

시료 조건 및 측정방법에 따른 셀룰로오스의 결정화도 평가

안정언 · 윤혜정[†] · 정양진¹ · 김태영¹

접수일(2012년 7월 25일), 수정일(2012년 8월 6일), 채택일(2012년 8월 9일)

Determination of crystallinity index of cellulose depending on sample preparation and analysis instruments

Jung Eon Ahn, Hye Jung Youn[†], Yang Jin Joung¹ and Tae Young Kim¹

Received July 25, 2012; Received in revised form August 6, 2012; Accepted August 9, 2012

ABSTRACT

The crystallinity index is an important characteristic of cellulose. The crystallinity value is different depending on the adopted instrument. In this study, we determined a crystallinity index of cotton and wood celluloses using wide-angle X-ray scattering (WAXS), powder X-ray diffractometer (PXRD), and cross polarization/magic angle spinning solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy (CP/MAS solid-state ¹³C NMR). The specimen was prepared in forms of powder, sheet and pallet. With the comparison of the obtained crystallinity indices of the cellulose, the effects of the analysis instrument, the sample preparation and analysis method were investigated. Among three instruments, the crystallinity indices by PXRD and NMR had a good relationship and reproducibility, and WAXS gave the crystallinity index with poor reproducibility. In the case of analysis methods of crystallinity indices, the Segal method showed higher value than that of the Ruland-Vonk method. We expect that this study would be applicable to evaluate the crystallinity index of various cellulose materials with accuracy and reproducibility.

Keywords: Cellulose, crystallinity index, WAXS, PXRD, NMR, specimen condition, analysis methods.

1. 서론

셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 고분자

물질로서 많은 양이 식물의 광합성에 의해 생산되며 수 소결합이 가능하고 원료에 따라 중합도 및 결정화도 등의 특성이 달라 응용 범위가 넓다는 특징을 가지고 있

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

1. 한국조폐공사 (54 Gwnhang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-713, Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: page94@snu.ac.kr

다. 셀룰로오스의 구조는 결정 영역과 비결정 영역으로 이루어져 있으며, 결정 영역의 비율을 나타내는 결정화도 (crystallinity index)는 고분자로서의 특성을 나타내는 기준으로 많이 사용되고 있다. 결정화도는 물질의 강성을 결정하는 척도로서 매우 중요한 의미를 가진다.¹⁾ 또한 셀룰로오스를 활용하기 위해 용매로 반응시키거나 효소로 분해하고자 할 때 셀룰로오스의 결정화도는 반응의 용이성을 좌우하는 등 물리화학적 제반 특성에 영향하며 셀룰로오스를 바이오에탄올로 전환하는 공정의 효율성에 영향을 미치는 매우 중요한 특성이다.²⁾ 최근 셀룰로오스를 고도로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되면서 *lyocell*과 같은 재생 셀룰로오스 제조 시 셀룰로오스 결정화도는 원료 셀룰로오스의 반응성에 영향을 미치는 기초 특성으로 평가되고 있다. 따라서 결정화도를 도출함에 있어서 신뢰성 있는 결과를 제시하는 측정이 이루어져야 한다. 셀룰로오스 결정화도의 측정 방법으로는 X-선 회절법 (X-ray Diffraction, XRD)과 분광법 (spectroscopy), 열적특성 측정법이 널리 알려져 있다. X-선 회절법은 측정의 편이성으로 인해 널리 사용되고 있는 오래된 방법이며, 분광법은 NMR (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy)을 이용하는 방법과 IR (Infrared) 분광기를 이용하는 방법이 있다. 이렇게 서로 다른 기법을 이용하여 구한 결정화도 값은 유사한 경향을 가지고 있지만³⁻⁴⁾ 측정 방법에 따라 동일 시료에 대해서 상이한 결정화도가 제시되며, 시료의 상태, 측정 조건에 따라 서로 다른 결과가 보고되기도 한다.⁵⁾ Thygesen 등⁶⁾은 X-선 회절법을 이용하여 네 가지 분석방법으로 여러 종류의 섬유에 대하여 결정화도를 도출하였고, Segal 등⁷⁾은 흔히 Segal법으로 알려진 계산식에 의거하여 각기 다른 화학적 처리를 한 면 셀룰로오스 시료의 결정화도를 구하였다. Schroeder 등⁸⁾은 XRD와 solid state ¹³C NMR 측정법을 이용하여 얻은 시료의 스펙트럼에서 비결정 셀룰로오스 스펙트럼을 제거하여 시료의 결정화도를 구하는 amorphous subtraction법을 제시하였다. 이 외에도 다양한 연구자에 의해 셀룰로오스의 결정화도를 평가하고자 하는 노력이 있어 왔다.⁹⁻¹⁴⁾ 또한 Lahaye 등¹⁵⁾은 NMR을 이용한 연구에서 수분을 첨가하여 함수율이 높은 습윤 상태의 셀룰로오스가 건조된 셀룰로오스 시료보다 더 높은 결정화도를 나타낸다는 흥미로운 사실을 관찰하면서 셀룰로오스의 함수율이 셀룰로오스의 결정화도에

