목재공학 21(4) : 73~78(原著)
Mokchae Konghak. 21(3) : 73~78. 1993

X 線 回折法에 의한 Tension Wood의 結晶構造 해석*1

李 元 用 · 金 南 勳*2

Crystal Structure of Tension Wood by X-ray Diffraction Method*1

Won-Yong Lee · Nam-Hun Kim*2

ABSTRACT

Crystal structure of tension, opposite and lateral wood of *Platanus orientalis* L. were analysed in some aspects of crystallinity index, crystallite size, d-spacing of (200) and (004), and integrated intensity ratios with X-ray diffraction method.

Crystallinity index and crystallite width in tension wood appeared somewhat larger than opposite or lateral wood.

However, d-spacing and integrated intensity ratios were nearly identical irrespective of tension, opposite, and lateral wood.

Keywords : Cellulose, crystallinity index, crystallite size, d-spacing, intensity ratio, tension wood, opposite wood, lateral wood

1. 緖 論

Cellulose의 結晶構造에 관한 연구는 1900년대 초부터 X線回折法에 의해 시작되어[1,2], 최근 연구기기의 발전에 따라 赤外分光分析法[3,4], Raman[5] 및 NMR법[6~8], 전자현미경법[9~15] 등에 의하여 연구되어 cellulose가 만들고 있는 거시적 구조에서 結晶單位包內의 분자 packing 및 conformation등의 미세한 구조에 이르기 까지 많은 연구가 이루어져 왔다.

현재까지 cellulose의 결정구조의 연구는 valonia, ramie 및 bacteria cellulose 등의 高結晶性 cellulose에 대하여 주로 수행되어 왔으나[16~20], 목재 cellulose에 관한 연구도 드물지만 함께 꾸준히 수행되어 왔고[21~30], 최근 cellulose 자원이 新素材 및 신에너지자원으로 관심을 끌면서 풍부한 cellulose 자원인 목재 cellulose에 관한 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다[31~37].

목재 cellulose의 결정구조, 특히 結晶單位胞의 格子定數, 分子鎖의 packing (parallel 혹은 anti-parallel) 및 분자쇄의 형태 (bent 혹은 bent & twisted) 등은 현재의 경우 목재 cellulose가 천연 cellulose의 일종이라는 전제하에 非木材 cellulose의 結晶構造로 부터 類推해서 생각할 뿐 직접 연구된 것은 거의 없다. 더우기 이 전제는 아직 實證 되어 있지 않고 단지 목재 cellulose가 형태적으로 非木材 cellulose와 비슷하다는 사실로 類推되어 왔음에 불과하다.

따라서 목재 cellulose와 非木材 cellulose를 동일한 결정 model로 설명한다는 것은 아직 불가능

*1 接受 1993年 11月 12日 Received November 2, 1993
이 연구는 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학 육성) 과제 학술연구 조성비에 의하여 수행되었음
*2 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

하다. 또한 목재 cellulose에서도 침,활엽수간, 樹種間 등에서 格子定數나 結晶形이 다르다는 보고가 있어[29,32,35,37] 목재 cellulose의 기능성화를 위한 결정구조의 해명에는 아직 많은 노력이 요구되고 있다.

이러한 점에서 목재 cellulose 중에서 cellulose의 結晶性이나 함량이 가장 높은 젤라틴층(Glayer)을 갖는 인장응력재는 목재 cellulose의 연구에 상당히 중요한 재료로 생각되고 있으나 현재까지 인장응력재의 결정구조에 관한 연구는 많지 않다[21,24~26,31,33].

