

針葉樹材의 1次組織과 2次組織의 微細構造^{*1}

李元用^{*2} · 金南勳^{*3}

Fine Structure of the Primary and the Secondary Tissues in a Coniferous Wood^{*1}

Weon Yong Lee^{*2} · Nam-Hoon Kim^{*3}

ABSTRACT

The fine structures of the Primary and the secondary tissues in *Pinus densiflora* were examined by X-ray diffraction method.

The results obtained are summarized as follows;

1. D-spacings of (200) and (004) Planes had little difference in both tissues.
2. The crystallinity index of the primary tissue as observed was 23%, while that of the secondary tissue was 35 %.
3. The lateral crystallite size of both tissues had almost equal values.
4. The crystalline substances of the primary and the secondary tissues showed different patterns of orientation.

The former had a random orientation, whereas the latter showed an orientation of 20 to 25°.

* 1. 接受 · 1989年1月10日, Received January 10, 1989.

* 2. 江原大學校 林科大學 林產加工學科 教授
Dept. of Forest Products & Technology, College of Forestry,
Kangweon National University.

* 3. 東京大學 農學部 博士課程
Ph.D. Candidate, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Japan.

1. 序 言

木材의 微細構造인 셀룰로스의 相對結晶化度, 微結晶의 크기, 微結晶의 配向度 (microfibril의 傾斜角) 등은 木材의 物理的·力學的 및 化學的 性質과 깊은 相關關係를 갖고 있다. 그런데 X線回折法을 이용하여 大麻, 竹 등의 植物體에서 셀룰로스 結晶의 存在를 최초로 확인한 것은 Laue가 X線回折現象을 發見한 다음 해인 1913年의 Nishigawa와 Ono⁸⁾의 研究이다. 그후 Sponsler와 Dore¹³⁾가 셀룰로스結晶單位胞의 格子定數 [$a = 10.8 \text{ \AA}$, $b = 10.25 \text{ \AA}$ (纖維軸), $c = 12.2 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$]를 발표한 이후 현재에 이르기까지 셀룰로스의 結晶構造 및 微細構造에 關한 研究은 끊임없이 계속되고 있다. 이것은 植物體에서 生産되는 셀룰로스가 資源枯渴이 예상되는 미래의 唯一한 再生産 可能한 資源으로 認識되고 있기 때문이다.

그러나, 현재까지의 셀룰로스研究은 Valonia, Ramie, 및 Cotton 등의 非木材 셀룰로스에 注目되어 왔음뿐 셀룰로스資源으로서 가장 풍부한 木材셀룰로스에 關한 研究은 상당히 적었다. 이와같이 木材셀룰로스의 研究가 부진한 理由로서는 ① 셀룰로스의 含量이 낮고 (低結晶化度), ② 結晶의 크기가 작으며, ③ 리그린, 헤미셀룰로스 등의 물질과 結合하고 있어 셀룰로스만의 單離가 어렵다는 點등을 들 수 있다.

木材셀룰로스의 結晶構造에 關한 研究중에서 현재 흥미깊은 것은 Okano와 Koyanagi⁹⁾의 研究이다. 그들은 목재셀룰로스 중에서도 針葉樹, 闊葉樹, 및 竹 등의 사이에는 進化된 順序에 따라 셀룰로스 結晶單位胞의 格子定數에 多少 差가 있다고 하는 結果를 報告하고 있다. 이것은 Horii, Hirai와 Kitamaru,^{5,6)} VanderHart와 Atalla¹⁶⁾에 의해 보고된 셀룰로스 I (Cellulose I)에서도

Cotton과 Ramie形 ($I\alpha$), Valonia와 Bacteria形 ($I\beta$)의 두가지 形態가 存在한다고 報告한 內容과 유사한 點을 갖고 있다.

