

## 시료 조건 및 측정방법에 따른 면 셀룰로오스의 결정화도 평가

윤혜정, 안정언, 류승현, 이재혁, 정양진<sup>1)</sup>, 김태영<sup>1)</sup>

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

한국조폐공사 기술연구원<sup>1)</sup>

### Evaluation of crystallinity index of cotton cellulose depending on sample preparation and measuring methods

Hye Jung Youn, Jungeon Ahn, Seunghyun Yoo, Jaehyuck Lee, Yang Jin Joung and Tae Young Kim

Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences,  
Seoul National University, Technical Research Institute, KOMSCO<sup>1)</sup>

#### 1. 서 론

셀룰로오스의 결정화도 (crystallinity)는 물질의 강성을 결정하는 척도로서 매우 중요한 의미를 가진다. 또한 셀룰로오스를 활용하기 위해 용매로 반응시키거나 효소로 분해하고자 할 때 셀룰로오스의 결정화도는 반응의 용이성을 좌우하는 등 물리화학적 제반 특성에 영향을 미친다. 셀룰로오스 결정화도의 측정법으로는 X-선 회절법 (X-ray Diffraction, XRD)과 분광법 (Spectroscopy), 열적특성 측정법이 주로 널리 알려져 있다. X-선 회절법은 편이성으로 인해 널리 사용되고 있는 오래된 방법이며, 분광법은 NMR (Nuclear Magnetic Resonance)을 이용하는 방법과 IR (Infra-red) 분광기를 이용하는 방법이 있다. 측정 방법에 따라 동일 시료에 대해서도 상이한 결정화도 결과가 제시되며, 시료의 상태, 측정 조건에 따라서도 결과가 달라지기도 한다<sup>1)</sup>. Thygesen 등<sup>2)</sup>은 X-선 회절법 (X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 네 가지 분석방법을 통하여 여러 가지 나무 수종의 각 결정화도를 도출하였고, 이 외에도 다양한 연구자에 의해 셀룰로오스의 결정화도를 평가하고자 하는 노력이 있어 왔다<sup>3-10)</sup>. 1920년대 이후 현재까지 오랜 시간에 걸쳐 셀룰로오스의 분자 구조를 모델링하고, 셀룰로오스의 결정화도를 측정하는 것에 많

은 연구가 수행되어 왔으나, 화학적 처리조건을 달리하거나 목재수종 자체의 성질에만 중점을 두고 있기 때문에 측정 시 시료형태 및 측정 방법간의 상관성 등에 대한 연구를 통한 최적 방법의 도출에 관해서는 알려진 바 없다. 따라서 본 연구에서는 측정 기기와 면 셀룰로오스의 종류, 측정 시 시료의 준비 방법을 달리하여 평가하여 이를 통해 면 셀룰로오스의 결정화도 평가 시 신뢰성 있는 결과를 제시하는 방법을 제시하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

면 셀룰로오스의 결정화도를 분석하기 위해 한국조폐공사 기술연구원으로부터 분양받은 총 10종, 즉 분말상 3종, 플레이크상 2종, 시트상 5종의 셀룰로오스를 공시재료로 이용하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 광각 X-선 산란 분석법에 의한 결정화도 평가

광각 X-선 산란 분석기 (WAXS)를 이용하여 각 시료들을 결정부분이 나타나는 0-40° 범위 안에서 전압 40 kV, 전류 45 mA 조건으로 측정하였다.

#### (가) 시료 준비 및 측정

본 연구에서는 시료 준비 과정의 영향을 살펴보고자 플레이크상의 경우 네 가지의 방법으로 시료를 준비하여 평가하였다. 플레이크상 시료를 균일한 두께를 갖는 형태로 만들하고자 IR 측정용 펠릿 제조기를 이용하여 납작한 펠릿형태로 만들었다. 두께의 영향을 보고자 디스크의 무게를 0.35-0.4 g, 0.7 g, 1.2-1.4 g의 세 가지로 디스크를 제조하였다. 이들 측정의 신뢰성을 평가하고자, 3번 반복 측정한 후 표준편차를 구하였다.

