

# 굴참나무재의 목섬유 및 도관 cellulose의 결정구조\*1

金南勳·李元用\*2

## Crystal Structures of the Vessel Elements and the Wood Fibers of *Quercus variabilis* BLUME\*1

Nam-Hun Kim · Won-Yong Lee\*2

### ABSTRACT

X-ray diffractograms of the vessel elements and the wood fibers of *Quercus variabilis* BLUME were recorded and resolved into characteristic reflections of cellulose I. Some differences were observed in the ratio of integrated intensity and crystallinity index between vessel elements and wood fibers. Present results suggest that cellulose crystal structure in the hardwood species was varied with the elements of wood.

**Keywords** : cellulose, crystallinity index, vessel elements, wood fibers, x-ray diffraction

### 1. 서 언

Meyer, Mark, Misch<sup>1,2)</sup>가 cellulose의 결정단위포를 최초로 제안한 이래 60년이 지나고 있지만 분자쇄의 packing<sup>3-6)</sup>이나 conformation<sup>7,8)</sup>에 관한 문제점은 아직 해결되지 못하고 있으며, 이 문제의 해결을 위해 cellulose 결정의 전이과정이나 중간결정물(intermediate complex)의 구조에 관한 연구<sup>9-14)</sup>가 폭넓게 진행되고 있다. 또한 최근에는 천연 cellulose의 결정구조의 다양성에 관한 연구<sup>15-28)</sup>도 관심깊게 진행되고 있다.

일반적으로 천연에 자연적으로 생성되어 존재하는 cellulose는 모두 cellulose I로 알려지고 있다. 그러나 일찍이 Sisson<sup>29,30)</sup>은 *Halicystis*의 연구에서 cellulose II의 존재를 보고하고 있으며,

Chanzy등<sup>18)</sup>은 배양시킨 장미세포의 세포벽내에, Nishimura등<sup>22)</sup>은 Meranti재의 세포벽내에 cellulose IV가 존재한다고 보고하고 있다. 또한 Wellard<sup>31)</sup>는 bacteria, ramie, valonia등 여러가지 cellulose에 대하여 격자정수를 측정하여 서로 다른 값을 보여주었다. 그러나 그 당시 그는 그 결과들을 단지 편차에 의한 것으로 결론짓고 있다. Atalla·VanderHart<sup>7)</sup>가 천연 cellulose를 해조류와 박테리아에 풍부한 I $\alpha$ 와 목재, cotton 및 ramie cellulose에 풍부한 I $\beta$ 로 분류한 이래 천연 cellulose의 dimorphism 이에 관한 연구는 상당히 많이 보고되고 있다. Horii 등<sup>20,21)</sup>은 I $\alpha$ 는 열처리에 의해 열역학적으로 보다 안정된 구조인 I $\beta$ 로 전이된다고 보고하였고 Sugiyama등<sup>27-29)</sup>은 전자선회절법에 의해 I $\alpha$ 는 삼사정계이고 I $\beta$

\*1 接受 1993年 2月 22日 February 22, 1993

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

는 단사정계로 결론지어 이들의 결과를 증명하고 있다. Okano 등<sup>23,24)</sup>은 침엽수, 활엽수 및 대나무 등의 격자정수를 계산하여 진화정도에 따라  $\gamma$ 가 90°C에 가까워지며 적도선과 자오선의 회절강도 비도 침엽수와 활엽수간에 차이가 있다는 내용을 보고하고 있다. 李·金<sup>25)</sup>도 국내산 침엽수와 활엽수재간의 자오선 강도비의 차이를 보고하고 있다. 최근 리그닌의 구조에 대하여도 Wu 등<sup>26)</sup>은 활엽수의 관공배열, 생육지, 세포의 형태등에 따라서도 리그닌의 종류 및 구성이 다르다는 보고를 하고 있어 cellulose의 연구와 대단히 관계깊은 흥미 있는 결과로 생각된다.