따라서 本 實驗에서는 同一 木材內에서도 分裂組織을 달리하여 生成되는 즉, 頂端分裂組織에서 由來하는 1次組織과 維管束形成層에서 由來하는 2次組織間의 셀룰로스의 微細構造 (結晶單位胞內에서 (200)面과 (004)面의 面間隔, 相對結晶化度, 微細結晶의 幅, 微結晶의 配向度)에 差가 있는지의 可能性을 X線回折法을 이용하여 檢討하였다.

2. 材料 및 方法

2.1. 供試試料

本實驗에 使用한 供試材는 1987年 6月下旬 江原大學校 演習林에서 伐採한 30年生 소나무 (*Pinus densiflora*)로 1次組織과 2次組織의 試料는 節間길이 32cm인 4年生가지의 中央部分에서 採取했다.

2.2. X線回折用試料의 作製

上記의 4年生 가지의 供試試料에서 實體顯微鏡의 관찰하에 1次組織과 2次組織을 分離했다. 1次組織의 試料의 경우는 보다좋은 X線回折圖를 얻기위해 壓縮成型機로 200Kgf/cm²의 壓力을 가해 두께 約 1mm, 密度 約 0.8 g/cm³ 程度의 試料를 作製했다.

2.3. X線回折

X線回折裝置는 眞空 Laue 카메라가 附着된 Rigaku製 Rotaflex (Ru-200BH)를 使用했다. X線發生의 對陰極은 銅을 使用하였다. 入射X線은 니켈필터 (Ni filter)로 $K\beta$ 선을 제거해 單色化한 $CuK\alpha$ 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)을 이용했고 X線回折圖의 촬영조건은 카메라長 5cm (試料와 필름간의 거리), Pinhole 직경 1mm, 露出 72時間, 電壓 50KV

電流 20 mA 및 Bias 50 이었다. 試料에는 標準試料로서 NaF ($d = 2.319 \text{ \AA}$) 粉末을 附着시켜 X線回折圖를 촬영했다.

2.4. 結晶單位胞의 面間隔 (d - Spacing) 의 測定

Fig.1.은 X線이 試料에 入射하여 試料의 結晶에 의해 回折되어 回折點을 나타내는 模式圖이다. 이 그림에서 다음의 관계가 성립한다.

$$l \cdot \tan 2\theta = \gamma \quad \text{..... ①}$$

l : 카메라長 (試料에서 필름까지의 거리)

γ : 直射點에서 回折點까지의 거리

2θ : 回折角

또 單色 X線에 의한 回折은 X線의 波長 λ , 面間隔 d, 入射 X線과 回折 X線이 이루는 角의 1/2 인 θ 의 관계에 의해 다음과 같이 설명할 수 있다.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{..... ②}$$

이 식은 Bragg 의 法則이라고 하며 回折이 일어나기 위한 기본적인 條件을 나타내고 있다. ①과 ②의 兩式에서

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \left[\frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\gamma}{l} \right) \right]} \quad \text{..... ③}$$

이므로 ③式을 이용하면 未知의 物質의 面間隔을 간단히 구할 수 있다.

2.5. 相對結晶化度의 測定

相對結晶化度의 測定方法은 X線을 이용하는 外에 NMR, IR 및 Accessibility의 測定 等의 方法이 있다.²¹⁾ X線回折法에 의한 相對結晶化度는 X線回折強度曲線의 全散亂強度에서 結晶에 의한 散亂強度部分과 非結晶에 의한 散亂強度部分과의 分離에 의해 求할 수 있다. 本實驗에서는 X線回折圖에서 Microdensitometer [Toyce Loebler社, (S3)] 를 이용해 X線回折強度曲線을 얻어 다음의 Segal 의 方法¹²⁾에 의해 相對結晶化度를 測定하였다.

$$I_{cr} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 (\%)$$

- I_{200} : $2\theta = 22.8^\circ$ 에 있어서 (200) 面의 回折強度
- I_{am} : $2\theta = 18^\circ$ 에 있어서의 回折強度 (非結晶物質에 의한 回折強度)