#### (나) 결정화도 도출 방법

Thygesen (2005)의 논문을 참고로 하여, 오늘날 가장 널리 쓰이는 방법인 Peak height ratio 즉, Segal 법을 사용하여 결정화도를 도출하였다. 이는 일반적으로 결정면 200 plane에 해당되는  $2\theta=22.7^\circ$ 일 때의 최대값  $I_{200}$ 과 110 plane과 200 plane 사이 최소값을

보이는  $2\theta=18^\circ$ 일 때의 값, 즉 비결정성 물질만을 나타내는  $I_{AM}$  값을 이용하여 Eq. [1]에 적용하여 결정화도를 구하는 방법이다. 시료에 따라 최대값을 보이는 200 결정면이  $22.7^\circ$ 에서 나타나지 않고, 주변으로 이동되는 경우가 종종 있다. 따라서 본 연구에서는 각 시료의 특성을 고려하여 논문상의 조건 ( $2\theta=18, 22.7^\circ$ )으로 계산한 결정화도와 실제 최대값, 최소값을 이용하여 얻은 결정화도를 구하여 비교, 분석하였다.

$$x_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \quad \text{Eq. [1]}$$

where,

$I_{200}$  : Intensity at  $2\theta = 22.7^\circ$  or maximum intensity.

$I_{AM}$  : Intensity at  $2\theta = 18^\circ$  or minimum intensity.

### 2.2.2 CP/MAS solid-state $^{13}\text{C}$ NMR을 이용한 결정화도 평가

400 MHz의 solid-state NMR 을 이용하여 각 시료들을 spinning rate는 7 kHz, dwell time은 4초, 스캔 수는 2000으로 측정하였다.

#### (가) 시료 준비 및 평가

본 연구에서는 시료 준비 과정의 영향을 살펴보고자 시트상 시료의 형태를 변화시켜 측정하였다. 손 또는 가위로 절단하는 방법에 따라 결정성이 변화가 되는지와 제해리하여 플레이크상으로 만들었을 때의 결정성의 변화를 평가하고자 하였다.

#### (나) 결정화도 도출 방법

NMR은 각 chemical shift 범위에 따라 대응하는 탄소 번호가 상이한데, 보통 결정성을 분석하는 가장 간단한 방법으로 Atalla 등<sup>4)</sup>이 제시한 C4 피크를 이용한 C4 peak separation 방법을 이용하였다. C4 탄소부분인 79-92 ppm 에 초점을 맞추어, 결정 영역 86-92 ppm의 면적과, 비결정 영역 79-86 ppm의 면적을 구하여, 전체 면적 대비(79-92 ppm) 결정 영역의 면적으로 계산한다.

### 3. 결과 및 고찰

동일 시료의 플레이크상과 시트상 또는 분말상과 시트상간의 차이를 결정화도 분석을 통해 알아보고자 하였다. Fig. 1은 3종의 시료에 대해 문헌상에 제시된 18°와 22.7°와 실제 최대, 최소값을 이용하여 결정화도를 분석한 결과이다. 문헌상의 각도를 이용하여 평가한 경우 편차가 더 컸으며, 파우더와 시트상 시료 결과간의 경향도 나타나지 않았다.

