

## 3회나선축을 갖는 Na-cellulose II의 형성조건에 관한 고찰<sup>\*1</sup>

김 남 훈<sup>\*2</sup> · 이 명 구<sup>\*2</sup>

### Formation Conditions of Na-cellulose II with Three Fold Helix<sup>\*1</sup>

Nam-Hun Kim<sup>\*2</sup> and Myoung-ku Lee<sup>\*2</sup>

#### ABSTRACT

The formation conditions of Na-cellulose II with three fold helix were investigated by an x-ray diffraction method.

Na-cellulose II was formed through Na-cellulose I. It seems that the concentration of sodium hydroxide in Na-cellulose II is higher than both those of Na-cellulose I and Na-cellulose III. Na-cellulose II was formed well by different rinsing and drying methods even though the sample treatment was carried out in very short periods of time. Metal-complexed Na-cellulose swollen in the mixture of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and sodium hydroxide is stable in wet state, and changed to a different polymorph by drying.

**Keywords** : Cellulose I, Na-cellulose I, Na-cellulose II, Na-cellulose III, three fold helix, metal-complexed Na-cellulose

- 요약 -

3회축을 갖는 Na-cellulose II의 형성조건을 X선회절법을 이용하여 검토하였다. 그 결과 Na-cellulose II는 Na-cellulose I을 거쳐서 형성되며 결정중의 알칼리농도가 Na-cellulose I이나 III보다 높은 조건에서 형성되는 것으로 생각되었다. 2회축에서 3회축으로의 섬유주기의 급격한 변화는 알칼리 처리 후의 수분제거방법에 의해 크게 영향받는 것으로 생각되었다.  $\text{Cu}$ -알칼리셀룰로오스 복합체의 결정은 팽윤상태에서 안정된 구조를 가지며 건조에 의해 결정구조가 변화되었다.

#### 1. 서 론

목재 및 천연 셀룰로오스 섬유는 머서화 과정에서 섬유벽이 팽윤되고 길이가 감소되는 체적변화가 일

어난다. 이 현상은 알칼리(NaOH)수용액이 천연상태의 셀룰로오스 결정내로 침입하여 셀룰로오스 분자쇄간 혹은 분자쇄내의 수소결합을 절단하고 이 절단된 위치에 알칼리 이온이 결합하여 Soda-cellulose

\*1 접수 1998년 6월 10일, Received June 10, 1998.

\*2 江原大學校 山林科學大學, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Na-cellulose)를 형성하는 것으로 설명되고 있다 (Warwicker, 1966).

Na-cellulose는 여러 학자들에 의해 연구되어 I, II, III, IV 등 여러 구조가 보고되고 있다(Hayashi 등, 1989; Sarko 등, 1987; Sobue 등, 1939; Warwicker, 1966). Na-cellulose I은 12-18%의 NaOH의 수용액 중에서 얻어지며, Na-cellulose II는 19-45%의 고농도에서 얻어진다. Na-cellulose III은 Na-cellulose I을 건조하면 얻어지며, IV는 I, II, III를 수세하면 습윤상태에서 얻어진다. 이 중에서 Na-cellulose I, III, IV의 결정단위포의 섬유축의 길이는 1.03nm로서 글루코오스 2개가 기본단위를 이루고 있어 천연셀룰로오스를 비롯한 셀룰로오스 다정형의 결정단위포와 근사한 구조를 갖고 있다. 그러나 Na-cellulose II는 섬유축의 길이가 1.50nm로서 글루코오스분자 3개가 기본단위가 되는 3회나선축을 가질 수 있는 특이한 구조를 갖는다. Na-cellulose II는 고농도의 알칼리수용액중에서 형성되는 구조(IIA)와 알칼리 수용액중에 구리이온이 존재함으로써 구리이온과의 결합에 의해서 형성되는 구조(IIB)로 구분되어 왔다. 이들 두 결정물질은 알칼리수용액중에서 형성되는 것과 섬유축의 길이가 같은 이외에는 다른 성질을 갖는다. 특히 IIB는 섬유가 푸른색을 띠며 고결정성을 나타내는 알칼리- 금속 복합체로 이에 관한 응용연구가 기대된다. 알칼리 수용액중에서 발생하는 이러한 결정단위포의 결정구조의 변화, 특히 2회축이 3회축으로 변화하는 메카니즘은 셀룰로오스 구조 및 유도체의 연구와 관련하여 대단히 흥미롭고 중요한 연구테마로 생각되고 있으나, 현재까지 그 결정구조의 변태기구는 전혀 구명되어 있지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 Na-cellulose II(IIA, IIB)의 형성과정과 결정구조의 변화를 구명하기 위한 연구의 하나로 처리시간 및 알칼리 제거방법에 따른 Na-cellulose의 결정구조의 차이에 관하여 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