원료에 따른 cellulose의 결정구조의 차이 및 리그닌 종류의 차이를 보여주는 연구결과에 기초하여 생각해 보면 목재를 구성하는 세포들의 cellulose 결정구조도 구성세포간에 어느정도 차이가 있을 가능성이 예상된다.

따라서 본 실험에서는 방추형시원세포에서 함께 유래된 세포이지만 세포의 성장에 따른 성숙과정과 담당기능이 상당히 다른 목섬유와 도관요소의 cellulose의 결정구조를 비교 검토하기 위하여 우선 상대결정화도, 결정의 크기 및 적도선강도곡선의 강도비를 측정하여 검토하였다.

## 2. 실험

### 2. 1 재료

본 실험에는 목섬유와 도관의 분리가 비교적 쉬운 환공재중에서 굴참나무(*Quercus variabilis* BLUME)를 재료로 사용하였다. Schurtz 용액을 이용하여 섬유를 해리하고 실제현미경하에서 편셋으로 도관요소 및 목섬유를 선별하였다. 선별 수집한 도관요소와 목섬유는 60°C의 온도로 건조기내에서 건조시킨 후 press로 압축하여 지름 약 15mm, 두께 약 1mm의 원형시편으로 제작하여 X선회절실험시료로 사용하였다. 또 공권부와 공권외부의 무처리 시료는 각각 두께(방사방향) 1mm, 폭(접선방향) 10mm, 길이(섬유방향) 20mm의 판목편을 공권부와 공권외부에서 채취하여 사용하였다.

### 2. 2 방법

#### 2. 2. 1 X선회절실험

Philips 제의 수냉식 X선관구의 X선회절장치로 X선원은  $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda=0.1542\text{nm}$ ), 사용조건은

30kV, 20mA로 반사법에 의해 회절실험을 실시하였고 회절각의 범위는  $2\theta=5^\circ-40^\circ$ , chart speed는  $3^\circ/\text{min}$ 였다. X선회절강도곡선의 회절각의 보정하기 위해 실험시 표준물질로서 도관과 목섬유 시편에  $\text{NaF}$ ( $d=0.2319\text{nm}$ )를 첨가하여 시료로 사용하였다.

#### 2. 2. 2 X선회절강도 해석

얻어진 X선회절강도곡선을 이용하여 고도법<sup>34)</sup>과 면적법에 의해 상대결정화도를, Scherrer식<sup>35)</sup>에 의해 결정의 크기를 계산하였다. 적도선의 강도비는 다음과 같이 계산하였다.

$$r = \frac{I(1\bar{1}0) + I(110)}{I(200)}$$

$I(1\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$ 의 강도  
 $I(110) : (110)$ 의 강도  
 $I(200) : (200)$ 의 강도

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 얻어진 도관요소, 목섬유 및 무처리재의 1공권부와 공권외부시료의 적도선의 X선회절강도곡선을 Fig. 1에, 그 해석결과를 Table 1에 나타냈다.

이 결과에 의하면 고도법에 의한 상대결정화도는 목섬유의 경우 80%, 도관요소는 75%로 목섬유가 다소 높게 나타나고 있다. 또한 공권외부세포의 cellulose의 상대결정화도는 68%, 공권부는 59%로서 도관을 포함하지 않는 부위가 보다 높은 상대결정화도를 나타내고 있다. 상대결정화도에 관한 이전의 연구를 보면 공권부와 비공권부를 나누어 측정하는 결과는 없으나 최근 저자<sup>32)</sup> 등은 국내산 참나무류의 결정화도를 측정하여 50~64%, Marton 등<sup>36)</sup>은 poplar재의 정상재에서 67%, Revol 등<sup>37)</sup>은 다양한 재료를 연구하여 valonia 95%, ramie 83%, Black spruce의 kraft pulp 67%의 상대결정화도를 보고하고 있다. 측정방법에 의한 상대결정화도의 차이는 전보<sup>32)</sup>에서도 설명한 바와 같이 현재의 연구기기와 측정방법으로는 불가피한 것으로 생각된다. 세포간의 상대결정화도의 차이는 목섬유가 도관요소보다 세포벽내에 결정성 cellulose를 많이 포함하고 있는 것을 시사하고 있는데 이 결과는 Kishi<sup>38)</sup>가 도관벽의 리그닌분포를 조사하여 목섬유나 주위상가도 관보다는 리그닌함량이 높고 축방향유세포나 방

Table 1. Crystal structures of *Quercus variabilis* BLUME.

