

## 편백(*Chamaecyparis obtusa* E.) 수간내에서의 결정상태의 변이성<sup>\*1</sup>

김 남 훈<sup>\*2</sup> · 이 기 영<sup>\*3</sup>

## Variation of Crystalline State in a Stem of *Chamaecyparis obtusa* E.<sup>\*1</sup>

Nam-Hun Kim<sup>\*2</sup>, Kiyeong Lee<sup>\*3</sup>

### ABSTRACT

Radial variation of crystalline state in a stem of *Chamaecyparis obtusa* E. was examined by x-ray diffraction analyses.

Relative crystallinity and degree of crystallite orientation showed significant differences between juvenile and adult wood. That is, Relative crystallinity increased with increasing the age from pith to about 20th annual ring, after which it reached a more or less constant value. On the other hand, degree of crystallite orientation decreased outward from pith to about 10 years and presented almost a constant value thereafter. Crystal width by Scherrer's equation did not show any significant differences between juvenile and adult wood.

Therefore, it was considered that crystallinity index and degree of crystallite orientation by x-ray diffraction method could be used for evaluating wood quality.

**Keywords:** *Chamaecyparis obtusa* E., relative crystallinity, degree of crystallite orientation, crystal width, juvenile wood, adult wood, wood quality, x-ray diffraction method

### 1. 서 론

목재의 물리적, 역학적 성질은 함유수분의 존재상태에 따라 크게 영향을 받게되는데 이것은 주로 셀룰로오스의 비결정영역에 기인하는 것으로 생각된다.

건조재의 비결정영역에 수%의 수분이 들어가게 되면 셀룰로오스 분자쇄간 거리가 보다 빽하게 되어 결정영역이 증가되고(Nishimura et al., 1981) 섬유방향의 동적탄성율이 증가되는 등 구조와 물성의 변화를 보여주기도 한다(WQWG, 1980). 이러한 의미에서 목재

\*1 접수 1998년 6월 30일 Received June 30, 1998.

\*2 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

\*3 진주산업대학교 Chinju National University, Chinju 660-758, Korea

를 비롯한 셀룰로오스 재료의 결정영역과 비결정영역과의 비율 즉 상대결정화도를 측정하여 재료의 특성을 이해하는 것은 상당히 의의 있는 일로 생각된다. 셀룰로오스의 상대결정화도를 측정하는 방법은 주로 광각 X선회절법(Lee, 1961; Marton et al., 1972; Segal et al., 1959; 이·김, 1992)이 간편한 방법으로서 이용되어 왔는데 IR법(Hulleman et al., 1994), NMR법(Newman & Hemmingson, 1990), Lateral-order분포측정법(Marchessault & Howsmon, 1957) 등으로도 구할 수 있다.

상대결정화도가 목재의 성질에 영향을 주는 만큼 미결정의 배향성도 중요시되고 있다. 목재의 세포벽 중에 미결정이 어떠한 배향성을 갖고있는지는 해부학적으로도 흥미깊은 내용이지만 물리적, 역학적 성질에 크게 영향을 주는 중요한 인자이다(WQWG, 1980). 이 배향성을 조사하기 위한 방법은 광학 및 편광현미경법(Huang, 1995; Manwiller, 1966; Senft & Bendtsen, 1985), 형광현미경법(Crosby & Mark, 1974)도 있지만 광각 X선회절법(Cave, 1966; Meylan, 1967; Boyd, 1977; Stuart & Evans, 1995)이 많이 이용되어져 왔다.

목재의 수간내에서 미성숙재와 성숙재를 구분하는 지표로서 연륜폭, 비중, 세포의 치수, microfibril경사각, 각종 강도 등이 이용된다(WQWG, 1980). 이러한 관점에서 위에서 설명한 상대결정화도(Lee, 1961; Marton, 1972; Wang & Chiu, 1990; 祖父江 등, 1970), 미결정의 배향성(Wang & Chiu, 1988; 岡野 등, 1969)의 수간내 변이도 보고되어 있으나 그 정보는 많지 않다.