정제된 ramie 섬유 약 100분을 테프론으로 제작한 시료대에 배향된 상태로 고정시켜 알칼리 팽윤 시료로 사용하였다.

## 2.2 방법

### 2.2.1 Na-cellulose의 제조

본 연구에 사용한 알칼리 농도는 셀룰로오스 I이 알칼리셀룰로오스를 거쳐 셀룰로오스 II로 변태될 수 있는 최저 값의 농도를 선택하였다(Sobue 등, 1939). 다음과 같은 항목의 Na-cellulose의 시료를 제작하였다.

- 1) Ramie 섬유를 3.5N의 알칼리 수용액 중에서 2시간 처리 후 그 순간의 결정구조를 고정시키기 위하여 액체질소 중에서 15분간 동결처리 후 진공 건조한 시료.
- 2) 일부의 시료는 Na-cellulose의 결정구조에 대한 수분의 효과를 검토하기 위하여 알칼리 처리 후 각각 아세톤과 벤젠 중에서 15분간 탈수처리후 진공 건조한 시료.
- 3) 알칼리처리 시료에 부착되어있는 여분의 수용액을 여과지로 제거하고 진공 건조한 시료.
- 4) 3.5N의 알칼리 수용액 30ml에  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  100mg을 넣어 20일간 처리한 시료.

### 2.2.2 X선회절

Rigaku社의 X선발생장치에 Laue카메라를 부착하여 30kV, 20mA의 조건에서 실시하였다. X선은 Ni filter로 단색화한  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.1542\text{nm}$ )를 이용하였다. X선 실험중 시료에 부착되어있는 알칼리수용액의 건조를 방지하기 위하여 Mylar (polyethylene terephthalate)로 시료를 싸서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Na-cellulose II의 형성조건

그림 1은 일정시간동안 알칼리 처리후 동결건조한 시료의 X선회절도이다. 6초간 알칼리 처리후 동결 건조한 시료는 셀룰로오스 I과 Na-cellulose III의 회절도를 나타냈다(A). 알칼리 처리시간의 증가와 함께 셀룰로오스 I의 회절점은 소멸되면서 Na-cellulose III 및 II의 회절점의 강도가 강하게 나타났다(B,C,D). 이것은 셀룰로오스 I이 Na-cellulose I로 변화된 후 동결건조에 의해 Na-cellulose 결정내의 수분이 증발되면서 알칼리의 농도가 높아짐에 따라서 새로운 구조의 Na-cellulose를 형성한 것으로 해석되고 있다.

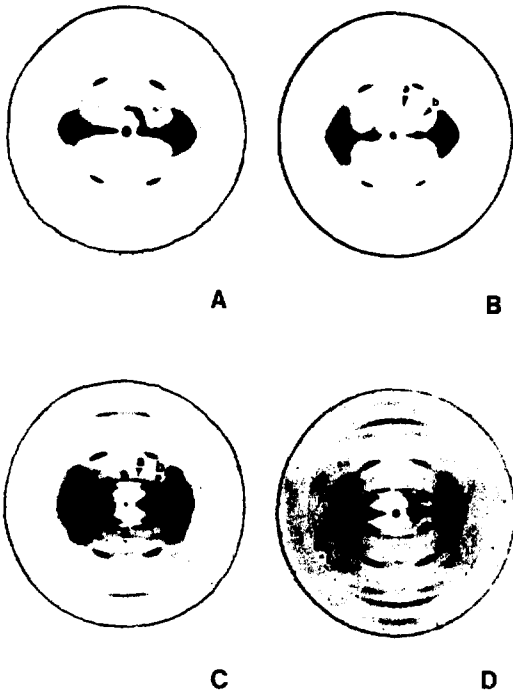


Fig. 1. Fiber X-ray diagrams of freeze-dried ramie fibers after alkali treatment(a: Na-cellulose III, b: Na-cellulose II).