따라서 본 연구에서는 결정구조의 연구에 가장 부합하다고 생각되는 X線回折法을 이용하여 引張應力材 cellulose의 相對結晶化度, 주요 結晶面의 面間隔, 赤道線의 強度比, 結晶의 크기 등을 조사하였고 이들의 결과를 對應材(opposite wood) 및 側面材(lateral wood)와 비교, 검토하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 공시재료

본 실험에서는 강원대학교 구내의 평지에서 생장한 버즘나무(*Platanus orientalis* L.)의 가지에 형성된 인장응력재를 채취하여 인장응력재의 특징인 젤라틴 목섬유의 유무를 광학현미경으로 확인한 후 X선회절용 시료로 사용하였다. X선회절용의 시료는 두께 (R방향) 약 1 mm, 폭 (T방향) 약 10 mm, 길이 (L방향) 약 20 mm의 판목판으로 제작하였다. 인장응력재와 비교하기 위하여 대응재(opposite wood) 와 측면재(lateral wood)의 시료도 동일한 방법으로 제작하여 시료로 사용하였고 시료의 함수율은 15±2 %로 조정하였다.

2. 2 방법

2. 2. 1 X선회절장치 및 조건

Cu target (Ni filter, Cukα, λ=0.1542nm)이 장착된 diffractometer를 이용하여 2 θ= 7°−30°의 범위의 赤道線 回折強度曲線을 얻었다. X선회절조건은 반사법, 30 kv, 20 mA, chart speed 3°/min. 였다. 또한 Laue 카메라를 이용하여 X선회절도를 촬영하였다. Laue 사진촬영시의 조건은 40 kv, 40 mA, Bias 20, 노출 12시간이었다. 흑화도를 조절하기 위하여 3매의 필름을 동시에 노출시켰다.

2. 2. 2 X선회절강도곡선의 해석

적도선의 강도곡선으로 부터 다음의 사항을 측정하였다.

1) 相對結晶化度
2) 微結晶의 폭과 길이
3) (200) 및 (004)의 d-spacings
4) 적도선의 $(1\bar{1}0)+(110)/(002)$의 強度比

상기의 1), 2), 3)의 항목은 前報[37]와 같은 방법으로 실시하였다. 단 4)항의 적도선의 回折強度比는 다음과 같이 계산하였다.

$$R = I(1\bar{1}0) + (110) / I(002)$$

R은 원자의 X, Y의 좌표에 의해 정해진다.

3. 結果 및 考察

3. 1 相對結晶化度

Fig. 1은 Laue 카메라로 촬영한 버즘나무의 인장응력재, 측면재 및 대응재의 X선회절도이고 Fig. 2는 Diffractometry에 의한 赤道線 回折強度曲線이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 인장응력재의 적도선 회절강도곡선의 $(1\bar{1}0)$과 (110)은 측면재나 대응재의 그것들 보다 다소 분리되어 있는 특징을 보여주고 있다. 이것은 hemicellulose나 lignin 등을 거의 포함하지 않는 젤라틴층의 영향으로 생각된다.

각 재부의 高度法과 面積法에 의해 계산한 相對結晶化度의 결과는 표 1과 같다. 高度法에 의한 결과를 보면 인장응력재 60 %, 대응재 50 %, 측면재 49 %로 인장응력재가 다소 높게 나타나고 있으며 면적법에 의한 결과도 인장응력재가 높게 나타나고 있으나 高度法에 의한 결과보다는 다소 낮은 값을 보여주고 있다.

계산방법에 따른 결정화도의 차이는 전보[37]에서도 설명한 바와 같이 현재의 연구방법으로서는 纖維狀試料의 結晶領域量과 非結晶領域量의 절대치를 구할 수 없으므로 상대적인 값에 의해 결정화도를 구하기 위한 여러가지 방법이 제안되고 있기 때문에, 본 실험과 같이 계산 방법의 차이에 따른 결과의 차이는 불가피한 것으로 생각된다.

인장응력재에 관한 상대결정화도에 관한 연구는 상당히 적은편으로 Lee[21], Harada 등[24], Marton 등[25]의 연구보고가 있다.

Lee는 cottonwood의 인장응력재와 정상재의 holocellulose의 결정화도를 비교하여 인장응력재 58 %, 정상재 54 %로 인장응력재가 높은 상대결정화도를 나타내는 것을 보고하였다. 또한 Harada 등은 *Populus euramericana*의 인장응력재의 젤라틴층과 정상재를 비교하여 각각 60 %와 50 %의 값

Fig. 1. X-ray diffraction fiber diagrams of tension(a), opposite(b) and lateral wood(c) in *Platanus orientalis* L. Fiber axis is vertical.

