

安東布원료 Hemp Cellulose의 微細構造에 관한 研究

李 旭 子* · 柳 德 恒

啓明大學校 理工大學 衣生活科學科

A Study on the Change of fine Structure of Hemp Cellulose

UK Ja Lee* and Duck Whan Ryu

Dept. of. Clothing and Textile, College of Science and Engineering, Keimyung University

(1983. 10. 6 접수)

Abstract

This study was investigation of the change of fine structure of hemp cellulose at different growing stages. The samples collected about every eight day were divided into seven groups based on plants height, then they were numbered from 1 to 7 in the order of their height.

For this, the degree of crystallinity, orientation and crystallite size were measured by wide angle X-ray diffraction method.

The results of this experiment were summerized as follows;

- 1) The degree of crystallinity was increased by growth of hemp celtilose to be maximum in sample 5~6. At this stage, the stability of crystals was showed in good states. In addition to, crystallinity index by Segal, Turley and area method showed same tendency as Ruland's.
- 2) The change of orientation was gradually increased by growth of hemp cellulose. This result was correlated with the degree of crystallinity. Therefore, the change of orientation depend on the degree of crystallinity.
- 3) On the other hand, the crystallite size was decreased by growth of hemp cellulose. But, increased after sample 4. By the way, crystallite size was interrelated with growth rate.

I. 序 論

纖維內 結晶性의 존재가 Nægeli에 의해 확인되고, Hermans¹⁾의 X線回折法을 이용한 結晶化度의 算出을 계기로 하여 纖維의 微細構造 研究가 활발히 進行되었다. 그 結果 X線과 현미경의 도움으로 巨視構造는 20

세기 초에 거의 규명되었으나 微細構造에 대해서는 學者들 사이에 아직도 論難이 많다.

結晶化도에 관한 研究는 Ruland²⁾가 結晶內 不規則性을 고려한 結晶化도를 算出하였으며, 이에 의해 Viswanthan³⁾, 張⁴⁾이 각각 Jute와 Ramie에 대하여 측정하였고, Wakelin⁵⁾과 Segal⁶⁾은 相對的 結晶指數를 얻었다. 微結晶의 크기에 관한 研究로서는 Scherrer⁷⁾, Hermans & Weidinger⁸⁾가 高分子의 微結晶의 크기를 測定하였으며, 配向도에 관해서는 Warwicker⁹⁾가 伴價幅法에 의하여 評價하였다. 한편 Radhakrishnan¹⁰⁾은 一셀화한 絹에 대하여, Ray¹¹⁾는 Jute와

* 啓明實業專門大學 衣裳學科 講師

* Lecture, Department of Clothing, Keimyung Junior College

Mesta에 대하여, Preud'homme¹²⁾는 종이와 부직의 섬유소 시료에 대하여, 渡邊¹³⁾는 Viscoserayon에 대하여 각각 配向度を測定하였으며, 柳¹⁴⁾는 配向係數를 사용함으로써 定量的 評價를 하였다.

이 같이 纖維素에 대한 研究들은 주로 綿이나 Viscose rayon에 대한 것이 많고, Jute는 主産地인 인도에서 Mukopadhyay¹⁵⁾, Chakravarty^{16,17)}, Ray^{18~20)}에 의해 활발히 연구가 진행되고 있으나 Hemp Cellulose에 대해서는 長野²¹⁾가 X線 回折像과 현미경을 이용하여 生長經果를 研究하였고 國內에서는 Alkali 처리 농도에 따른 微細構造의 研究²²⁾가 報告된 정도이다.

安東布는 Hemp의 일종으로서 옛부터 우리 祖上에 夏節 및 喪家用 被服材料로서 그 品質이 우수한 것으로 널리 애용되었으나 다른 天然纖維나 合成纖維에 비하여 제조 및 加工의 어려움으로 인한 材料의 質의 低下때문에 消費量이 減少하였으며 따라서 生産量도 減少하였다. 이에 본 연구는, 최근 새로이 天然纖維의 선호 경향에 따라 우리의 귀중한 천연자원인 Hemp를 그 成長段階別로 結晶化도와 配向度 및 微結晶의 크기를 測定하여 微細構造의 變化를 파악함으로써 品質向上을 위한 基礎的인 資料로 제공하고자 한다.