Alkali treatment time : A; 6 sec, B; 24 sec, C; 98 sec, D; 1 day

그림 2는 알칼리 처리후 시료에 부착되어 있는 여분의 수용액을 여과지로 제거하고 진공건조한 후 얻은 X선회절도이다. 6초간 처리시료는 셀룰로오스 I 과 Na-cellulose III의 혼합형(A)을 나타내고 처리시간의 증가에 따라 Na-cellulose II의 형성이 증가되는 것을 알 수 있다.

그림 3은 알칼리 처리후 벤젠에 침적시킨 다음 진공건조하여 얻은 X선회절도이다. 6초간 처리에서도 Na-cellulose II가 나타나고 처리시간의 증가에 따라 Na-cellulose II의 형성이 증가되는 것을 알 수 있다. 이 사실로부터 벤젠은 Na-cellulose I의 형성을 순간적으로 멈추게 하지는 못하고 그의 형성을 진행시키는 것으로 생각된다. 왜냐하면 6초간의 짧은 처리로 섬유주기의 변화와 같은 큰 변화가 발생할 수는 없고 벤젠으로 처리하는 동안 형성된 Na-cellulose 결정내의 알칼리 농도가 서서히 높아지기 때문으로 유추된다. 또 알칼리 처리시간과 함께 Na-

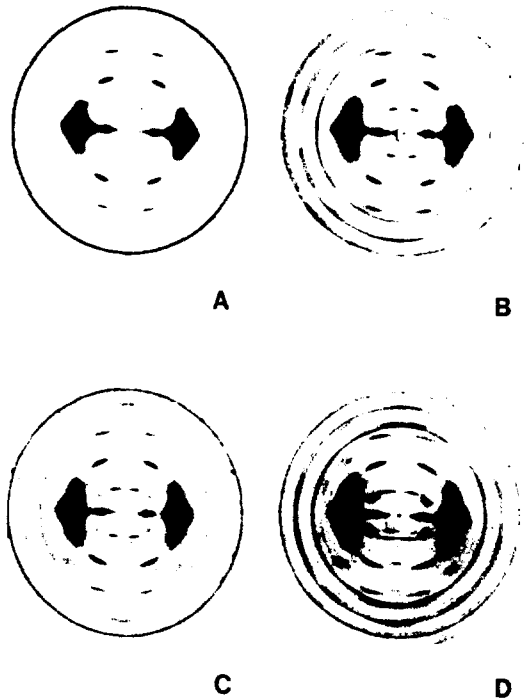


Fig. 2. Fiber X-ray diagrams of the ramie fibers after alkali treatment followed by moisture removal with filter paper.

Alkali treatment time : A; 6 sec, B; 384 sec, C; 2 hrs, D; 2 days

cellulose I의 양은 증가되고 이것은 벤젠에 침적되는 동안 Na-cellulose II로 변화된 것을 의미한다.

알칼리 처리후 아세톤에 침적한 경우는 Na-cellulose III은 형성되지 않고 셀룰로오스 I과 Na-cellulose II가 형성되고 처리시간 증가와 함께 II의 양이 크게 증가하였다(그림 4).