Sample	Crystallinity index(%)		Crystal width(nm)	Intensity ratio(r)
	Segal's method	Area method		
Vessel	75	65	6.97	0.352
Wood fiber	80	70	6.94	0.305
Wood sample in pore zone	59	50	4.80	0.340
Wood sample in non pore zone	68	65	5.00	0.319

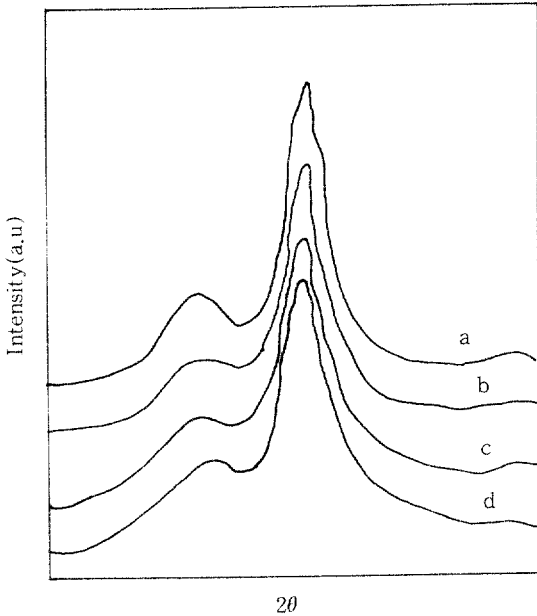


Fig 1. Equatorial x-ray diffractograms wood fibers(a), vessel elements(b), wood sample in non-pore zone(c) and wood sample in pore zone(d).

사유세포와는 비슷한 정도의 리그닌함량을 나타낸다는 결과를 뒷받침하는 결과로 생각된다. 따라서 비결정 성분인 리그닌이 background를 형성하여 cellulose의 결정성분의 회절에 영향을 준 때문으로 생각된다. 또한 이 결과에 따라 유추해보면 상대결정화도의 차이는 목섬유와 도관요소 세포벽의 구축시 즉, cellulose의 생합성과 퇴적과정에서 세포의 기능에 따라 어느정도 구성이 다르거나 packing의 정도가 다른 cellulose 분자쇄의 형성등에 기인하는 것으로 생각된다. 이것은 목섬유와 도관요소, 공권부와 공권외부의 적도선 강도비의 차이에 의해서도 어느정도 유추할 수 있다. 본

실험의 결과를 보면 적도선강도비는 도관요소 0.352, 목섬유 0.305, 공권부 0.340 및 공권외부 0.319로서 도관요소에 의해 상당히 영향받는 것으로 생각된다. 적도선의 강도비는 cellulose 결정단위포의 a축과 b축방향의 원자 및 분자의 배향정도를 나타내는 인자인데 결정구조의 차이를 측정하는 주요한 인자가 되고 있다. Okano 등<sup>23,24)</sup>은 침엽수, 활엽수, ramie 및 bamboo등의 적도선강도비(r)를 측정하여 각각 0.449, 0.370, 0.504 및 0.294의 값을 보고하여 이들의 차이는 cellulose의 종류에 따라 결정구조가 서로 다른 사실에 기인한다고 결론짓고 있다. Wu등<sup>25)</sup>이 리그닌의 불균일성 문제를 제안한 것도 이들의 결과와 상당히 깊은 관련이 있는 것으로 생각된다. 그러나 최근 Adachi등<sup>15)</sup>은 탈리그닌 및 가수분해 초박절편의 전자선회절 실험에서 원료간의 결정구조의 차이는 벽내에 존재하는 리그닌이나 헤미셀룰로오스 등의 존재에 의해 영향을 받는 것으로 생각하는 결과도 있어 앞으로 이에 관한 많은 연구 및 검토가 필요한 것으로 생각된다.