II. 實驗 材 料

1. 試 料

慶北 安東地方에서 재배되는 뽕나무과(Moraceae)의 Hemp Cellulose(學名; Cannabis Sativa)를 토양조건이나 환경이 같은 동일경작지에서 1982년 5월 12일에서 同年 6월 28일까지 약 8일 간격으로 7단계 채취한 것(이후 試料番號 1~7로 함)을 각 成長段階別의 시료로 하였다. 乾燥된 試料는 結晶의 完全성이 老化部나 未熟部에 비하여 좋은 상태인 中央部 15cm를 취한 후²³⁾ 3時間 程度 冷水에 浸漬하였고, 配向狀態 등의 여러 조건이 변화하지 않도록 木樹와 잘 분리하고 이로부터 表皮를 제거한 후 韌皮를 얻었다.

2. 試料의 精製

纖維束의 배열상태가 흐트러지지 않도록 白色綿絲로 잘 고정된 후 纖維素의 構造轉移가 일어나지 않는^{23,24)} 1%의 NaOH 용액으로 1시간씩 2회 처리한 후에 熱水, 溫水, 冷水의 순서로 충분히 水洗하고 다시 常溫에서 0.1N HCl 용액으로 8시간 中和시켰다. 곧 증류수로 1시간 水洗한 다음 流水에 8시간 이상 處理하여 眞工乾燥시킨 후 최종적으로 methylene dichloride(CH₂Cl₂)

와 ethanol(C₂H₅OH)로 각각 5시간씩 Soxhlet 抽出함으로써 非纖維質을 제거하였다.

3. 試料의 製作

精製된 試料는 配向도와 微結晶의 크기를 測定하기 위한 配向試料와 結晶化도를 測定하기 위한 無配向試料를 成長段階別로 製作하였다²⁵⁾.

配向試料는 纖維軸 方向을 길이로 하여 길이 3cm, 幅 1.5cm, 두께 0.5mm의 板狀으로 製作하였다. 無配向試料는 microtome을 使用하여 粉末化한 후 300 mesh의 체로 쳐서 直徑 3mm의 棒狀으로 製作하여, 이를 25°C, 60% R.H에서 24시간 이상 放置한 후 平板 Camera에 의해 Debye-Scherrer's ring을 얻었으므로 試料의 無配向性이 確認되었다.

III. 實驗 方 法

1. X線 回折의 測定

X線 回折裝置는 Shimadzu VD-2 type를 使用하였고 Ni-filter로 濾過한 Cu-K α 線과 G.M. Counter로 散亂強度를 測定하였다. 이때의 測定條件은 Table 1과 같다.

Table 1. Measuring conditions of X-ray diffraction

	crystallinity	orientation	crystallite size
voltage(Kv)	27	24	24
current(mA)	14	12	12
full scale	100	200	200
time constant	1	1	1
scanning speed(°/min)	1	2	1/2
chart speed(mm/min)	10	10	10
distance(mm)	180	180	180
slit(mm) A	1.5	1.5	1.5
B	1.0	1.0	1.0

slit A; divergence slit

B; receiving slit

結晶化도는 無配向試料를 2 θ 0°~95°까지 走射하여 回折強度 profile을 얻었으며, 配向도는 (040)面の Bragg's angle에 G.M. Counter를 固定시킨 다음 試料를 Universal holder로 0°~180°까지 回轉시켜 測定하였다. 微結晶의 크기는 配向試料를 使用하여 (040)

面的 逆格子의 Ewald 反射球와의 契合을 고려하여 纖維束을 90° 水平의 위치에서 θ 를 17°58' 경사시켜 測定하였다.

2. 計算方法

1) 結晶化度

① Ruland 法 : 走射하여 얻어진 回折強度 profile 에는 실제로 兪고자하는 干涉性 散亂強度의에 다른 要因에 의하여 強度 profile 이 歪曲되어 있으므로 이의 補正이 필요하다.

먼저 試料의 吸收係數를 곱한 空氣散亂을 補正하고, Hemp Cellulose 의 分子組成을 $C_6H_{10}O_5$ 로 計算하여 非干涉性散亂을 補正한 다음 偏光因子에 의한 補正을 하였다. 이로부터 Ruland²⁾法에 의하여 結晶化度를 計算하였으며 이때 사용한 式은 다음과 같다.

$$X_{cr} = \frac{\int_{s_0}^{s_p} S^2 I_{cr}(S) ds}{\int_{s_0}^{s_p} S^2 I(S) ds} \cdot K \dots \dots \dots (1)$$

- (X_{cr} ; 結晶化度(%)
- (S; 逆空間 Vecto
- (s_0, s_p ; 積分限界
- ($I_{cr}(S)$; 結晶領域에서의 回折強度
- ($I(S)$; 結晶 및 非結晶領域에서은 回折強度

$$K = \frac{\int_{s_0}^{s_p} S^2 f^2 ds}{\int_{s_0}^{s_p} S^2 f^2 D ds} \dots \dots \dots (2)$$

