

X線回折法에 의한 主要 침·활엽수재의 微細構造 解釋*1

李元用*2. 金南勳*2

Fine Structures of Some Major Softwoods and Hardwoods by X-ray Diffraction Methods*1

Won-Yong Lee*2. Nam-Hun Kim*2

ABSTRACT

Fine structures of some Korean woods were investigated by X-ray diffraction methods. Relative crystallinity measured by the Segal's method and by the area method was $53\pm 6\%$ and $43\pm 8\%$ in softwoods, and $54\pm 5\%$ and $45\pm 5\%$ in hardwoods, respectively. The crystallite dimension in width was $3.11\pm 0.45\text{nm}$ in softwoods and $3.22\pm 0.25\text{nm}$ in hardwoods. In the longitudinal direction, the dimension was $12.79\pm 0.89\text{nm}$ in softwoods and $12.60\pm 0.72\text{nm}$ in hardwoods. The d-spacings of (200) in equatorial and (004) in meridional layers were about 0.397 nm and about 0.260 nm, respectively. As a result, relative crystallinity, crystallite dimensions and d-spacings of (200) did not show any differences between the softwoods and hardwoods. The ratio of integrated intensities of (002) and (004), however, showed some differences between the softwoods and hardwoods. Namely, it was 0.101 ± 0.027 in softwoods and 0.138 ± 0.037 in hardwoods.

1. 서 론

목재세포벽의 미세구조인 結晶과 非結晶構造는 목재의 물리적, 역학적 및 화학적 성질과 매우 깊은 상관이 있다. 즉 목재세포벽중에서 cellulose microfibril을 구성단위로 하고 있는 壁層構造는 세포벽에 異方性を 비롯하여 다량의 수분을 보유할 수 있는 능력과 耐水性을 부여하고 있다. 또한 壁層의 microfibril은 cellulose의

결정을 골격으로 하여 구성되어 있으므로 목재 자체는 열역학적으로 거의 준안정적(meta-stable)인 재료로서의 특성을 나타내고 있으며 또한 목재의 물성중에서 역학적 성질인 引張強度, 彈性率, 硬度 등은 주로 목재의 결정구조에, 그리고 목재의 치수안정성이나 吸濕性, 收縮膨潤性, 誘電性 및 화학반응성 등은 주로 목재의 비결정구조에 의존하고 있는 것으로 생각되고 있다.

*1. 接受 1991年 12月 30日 Received December 30, 1991

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대육성 학술연구구성비에 의하여 연구되었음.

*2. 江原大學校 林科大學. College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

cellulose의 미세구조에 관한 연구는 X線回折法을 사용한 1913년의 Nishigawa와 Ono¹⁰⁾의 연구에 의해 시작되어, 최근 연구기기의 발달에 따라 IR법, NMR법 및 전자현미경법 등에 의하여 연구되어 cellulose가 만들고 있는 결정영역의 구조, 또는 cellulose, hemicellulose 및 lignin이 만드는 비결정구조에 대하여 몇개의 모델이 제안되어 있다. 그러나 이와 같은 모델을 목재가 나타내고 있는 여러 성질이나 물리적 또는 화학적으로 가공할 때의 현상설명에 직접 적용하기에는 아직도 만족할 만한 것은 못되는 것으로 생각되고 있다.

지금까지의 목재 cellulose에 관한 연구를 살펴보면 Nagasawa³⁹⁾는 침엽수재 8수종의 micell의 폭과 길이를 측정하였고, Preston^{18, 19)}은 X線回折圖의 가장 강한 강도를 나타내는 (200)의 回折點의 분포로부터 목재세포벽의 평균 micell 경사각을 구하는 방법을 제안했다. Cowdrey와 Preston²⁾은 X선회절법에 의해 측정된 micell 경사각과 탄성과의 관계를 보고하고 있고, Okano^{32, 33)}, Okano 등^{34, 36)}, Soube 등⁴⁰⁾, Paakkari와 Serimaa¹⁷⁾, Tanaka와 Koshijima²⁶⁾는 X선회절법에 의해 微結晶의 配向性を 비교적 상세히 검토하였다. Revol과 Goring²⁰⁾은 알칼리 처리에 의한 목재 cellulose의 變態를 연구하여 lignin이 分子鎖 packing의 변화를 방해한다고 보고하고 있고, Murase 등⁹⁾은 알칼리에 의한 목재 cellulose의 팽윤은 lignin에 의해 억제된다고 보고하고 있다. Tanka 등²⁷⁾은 compression wood와 opposite wood의 미세구조를 연구하여 보고하고 있다. Nishimura 등¹¹⁻¹³⁾은 목재세포벽의 非結晶構造, 結晶의 크기, 結晶化度 등에 관해 보고하고 있다. 최근, 목재 cellulose의 결정구조에 관한 연구중에서 관심이 집중되고 있는 것은 Nishimura 등¹³⁾, Okano와 Koyanagi¹⁵⁾, Okano 등¹⁶⁾의 연구이다. 여기서 Nishimura 등¹³⁾은 Red meranti재의 cellulose는 cellulose I이 아닌 cellulose IV라고 결론 짓고 있고, Okano와 Koyanagi¹⁵⁾, Okano 등¹⁶⁾은 목재의 cellulose 중에서도 침엽수, 활엽수 및 대나무 등의 사이에는 진화된 순서에 따라 cellulose의 結晶單位胞의 面間隔 및 格子定數에 차이가 있다고 제안하고 있다. 이상과 같이 국외에서는 목재 cellulose의 미세구조에 관한 연구가 꾸준히 이루어져 상당한 결실을 보고 있으나 국내에서는 최근