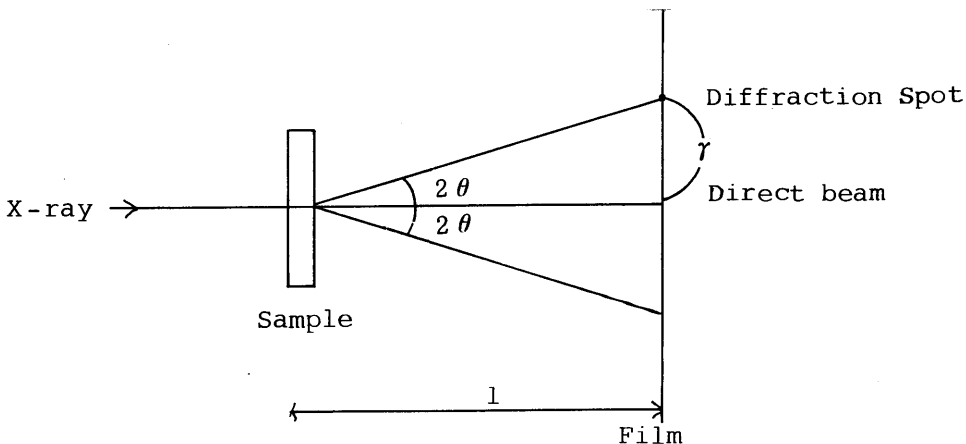


Fig.1. Schematic of taking X-ray diffraction diagrams

2.6. 微結晶의 幅의 測定

셀룰로스 微結晶의 幅은 X線回折曲線의 (1T0), (110) 및 (200) 面의 半價幅에 서 求할 수 있다. 本實驗에서는 Microdensitometer를 이용해 얻은 X線回折強度曲線의 (200) 面의 回折強度曲線을 Gaussian의 分포곡선으로 近似시켜 (200) 面의 半價幅으로부터 다음의 Scherrer式¹¹⁾에 의해 微結晶의 幅을 求했다.

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

- L_{hkl}: 微結晶의 幅
- K : 0.9
- λ : X線의 波長
(λ = 1.542)
- β : 半價幅 (radian)
- θ : 回折角

2.7. 微結晶의 配向度의 測定

X線回折法에 의한 微結晶의 配向度의 測定

은 Cave¹⁾, Meylan⁷⁾ 및 岡野¹³⁾의 方法이 있지만 本實驗에서는 X線回折圖의 (200) 面의 回折點의 arc에서 測定했다.²³⁾ 1次組織의 X線回折圖는 (200) 面의 回折이 円을 나타내고 있으므로 微結晶의 配向圖를 測定할 수 없었고, 2次組織에 대해서는 10枚의 回折圖에서 測定하여 平均値로 하였다.

3. 結果 및 考察

Fig2는 本實驗에서 使用한 소나무의 各試料 (成熟材, 1次組織, 2次組織)의 X線回折圖이다. [3枚의 回折圖는 公히 天然셀룰로스 (Cellulose I)임을 보여주고 있다] 또 本實驗에서 測定된 셀룰로스結晶의 面間隔, 相對結晶化度, 微結晶의 幅 및 微結晶의 配向度의 結果를 종합해 Table 1에 나타냈다.