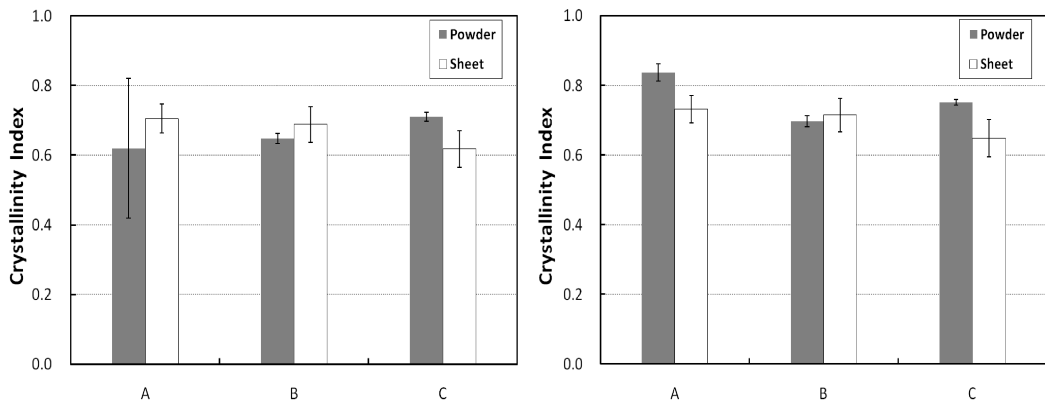


Fig. 1. WAXS crystallinity index of various celluloses calculated with values at 22.7 deg and 18 deg (left) and max and min values (right).

펠릿 형태로 만들 경우 시료의 무게에 따라 패드의 두께가 달라지며, 이는 감도의 차이를 유발할 수 있다. 이를 알아보기 위해 시료 무게를 달리하여 펠릿을 제조하고 측정된 결과가 Fig. 2에 제시되었다. 시료의 무게가 증가할수록 결정화도가 다소 높게 나오고 오차가 작았다. 또한 Fig. 1과 같이 최대, 최소값으로 평가한 것이 역시 특정 각도로 평가한 것보다 다소 높은 결과를 보이며 작은 오차를 보였다. 이는 WAXS법이 투과원리를 기본으로 하기 때문에 무게가 증가되어 투과되어 나온 X-선의 양이 많아짐에 따라 정확도가 높아져 오차값이 적게 나온 것으로 판단된다.

시료 조건 및 측정방법에 따른 먼 셀룰로오스 결정화도 평가

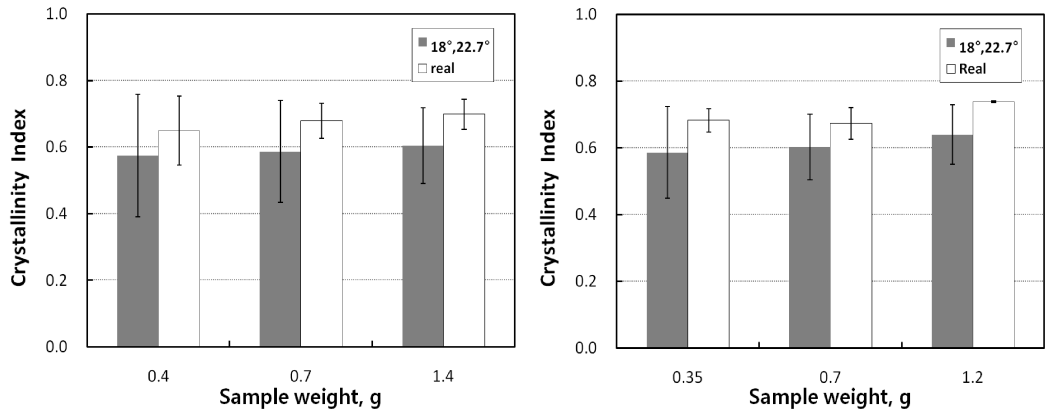


Fig. 2. WAXS crystallinity index of various celluloses depending on cacluation method: 22.7 deg and 18 deg (left) and min and max values (right).

CP/MAS solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR로부터 얻은 스펙트럼을 C4 peak separation법을 이용하여 평가한 결정화도가 Fig. 3에 제시되어 있다. 분말상 시료가 시트상 시료에 비해 낮게 평가되었다. 이는 분말상으로 시료를 준비할 때 시료에 변형이 가해져 일부 결정 영역이 손상되었기 때문으로 판단된다. 플레이크상 시료는 시트상과 매우 유사한 결정화도를 나타내었다.