Lee 등³⁸⁾이 침엽수재의 1次組織과 2次組織의 相對結晶化度, 面間隔, 配向度, 結晶의 크기 등을 측정하여 보고한 것이 있을 뿐으로 앞으로의 많은 연구가 기대된다.

현재 목재 cellulose의 결정구조에 관한 연구가 수나 내용면으로 valonia, ramie, cotton, bacteria 등의 비목재 cellulose에 훨씬 못 미치고 있는데 이와 같이 목재 cellulose의 결정구조에 관한 연구가 부진한 이유로서는, ①cellulose의 함유량이 낮고(저결정화도), ②결정의 크기가 작으며, ③hemicellulose, ligin 등의 성분과 결합되어 matrix 구조를 이루고 있어 cellulose의 單離가 어렵다는 점 등을 들 수 있으며, 때문에 연구자들에 의해 연구재료로서는 각광을 받지 못하고 있다. 그러나 현재의 목재 cellulose의 결정구조, 특히 分子鎖의 packing(parallel 혹은 antiparallel) 및 분자쇄의 形態(bent 혹은 bent & twisted), 기본단위의 유무, 水素結合의 質과 數 등은 목재 cellulose가 천연 cellulose의 일종이라는 전제하에 非木材 cellulose의 결정구조로부터 유추해서 생각하고 있으나 이것은 Nishimura 등¹³⁾, Okano 등^{15, 16)}, Attalla 등¹⁾의 연구와 관련시켜 보면 불합리한 점이 많다. 따라서 목재 cellulose와 비목재 cellulose를 동일한 결정 model로 설명한다는 것은 아직 불가능하다.

현재 석유 및 석탄자원의 고갈이 예상되는 가까운 장래의 대체자원으로서 cellulose 자원의 유효이용은 cellulose 연구자들의 topic이다. 특히 cellulose 자원으로서 가장 풍부한 목재 cellulose에 관한 기초연구는 세계적으로 활발히 시작되어 그 연구의 속도는 더욱 가속화되고 있다.

이러한 시점에서 본 연구에서는 cellulose의 미세구조의 연구에 가장 적합하다고 생각되는 X線回折法을 이용하여 우리나라산의 주요한 경제수종인 침·활엽수 각 5수종, 계 10수종을 선택하여 그 목재 cellulose의 相對結晶化度, 주요 結晶面의 面間隔, 強度比 및 結晶의 크기를 연구 및 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시수종

다음의 우리나라산 침·활엽수재 각각 5수종, 계 10수종을 사용하였다.

2.1.2 X線回折用 시료제작

시료는 각 수종의 성숙재부에서 두께(방사방

향) 약 1mm, 폭(접선방향) 약 10mm, 길이(섬유방향) 약 20mm의 板目板을 채취하여 사용하였다. 침엽수는 晩材部를, 활엽수는 早材部를 제외한 부분을 시료로서 사용하였다. 시료의 함수율은 $15 \pm 2\%$ 로 조정하였다.

Table 1. Species

Gymnosperms	Angiosperms
잣나무(<i>Pinus koraiensis</i> S. et Z.)	상수리나무(<i>Quercus acutissima</i> C.)
소나무(<i>Pinus densiflora</i> S. et Z.)	밤나무(<i>Castanea crenata</i> S. et Z.)
낙엽송(<i>Larix kaempferi</i> G.)	느티나무(<i>Zelkova serrata</i> M.)
전나무(<i>Abies holophylla</i> M.)	자작나무(<i>Betula platyphylla</i> S., var. <i>japonica</i> H.)
은행나무(<i>Ginkgo biloba</i> L.)	물푸레나무(<i>Fraxinus rhynchophyllus</i> H.)

2.2 방법

2.2.1 실험장치

眞空 카메라가 부착된 X線回折裝置(RU-200 BH, 50kV, 20mA)와 Diffractometer(JDX-5B)를 사용하였다. X선은 Ni filter로 單色化한 CuK α 선($\lambda=0.1542\text{nm}$)을 사용하였고, Diffractometry의 조건은 다음과 같다.