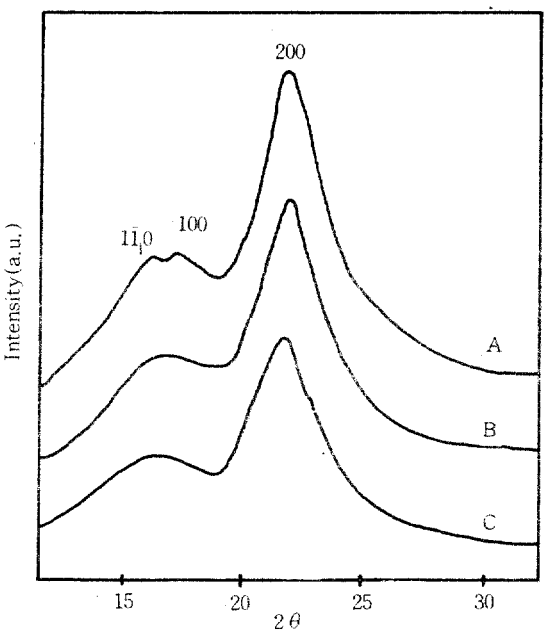

Fig. 2. Equatorial X-ray diffractograms of tension(a), opposite(b) and lateral wood (c) in *Platanus orientalis* L.

을 보고하고 있으며, Marton 등은 *Populus* sp. 의 인장응력재와 대응재 및 정상재를 비교하여 인장응력재 및 대응재가 정상재보다 높은 것을 보고하고 있다. 따라서 본 연구의 결과는 이전의 연구결과와 잘 일치하는 것으로 생각되나 부위에 따른 차이는 이전의 결과가 없어 비교할 수 없는 아쉬움이 있다.

본 연구와 비슷하게 Tanaka & Koshijima[27]는 소나무의 침엽수의 압축응력재와 대응재에 관하여 상대결정화도, 결정의 폭 및 길이 등을 조사하여 양재부간의 차이를 보고하고 있다.

3. 2 微結晶의 폭과 길이

결정내의 어느 면에 의해 나타나는 X線回折強度曲線의 폭은 Laue 조건과 구조인자에 의해 결정된다. Scherrer식에 의해 계산한 각 재부의 결정의 길이와 폭은 표 1과 같다. 赤道線의 (200)에서 구한 微結晶의 폭은 인장응력재에서 5.13 nm, 대응재에서 4.30 nm, 측면재에서 4.20 nm로 인장응력재가 다소 큰 값을 보여주고 있다. 본 실험에서 얻어진 微結晶의 폭은 Harada 등[24], Goto 등[36], Marton 등[25]이 보고하고 있는 4 nm정도의 값과 거의 같다. 또 Harada & Goto[31]는 소나무의 미처

Table 1. Crystal structures of tension, opposite and lateral wood of *Platanus orientalis* LINN.

	Crystallinity index (%)	Crystallite size width (nm)	Crystallite size length (nm)	d-spacing (200) (nm)	d-spacing (400) (nm)	Intensity ratio of equatorial layer
Tension wood	60	5.13	7.40	0.3931	0.260	0.390
Opposite wood	50	4.30	7.30	0.3935	0.260	0.393
Lateral wood	49	4.20	7.30	0.3933	0.260	0.392

리재 보다는 holocellulose가, 정상재와 압축응력재보다는 인장응력재의 젤라틴층이 더 큰 微結晶을 가지며, valonia cellulose의 X선회절도의 (110)에서 결정의 폭을 계산하여 목재 cellulose보다 훨씬 큰 11.9 nm의 값을 보고하고 있다. Revol 등[34]은 valonia에서 15.4 nm, ramie에서 5.8 nm, 목재펄프에서 4.0 nm의 폭을 보고하고 있으며, Sugiyama 등[11]은 시료의 전자선 피해를 최소화하는 방법으로 전자현미경을 사용하여 valonia cellulose의 格子像을 관찰하여 20×20 nm의 미결정의 폭을 보고하고 있다.