- (K; Ruland 상수
- (D; 格子의 散亂因子 $\dots \dots \dots$
- ($\exp(-Ks^2)$ 로 근사되는 disorder k에 의한 回折強度 低下
- (f^2 ; 2승평균원자 산란인자
- (k; Disorder parameter
- (k_1 ; 제 1종 disorder
- (k_2 ; 제 2종 disorder
- (k_r ; 열진동에 의한 disorder

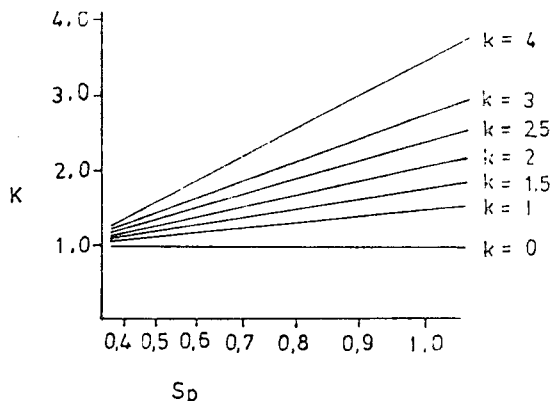


Fig. 1. Nomogram of K-values as function of k and Sp.

k_r : 열진동에 의한 disorder

$$f^2 = \frac{\sum N_i f_i^2}{\sum N_i} \dots \dots \dots (3)$$

- (N_i ; 化學式에서 얻은 i형의 원자 수 $\dots \dots \dots$
- (f_i ; 原子散亂因子

(2)式의 K 값은 Fig. 1에 나타난 Ruland의 Nomogram에 의해 그 값을 얻었다.

② Segal, Turley 및 面積法 : Fig. 2에서 나타낸 Segal⁶⁾法과 Turley²⁶⁾법은 (4)式에 의해 結晶指數를 얻었으며 面積法²⁶⁾은 (5)式에 의하여 그 값을 구하였다.

$$C_r I = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \dots \dots \dots (4)$$

- ($C_r I$; 結晶指數
- (I_{002} ; (002)面의 回折強度
- (I_{am} ; 非結晶領域의 回折強度

$$KI = \frac{FK}{FK + FA} \cdot 100 \dots \dots \dots (5)$$

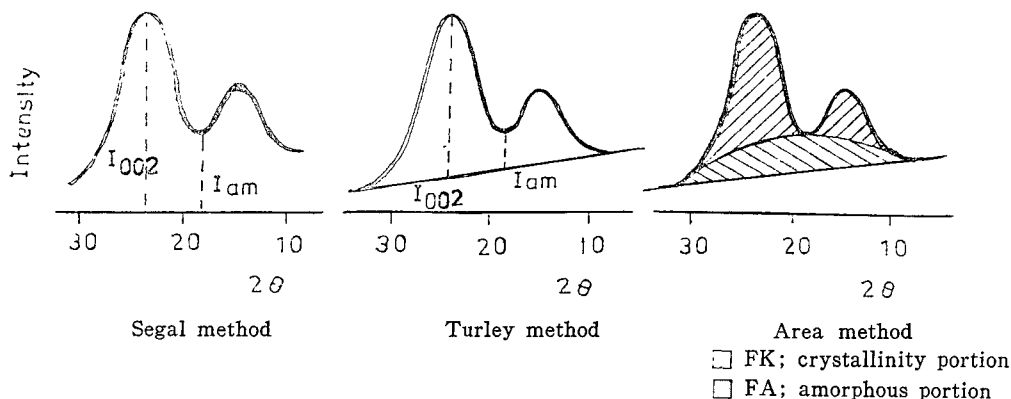
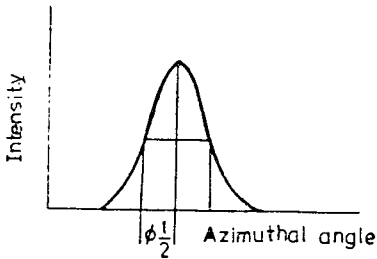


Fig. 2. Crystallinity Index by Segal, Turley and Area method.

- (KI; 結晶指數
- (FK; 結晶영역
- (FA; 비결정영역

2) 配向度

얻어진 回折强度 profile 에서 空氣散亂과 非干涉性散亂 및 偏光에 의한 補正을 한 후 Fig. 3과 같이 Warwicker의 半價幅法으로 計算하였다.