(反射法, 35kV, 20mA, Divergence Silt=1.0mm ϕ , Scattering Silt=2.0mm ϕ , Receiving Slit=2.0mm ϕ , Scanning Speed=1 $^\circ$ /min, Chart Speed=20mm/min, R.H.=30~60%)

2.2.2 X線回折強度曲線의 해석

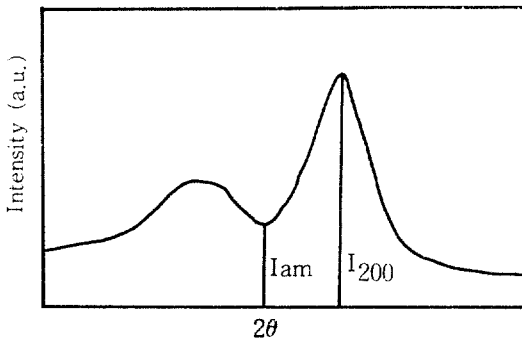


Fig.1. An equatorial x-ray diffractogram of wood for calculating relative crystallinity by Segal's method.

I_{200} : The maximum intensity of (200) lattice diffraction.

I_{am} : The intensity from amorphous background scatter.

2.2.2.1 相對結晶化度(Relative crystallinity)의 측정

X선을 시료에 입사시키면 여러 각도로 X선이 散亂되지만 그들의 全散亂強度는 조사체적중에 포함되는 電子數에만 의존하고 시료중의 원자나 분자의 배열상태와는 관계가 없다. 따라서 結晶散亂과 非結晶散亂을 분리하여 상대결정화도는 다음의 식에 의해 구할 수 있다.

(相對結晶化度)

$$= (\text{全結晶散亂強度}) / (\text{全散亂強度})$$

본 실험에서는 다음의 Segal법²³⁾(Fig.1) 및 면적법³¹⁾(Fig.2)에 의해 측정하였다.

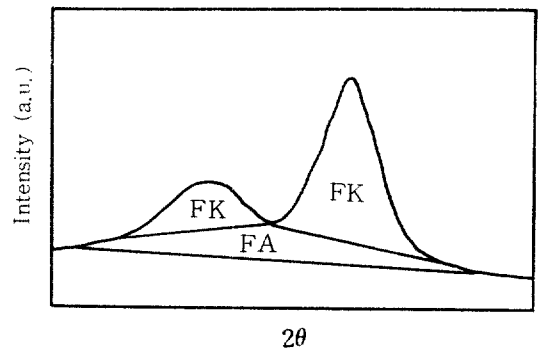


Fig.2. An equatorial x-ray diffractogram of wood for calculating reative crystallinity by area method.

FK : Crystalline portion

FA : Amorphous portion

Segal법 Cr. (%) = $[(I_{200}-I_{am})/I_{200}] \times 100$
 면적법 Cr. (%) = $[(I_{110}+I_{\bar{1}\bar{1}0}+I_{200}) / (I_{110}+I_{\bar{1}\bar{1}0}+I_{200}+I_{am})] \times 100$

- $I_{\bar{1}\bar{1}0}$: ($\bar{1}\bar{1}0$)의 회절강도($2\theta=14.7^\circ$)
- I_{110} : (110)의 회절강도($2\theta=16.2^\circ$)
- I_{200} : (200)의 회절강도($2\theta=22.8^\circ$)
- I_{am} : 비결정부분의 회절강도($2\theta=18^\circ$)

2.2.2.2 面間隔(d-spacing)의 측정

結晶內의 格子面 사이의 수직거리를 면간격이라고 하며 d로 표시한다. 면간격 d는 面指數(hkl) 및 格子定數(a, b, c, α, β, γ)의 關數인데 그 관계는 結晶系에 따라 다르며 單斜晶計에서는 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$1/d^2 = 1/\sin^2\gamma (h^2/a^2 + k^2/b^2 + \ell^2\sin^2\gamma/c^2 - 2hkc\cos\gamma/ab)$$

또한 單色 X선에 의한 結晶面의 回折은 다음의 Bragg 법칙에 의해 설명된다.

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots(1)$$

- θ : Bragg 각
- n : 反射次數(정수)
- λ : X선의 파장

또 카메라長 (l), 직사점에서 회절점까지의 거리(r) 및 회절각(θ)의 관계에 의해 다음의 식이 성립한다.

$$l \cdot \tan 2\theta = r \dots\dots\dots(2)$$

이상의 (1), (2)의 두 식에서 d는 다음과 같이 구하였다.

$$d = \lambda / 2 \sin \{1/2 \tan^{-1}(r/\ell)\} \dots\dots(3)$$

2.2.2.3 子午線의 強度比 측정

결정의 構造因자를 검토하면 시료간의 결정 구조의 차이를 알 수 있다. 따라서 子午線의 (002)과 (004)의 強度比는 다음과 같이 구하였다.

$$R = I(002) / I(004) = f(Zn)$$

R은 원자의 z좌표만으로 정해진다.