알칼리셀룰로오스에 관한 연구는 1930년대 독일을 중심으로 많은 연구가 진행되었다(Warwicker,1966). 1.50nm의 섬유주기를 갖는 Na-cellulose를 최초로 보고한 것은 Hess와 Trogus(1931)의 연구로서 그들은 21-45%의 NaOH 수용액에서 형성되며 Na-cellulose II로 명명하였다. 그 후 Schramek와 Gorg(1935)는 Na-cellulose II의 알칼리 농도는 Na-cellulose I과 비슷하지만 수분량이 낮다고 보고하였다. Hess와 Trogus(1936)는 에틸알콜 및 메틸알콜에 NaOH를 용해하여 셀룰로오스 I을 처리할 경우 Na-cellulose I을 거치지 않고 Na-cellulose II로 전

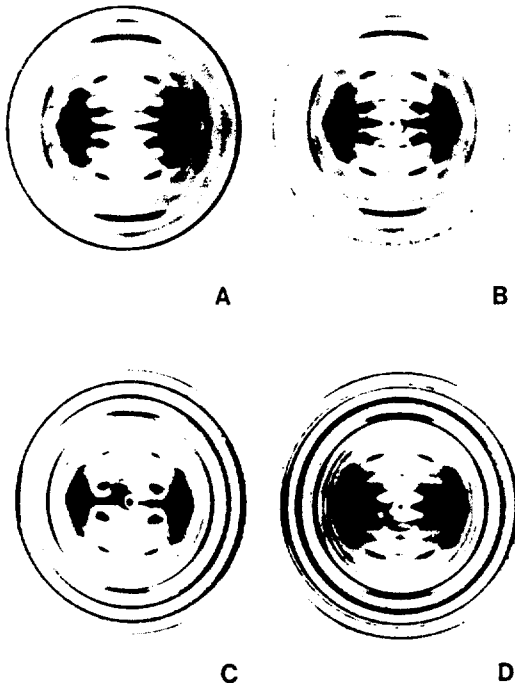


Fig. 3. X-ray diagrams of the alkali-swollen ramie fibers washed with benzene.  
Alkali treatment time : A; 6 sec, B; 48 sec, C; 384 sec, D; 20 days

이된다고 보고하였다. 보다 체계적인 연구는 Sobue 등(1939)에 의해 수행되어 Na-cellulose II는 70-100°C사이의 온도에서 28-45%의 알칼리농도가 최적 형성조건이라고 하였으며 격자정수를 계산하여  $a=1.0\text{nm}$ ,  $b=1.0\text{nm}$ ,  $c=1.540\text{nm}$ ,  $\gamma=90^\circ$  를 제안하였다. 최근 Okano와 Sarko(1984)는 Na-cellulose I을 장시간 알칼리 수용액중에 놓아두면 Na-cellulose II가 형성되며 알칼리 팽윤시 섬유 팽윤을 구속하면 그 형성이 촉진된다고 보고하였다. 그들은 Na-cellulose II의 결정단위포를 계산하여  $a=1.29\text{nm}$ ,  $b=1.05\text{nm}$ ,  $c=1.548\text{nm}$ ,  $\gamma=112^\circ$  의 격자정수를 보고하였다(Okano와 Sarko, 1985).

따라서 1.0nm에서 1.50nm로의 섬유주기의 급격한 변화는 알칼리 처리 후의 수분제거방법에 의해 크게 영향받는 것으로 생각된다. Trogus와 Hess(1936)는 30%의 NaOH수용액에 ramie섬유를 처리한 후 NaOH가 용해된 에틸알콜 및 메틸알콜로 처리함으로써 쉽게 Na-cellulose II를 얻을 수 있다고 하였는