영향한다는 것을 보고하였다. 이렇듯 1920년대 이후 현재까지 오랜 시간에 걸쳐 셀룰로오스의 분자 구조를 모델링하고, 셀룰로오스의 결정화도를 측정하는 것에 많은 연구가 수행되어 왔으나, 화학적 처리 조건을 달리하거나 수종 자체의 성질에만 중점을 두어 왔기 때문에 측정 시 시료형태 및 측정 방법 간의 상관성 등에 관한 연구를 통한 최적 방법의 도출에 대해서는 알려진 바 없다. 따라서 본 연구에서는 대표적 셀룰로오스인 면 펄프와 목재 펄프 섬유를 이용하여 측정 기기와 결정화도 도출방법, 측정 시 시료의 준비 방법을 달리하여 평가하여 비교하고 이를 통해 신뢰성 있는 셀룰로오스의 결정화도 평가법을 제시하고자 하였다.


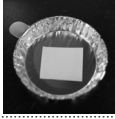
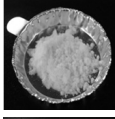



2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 셀룰로오스

셀룰로오스의 결정화도를 분석하기 위해 면섬유 2종과 목재섬유 1종을 공시재료로 이용하였다. 각 셀룰로오스들은 분말상, 시트상으로 본래의 상태 및 일부 가공 처리하여 준비된 시료의 상태로 평가하였으며, 이때 분말상은 분쇄기 (knife cutter)를 이용하여 분쇄한 후 0.25 mm 간극을 가진 체 (sieve)로 분급하여 준비하였다. 셀룰로오스의 종류 및 형태는 Table 1과 같다.

Table 1. List of celluloses

	Sample	Type	
Cotton linter pulp	CLP-1-P	Powder	
	CLP-2-P		
	CLP-1-S	Sheet	
	CLP-2-S		
Wood pulp	WP-1-P	Powder	
	WP-1-S	Sheet	

2.2 결정화도 측정

2.2.1 광각 X-선 산란 분석법

본 연구의 광각 X-선 산란 분석기 (wide angle X-ray scattering, WAXS)는 평행 beam법 (parallel beam method)으로, 투과 시 시료와 부딪혀 발생하는 X-선의 간섭을 측정하는 것을 원리로 하기 때문에 시료의 두께 또는 평량의 영향을 받을 것으로 생각되었다. 따라서 평량의 영향을 보고자 셀룰로오스 시료를 Fig. 1의 IR 측정용 팰릿 제조기를 이용하여 77 g/m², 155 g/m², 310 g/m²의 세 가지 평량으로 팰릿을 준비하였다. 팰릿 제조기의 직경은 40 mm였으며, 이 위에 시료의 양을 달리 하여 올려 놓은 후 10 ton의 압력으로 압착하여 디스크 형태의 팰릿을 만들었다. 0°-40° 범위로 전압 40 kV, 전류 45 mA 스캔 조건에서 시료를 평가하였다. 이들 측정의 신뢰성을 평가하고자, 3번 반복 측정한 후 평균과 표준편차를 구하였다.

2.2.2 분말상 X-선 회절분석법

분말상 X-선 회절분석기 (powder X-ray diffractometer, PXRD)를 이용하여 각 시료에 대하여 0°-40° 범위에서 주사속도 2°/min, 0.02° 간격으로 측정하였다. 이들 측정의 신뢰성을 평가하고자, 3번 반복 측정한 후 평균과 표준편차를 구하였다. 또한 광각 X선 산란분석법과 마찬가지로 평량의 영향을 보고자 셀룰로오스 시료를 IR 측정용 팰릿 제조기를 이용하여 44 g/m², 88 g/m², 132 g/m²의 세 가지 평량으로 팰릿을 준비하여 평가하였다.