$\phi \frac{1}{2}$; The azimuthal angle at the half width of the maximum intensity

Fig. 3. Measurement of $\phi \frac{1}{2}$

3) 微結晶의 크기

補正을 마친 回折强度 profile 을 gauss 型으로 취급하여 Scherrer의 式^{7,27)}에 의해 計算하였으며, Scherrer의 式은 式(6)으로 주어진다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} + b \dots \dots \dots (6)$$

- (D; 미결정의 크기
- (K; Scherrer 상수 (=0.918)
- (λ ; 使用 X線의 波長 (Cu-K α =1.5412 Å)
- (θ ; (040)面の 回折角
- $\beta^2 = B^2 - b^2 \dots$
 - (β ; 干涉强度의 積分幅
 - (B; 실험에서 얻어진 積分幅
 - (b; 장차함수 (Silicon의 <220>面으로 측정)

IV. 結果 및 考察

1. 結晶化度

1) Ruland 法에 의한 結晶化度

補正을 행한 回折强度 profile 은, $I(2\theta)$ 와 逆空間 Vector $S=2/\lambda \cdot \sin \theta$ 의 관계로부터 $I(s)$ 곡선으로 고치고 다시 $S^2I(s)$ vs S 곡선으로 고쳤다. 이 곡선상에서 結晶領域과 非結晶領域의 散亂强度를 분리하기 위하여 $S=0.1, 0.35, 0.7, 0.9$ 의 극소점을 그어 직선에 가까운 선으로 연결하였으며 이 때 結晶領域의 結晶分率을

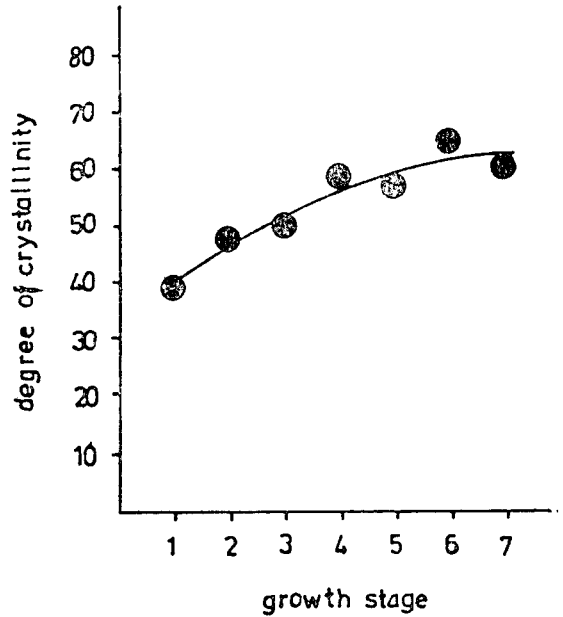


Fig. 4. Variation of degree of crystallinity at different stages of Hemp Cellulose

3개의 범위로 나누어 積分하였고, Ruland의 Nomogram으로부터 K값을 얻어 (1)式에 의하여 算出된 結晶化度는 Table 2와 같다.

Table 3은 Table 2로부터 얻은 結晶化도와 disorder parameter를 成長段階別로 나타낸 것이다. 여기서 結晶領域의 規則性を 반영하는 disorder parameter를 보면, 마지막단계 試料 7의 2.5를 제외하고는 전반적으로 規則性が 좋은 것으로 나타났다. Fig. 4는 結晶化도를 成長段階別로 도기한 것이며, 이에서 볼 때 結晶化도는 成長段階에 따라 점차 增加하였으며 試料 6에서 最大値를 이루고, 이후 試料 7에서는 오히려 減少하는 경향을 보였다. 이는 Hemp Cellulose가 時間의 經過에 따라서 伸長方向은 成長한다 하더라도 纖維細胞사이에 발생하는 非纖維質, 즉 pectin이나 lignin의 침투가 보다 많아짐으로 인하여 結晶領域의 成長이 장애를 받은 결과로 생각된다.

2) Segal, Turley 및 面積法에 의한 結晶指數

Ruland에 의한 結晶化도와의 比較 檢討를 위하여 Fig. 2의 3方法이 선정되었으며 (4), (5)式에 의해 얻어진 값은 Table 4와 같으며 Fig. 5는 結晶指數를 結晶化도와 함께 成長段階別로 도기한 것이다.