결정의 크기는 탈리그닌시료 약 7nm, 무처리시료 약 5nm정도로 리그닌이나 헤미셀룰로오스에 의해 발생하는 background형성에 의한 차이만 보여질 뿐으로 구성세포간이나 부위에 따른 차이는 없는 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

굴참나무재의 목섬유, 도관요소, 공권부 및 공권외부의 상대결정화도, 결정의 크기 및 적도선회절강도비를 측정하였다. 목섬유와 도관요소 공권부와 공권외부관의 상대결정화도 및 적도선회절강도비는 다소 차이를 보여주어 세포벽내의 cellulose 결정의 구조가 구성요소에 따라 다를 가능성이 시사되었다.

## 사 사

본 논문의 시료제작에 힘써 준 홍용환군과 이은영 양에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Meyer, K.H. and H. Mark. 1929. *Z. Physik. Chem.*, B2 : 115
2. Meyer, K.H. and L. Misch. 1937. Positions des atomes dans lenouveau modele spatial de la cellulose, *Helv. Chem. Acta*, 20 : 232-244
3. Gardner, K.H. and Blackwell, J. 1974. The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers*, 13 : 1975-2001
4. Sarko, A. and R. Muggli. 1974. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. Valonia Cellulose and Cellulose II, *Macromolecules*, 7 : 486-494
5. Stipanovic, A.J. and A. Sarko. 1976. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. *Macromolecules*, 9 : 851-857
6. Woodcock, C. and A. Sarko. 1980. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 11.(Molecular and Crystal Structure of Native Ramie Cellulose., *Macromolecules*, 13 : 1183-1187
7. Atalla, R.H. 1976. Raman Spectral Studies of Polymorphism in Cellulose, *Appl. Polym. Sci. Symp.*, 28 : 659-669
8. Hayashi, J., T. Yamada and Y. Shimizu. 1989. Memory Phenomenon of the Original Crystal Structure in Allomorphs of Nacellulose. *J. Appl. Polm. Sci. Symp.*, 43 : 77-102
9. Kim, N.H., J. Sugiyama, and T. Okano. 1990. X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I, *Mokuzai Gakkaishi*, 36 : 120-125
10. Kim, N.H., J. Sugiyama and T. Okano 1991. X-ray and electron diffraction study of Na-cellulose I, *Mokuzai Gakkaishi*, 37 : 637-643
11. Kim, N.H., J. Sugiyama and T. Okano. 1992. Alkali-swollen structures of native cellulose fibers, Proc. cellulose '91, New Orleans(In press..
12. Nishimura, H., T. Okano and A. Sarko. 1991. Mercerization of Cellulose. 5. Crystal and Molecular Structure of Na-cellulose I. *Macromolecules*, 24 : 770
13. Nishimura, H. and A. Sarko. 1987. Mercerization of Cellulose. III. Changes in Crystallite Sizes. *SEN-I GAKKAISHI, Sci.*, 33 : 855-866
14. Nishimura, H. and A. Sarko. 1987. Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 33 : 867-874
15. Adachi, H., J. Sugiyama, Y. Kondo and T. Okano, 1991. The Difference of Cellulose Crystal between Softwoods and Hardwoods. *SEN-I GAKKAISHI*, 47 : 580-584
16. Atalla, R.H., R.E. Whitmore, and C.J. Heimbach. 1980. Raman Spectral Evidence for Molecular Orientation in Native Cellulosic Fibers: *Macromolecules*, 13 : 1717-1719
17. Atalla, R.H., and D.L. VanderHart, 1984. Native Cellulose (A Composite of Two Distinct Crystalline Forms., *Science*, 223 : 283-285
18. Chanzy, H., K. Imada, A., Mollard, R. Vuong and F. Barnoud. 1979. Cryst-allographic Aspects of Sub-Elementary Cellulose Fibrils Occurring in the Wall of Rose Cells Cultured in vitro. *Protoplasma*, 100 : 303-316
19. Debzi, E.M., H. Chanzy, J. Sugiyama, P. Tekely and G. Excoffier 1991. Transformation of Highly Crystalline Cellulose by Annealing in Various Mediums. *Macromolecules*, 24 : 6816-6822
20. Horii, F., A. Hirai and R. Kitamura. 1987. CP/MAS 13C NMR Spectra of the Crys-