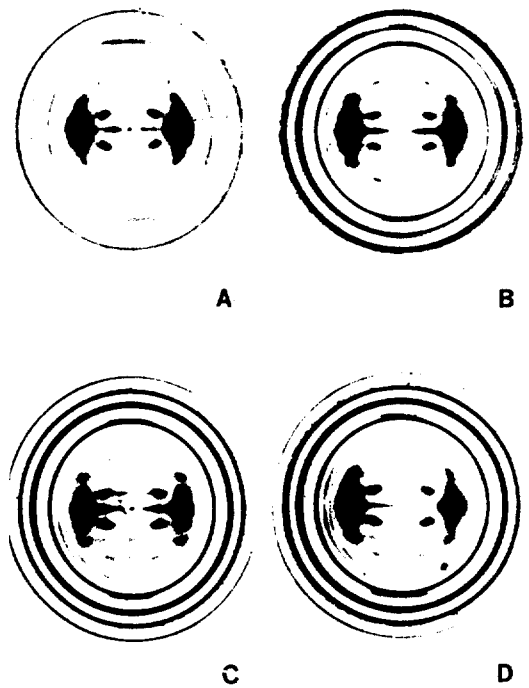


Fig. 4. Fiber X-ray diagrams of the alkali-swollen ramie fibers washed with acetone.  
Alkali treatment time : A; 6 sec, B; 48 sec, C; 384 sec, D; 2 hrs

데, 본 연구의 벤젠이나 아세톤 처리도 섬유주기를 변화시키는 효과적인 방법으로 생각된다. 여기서 물보다 저극성인 아세톤과 비극성인 벤젠이 섬유주기 변화에 비슷한 영향을 나타냈는데, 비극성 용매인 벤젠의 효과가 크게 나타난 것은 상당히 흥미있는 결과이다.

이상의 결과로부터 Na-cellulose II는 Na-cellulose I을 거쳐서 형성되지만 팽윤의 정도에 따라 또는 수분의 제거방법에 따라 Na-cellulose II로 전이되거나 Na-cellulose III로 전이되는 것으로 생각되었다. 또한 Na-cellulose II는 보다 많은 NaOH를 필요로 하고 높은 농도에서 안정한 것으로 생각되었다.

### 3.2 銅-Na-cellulose 복합체의 형성조건

그림 5는 3.5N의 NaOH 수용액중에  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 용액중에서 형성된 구리-알칼리셀룰로오스 복합체의 팽윤상태(A)와 건조후(B)의 X선회절도이

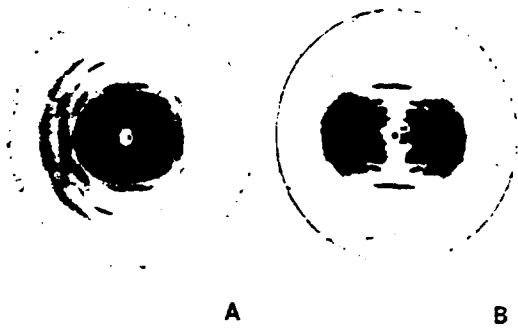


Fig. 5 Fiber X-ray diagrams of the samples treated with the mixed solution of 3.5N NaOH and Cu(OH)<sub>2</sub> for 20 days.

Note: A; swollen sample, B; dried sample

다. 팽윤상태에서는 뚜렷하고 많은 수의 회절점을 보여주고 있으나 건조후는 결정성이 떨어지고 구조도 변화되는 것으로 나타났다.

銅-Na-cellulose에 관한 연구는 Sobue 등(1939)에 의해 최초로 보고되었으나 이에 관한 연구는 많지 않다. 최근 Okano와 Sarko(1984)가 Na-cellulose II와는 다른 결정구조를 가지며 알칼리 팽윤섭유가 청색을 나타내는 것을 Na-cellulose IIB로 보고하였다. 또한 그들은(1985)  $a=1.494\text{nm}$ ,  $b=1.494\text{nm}$ ,  $c=1.539\text{nm}$ ,  $\gamma=120^\circ$ 의 격자정수를 제안하였다. 그 후 Sarko 등(1987)은 이 Na-cellulose IIB의 분자쇄 packing을 해석하여 결정단위포내에서 축방향으로 3회나선축을 가지며 분자쇄는 역평행으로 배열한다고 제안하였다. 그러나 그 후 Okano 등(1989)은 Na-cellulose IIB는 금속-Na-cellulose 복합체, 즉 銅-Na-cellulose 복합체의 구조임을 밝혔다. 이러한 셀룰로오스-금속유도체에 관한 연구는 최근 宮本(1994)이 소개한 바와 같이 새로운 셀룰로오스재료의 개발에 관한 중요한 기초자료가 될 것으로 생각된다.