이 결과 結晶指數도, Hemp Cellulose가 成長함에

Table 2. Crystallinity as function of k and integration interval for different stages of growth of the hemp cellulose

sample number	degree of crystallinity(%)						
	So~Sp	k=0	k=1	k=1.5	k=2	k=2.5	k=3
1	0.1~0.35	41.58	43.24	46.15	46.77	48.85	49.89
	0.1~0.70	25.49	30.59	35.69	38.99	43.33	47.15
	0.1~0.90	9.2	13.06	15.45	17.29	19.78	22.63
	X	25.42	28.96	32.43	34.29	37.32	<u>39.89</u>
	S	15.15	15.15	15.61	15.28	15.44	15.01
2	0.1~0.35	42.68	44.38	47.37	48.01	50.14	51.21
	0.1~0.70	27.36	42.83	38.3	41.86	46.51	50.61
	0.1~0.90	16.61	23.59	27.9	31.22	35.71	40.86
	X	28.88	33.6	37.85	40.36	44.12	<u>47.56</u>
	S	13.1	10.42	9.7	8.5	7.5	5.8
3	0.1~0.35	53.76	55.91	59.67	60.48	63.16	64.51
	0.1~0.70	25.66	30.79	35.92	39.25	43.62	47.47
	0.1~0.90	15.23	21.63	25.58	28.63	32.74	37.46
	X	31.55	36.11	40.39	42.78	46.5	<u>49.81</u>
	S	19.93	17.75	17.48	16.22	15.41	13.68
4	0.1~0.35	63.8	66.35	70.81	71.77	74.96	76.56
	0.1~0.70	21.49	25.79	30.08	32.87	36.53	39.75
	0.1~0.90	22.86	32.46	38.4	42.97	49.14	56.23
	X	36.05	41.53	46.43	49.2	53.54	<u>57.51</u>
	S	24.04	21.75	21.52	20.19	19.59	18.44
5	0.1~0.35	54.84	57.03	60.87	61.69	64.43	65.81
	0.1~0.70	25.06	30.07	35.08	38.34	42.6	46.36
	0.1~0.90	22.14	31.43	37.19	41.62	47.6	54.46
	X	34.01	39.51	44.38	47.22	51.54	<u>55.54</u>
	S	18.09	15.19	14.32	12.64	11.44	9.77
6	0.1~0.35	64.5	67.08	71.59	72.56	75.78	77.4
	0.1~0.70	28.44	34.12	39.81	43.51	48.34	52.61
	0.1~0.90	25.24	35.84	44.0	47.45	54.26	62.09
	X	39.39	45.68	51.26	54.5	59.46	<u>64.03</u>
	S	21.8	18.55	17.65	15.76	14.44	12.51
7	0.1~0.35	60.52	62.94	67.18	68.09	71.11	72.62
	0.1~0.70	25.46	30.55	35.64	38.95	43.28	47.1
	0.1~0.90	29.26	41.55	49.16	55.0	62.91	71.98
	X	38.41	45.01	50.66	54.01	<u>59.1</u>	63.9
	S	19.23	16.47	15.82	14.59	14.3	14.5

Table 3. Degree of crystallinity(%) and disorder parameter

sample number	degree of crystallinity	disorder parameter	crystalline cellulose
1	39.89	3	I
2	47.56	3	I
3	49.81	3	I
4	57.51	3	I
5	55.54	3	I
6	64.03	3	I
7	59.1	2.5	I

Table 4. Means of D.C. or C.I. obtained by four methods

sample number	Ruland	Segal	Turley	area
1	39.89	41.64	62.5	31.8
2	47.56	42.68	63.64	33.66
3	49.81	50.83	66.91	40.5
4	57.51	53.05	70.8	43.67
5	55.54	51.11	67.68	45.02
6	64.03	56.15	71.79	43.58
7	59.1	51.55	68.71	41.25

Table 5. Degree of orientation

sample number	Miller's l	ϕ 1/2	$1/\phi$ 1/2
1	040	5.3	0.188
2	040	5.1	0.196
3	040	4.95	0.202
4	040	5.0	0.2
5	040	4.81	0.207
6	040	4.8	0.208
7	040	4.57	0.218

따라 그 값이 증가하였으며 試料 5~6에서 最高値에 이르렀고, 이후 試料 7에서는 減少하였다. 즉 앞서 밝힌 Ruland 法에 의한 傾向과 全般的으로 유사하였다.

이로 미루어 볼 때 Hemp Cellulose 內의 非纖維質의 增加로 인한 結晶化度の 減少와 結晶領域의 規則性低下는 纖維의 物性中 強度와 彈性和 耐熱性を 저하시키므로 Hemp Cellulose 의 경작에 있어서 老化期를 경과하지 않는 적절한 收穫時期가 定해져야 할 것이다.