또한 자오선의 (004)에서 구한 미결정의 길이도 인장응력재 7.40 nm, 대응재 7.30 nm, 측면재 7.30 nm로 부위간의 차이는 없는 것으로 생각된다. 미결정의 길이는 Marton 등[25]이 인장응력재에 대하여 6.0 nm정도를 보고한 외에 이에 관한 연구는 거의 없고 주로 침엽수재를 사용하여 측정하였는데 Nishimura 등[30]은 소나무재에서 25.8 nm의 값을 보고하고 있다. 특히 Marton 등[25]은 Norway spruce에 관한 연구에서 연륜 증가에 따라 微結晶의 길이는 증가하다가 10 연륜 정도부터 일정하게 된다고 보고하고 있다.

3. 3 面間隔

목재 및 천연셀룰로오스의 결정에 입사한 X선이 Bragg 조건을 만족하여 X선회절도에 나타나는 중요한 格子面은 赤道線에서 ($1\bar{1}0$), (110) 및 (200)이고 子午線에서 (002) 및 (004)이다. 그러나 일반적으로 목재 cellulose는 결정의 크기가 작고 低結晶化度 및 리그닌과 헤미셀룰로오스에 의한 Background의 형성 등의 영향에 의해 적도선의 ($1\bar{1}0$)과 (110)의 강도곡선의 분리가 어려운 것은 전보[37]에서도 보고하였다. 따라서 본 실험에서도 peak의 위치가 명확한 적도선의 (200)과 子午線의 (004)의 面間隔을 측정하였는데 그 결과는 표 1과 같다. 즉 (200)의 면간격은 각 부위간에 따라 거의 차이가 없는 0.3931~0.3935 nm의 범위였고, (004)의 면간격도 각 부위에서 모두 0.260 nm 정도였다. 여기서 (004) 면의 면간격 0. 260 nm는 cellulose 결정단위포의 纖維周期(c축)인 1.03 nm의 약 1/4이다.

Wellard[38]는 bacterial cellulose, ramie, cotton 및 valonia 등 cellulose I의 적도선의 각 面間隔과 格子定數를 계산하여 (200)에 대해 0.3899~0.3915 nm의 값을 보고하고 있다. 또한 Okano & Koyanagi[32], Okano 등[35]은 침엽수 17수종, 활엽수 61종의 적도선과 자오선의 회절강도곡선의 면간격을 계산하여, (200)과 (004)의 면간격은 침엽수에서 각각 0.395 nm와 0.259 nm, 활엽수에서는 각각 0.398 nm와 0.259 nm로서 (200)의 면간격을 보고하고 있다. 이들은 특히 格子定數 의 차이에 의해 침,활엽수간 및 진화에 따른 식물의 결정구조의 차이의 가능성을 시사하였다. 그러나 본 실험에서는 각 부위간의 면간격의 차이를 발견할 수 없었다. 이 문제에 대해서는 더 많은 재료에 대하여 電子線回折法의 微小部 制限視野 電子回折 및 NMR 법 등을 이용한 심도있는 검토가 필요한 것으로 생각된다.

3. 4 回折強度比

적도선의 ($1\bar{1}0$)+(110)와 (200)의 回折強度比는 섬유축과 수직방향의 비틀림이나 회전을 나타내는 것으로서 섬유축의 정보를 나타내는 (200)와 (004)의 강도비와 함께 결정구조의 차이를 나타내는 중요한 인자이다. X선결정학에 의하면 單位格子中의 각원자의 좌표를 (Xi, Yi, Zi)로 하면 面 (hkl)에 의한 회절강도는 hki + kyi + Izi의 원자의 종류에 의해 결정되는 정수에서 얻어진 인자 및 그 밖의 인자의 積으로 얻어진다. 따라서 회절강도의 비를 취하면 그밖의 인자가 소거된다. 따라서 시료간에 원자의 종류와 수가 같음에도 불구하고 회절강도비가 다를 때에는 두개의 시료간에 원자좌표에 차이가 있음을 추정할수 있다. 즉, 적도선 강도비는 (hk0)로서 l=0이므로 원자의 X, Y좌표에 차이가 있음을 나타내고 있다. 그러나 현단계에서는 이 차이가 어떤 원자의 어떠한 차이에 의한 것인가는 알 수 없다.