- talline Components of Native Celluloses, *Macromolecules*, 20 : 2117-2120
21. Horii, F., H. Yamamoto R. Kitamura, M. Tanahashi and T. Higuchi, 1987. *Macromolecules*, 20 : 2946-2949
  22. Nishimura, H., T. Okano and Asano, I. 1982. Fine Structure of Wood Cell Walls III. (On the natural occurrence of cellulose IV<sub>1</sub> in Red meranti., *Mokuzai Gakkaishi*, 28 : 484-485
  23. Okano, T. and A. Koyanagi, 1986. Structural Variation of Native Cellulose Related to Its Source. *Biopolymers*, 25 : 851-861
  24. Okano, T., A. Koyanagi. Y. Kondo. A. Sarko. 1989. Structural Variation of Native Cellulose Related to Its Source. *Appl. Polym. Sci. Sympo.*, 43 : 53-65
  25. Sugiyama, J., T. Okano. H. Yamamoto and F. Horii 1990. Transformation of Valonia cellulose crystals by an alkiline hydrothermal treatment. *Macromolecules*, 23 : 3196-3198
  26. Sugiyama, J., J. Persson and H. Chanzy. 1991. Combined Infrared and Electron Diffraction Study of the Polymorphisom of Native Celluloses. *Macromolecules*, 24 : 2461-2466
  27. Sugiyama, J., R. Vuong and H. Chanzy. 1991. Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose form and Algal Cell Wall. *Macromolecules*, 24 : 4168-4175
  28. VanderHart, D.L. and R.H. Atalla. 1984. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-State <sup>13</sup>C NMR, *Macromolecules*, 17 : 1465-1472
  29. Sisson, W.A. 1938. *Science*, 87 : 350
  30. Sisson, W.A. 1941. Contributions from Boyce Thompson Institute, 12 : 31-44
  31. Wellard, H.J. 1954. Variation in the Lattice Spacing of Cellulose. *J. Polm. Sci.* 13 : 471-476
  32. 이원용, 김남훈. 1992. X선회절법에 의한 주요 침활엽수재의 미세구조 해석. 목재공학 20 : 28-37
  33. Wu, J., Fukazawa, K. and Ohtani, J. 1992. Distribution of Syringyl and Guaiacyl Lignims in Hardwoods in relation to habitat and Porosity Form in Wood. *Holz-forschung*, 46 : 181-185
  34. Segal, L., J.J. Creely, Jr. A.E and Martin C.M. Conrad. 1959. An Empirical method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, *Text. Res. J.* : 768-794
  35. Scherrer, P. 1918. *Gottinger Nachr.*, 2 : 98
  36. Marton, R., P.Rushton, J.S. Sacco and K. Sumiya. 1972. Dimensions and ultrastructure in growing fibers. *Tappi*, 55 : 1499-1504
  37. 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
  38. 岸恭二. 1984. 廣葉樹材の道管壁の構造に関する研究. 京都大學 博士論文

吳正壽 著

# 木材解剖學

圓光大學校 出版局

朴相珍, 李元用, 李華珩 共著

# 木材組織 斗 織別

鄉文社

G. A. Smook 著, 趙炳默 譯

# 펄프·製紙工學

大韓教科書 株式會社

李華珩, 魏翕, 李元用, 洪秉和外 共著

# 木材物理 및 力學

鄉文社