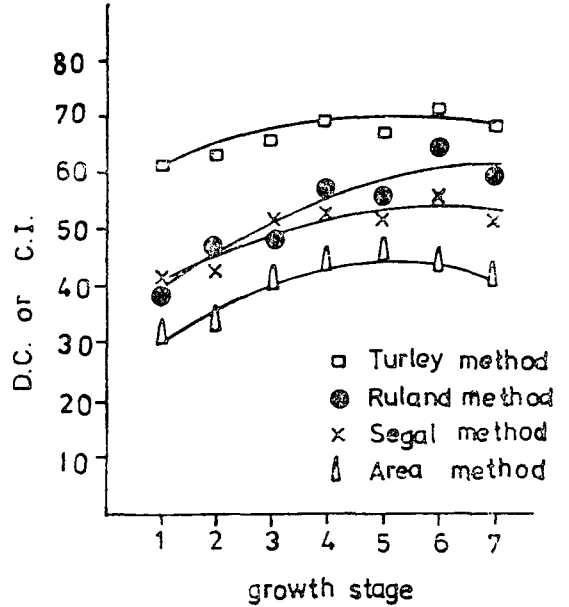


Fig. 5. Variation of D.C. or C.I. obtained by four methods at different stages of Hemp Cellulose

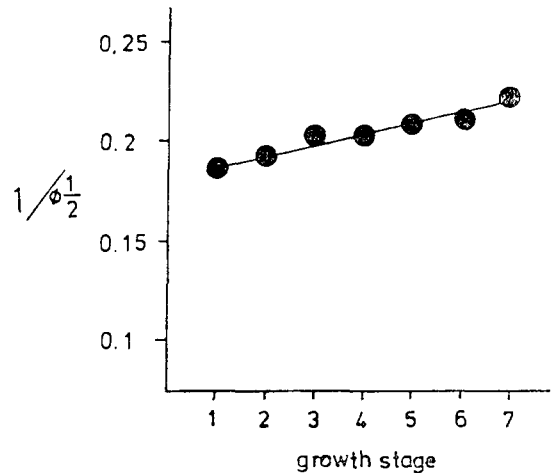


Fig. 6. Variation of orientation by half width method at different stages of growth

2. 配向度

Warwicker 의 半價幅法에 의하여 算出된 配向度를 Table 5에 나타내었으며, 이를 成長段階別로 圖示하여 Fig. 6을 얻었다.

Fig. 6에서 나타나듯이 Hemp Cellulose 의 成長과

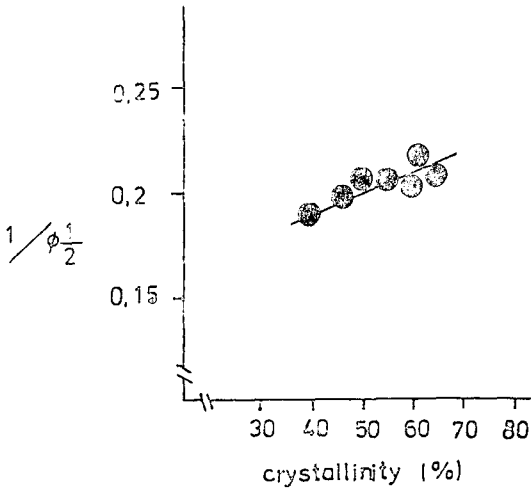


Fig. 7. Interrelation between the crystallinity and the orientation.

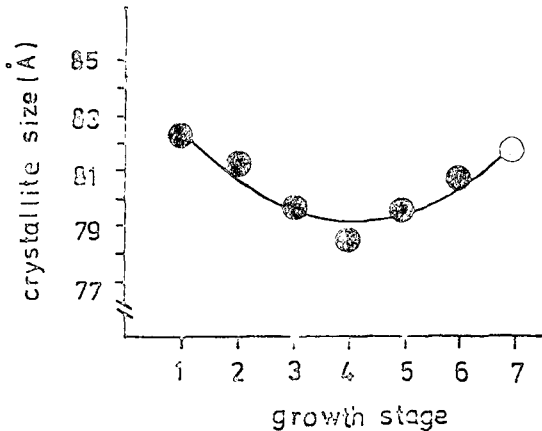


Fig. 8. Crystallite size in different stage of growth.

더불어 配向效果가 增加하였으며, 이는 成長狀態가 좋을수록 纖維素 分子鎖사이의 配列性이 좋아진 것으로 고려된다. 여기서 試料 4의 가벼운 減少値는 Hemp Cellulose의 成長 당시에 給水量의 부족으로 인한 成長狀態 不良의 결과로 생각된다.