표 1에 본 실험에서 얻어진 회절강도비를 나타냈다. 이 표에 의하면 적도선 회절강도의 강도비는 재부에 관계없이 거의 일정한 0.390정도의 값을 보여주고 있다. 이 값은 Okano 등이 제안한 활엽수 평균의 0.370과 거의 비슷한 값을 나타내고 있으나 그들이 침엽수에서 제안한 0.449보다는 다소 작은 값을 보여주고 있다.

4. 結　　論

X線回折法을 이용하여 버즘나무 가지의 인장응력재, 대응재, 측면재의 結晶構造를 조사하였다.

그 결과 相對結晶化度와 微結晶의 폭은 인장응력재가 대응재나 측면재보다 다소 크게 나타나 부위간에 cellulose의 결정성의 차이를 보여주고 있으나 面間隔 및 赤道線回折強度比는 부위간에 차이가 없는 것이 확인되었다.

謝 辭

본 연구의 X선 실험과 결과해석에 도움을 주신 동경대학의 岡野健교수와 杉山淳司박사에게 감사를 드립니다.

參 考 文 獻

1. Nishikawa, S. and S. Ono. 1913. Transmission of x-rays through fibrous, lamellar and granular substances. *Proc. Tokyo Math. Phys. Sco.* 7 : 131-138
2. Meyer, K. H. and L. Misch. 1937. Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose. *Helv. Chem. Acta.* 20 : 232-244
3. Marrianan, H. J. and J. Mann. 1956. Infrared spectra of the crystalline modifications of cellulose. *J. Polym. Sci.* 21 : 301-311
4. Liang, C. Y. and R. H. Marchessault. 1959. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native cellulose. *ibid.* 37 : 385-395
5. Atalla, R. H. 1976. Raman spectral studies of polymorphy in cellulose. *Appl. Polym. Sci. Symp.* 28 : 659-669
6. VanderHart, D. L. and R. H. Atalla. 1984. Studies of microstructure in native celluloses using solid-state ^{13}C NMR. *Macromolecules.* 17 : 1465-1472
7. Horii, F., A. Hirai, and R. Kitamura. 1987. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the crystalline components of native celluloses. *ibid.* 20 : 2117-2120
8. Isogai, A., M. Usuda, T. Urya. and R. J. Atalla. 1989. Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR study of cellulose polymorphs. *ibid.* 22 : 3168-3172
9. Chanzy, H. and E. J. Roche. 1976. Fibrous transformation of Volonia cellulose I into cellulose II. Applied Polymer Symposium No. 28 : 701-711
10. Harada, H. and T. Goto. 1982. The structure of cellulose microfibrils in Volonia. "cellulose of other natural polymer systems". R. Malcolm Brown, Jr., Eds., Plenum press : 383-401
11. Sugiyama, J., H. Harada, Y. Fujiyoshi, and N. Uyeda. 1985. Lattice images from ultrathin sections of cellulose microfibrils in cell wall of volonia macrophysa kuts. *Planta.* 166 : 161-168
12. Chanzy, H., B. Henrissat, R. Vuong, and J. F. Revol. 1986. Structural changes of cellulose crystals during the reversible transformation cellulose I to III_I in Volonia. *Holzforschung.* 40 : 25-30
13. Chanzy, H., B. Henrissat, M. Vincendon, S. F. Tanner, and P. S. Belton. 1987. Solid-state ^{13}C NMR and electron microscopy on the reversible cellulose I to cellulose III_I transformation in volonia. *Carbohydrate Research.* 160 : 1-11
14. Kim, N. H., J. Sugiyama, T. Okano. 1990. X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I. *Mokuzai Gakkaishi.* 36 : 120-125
15. Sugiyama,J., R. Vuong, and T. Okano. 1990. X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I. *Mokuzai Gakkaishi.* 36 : 120-125
16. Gardner, K. H. and J. Blackwell. 1974. The structure of native cellulose. *Biopolymers.* 13 : 1975-2001
17. Sarko, A. and R. Muggli. 1974. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. Volonia cellulose and cellulose II. *Macromolecules,* 7 : 486-494
18. Hayashi, J., T. Yamada, K. Kimura. 1976. The chang of the chain conformation of cellulose from type I to II. *J. Appl. Polm. Sci. Symp.* 28 : 713-727
19. French, A. D. 1978. The crystal structure of native ramie cellulose. *Carbohydr. Res.* 61 : 67-80
20. Woodcock, C. and A. Sarko. 1980. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. II : Molecular and crystal structure of native ramie cellulose. *Macromolecules.* 13 : 1183-1187
21. Lee, C. L. 1961. Crystallinity of wood cellulose fibers studied by X-ray methods. *Forest Prod. J.* : 108-112
22. Okano, T. 1970. Determination of crystal-