2.2.2.4 목재 cellulose 결정의 폭과 길이 측정

cellulose 미결정의 크기는 Laue關數로 설명되는 X선 回折強度曲線의 (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (200) 및 (004) 강도곡선의 半幅이나 積分幅을 이용하여 구할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 각 면의 회절강도곡선을 Gaussian 分布曲線으로 근사시켜 반폭으로부터 다음의 Scherrer식(22)에 의하여 微結晶의 폭과 길이를 계산하였다.

$$L_{hkl} = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$$

- L : 미결정의 폭 또는 길이
- k : 0.9 (적분폭의 경우는 1.05)
- λ : X선의 파장 ($\lambda=0.1542\text{nm}$)
- β : 半幅(radian)
- θ : 회절각

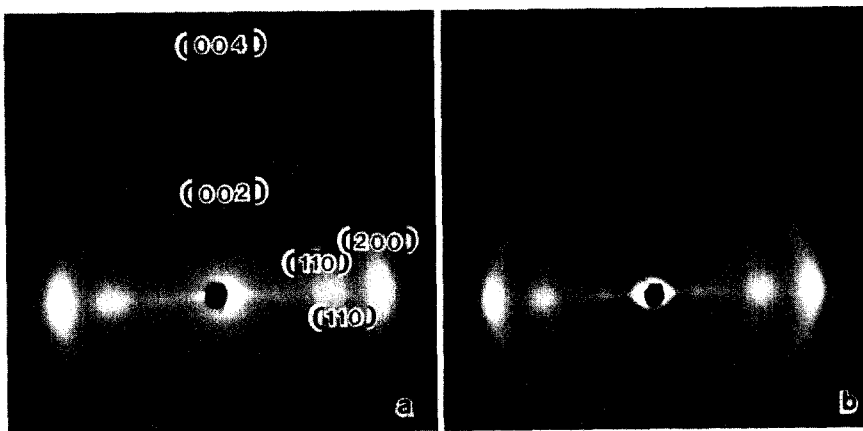


Fig. 3. X-ray fiber diffraction diagrams of *Pinus koraiensis*(a) and *Quercus acutissima*(b). Fiber axis is vertical.

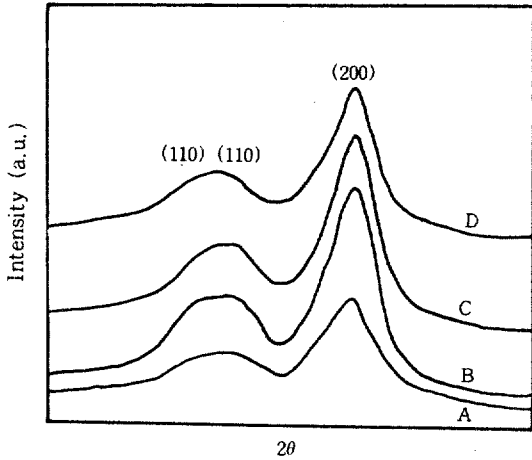


Fig. 4. Equatorial x-ray diffractograms of *Pinus densiflora*(A), *Pinus koraiensis*(B), *Quercus acutissima*(C) and *Zelkova serrata*(D).

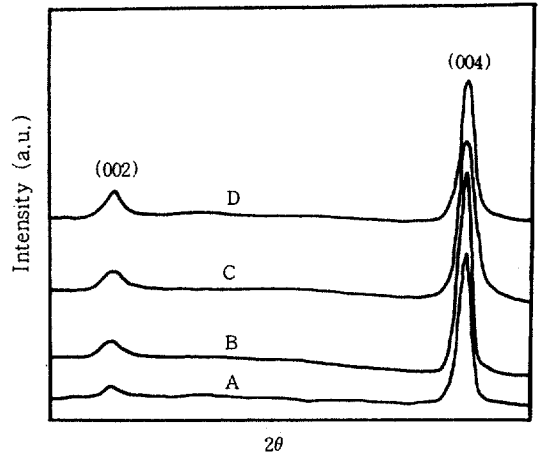


Fig. 5. Meridional x-ray diffractograms of *Pinus densiflora*(A), *Pinus koraiensis*(B), *Quercus acutissima*(C) and *Zelkova serrata*(D).

3. 결과 및 고찰

3.1 相對結晶化度

Fig.3은 잣나무와 상수리나무의 X線回折圖로赤道線의 (110)과 (110)이 겹쳐져 분리하기 어려운 목재cellulose의 전형적인 특징을 보여주고 있다. 또 Diffractometer를 사용하여 얻은 목재 cellulose의 적도선과 자오선의 전형적인 X선회절강도곡선을 Fig.4와 5에 나타냈다.