한편 Chakravarty¹⁹⁾는 結晶指數와 配向性사이에 相關性이 있음을 밝혔는바, 本 研究에서도 이러한 傾向이 예상되어 Ruland法에 의한 結晶化도와 配向도와의 相互關係를 알아본 결과 Fig. 7과 같이 結晶化도가 增加함에 따라 配向도도 增加하였다. 즉 配向도는 結晶化도에 깊은 依存性을 가진다는 것이 確認되었다.

3. 微結晶의 크기

回折強度 profile에서 중첩되지 않는, 즉 독립적인

Table 6. Crystallite size(Å) in different stages of growth of the Hemp Cellulose

sample number	Miller Index	Peak θ	β	D
1	040	17.58	0.017	82.34
2	040	17.58	0.019	81.19
3	040	17.58	0.018	79.81
4	040	17.62	0.019	78.54
5	040	17.67	0.019	79.45
6	040	17.58	0.020	80.84
7	040	17.60	0.017	81.25

Table 7. Crystallite size(Å) and the growth rate of the hemp cellulose

sample number	growth rate (dh/dt)	crystallite size (Å)
1	—	—
2	3.17	81.19
3	2.55	79.81
4	2.07	78.54
5	2.3	79.45
6	2.8	80.84
7	3.25	81.25

領域을 갖고 있는 纖維軸(6軸) 方向인 (040)面에서의 微結晶 크기를 測定하고자 Scherrer의 式에 의해 값을 구하고 Table 6에 나타내었다. 이 값을 成長段階別에 따른 變化를 알기 위해 도식한 것이 Fig. 8이다.

이에서 볼 때, 앞서 나타난 結晶化도나 配向도가 성장과 더불어 比例的인 增加를 보인 것과는 달리, 微結晶의 크기는 오히려 成長할수록 減少하였으며 試料 4 이후에서 부터 增加하였다. 따라서 微結晶의 크기는 試料의 伸長成長段階別에 따른 상관성은 없음이 判明되었기 때문에, 成長速度에 있어서의 傾向을 알고자 얻은 값이 Table 7이며 Fig. 9에서 X軸을 成長速度(dh/dt), y軸을 微結晶의 크기로 하여 相關性을 알아보았다.

이 結果, 成長速度가 빠를수록 微結晶의 크기는 보다 큰 값을 가지며, 이는 微結晶長, 즉 (040)面의 微結晶크기는 成長速度와 相互關係가 있다²⁰⁾. 따라서 微結晶의 크기는 成長速度(dh/dt)에 依存性이 있음을 나타낸다.

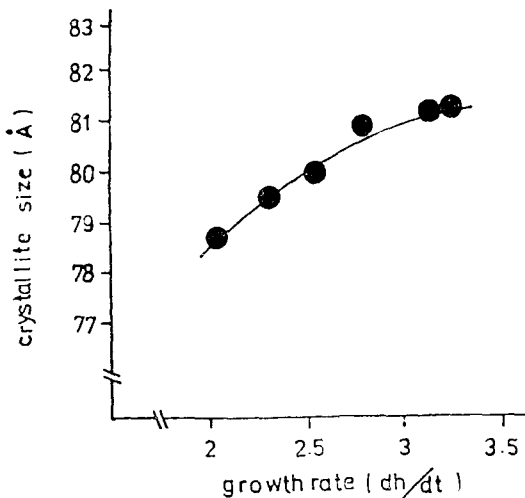


Fig. 9. Interrelation between the crystallite size and the growth rate of Hemp Cellulose.

V. 結 論

Hemp Cellulose의 中央部位를 試料로 하여 成長段階別에 따른 微細構造의 變化를 X線 回折裝置로서 실험한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 結晶化度は Cellulose의 成長과 더불어 점차 增加하였으며 試料 5~6에 이르러 最大値를 나타내었다. 이때 結晶內 規則性은 좋게 나타났으며, Segal法과 Turley法 및 面積法에 의한 結晶指數도 Ruland法과 같은 傾向을 보였다.

2) 配向度の 변화는 Hemp Cellulose의 成長과 더불어 전반적으로 增加하는 傾向을 보였으며 이것은 結晶化도와 깊은 相關性을 나타내었다.

3) 微結晶의 크기는 結晶化도와 配向度の 傾向과는 달리 Cellulose가 成長할수록 오히려 減少하였으며 試料 4 이후에서 增加値를 보였다. 따라서 성장에 따른 상관보다는 成長速度에 더 큰 依存性이 있음을 알았다.