linity index of the wood X-ray with oriented specimens-. *Mokuzai Gakkaishi*. 16 : 257-261
23. Sobue, N., N. Hirai, I. Asano. 1970. Studies on structure of wood by X-ray variation of crystalline state in the stem of sugi (Cryptomeria japonica D. Don). *ibid.* 16 : 262-267
24. Harada, H., T. Taniguchi, A. Kishi. 1971. Ultrastructure of the gelatinous layer in tension wood fibers from *Populus euramericana*. *Bull. Kyoto Univ. For.* 42 : 221-227
25. Marton, R., P. Rushton, J. S. Sacco, and K. Sumiya. 1972. Dimension and ultrastructure in growing fibers. *Tappi*. 55 : 1499-1504
26. Goto, T., H. Harada, H. Saiki. 1978. Fine structure of cellulose microfibrils in poplar gelatinous layer and valonia. *Wood Sci. Technol.* 12 : 223-231
27. Tanaka, F. and T. Koshijima. 1981. Characterization of cellulose in compression and opposite wood of *Pinus densiflora* tree grown under the influence of strong wind. *Wood sci. Technol.* 15 : 265-273
28. Nishimura, H., T. Okano, and I. Asano. 1981. Fine structure of wood cell walls. III : On the natural occurrence of cellulose IVI in red meranti. *ibid*, 28 : 484-485
30. Nishimura, H., T. Okano, and I. Asano. 1982. Fine structure of wood cell walls. IV : Size and disorder parameter of cellulose crystallites in Akamatsu wood and ramie fibers. *ibid*, 28 : 659-668
31. Harada, H. and T. Goto. 1982. The structure of cellulose microfibrils in valonia. "cellulose and other natural polymer systems". R. Malcolm Brown, Jr., Eds., Plenum Press, : 383-401
32. Okano, T., and A. Koyanagi. 1986. Structure variation of native cellulose related on its source. *Biopolymers*. 25 : 851-861
33. Sugiyama, J., Y. Otsuka, H. Murase, and H. Harada. 1986. Toward direct imaging of cellulose microfibrils in wood. *Holzforschung*. 40 : 31-36
34. Revol, J. -F., A. Dietrich, and D. A. I. Goring. 1987. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose form different sources. *Can. J. Chem*. 65 : 1724-1725
35. Okano, T., and A. Koyanagi, Y. Kondo, and A. Sarko. 1989. Structural variation of native cellulose ralated to its source. *Appl. Polym. Sci. Sympo*. 43 : 53-65
36. Wang, S. Y. and C. M. Chiu. 1990. The wood properties of Japanese cedar originated by seed and vegatative reduction in Taiwan(IV). *Mokuzai Gakkaishi*. 36 : 909-916
37. Lee, W. Y. and N. H. Kim. 1992. Fine structures of some major softwoods and hardwoods by x-ray diffraction methods. *J. Korean Wood Sci. and Tech*. 20 : 28-37
38. Wellard, H. J. 1954. Variation in the lattice spacing of cellulose. *J. Polm. Sci*. 13 : 471-476