국내산 침·활엽수재 10수종의 상대결정화도의 측정결과는 Table 2와 같이 침엽수재는 Segal법에 의해 45~62(53±6)%, 면적법에 의

해 32~54(43±8)%를 나타내고 있으며, 활엽수재는 Segal법에 의해 50~64(54±5)%, 면적법에 의해 38~53(45±5)%의 상대결정화도를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면 침·활엽수간의 상대결정화도의 차이는 거의 없는 것으로 생각되고 있으며, 측정방법에 따라서 Segal법에 의한 것이 면적법에 의한 것보다 약 10%정도 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 현재의 연구방법으로서는 纖維狀試料의 결정영역량과 비결정영역량의 절대치를 구할 수 없으므로 상대적인 값에 의해 결정화도를 구하기 위한 여러가지 방법이 제안되고 있는데, 본 실험과 같이 계

Table 2. Relative crystallinity of some Korean woods.

Gymnosperms	Relative crystallinity(%)		Angiosperms	Relative crystallinity(%)	
	Segal's method	Area method		Segal's method	Area method
<i>P. koraiensis</i>	59	50	<i>Q. acutissima</i>	64	53
<i>P. densiflora</i>	48	36	<i>C. crenata</i>	50	38
<i>L. kaempferi</i>	54	46	<i>Z. serrata</i>	50	43
<i>A. holophylla</i>	62	54	<i>B. platyphylla</i>	55	48
<i>G. biloba</i>	45	32	<i>F. rhynchophyllus</i>	52	43
Range	45-62	32-54		50-64	38-53
Mean	53± 6	43± 8		54± 5	45± 5

산방법의 차이에 따른 결과의 차이는 불가피한 것으로 생각된다. 다음 수종별로 상대결정화도를 비교하여 보면 침엽수에서는 전나무와 잣나무가, 활엽수에는 상수리나무가 비교적 높은 상대결정화도를 보여주고 있다.

목재 및 천연 cellulose섬유의 상대결정화도에 관한 연구는 비교적 많다. 최근 Wang과 Chiu²⁸⁾는 삼나무의 실생목과 삼목의 결정화도를 Segal 법과 면적법을 사용하여 각각 50~70%와 40~60%의 값을 보고하고 있다. 또 Revol 등²¹⁾은 Valonia 95%, Ramie 83%, Black spruce의 Kraft pulp 67%의 상대결정화도를 보고하고 있다. Okano³⁵⁾는 소나무 晩材部(配向試料)를 사용하여, (004)의 全干涉散亂強도와 결정에 의한 散亂이 무시되는 $2\theta=60^\circ$ 의 全散亂強도의 비에 의해 상대결정화도를 계산하는 독특한 방법으로 37~54%의 값을 보고하고 있다. 이 외에 Hermans 등⁶⁾, Sobue 등⁴⁰⁾, Suzuki³⁷⁾, Lee⁷⁾, Marton 등⁸⁾의 많은 보고가 있다. 또 Lee 등³⁸⁾은 소나무재의 1次組織과 2次組織의

결정화도를 Segal법에 의해 각각 23%와 35%로 보고하고 있다. 既往의 연구와 본 실험의 결과에서 목재 cellulose의 상대결정화도는 약 30~60%로 다른 cellulose재료와 비교하여 상당히 낮은 값을 보여주고 있는 것을 알 수 있다.

3.2 微結晶의 크기

결정내의 어느 면에 의해 나타나는 X선회절 강도곡선의 폭은 Laue 조건과 構造因子에 의해 결정된다. Scherrer식에 의해 계산한 10수종의 결과는 Table 3과 같이 적도선의 (200)에서 구한 미결정의 폭은 침엽수에서 2.53~3.90(3.11±0.45)nm, 활엽수에서 2.91~3.51(3.22±0.25)nm이며, 자오선의 (004)에서 구한 미결정의 길이는 침엽수에서 12.04~13.88(12.79±0.89)nm, 활엽수에서 12.07~13.90(12.60±0.72)nm였다. 본 실험에서 얻어진 미결정의 폭은 Nagasawa³⁹⁾, Wardrop²⁹⁾, Harada 등³⁾, Marton 등⁸⁾이 보고하고 있는 2~3nm의 값과 거의 일치하고 있다.

Table 3. Crystallite dimensions of some Korean woods.