參 考 文 獻

- Hermans, P.H. & Weidinger, A., Quantitative X-ray Investigation on the crystallinity of cellulose fibers, *J. Appl. Physics*, **19**, 491~506, (1948)
- Ruland, W., X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, *Acta Cryst.*, **14**, 1180~1185, (1961)
- Viswanathan, A. & Venkatakrisnam, V., Disorder in cellulose isofiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 785~795, (1969)
- 張南豪, 宮坂啓衆, 石川欣造, アルカリ處理ラミーセルロスの結晶化度と結晶の規則性, 「纖維學會誌」 **30**, T.199~202, (1973)
- Wakelin, J.H., Virgin, H.S. & Crystal, E., Development and comparison of Two X-ray methods for Determining the Crystallinity of Cotton Cellulose, *J. Appl. Physico*, **30**, 1654~1661, (1959)
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E. & Camrad, C.M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Textile Res. J.*, **29**, 786~794, (1959)
- 仁田勇 監修, X線結晶學, 丸善株式會社, 東京, 1961
- Hermans, P.H. & Weidinger, A., Quantitative Investigation of the X-ray Diffraction picture of some Typical Rayon Specimens, *Textile Res. J.*, **31**, 558~571, (1961)
- Warwickes, J.O. & Ellis, K.C., Crystallite Orientation in Regenerated Cellulose Filaments, *J. Polym. Sci.*, P-A₂ **3**, 4159~4171, (1965)
- Radhakrishnan, T., Iyer, B.V., Viswanathan, G.S. & Wakeham, H., The relation between crystallite orientation and tensile properties of Mercerized cotton, *Textile Res. J.*, **29**, 322~331, (1959)
- Ray, P.K., On the crystallite orientation in Jute and Mesta fibers under different moisture conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2121~2028, (1967)
- Preud'homme, R.E., Determination of fiber orientation of cellulosic samples by X-ray diffraction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2609~2620, (1975)
- 渡邊貞良, 二本木 豊, X線透過法による纖維面配向測定法の吟味, 「工業化學會誌」, **70**, 1403~1409, (1967)
- 柳德恒, 宮田清藏, ラミーセルロスの高次構造に對する成長過程の影響, 「纖維學會誌」, **37**, T. 153~

- 157, (1981)
- 15) Mukhopadhyay, U. and Mukherjee, A.C., Density and X-ray diffraction studies of Jute at different stages of growth, *Textile Res. J.*, **44**, 224~226, (1976)
- 16) Chakravarty, A.C., Crystallinity in Jute fiber at different stages of growth of the plant, *Textile Res. J.*, **33**, 662~663, (1963)
- 17) Chakravarty, A.C., Measurement of density of fibers of Jute by density gradient column, *J. Polym. Sci.*, **54**, 160, (1961)
- 18) Ray, P.K., On the degree of crystallinity in Jute and Meta fibers in different stages of Purifications and Moisture conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2593~2600, (1969)
- 19) Ray, P.K., Chakravarty, A.C. and Band yopadhyay, S.B., Fine structure and mechanical properties of Jute differently dried after retting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1765~1767, (1976)
- 20) Ray, P.K., Bag, S.C. and Chakravarty, A.C., The influence of gum on the crystalline structure in ramie fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 999~1004, (1975)
- 21) 長野正滿, 角田元雄, 麻纖維の成長に関する研究, 「纖維學會誌」, **1**, 478~483, (1944)
- 22) 張東豪, 김태훈, 이경희, 國産 大麻纖維의 Alkali 處理에 의한 微細構造에 관한 研究. 「韓國纖維工學會誌」, **13**, 71~78, (1976)
- 23) 甲斐正昭, 白田誠人, 中野準三, アカマツ春材および夏材セルロースの微細構造, 「木材學會誌」, **18**, 565~569, (1972)
- 24) 高橋雅江, 竹中はる子, セルロースのマーセル化における微結晶相の變化, 「纖維學會誌」, **36**, T. 223~227, (1980)
- 25) 櫻田一郎 監譯, 高分子의 X線回折(上), p. 66~69, 化學同人, 東京, 1973
- 26) Wellwood, R.W., Sastry, C.B.R., Micko, M.M. & Paszner, L., X-ray diffraction studies, *Mokuzai Gakkaishi*, **21**, 272~277, (1975)
- 27) Nieduszynski, I., Preston, R.D., Crystallite size in Natural Cellulose, *Nature*, **225**, 273~274, (1970)