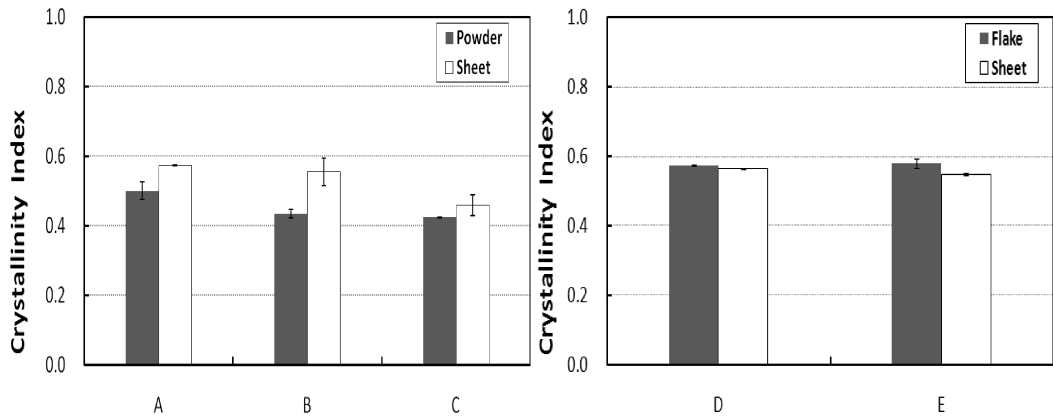


Fig. 3. NMR crystallinity index of various celluloses depending on the sample type.

#### 4. 결 론

면 셀룰로오스의 결정화도 측정을 위해, 시료상태, 측정방법을 달리하여 각 측정방법별 최적 시료의 제조 상태를 결정하고 각 방법별로 재현성을 알아보아 가장 신뢰성 있는 결과를 제시하고자 하였다. 광각 X-선 산란 분석법 (WAXS)은 다른 방법과의 상관성이 적고 시료의 형태에 따른 경향성이 낮으며 표준편차가 높아 다소 신뢰성이 떨어지는 것으로 판단된다. CP/MAS solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR 은 시료형태에 따른 차이가 거의 없어 시료준비과정이 용이하였다. 하지만 NMR 법은 상대적으로 측정시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

#### 사 사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업의 지원을 받아 수행되었음.

#### 인용문헌

1. Park, S., Johnson, D. K., Ishizawa, C. I., Parilla P. A. and Davis M. F., Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance, Cellulose, 16:641-647 (2009).
2. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A., Stahl, K., On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres, Cellulose, 12:563-576 (2005).
3. Segal L., Creely j. j., Martin A. E. and Conrad C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Res. J.29: 786-794 (1959).
4. Schroeder, L. R., Gentile, V. M., Atalla, R. H., Nondegradative preparation of amorphous cellulose, J Wood Chem Technol 6:1-14 (1986).
5. Lahaye, M., Rondeau-Mouro, C., Deniaud, E. and Buleon, A., Solid state  $^{13}\text{C}$  spectroscopy studies of xylans in the cell wall of *Palmaria palmate*, Carbohydr Res 338:1559-1569 (2003).

6. Mwaikambo L .Y. and Ansell M. P., The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement, *chem*, 272:108-116 (1999).
7. Maunu, S., Liitia, T., Kauliomaki, S., Hortling, B. and Sundquist, J., <sup>13</sup>C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps, *Cellulose*, 7:147-159 (2000).
8. Isogai, A., *AlCellulosic polymers*, Gilbert, R.D. (ed.), Hanser, pp.1-24 (1994)
9. Wakelin, J. H., Virgin, H. fssS. and Crystal, E., Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose, *J. App Phys*, 30 (11): 1654-1662 (1959).
10. Hatakeyama, T., Structure and properties of the amorphous region of cellulose, in "Cellulose structural and functional aspects", Kennedy, J.F. et al (Ed.), Ellis Horwood Ltd., pp.45-52 (1989).