셀룰로오스의 중요성이 재조명되는 현재에 있어 목재중의 셀룰로오스 결정의 상태를 재검토하는 일은 셀룰로오스성 재료의 고도이용을 위하여 상당히 의미있는 일로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 광각 X선회절법을 이용하여 수간내에서의 결정상태의 변이성을 조사, 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시목 및 시료제작

일본 Ibaraki현 Mito의 야산에서 성장한 31년생 편백(*Chamaecyparis obtusa* E.) 3본을 1995년 5월 29일 벌채하여 공시목으로 사용하였다. 흉고부위에서 원판을 채취하여 5연륜 간격으로 만재부에서 20mm

(L)×20mm(T)×1mm(R)의 X선회절용 시료를 제작하여 기건시켰다.

### 2.2 X선회절실험

Rigaku(RU-200)의 X선회절장치(35kV, 20mA)를 이용하여 섬유상 X선회절도를 얻었다. 또한 diffractometer(Rigaku Geiger Flex, 40kV, 20mA)를 이용하여  $2\theta=5-40^\circ$ 의 적도선 회절강도곡선을 얻었다.

### 2.3 결정상태의 측정

상대결정화도, 미결정의 폭, 미결정의 배향성을 전보(이·김, 1992; 이 등, 1997)와 같은 방법으로 계산하였다. 각 연륜별로 3개의 시료의 평균을 해당 연륜의 측정치로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

편백나무 수간내의 각 연륜에서 얻은 적도선 X선회절강도 곡선은 Fig. 1과 같다. 여기에서 연륜이 증가할수록  $2\theta=14.8^\circ$ 의 (110)과  $2\theta=16.2^\circ$ 의 (110)의 peak가 분리되는 현상을 볼 수 있는데 이것은 세포벽중의 결정의 배향성이 증대되어 일정 결정면에서 회절되어 나오는 X선의 양이 증가된 때문이다.

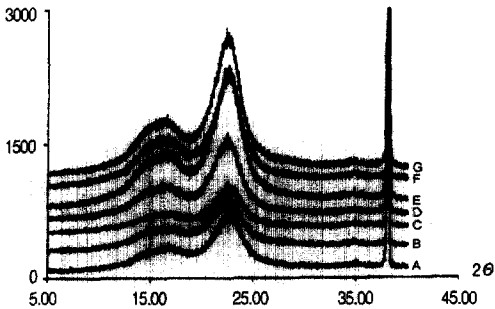
각 연륜의 강도곡선에서 측정한 상대결정화도의 결과는 Table 1에 나타났다. 수심부에서 가까운 5연륜과 10연륜의 상대결정화도는 각각 58%와 56%로서 20연륜 이상 부위보다 약 10% 정도 낮은 값을 보여주고 있다. 본 실험 결과, 목재의 상대결정화도는 수간내에서 변이성을 가지므로 수간내의 결정화도를 측정함으로써 미성숙재와 성숙재를 쉽게 구분할 수 있는 것으로 생각된다(Fig. 2). Marton 등(1972)은 가문비나무의 4년생, 7년생 및 29년생의 목재를 이용하여 상호간 비교와 수간내에서 상대결정화도의 변이를 X선회절법으로 조사하여 수심에 가까운 부분은 상대결정화도가 낮고 수피에 가까운 부분은 높은 것으로 보고하고 있다. Lee(1961)도 *Tsuga*의 연륜별, 조만재별로 목재펄프와 holo-cellulose를 제조하여 상대결정화도를 조사한 결과 연륜증가에 따라 상대결정화도가 증가하고 조재보다는 만재가 그 값이 크다고 보고하고 있다. Wang & Chiu(1990)는 대만산 삼나무 결정화도의 수간내

변이를 측정하여 미성숙재부보다 성숙재부가 다소 높은 값을 가진다고 보고하였다. 국산 침활엽수 10수종에 대하여 측정된 저자 등(이·김, 1992)의 연구결과와 비교하면 본 실험의 편백나무재는 다소 높은 상대결정화도를 갖는 것으로 생각된다. 상대결정화도는 재료의 물리적, 역학적 및 화학적 성질에 영향을 주는 중요한 인자이기 때문에 여러 연구자들에게 의해 꾸준히 연구되어온 과제이고 이제부터는 재료의 용도에 따라 결정화도의 자유로운 조절이 중요한 테마로 생각되어지고 있다.

**Table 1.** Relative crystallinity, crystallite width and degree of crystallite orientation in a stem of *Chamaecyparis obtusa* E.