Gymnosperms	Crystallite dimensions(nm)		Angiosperms	Crystallite dimensions(nm)	
	Width	Length		Width	Length
<i>P. koraiensis</i>	3.02	13.88	<i>Q. acutissima</i>	3.51	12.85
<i>P. densiflora</i>	2.53	12.07	<i>C. crenata</i>	2.91	12.07
<i>L. kaempferi</i>	3.18	12.04	<i>Z. serrata</i>	3.44	12.07
<i>A. holophylla</i>	3.90	13.88	<i>B. platyphylla</i>	3.30	12.10
<i>G. biloba</i>	2.92	12.06	<i>F. rhynchophyllus</i>	2.96	13.90
Range	2.53-3.90	12.04-13.88		2.91-3.51	12.07-13.90
Mean	3.11±0.45	12.79±0.89		3.22±0.25	12.60±0.72

한편, Harada 등³⁾은 소나무의 미처리재보다는 holocellulose가, 정상재와 compression wood 보다는 tension wood의 G-layer가 더 큰 미결정을 가지며, Valonia의 X선회절도의 (110)에서 결정의 폭을 계산하여 목재 cellulose보다 훨씬 큰 11.9nm의 값을 보고하고 있다. Revol 등²¹⁾은 Valonia에서 15.4nm, Ramie에서 5.8nm, 목재펄프에서 4.0nm의 폭을 보고하고 있으며, Sugiyama 등^{24, 25)}은 전자현미경법에 의해 Valonia cellulose의 格子像을 관찰하여 20×20nm의 미결정의 폭을 보고하고 있다.

미결정의 길이는 주로 침엽수재를 사용하여 측정하였는데 Nagasawa³⁹⁾는 60nm, Suzuki³⁷⁾는 20nm, Marton 등⁸⁾은 8-16nm, Nishimura 등¹⁴⁾은 25.8nm의 값을 보고하고 있다. 특히 Marton 등은 Norway spruce에 관한 연구에서 年輪 증가에 따라 미결정의 길이는 증가하다가 10연륜정도부터 일정하게 된다고 보고하고 있다.

3.3 面間隔

목재 및 천연셀룰로오스 결정의 X선회절도에

나타나는 중요한 格子面은 赤道線에서 (110), (110) 및 (200), 子午線에서 (002) 및 (004)이다. 그러나 일반적으로 목재cellulose는 低結晶化度 및 lignin과 hemicellulose에 의한 background의 形成 등의 영향에 의해 적도선의 (110)과 (110)의 강도곡선의 분리가 어렵다. 따라서 본 실험에서는 peak의 위치가 명확한 赤道線의 (200)과 子午線 (004)의 면간격을 측정하였는데 그 결과는 Table 4와 같다. 즉 (200)의 면간격은 침·활엽수재에서 거의 차이가 없는 0.394-0.402nm의 범위였고, (004)의 면간격도 침·활엽수재에서 모두 0.260nm 정도였다. 여기서 (004)면의 0.260nm는 cellulose 결정단 위포의 纖維周期인 1.03nm의 약 1/4이다.

한편 Wellard³⁰⁾는 bacterial cellulose, ra-

mie, cotton 및 valonia 등 cellulose I의 적도선의 각 面間隔과 格子定數를 계산하여(200)에 대해 0.3899nm-0.3915nm의 값을 보고하고 있다. 또한 Okano와 Koyanagi¹⁵⁾, Okano 등¹⁶⁾은 침엽수 17종, 활엽수 61종의 적도선과 자오선의 회절강도곡선의 면간격을 계산하여, (200)과 (004)의 面間隔은 침엽수에서 각각 0.395nm와 0.259nm, 활엽수에서는 각각 0.398nm와 0.259nm로서 (200)의 면간격의 차이를 보고하고 있다. 이들은 (200)의 면간격과 격자정수 γ 의 차이에 의해 침·활엽수간에 결정구조의 차이의 가능성을 시사하였다. 그러나 본 실험에서는 그와 같은 침·활엽수간의 차이를 확인할 수 없었다. 이 문제에 대해서는 더 많은 재료를 이용한다면 심도있는 검토가 필요하다.

Table 4. Observed d-spacings of some Korean woods.

Gymnosperms	d-spacings (nm)		Angiosperms	d-spacings (nm)	
	(200)	(004)		(200)	(004)
<i>P. koraiensis</i>	0.396	0.260	<i>Q. acutissima</i>	0.395	0.260
<i>P. densiflora</i>	0.396	0.260	<i>C. crenata</i>	0.402	0.260
<i>L. kaempferi</i>	0.400	0.261	<i>Z. serrata</i>	0.394	0.260
<i>A. holophylla</i>	0.394	0.260	<i>B. platyphylla</i>	0.397	0.259
<i>G. biloba</i>	0.395	0.260	<i>F. rhynchophyllus</i>	0.400	0.260
Range	0.394-0.400	0.260-0.261		0.394-0.402	0.259-0.260
Mean	0.396±0.002	0.260		0.398±0.003	0.260

3.4 回折強度比

子午線의 (002)과 (004)의 회절강도비는 섬유 축방향의 결정구조를 나타낸다. 결정의 干涉에

의한 X선회절강도는 構造因子 $F(hk\ell)$ 의 자승에 비례한다. Table 5에 나타낸 회절강도비를 고찰하여 보면 침엽수재가 0.054-0.138(0.101±0.027), 활엽수재가 0.082-0.189(0.138±0.037)

Table 5. Integrated intensity ratios of some Korean woods.