3.1. 1次組織과 2次組織의 셀룰로스 結晶의 (200) 面과 (004) 面의 面間隔

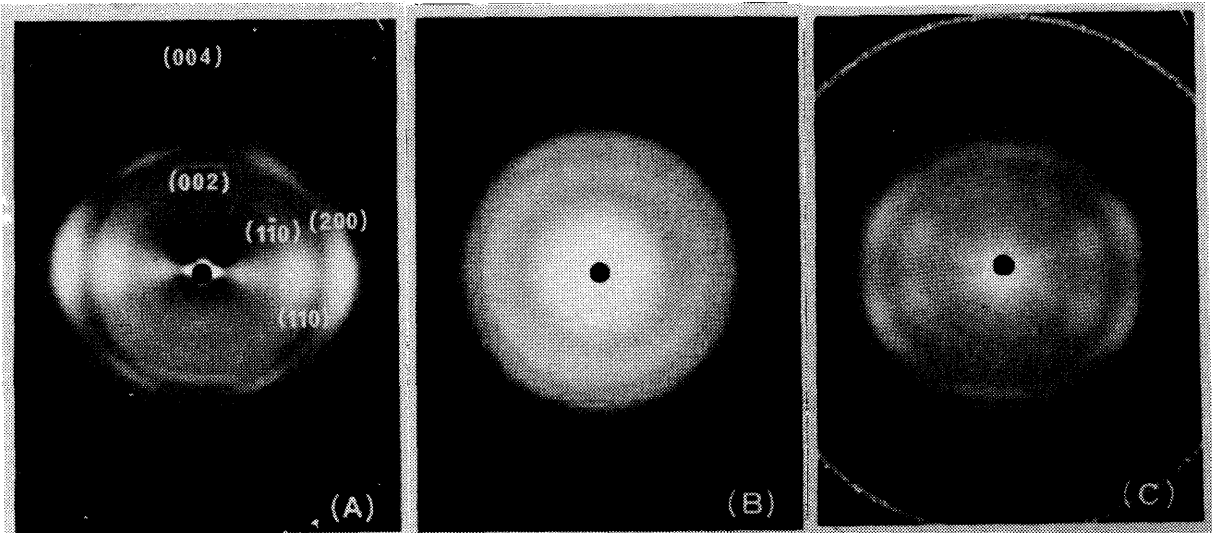


Fig.2. X-ray diffraction diagrams of: adult wood (A): Primary (B) and Secondary tissues (C) in Pinus densiflora, Fiber axis is vertical.

木材의 X線回折圖에서 代表的으로 나타나는 回折點은 赤道線의 (1TO), (110) 및 (200) 면과 子午線의 (002)와 (004) 면의 回折點이다 (Fig 2의 A).

그러나 本實驗의 1次組織과 2次組織의 X線回折圖에서는 低結晶化度, 리그린, 헤미셀룰로스에 의한 background 形式等の 영향에 의해 各 回折點이 명확히 나타나지 않기 때문에 回折強度曲線의 分離가 어려운 (1TO) 면과

(110) 면의 情報는 제외하고 비교적 回折強度曲線이 명확한 (200) 면과 (004) 면의 回折點에 대해서만 面間隔을 測定했다.

그 結果 1次組織과 2次組織에서 (200) 면의 面間隔은 共히 4.0 Å, (004) 면의 그것은 2.56 Å으로 兩 組織間의 差는 없었다.

木材셀룰로스의 (200) 면과 (004) 면의 面間隔에 대해 X線回折法을 이용한 研究에서 Okano와 Koyanagi⁹⁾는 針葉樹의 경우 各 各 3.95 Å과 2.59 Å을, 闊葉樹의 경우 各 各

Table 1. Fine Structure of the Primary and the secondary tissues in Pinus densiflora.

		Primary tissue	Secondary tissue
d-Spacing (Å)	(200)	4.0	4.0
	(004)	2.56	2.56
Crystallinity Index	(%)	23	35
Lateral Crystallite Site	(Å)	20	21
Crystallites Orientation	(°)	random	20 ~ 25

3.98Å과 2.59 Å의 結果를 報告하고 있으며, 이 面間隔과 子午線에서 測定한 (002) 면과 (004) 면의 強度比의 結果에서 針·闊葉樹間의 結晶構造의 差의 可能性을 示唆하고 있다.

그외에 Wellard¹⁷⁾는 Cotton의 (002) 면에 대해 3.907 Å을, Woodcock와 Sarko¹⁸⁾는 Ramie에서 3.90 Å의 結果를 報告하고 있다.

이러한 結果에서 木材의 셀룰로스와 非木材셀룰로스와는 面間隔에 多少 差를 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 木材의 경우는 리그린, 헤미셀룰로스등의 영향이 클 것으로 생각되기 때문에 針·闊葉樹間이나 1次組織과 2次組織사이에 셀룰로스結晶構造의 差異가 있는지의 여부는 더욱 檢討가 必要하다.

