 있으며 이를 통하여 cell-I에서 cell-II로의 결정구조의 전이가 11~12%의 농도에서 전이가 시작되어 15% 이후에서 전이가 완료됨을 알 수 있었다.

NaOH 처리농도가 3%인 경우에 결정화도 및 결정화도지수값이 약간 증가하는 것은 비결정영역을 이루고 있는 헤미셀룰로오스가 NaOH 처리에 의해 제거되는 것과 비결정영역 및

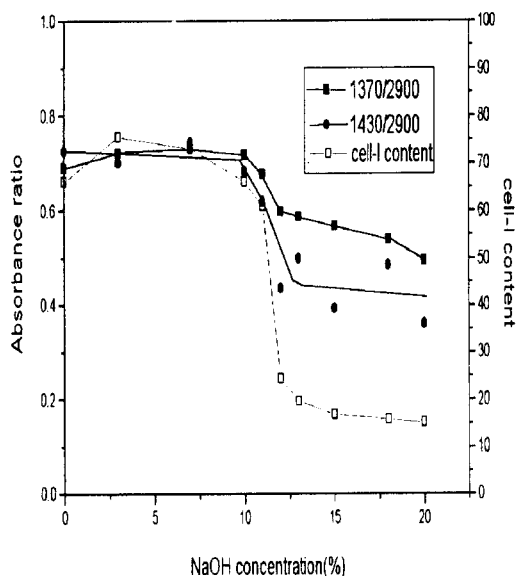


Fig. 3. Effect of NaOH concentrations on the cellulose I content of flax fiber

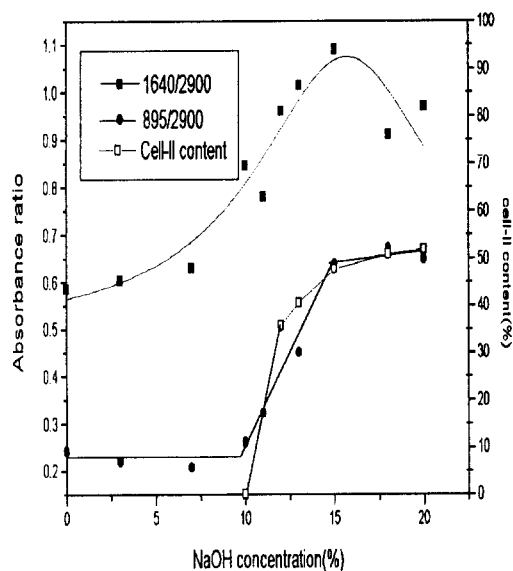


Fig. 4. Effect of NaOH concentrations on the cellulose II content of flax fiber

inter-crystalline 영역에 NaOH가 침투하여 이들 영역에서 팽윤이 일어나게 되고 수세와 건조 과정을 거치는 동안 헤미셀룰로오스 제거에 의한 부분적인 conformation의 변화가 일어나는 것으로 예상된다. NaOH 처리농도가 높을 경우에는 intra-crystalline 팽윤이 일어나게 되면서 cellulose I의 결정구조가 홀트러져서 보다 안정된 conformation을 갖게 될 것으로 예상되며 그 결과 cellulose II 구조로의 전이가 발생하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 X-선 회절곡선에서 NaOH 처리농도에 따른 cell-II 결정함량을 계산한 결과와  $A_{1640\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ ,  $A_{895\text{cm}^{-1}}/A_{2900\text{cm}^{-1}}$ 의 결과를 나타내었다. NaOH 처리농도 10~12% 사이에서 cellulose II의 결정함량이 급격하게 증가함을 보였으며 그 이후에는 증가폭이 완만하여지다가 15% 이후에는 거의 결정성의 변화가 없었다. 고농도의 NaOH 처리 결과 cellulose I의 결정영역내에서 intra-crystalline swelling이 발생하여 수세, 건조되는 동안 보다 안정된 구조인 cellulose II로 전이가 발생함에 따른 것으로 보여진다.

적외선 분광분석의 결과  $2900\text{ cm}^{-1}$ 에 대하여 cellulose II의 결정 영역과 비결정영역을 반영하는 것으로 알려져 있는  $895\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수비는 NaOH 처리농도가 증가함에 따라 NaOH 처리농도 10~12% 사이에서 급격하게 증가하는 것으로 나타나 X-선 회절곡선에서 얻은 결과와 거의 일치하는 경향을 보였다. 또한  $1640\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 아마섬유에 흡수된 수분에 기인하는 흡수대로서  $2900\text{ cm}^{-1}$ 에 대한 흡수비는 cell-II 결정함량이 15%까지는 유사한 결과를 보였지만 15% 이후에서는 감소하는 값을 보이는데 이는 이 흡수대가 비결정영역과 관계가 있고 15% 이후에는 cell-II 함량의 증가에 기인한 전체결정화도의 증가에 의해 비결정영역의 감소에 따른 결과로 보여진다.

## 2.4 전체 결정화도 변화

X-선 회절분석법에 의하여 계산한 total crystallinity는 NaOH 처리농도가 증가함에 따라 초기에는 결정화도가 약간 증가하였다가 전이 영역에서 cell-I 결정함량의 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 12% 농도에서 전체 아마섬유의 결정화도는 55% 정도로 가장 낮은 값을 나타내었으며 그 이후에는 cell-II의 함량 증가에 따른 결정화도가 완만하게 증가하였다.

## 3. 결 론

아마섬유에 있는 왁스, fat, 리그닌 등 불순물을 제거하고 NaOH 처리농도를 달리하여 처리한 아마섬유의 결정성영역의 전이를 X-선 회절분석과 적외선 분광법을 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적외선 분광분석 및 X-선 회절분석 결과 아마섬유에서 cellulose I에서 cellulose II로 구조전이가 일어나는 NaOH 처리농도는 12%로 확인되었다.
2. NaOH 처리농도가 증가함에 따라  $A_{1430/2900\text{cm}^{-1}}$ ,  $A_{1370/2900\text{cm}^{-1}}$ 의 흡수비는 구조전이가 일어나는 영역에서 크게 감소하였으며  $A_{1640/2900\text{cm}^{-1}}$ ,  $A_{895/2900\text{cm}^{-1}}$ 의 흡수비는 증가하여 각각 cellulose I 결정함량과 cellulose II 결정함량 및 비결정을 반영하였다.
3. X-선 회절분석 결과 NaOH 처리농도가 증가함에 따라 초기에는 결정화도가 증가하였으나 12% 농도에서 55%로 가장 낮은 결정화도값을 보였으며 그 이후에는 cellulose II 결정의 증가에 따라 결정화도값이 완만하게 증가하는 경향을 보였다.

#### 4. 참고문헌

1. K. P. Sao, M. D. Mathew, and P. K. Roy, *Textile Res. J.*, **57**, 407(1987).
2. S. S. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2363(1990)
3. C. Y. Liang in "Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose", (R. T. O'Connor Ed.) pp. 59-91, Dekker, New York, 1972.
4. V. W. Tripp and C. M. Conrad in "Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose", (R. T. O'Connor Ed.) pp. 339-377, Dekker, New York, 1972.
5. C. Y. Liang and R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci.*, **39**, 269(1959).
6. M. Tusuboi, *J. Polym. Sci.*, **25**, 159(1957).
7. M. L. Nelson and R. T. O'connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1311(1964).
8. M. L. Nelson and R. T. O'connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1325(1964).
9. P. K. Chidambareswaran, S. Sreenirsan, and N. B. Patil, *Textile Res. J.*, **57**, 219 (1987).
10. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, (1980).