본 연구결과, 금속-Na-cellulose 복합체는 결정단위포내에 수분을 포함하고 있는 구조가 보다 안정적이고 큰 결정을 만들며 존재하는 것으로 생각된다. 이것은 팽윤상태에서는 동이온과 셀룰로오스 수산기 사이에 새로운 결합이 존재하며 건조과정에서 이 결합이 소실되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 결정내에 불안정하게 금속이온이 존재하므로써 셀룰로오스 상호간의 수소결합을 방해하여 결정성을 낮추는 즉 비결정화가 촉진되는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

섬유축의 길이가 1.50nm인 Na-cellulose II의 형성조건을 X선회절법을 이용하여 검토하였다.

그 결과 Na-cellulose II는 Na-cellulose I을 거쳐서 형성되며 결정중의 알칼리농도가 Na-cellulose I이나 III보다 높은 조건에서 형성되는 것으로 생각되었다. 또한 1.0nm에서 1.50nm로의, 즉, 2회축에서 3회축으로의 섬유주기의 급격한 변화는 알칼리 처리 후의 수분제거방법에 의해 크게 영향받는 것으로 생각되었다. 즉 벤젠이나 아세톤 처리가 섬유주기를 변화시키는 효과적인 방법이었다. 銅-알칼리셀룰로오스 복합체의 결정은 팽윤상태에서 안정된 구조를 가지며 건조에 의해 결정구조가 변화되었다.

## 참 고 문 헌

- Hayashi, J., Yamada, T. and Shimizu, Y. 1989. Memory Phenomenon of the Original Crystal in Allomorphs of Na-Cellulose. *J. Appl. Polm. Sci. Symp.*, 43 : 77-102.
- Hess, K. and C. Trogus. 1931. Zur Kenntnis der Alkalicellulosen. *Z. Phys. Chem.*, B11: 381-408.
- Hess, K. and C. Trogus. 1936. Über die darstellung der einheitlichen formen der natron-cellulosen und Über Ihre Bedeutung Für Den Mechanismus Der Mercerisierung(I). *Z. Elektrochem.*, 42 : 696-704.
- Okano, T., N.H. Kim and J.Sugiyama. 1989. "Cellulose Structural and Functional Aspects". J.F. ennedey, G.O.Phillips, P.A. Williams, Eds., Ellis Horwood Ltd., PP.93-98.
- Okano, T., Sarko, A. 1984. Mercerization of Cellulose. I. X-ray Diffraction Evidence for Intermediate Structures. *J. Appl. Polm. Sci.*, 29 : 4175-4182.
- Okano, T., Sarko, A. 1985. Mercerization of Cellulose. II. Alkali-Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism. *J. Appl. Polm. Sci.*, 30 : 325-332.
- Sarko, A., H.Nishimura, T.Okano. 1987. "The Structure of Cellulose, Characterization of the

3회나선축을 갖는 Na-cellulose II의 형성조건에 관한 고찰

- Solid State". R.H.Attalla, Eds., ACS Symposium Series 340, PP.169-177.
8. Schramek, W., H. Gorg. 1935. Die Reaktion Metallhydroxydlösung-Zellulosefaser. Kolloid-Beihefte, 42 : 302-330.
  9. Sobue, H., H. Kiessig and K. Hess. 1939. Das System Natriumhydroxyd-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Z. Phy. Chem. B43: 309-328.
  10. Trogus, C. and K. Hess. 1936. Über die Darstellung Der Einheitlichen Formen Der Natron-cellulosen und Über Ihre Bedeutung für den Mechanismus der Mercerisierung -Zur Bildung der Natroncellulose II. Z. Elektrochem., 42: 704-709.
  11. Warwicker, J.O., R.Jeffries, R.L.Colbran, R.N. Robinson. 1966. A Review of the Literature on the Effect of Caustic Soda and Other Swelling Agents on the Fine Structure of Cotton. Shirley Inst. Pamp. No.93, St Ann's Press, PP. 90-106.
  12. 宮本武明. 1994. セルローズ系材料. Cell. Commun., 1(1): 2-5.