3.2. 1次組織과 2次組織의 相對結晶化度

셀룰로스의 相對結晶化度는 2相說의 立場에서 볼때 結晶領域과 非結晶領域의 比이다. 本實驗에서 求한 1次組織과 2次組織의 相對結晶化度는 Table 1에 나타난 것과 같이 各 各 23%와 35%를 보여주고 있다. 木材의 相對結晶化度는 研究者에 따라 測定方法은 틀리지만 X線回折法에 의해 30 ~ 54%의 結果가 報告되어 있다.²³⁾ 또, Fengel²⁾은 木材펄프에서 60~70%, 天然셀룰로스인 Ramie와 Cotton에서 約 70%의 結果를 報告하고 있으며, 最近 Revol, Dietrich와 Goring¹⁰⁾은 Valonia 95%, Ramie 83%, 木材펄프 67%의 相對結晶化度を 報告하고 있다.

따라서 木材셀룰로스의 相對結晶化度는 다른 天然셀룰로스보다 상당히 낮으며 특히 1次組織의 相對結晶化度는 2次組織이나 成熟材의 그것에 比해서도 多少 낮은 것으로 示唆되고

있다.

3.3. 1次組織과 2次組織의 微結晶의 幅

結晶內의 어느面에 의해 나타나는 X線 回折曲線의 幅은 Laue 조건과 構造因자의 積에 의해 決定된다.²¹⁾ 즉, 微結晶의 幅이 큰 경우는 回折曲線의 幅이 좁고, 微結晶의 幅이 작을수록 回折曲線의 幅은 넓어진다.

本實驗의 1次組織과 2次組織에서 求한 微結晶의 幅은 Table 1에 나타난 것과 같이 各各 20 Å^o과 21 Å^o이었다.

X線回折法을 이용한 微結晶幅의 最初의 研究는 Hengstenberg와 Mark⁴⁾가 非木材纖維인 Ramie에서 50~60 Å의 結果를 報告한데서 시작되었다.

木材의 微結晶의 幅에 關係서는 長澤²⁴⁾, 原田,²³⁾ Goto³⁾ 등에 의해 研究되어 本實驗의 結果와 거의 一致하는 20 Å 前後의 값을 報告하고 있다. Goto는 未處理 木材보다는 Holocellulose, 正常材보다는 G層(Gelatinous layer)의 경우가 더 큰 微結晶을 가진다고 報告하고 그 理由는 리그린이나 헤미셀룰로스의 量의 影響으로 생각했다.

Revol¹⁰⁾ 등은 Valonia에서 154 Å, Ramie 58 Å, 木材펄프 40 Å의 幅을 報告하고 있으며, Sugiyama 등^{14,15)}은 電子顯微鏡法에 의해 Valonia 셀룰로스의 格子像을 관찰해서 200×200 Å의 微結晶의 幅을 報告하고 있다.

따라서 木材셀룰로스의 微結晶의 幅은 相對結晶化도와 같이 非木材셀룰로스에 비해 상당히 작다. 그러나 1次組織과 2次組織 및 成熟材의 사이에는 微結晶 幅의 差는 없는 것이 示唆되었다.

3.4. 1次組織과 2次組織의 微結晶의 配向性

木材의 細胞壁에 있어서 微結晶의 配向은 相對結晶化도와 함께 木材의 物理的·力學的 性質에 깊게 關係한다. X線回折法에 의해 測

定되는 微結晶의 配向度는 試料木材 全體의 값으로 光學的 方法에 의해 求해지는 結果와는 多少 다른 의미를 갖는다. X線回折圖에 있어서 셀룰로스의 微結晶이 一定한 配向을 갖고 있는 경우는 回折點이 셀룰로스의 結晶軸과 수직방향에 나타난다 (Fig. 2의 A). 또 셀룰로스結晶이 一定한 配向을 갖지 않는 경우는 Debye-Scherrer 環으로 불리는 円形의 X線回折圖를 나타낸다.