Gymnosperms	I_{002} / I_{004}	Angiosperms	I_{002} / I_{004}
<i>P. koraiensis</i>	0.113	<i>Q. acutissima</i>	0.118
<i>P. densiflora</i>	0.110	<i>C. crenata</i>	0.189
<i>L. kaempferi</i>	0.138	<i>Z. serrata</i>	0.082
<i>A. holophylla</i>	0.054	<i>B. platyphylla</i>	0.136
<i>G. biloba</i>	0.102	<i>F. rhynchophyllus</i>	0.166
Range	0.054-0.138		0.082-0.189
Mean	0.101±0.027		0.138±0.037

로서 활엽수재는 침엽수재보다 다소 큰 값을 보여주고 있다. Okano 등^{15, 16)}은 침·활엽수재간의 자오선의 회절강도비를 측정하여 침엽수재는 평균 0.079, 활엽수재는 평균 0.123의 결과를 얻고 이는 分子類 軸方向의 결정구조의 差異에 의한 것으로 생각하였다. Hayashi 등⁵⁾도 일찍이 cellulose I과 cellulose II의 회절강도비를 구해 각각 0.056과 0.50로 양자간에 큰 차이를 발견하여 결정구조의 차이를 설명하였다. 본 실험의 침·활엽수재간의 강도비의 차이는 Okano 등^{15, 16)}, Hayashi 등⁵⁾의 결과와 일치하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 아직은 이에 관한 보다 폭넓은 연구와 검토가 필요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

X線回折法을 이용하여 주요 침·활엽수재의 相對結晶化度, 結晶의 폭과 길이, 面間隔 및 強度比를 조사하였다. Segal 법에 의한 상대결정화도는 침엽수재 $53 \pm 6\%$, 활엽수재 $54 \pm 5\%$ 였고, 面積法에 의한 그것은 침엽수재 $43 \pm 8\%$, 활엽수재 $45 \pm 5\%$ 였다. 결정의 幅은 침엽수재 $3.11 \pm 0.45\text{nm}$, 활엽수재 $3.22 \pm 0.25\text{nm}$ 였고, 길이는 침엽수재 $12.79 \pm 0.89\text{nm}$, 활엽수재 $12.60 \pm 0.72\text{nm}$ 였다. 赤道線의 (200)과 子午線의 (004)의 면간격은 각각 0.397nm 와 0.260nm 였다. 이상의 결과에서 상대결정화도, 결정의 크기 및 면간격은 침·활엽수재간에 거의 차이가 없는 것이 示唆되었다. 그러나 자오선의 (002)와 (004)의 강도비는 침엽수재 0.101 ± 0.027 , 활엽수재 0.138 ± 0.037 로 활엽수재가 다소 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Atalla, R. h. 1989. Patterns of aggregation in native celluloses: implication of recent spectroscopic studies. "Wood and Cellulosics". J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, Eds., Ellis Horwood Ltd., : 61-73.
2. Cowdrey, D. R. and R. D. Preston, 1966. Elasticity and microfibrillar angle in the wood of sitka spruce. *proc. Roy. Soc.*,

B166 : 245-272.

3. Harada, H. and T. Goto. 1982. The structure of cellulose microfibrils in Valonia. "Cellulose and other natural polymer systems". R. Malcolm Brow, Jr., Eds., Plenum press, p : 383-401.
4. Hasegawa, Y., T. Yamada, and K. Sumiya. 1970. Formation of wood under restraint and properties of the wood. *Wood Research*, 49 : 1-17.
5. Hayashi, J., A. Sueoka., J. Ookita., and S. Watanabe. 1973. On the existances of cellulose III I, III II, IV I and IV II. *Nippon kagaku Kaishi* : 146-152.
6. Hermans, P. H. and A. Weidinger. 1948. Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. *J. Appl. Phys.*, 19 : 491-506.
7. Lee, C. L. 1961. Crystallinity of wood cellulose fibers studied by x-ray methods. *Forest Products Journal* : 108-112.
8. Marton, R., P. Rushton, J. S. Sacco, and K. Sumiya. 1972. Dimensions and ultrastructure in growing fibers. *Tappi*, 55 : 1499-1504.
9. Murase, H., J. Sugiyama., H. Saiki, and H. Harada. 1988. The effect of lignin on mercerization of cellulose in wood. (An electron diffraction study on the transformation from cellulose I to cellulose II). *Mokuzai Gakkaishi*, 34 : 965-972.
10. Nishikawa, S. and S. Ono. 1913. Transmission of X-ray through fibrous, lamellar and granular substances. *Proc. Tokyo Math. -Phys. Soc.*, 7 : 131-138.
11. Nishimura, H., T. Okano, and Asano, I. 1981. Fine structure of wood cell walls I. (Structural features of noncrystalline substances in wood cell walls). *Mokuzai Gakkaishi*, 27 : 611-617.
12. Nishimura, H., T. Okano, and I. Asano. 1981. Fine structure of wood cell walls II. (Crystallite size and several peak positions of X-ray diagram of cellulose