	R.C.(%)	C.W.(nm)	D.C.O.(degree)
5th year	58	2.50	30
10th year	56	2.20	20
15th year	62	2.32	20
20th year	64	2.50	20
25th year	68	2.82	12
30th year	67	2.71	10

R.C.: relative crystallinity, C.W.: crystallite width, D.C.O.: degree of crystallite orientation



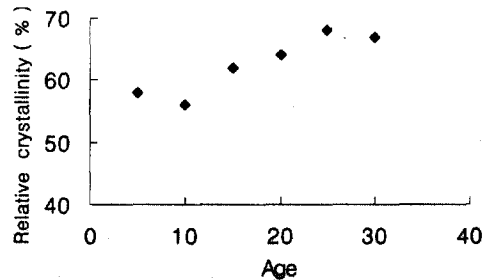
**Fig. 1** Equatorial X-ray diffractograms of *Chamaecyparis obtusa* E.

Notes : A; 5th year, B; 10th year, C; 15th year, D; 20th year, E; 25th year, F and G; 30th year

Fig. 1의 강도곡선의 (200)면의 반폭으로부터 Scherrer식에 의해 계산한 미결정 폭의 변이를 Fig. 3에 나타냈다. 5년륜에서 20년륜까지와 그 이상의 연륜사이에는 미소하기는 하지만 다소 폭의 크기에 차

이가 있는 것으로 생각된다. Marton 등(1972)은 spruce재의 수간내에서 셀룰로오스 결정의 길이를 측정하여 髓 근처에서 가장 짧고 미성숙재부에서는 연륜증가와 함께 증가하여 성숙재부에서는 미성숙재부 보다 2배 정도 긴 것으로 보고하였다. 또한 수간내에서 결정의 폭은 거의 차이 없이 3-3.5nm이고 만재부의 결정이 조재부의 결정보다 0.1-0.2nm 작다고 하였다. 祖父江 등(1970)은 본 실험과 동일한 편백나무를 시료로하여 미결정의 폭을 측정된 결과 수심부보다 수피부가 다소 크다고 보고하였다. 따라서 미성숙재부나 성숙재부에서 미결정 폭의 명확한 차이를 구명하는 것은 어렵기 때문에 상대결정화도와 같이 양 재부를 구분하는 재질지표로서의 이용은 곤란한 것으로 생각된다. 현재까지 보고된 연구결과에 의하면 미결정의 횡단면 치수는 Valonia가 약 20nm × 17nm로 가장 크며 Odcystis 25nm × 10nm, 목재 3.5nm × 3.5nm의 값을 제시하고 있다(김, 1997). 이러한 미결정의 크기는 생합성 과정에서 셀룰로오스의 생합성효소인 말단복합체(terminal complex)의 형에 따른다고 하는 보고가 있어 흥미롭다. 즉 직선형 말단 복합체(linear terminal complex)는 큰 미결정을, 로제트형 말단 복합체(rossette terminal complex)는 작은 미결정을 생합성하는 것으로 생각하고 있다(김, 1997).

수심부의 5년륜, 15년륜과 수피부의 30년륜의 만재부 시료에서 촬영한 X선회절도를 Fig. 4에 나타냈다. 또한 각 연륜의 X선회절도에서 측정된 미결정의 배향각의 변이는 Fig. 5에 나타냈다. X선회절도의 원점에서 (110), (110), (200)의 적도선 회절점(弧)의 퍼짐 정도로부터 섬유축에 대한 미결정의 배향성을 보면 수심부는 배향성이 낮은 반면 연륜이 증가함에 따라 배향성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 미결정의 배향성을 측정하는 방법은 간접법과



**Fig. 2.** Variation of relative crystallinity with age in a stem of *Chamaecyparis obtusa*.

편백(*Chamaecyparis obtusa* E.) 수간내에서의 결정상태의 변이성

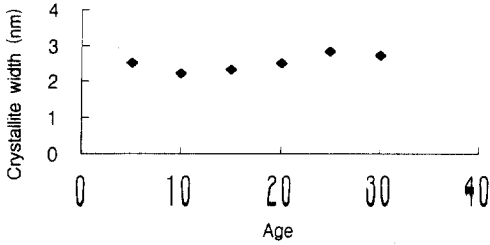


Fig. 3. Variation of crystallite width with age in a stem of *Chamaecyparis obtusa*.