本實驗의 1次組織(圖 2의 B)과 2次組織(圖 2의 C)의 微結晶의 配向은 圖 2에서 보는 것과 같이 1次組織은 無配向을, 2次組織은 纖維軸에 約 20~25°의 配向性을 갖는 微結晶과 無配向의 微結晶을 同時에 갖고 있는 것으로 생각된다.

木材의 微結晶의 配向度에 관한 X線의 研究에서 岡野等²⁰⁾과 租父江等²²⁾은 晩材보다는 早材가, 成熟材보다는 未熟材가 더 큰 配向度를 갖는다고 報告하고 있다.

따라서 本實驗의 結果 1次組織은 微結晶의 配向이 대단히 無秩序하게 配向하고 있어 2次組織이나 木材의 그외의 부분과도 다른 특이한 配向性을 갖고 있는 것이 示唆되었다.

要 約

X線回折法을 利用해 소나무 (*Pinus densiflora*)의 1次組織과 2次組織의 微細構造의 差를 檢討했다.

그 結果는 다음과 같다.

1. 1次組織과 2次組織에서 (200)面과 (004)面의 面間隔은 差異가 없었다.
2. 1次組織과 2次組織의 相對結晶化도는 各各 23%와 35%로 多少 差異가 있었다.
3. 微結晶의 幅은 1次組織과 2次組織과의 差異가 없었다.
4. 1次組織의 微結晶의 配向은 無配向을 나타냈지만 2次組織의 微結晶은 纖維軸에 20~25°의 配向度를 나타냈다.

參 考 文 獻

1. Cave, I.D.: Forest Products J. 16,37 (1966).
2. Fengel, D.; Wegener, G.: "Wood", Walter de Gruyter & Co., 90 (1984)
3. Goto, T.: Ph.D. Thesis, Kyoto Univ. (1976)
4. Hengstenberg, J.; Mark, H.: Z.Krist., 67 583 (1928)
5. Horii, F.; Hirai, A.; Kitamaru, R.: Macromolecules, 20, 2117 (1987)
6. Horii, F.; Hirai, A.; Kitamura, R.: ACS Symp. Series, No. 340, 119 (1987)
7. Meylan, B. A.: Forest Products J., 17, 51 (1967)
8. Nishikawa, S.; Ono, S.: Proceedings of the Tokyo Mathematico-physical Society, 2nd series, 7, 131 (1913)
9. Okano, T.; Koyanagi, A.: Biopolymers, 25, 851 (1986)
10. Revol, J.F.; Dietrich, A.; Goring, D.A.I.: Canadian J. Chem., 65, 1724 (1987)
11. Scherrer, P.: Göttinger Nachr., 2, 98 (1918)
12. Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, A.E., Jr.; Conrad, C.M.: Textile Research J., 29, 786 (1959)
13. Sponsler, L.O.; Dore, W.H.: Colloid Symposium Monograph, 4, 171 (1926)
14. Sugiyama, J.; Harada, H.; Fujiyoshi, Y.; Uyeda, N.: Mokuzaï Gakaish, 31, 61 (1985)
15. Sugiyama, J.; Harada, H.; Fujiyoshi, Y.; Uyeda, N.; Planta, 166, 161 (1985)
16. VanderHart, D.L.; Atalla, R.H.: ACS Symp. Series, No. 340, 88 (1987)
17. Wellard, H.J.: J. Polymer Sci., 13, 471 (1954)
18. Woodcock, C.; Sarko, A.: Macromolecules, 13, 1183 (1980)
19. 岡野健: 木材學會誌, 14, 358 (1968)
20. 岡野健; 佐藤達郎; 平井信二: 木材學會誌 15, 62 (1969)
21. 角戸正夫; 笠井暢民: 高分子X線回折, 丸善 (1968)
22. 祖父江信夫; 平井信之; 淺野猪久夫: 木材學會誌, 16, 262 (1970)
23. 島地謙; 須藤彰司; 原田浩: 木材の組織, 森北山版, (1976)
24. 長澤武雄: 日林誌, 19, 260 (1937)