- 1). *ibid*, 27 : 709-715.
13. Nishimura, H., T. Okano, and I. Asano. 1982. Fine structure of wood cell walls III. (On the natural occurrence of cellulose IV₁ in Red meranti). *ibid*, 28 : 484-485.
 14. Nishimura, H., T. Okano, and I. Asano. 1982. Fine structure of wood cell walls (size and disorder parameter of cellulose crystallites in Akamatsu wood and ramie fibers). *ibid*, 28 : 659-668.
 15. Okano, T. and A. Koyanagi. 1986. Structural variation of native cellulose related to its source. *Biopolym.* 25 : 851-861.
 16. Okano, T., A. Koyanagi., Y. Kondo, and A. Sarko. 1989. Structural variation of native cellulose related to its source. *Appl. Polym. Sci. Sympo.*, 43 : 53-65.
 17. Paakkari, T. and R. Serimaa. 1984. A study of the structure of wood cells by x-ray diffraction. *Wood Sci. Tech.*, 18 : 79-85.
 18. Preston, R. D. 1952. "The molecular architecture of plant cell walls". Chapman and Hall, p. 113-151.
 19. Preston, R. D. 1974. "The physical biology of plant cell walls". Chapman and Halls, : 276-326.
 20. Revol, J. F. and Goring, D. A. I. 1981. On the mechanism of the mercerization of cellulose in wood. *J. Appl. Polm. Sci.*, 26 : 1275-1282.
 21. Revol, J. F., A. Dietrich, and D. A. I. Goring. 1987. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Can. J. Chem.*, 65 : 1724-1725.
 22. Scherrer, P. 1918. *Gottinger Nachr.*, 2 : 98.
 23. Segal, L., J. J. Creely., A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* : 786-794.
 24. Sugiyama, J., H. Harada., Y. Fujiyoshi, and N. Uyeda. 1984. High resolution observations of cellulose microfibrils. *Mokuzai Gakkaishi*, 30 : 98-99.
 25. Sugiyama, J., H. Harada., Y. Fujiyoshi, and N. Uyeda. 1985. Lattice images from ultrathin sections of cellulose microfibrils in the cell wall of *Valonia macrophysa Kutz. Planta*, 166 : 161-168.
 26. Tanaka, F. and T. Koshijima. 1984. Orientation distributions of cellulose crystallites in *Pinus densiflora* woods. *Wood Sci. Technol.*, 18 : 177-186.
 27. Tanaka, F. and T. Koshijima. 1981. Characterization of cellulose in compression and opposite woods of a *Pinus densiflora* tree grown under the influence of strong wind. *Wood sci. Tech.*, 15 : 265-273.
 28. Wang, S. Y. and C. M. Chiu. 1990. The wood properties of Japanese Cedar originated by seed and vegetative reproduction in Taiwan IV. *Mokuzai Gakkaishi*, 26 : 909-916.
 29. Wardrop, A. B. 1954. The fine structure of the conifer tracheid. *Holzforschung*, 8 : 12-29.
 30. Wellard, H. J. 1954. Variation in the Lattice Spacing of Cellulose. *J. Polm. Sci.*, 13 : 471-476.
 31. R. W. Wellwood., C. B. R. Sastry., M. M. Micko, and L. Paszner. 1975. *Mokuzai Gakkaishi*, 21 : 272-277.
 32. 岡野 健. 1968. X線回折による木材細胞膜中の微結晶配列に関する研究. *日本木材學會誌*, 14 : 148-154.
 33. 岡野 健. 1968. ミセル傾角とX線回折寫眞について. *日本木材學會誌* 14 : 358-362.
 34. 岡野 健, 佐藤達郎, 平井信二. 1969. アカマツ, カラマツ樹体内の平均ミセル傾角分布に関する研究. *日本木材學會誌* 15 : 62-66.
 35. 岡野 健, 1970. X線による木材の相対結晶化度の測定-配向試料を用いて-. *日本木材學會誌* 16 : 257-261.

36. 岡野 健, 小貫茂樹, 平井信二. 1972. プナ樹體內における平均ミセル傾角および繊維長分布について. *日本木材學會誌* 18: 629-623.
37. 鈴木正治. 1969. スギのヤング率と細胞膜構造の関係. *日本木材學會誌* 7: 278.
38. 李 元用, 金 南勳. 1989. 針葉樹材의 一次組織과 二次組織의 微細構造. 江原大學校 林科大學 森林科學研報 5: 1-7.
39. 長況武雄. 1937. 木材纖維「ミセル」の大きさ. *日本林學會誌* 19: 260-262.
40. 祖父江信夫, 平井信二, 淺野猪久夫. 1970. X線による木材構造の研究 一. スギの樹幹内における結晶状態の變化について 一. *日本木材學會誌* 16: 262-267.