직접법으로 구분할 수 있는데 간접법은 편광현미경법과 X선회절법, 직접법은 형광현미경법, 요드결정침적법, 전자현미경법등이 있다. 직접법은 눈으로 확인 관찰할 수 있는 장점이 있으나 극히 부분적인 정보만이 얻어지는 단점이 있다. 이에 반해 간접법 특히 본 연구에 사용된 X선회절법은 목재중의 많은 세포들의 평균적인 정보를 간편하게 얻을 수 있는 장점이 있어 재질판단 수단으로서 자주 사용되어 왔다.

岡野 등(1969)은 소나무의 수간내에서 미결정의 배향성을 연구하여 1연륜내에서는 만재부가 조재부보다 배향성이 좋으며 수심부에서 일정 연륜까지 감소하거나 동일한 배향성을 갖다가 수피부에서 증가한다고 보고하고 있다. 祖父江 등(1970)은 수심부에서 약 30°로 크고 20연륜 정도까지 감소하다가 그 후는 약 10° 정도로 안정되며, 가도관의 길이와 미결

정의 배향성사이에는 반비례적인 관계가 있다고 보고하였다. Wang & Chiu(1988)는 대만산 삼나무 가도관의 마이크로화이브릴 경사각의 수간내 변이를 측정하여 수에서 수피방향으로 감소한다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구의 결과는 기왕의 연구결과와 잘 일치하는 결과로 생각된다.

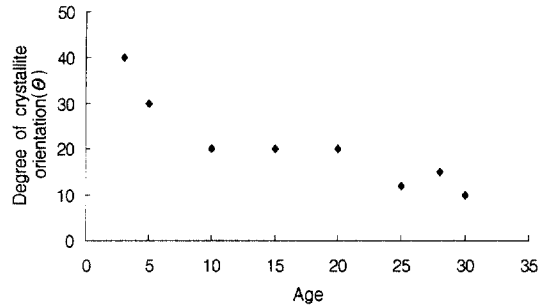


Fig. 5. Variation of degree of crystallite orientation with age in a stem of *Chamaecyparis obtusa*.

#### 4. 결 론

X선회절법을 이용하여 편백의 수간내에서 세포벽 중의 셀룰로오스의 결정상태의 방사방향 변이를 조사하였다.

그 결과, 상대결정화도와 미결정의 배향성은 수심

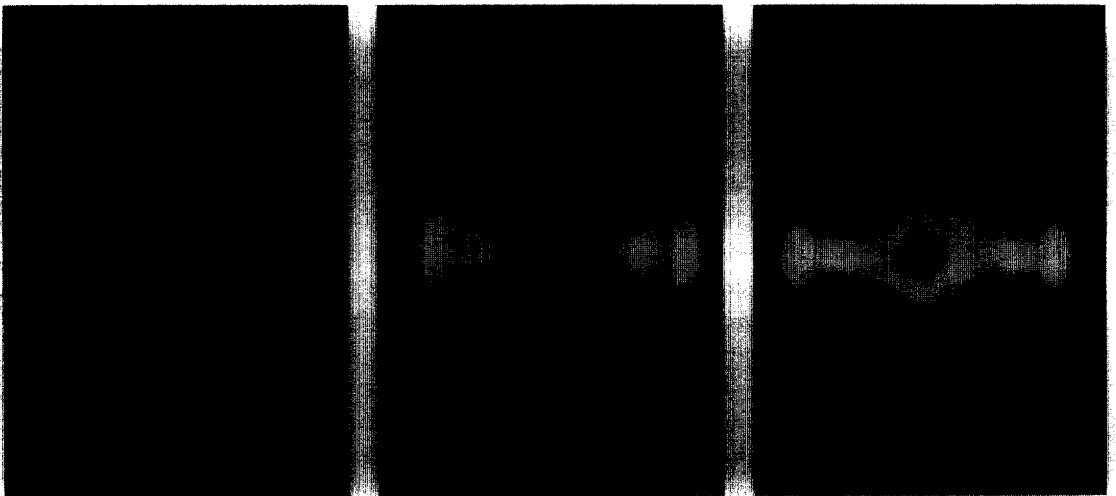


Fig. 4. Fiber X-ray diagrams of *Chamaecyparis obtusa* at 5th(A), 15th(B) and 30th(C) annual rings.

부와 수피부에서 뚜렷한 차이를 보여주었다. 그러나 미결정의 폭은 양재부간에 약간의 차이는 보여졌으나 양 재부를 구별하기 위한 뚜렷한 자료로서의 활용은 기대할 수 없을 것으로 생각되었다.

사사 본 연구 수행 중 귀중한 조언을 주신 일본삼림총합연구소의 近藤哲男 博士와 시료를 제공해 주신 片岡 厚 氏에게 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Boyd, J.D. 1977. Interpretation of X-ray diffractograms of wood for assessments of microfibril angles in fiber cell walls. *Wood Science and Technology* 11: 93-114.
2. Cave, I.D. 1966. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. *Forest Products Journal* 16(10): 37-42.
3. Crosby, C.M. and R.E. Mark. 1974. Precise S<sub>2</sub> angle determination in pulp fibers. *Svensk Papperstidn.* 17: 636-642.
4. Huang, C.L. 1995. Revealing fibril angle in wood sections by ultrasonic treatment. *Wood and Fiber Science* 27(1): 49-54.
5. Hulleman, S.H.D., J.M. Hazendonk and J.E.G. Dam. 1994. Determination of crystallinity in native cellulose from higher plants with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbohydrate Research* 261: 163-172.
6. Lee, C.L. 1961. Crystallinity of wood cellulose fibers. *Forest Products Journal* 11(2): 108-112.
7. Manwiller, F.G. 1966. Senarmont compensation for determining fibril angles of cell wall layers. *Forest Products Journal* 16(10): 26-30.
8. Marchessault, R.H. and J.A. Howsmon. 1957. Experimental evaluation of the lateral-order distribution in cellulose. *Textile Research Journal* 27: 30-41.
9. Marton, R., P. Rushton, J.S. Sacco and K. Sumiya. 1972. Dimensions and ultrastructure in growing fibers. *Tappi* 55(10): 1499-1504.
10. Meylan, B.A. 1967. Measurement of microfibril angle by X-ray diffraction. *Forest Products Journal* 17(5): 51-58.
11. Newman, R.H. and J.A. Hemmingson. 1990. Determination of the degree of cellulose crystallinity in wood by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Holzforstung* 44(5): 351-355.
12. Nishimura, H., T. Okano and I. Asano. 1981. Fine structure of wood cell walls I: Structural features of noncrystalline substances in wood cell walls. *Mokuzai Gakkaishi* 27(8): 611-617.
13. 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. *Textile Research Journal* 29: 786-794.
14. Senft, J.F. and B.A. Bendtsen. 1985. Measuring microfibrillar angles using light microscopy. *Wood and Fiber Science* 17(4): 564-567.
15. Stuart, S.-A. and R. Evans. 1995. X-ray diffraction estimation of the microfibril angle variation in eucalypt wood. *Appita* 48(3): 197-200.
16. Wang, S.-Y. and C.-M. Chiu. 1988. The wood properties of Japanese cedar originated by seed and vegetative reproduction in Taiwan III. The variation of microfibril angles of tracheids. *Mokuzai Gakkaishi* 34(11): 881-888.
17. Wang, S.-Y. and C.-M. Chiu. 1990. The wood properties of Japanese cedar originated by seed and vegetative reproduction in Taiwan IV. The variation of the degree of crystallinity of cellulose. *ibid* 36(11): 909-916.
18. WQWG(Wood Quality Working Group). 1980. On the relationship of wood characteristics to the properties and processing of wood products. The Japan Wood Research Society: 5-36.
19. 岡野 健, 佐藤達郎, 平井信二. 1969. アカマツ, 카라마ツ樹體内の平均ミセル傾角分布に關する研究. *日本木材學會誌* 15(2): 62-66.
20. 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 - スギの樹幹内における結晶狀態の變化について-. *日本木材學會誌* 16(6): 262-267.
21. 이원용, 김남훈. 1992. X선회절법에 의한 주요 침·활엽수재의 미세구조. *목재공학* 20(1): 28-37.
22. 이승환, 황원중, 김남훈. 1997. 신갈나무의 인장

편백(*Chamaecyparis obtusa* E.) 수간내에서의 결정상태의 변이성

- 응력재와 대응재의 해부학적 특성. 목재공학 25(3): 43-49
23. 김남훈. 1997. 셀룰로오스의 구조. 고분자과학과 기술 8(5): 520-529.