2.2.3 CP/MAS solid-state ¹³C NMR

CP/MAS (cross polarization/magic angle spinning) solid-state ¹³C NMR은 매우 강한 자기장 속에서 측정

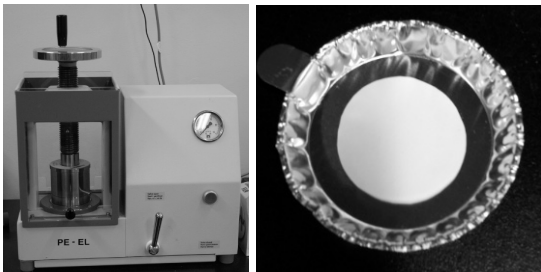


Fig. 1. Automatic lab pallet press (left) and pallet (right).

Table 2. Preparation of test specimen for measurement of NMR

Specimen ID	Preparation condition
CLP-O	Manually tearing the sheet
CLP-O-C	Manually tearing the sheet and cutting the sheet into very small pieces with scissors
CLP-C	Cutting the sheet into very small pieces with scissors
CLP-R	Disintegrating and freezing drying

하기 때문에 시료의 균일한 팩킹이 무엇보다 중요하다. 분말상 시료의 경우 팩킹에 어려움이 없으나, 시트상의 경우 간혹 뺏뺏함으로 인해 팩킹에 문제가 생길 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시트상 시료의 형태를 변화시켜 측정함으로써 형태의 영향을 살펴보고자 하였다. 손 또는 가위로 절단하는 방법에 따라 결정성이 변화가 되는지와 재해리하여 동결 건조하여 플레이크상으로 만들었을 때의 결정성의 변화를 평가하고자 하였다. NMR 분석을 위한 시트상 시료의 준비 조건은 Table 2와 같다. 400 MHz의 solid-state NMR을 이용하여 4 mm 프로브 (probe)에 시료를 담은 후, spinning rate 7 kHz, dwell time 4초, 스캔 수 2000 조건에서 측정하였다.

2.3 결정화도 도출 방법

2.3.1 Segal법 (Peak height ratio법)

오늘날 가장 널리 쓰이는 방법인 Segal법을 사용하여 WAXS, PXRD의 결정화도를 도출하였다. 이는 일반적으로 결정면 200 plane에서 최대값을 나타내는 I₂₀₀과 110 plane과 200 plane 사이 최소값을 보일 때의 값, 즉 비결정성 물질만을 나타내는 I_{AM} 값을 이용하여 Eq. [1]에 적용하여 결정화도를 구하는 방법이다.⁶⁾ 본 연구에서는 좀 더 정확한 결정화도 도출을 위하여 실제 최대, 최소 인텐시티를 이용하여 결정화도를 도출하였다 (Fig. 2 (a)).

$$x_{CR}(\%) = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100 \quad \text{Eq. [1]}$$

where,

x_{CR} : Crystallinity index of a specimen,

I_{200} : max intensity in 200 plane peak,

I_{AM} : min intensity between the 200 plane and 110 plane peaks.

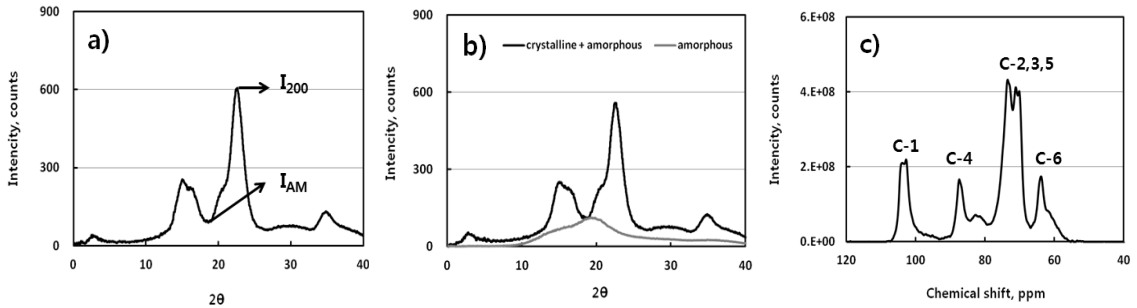


Fig. 2. Spectrums of CLP-1-P obtained by WAXS (the Segal method) (a), PXRD (Ruland-Vonk) (b), and NMR (c).

2.3.2 Ruland-Vonk법

본 연구는 Segal법 이외에도 널리 쓰이고 있는 방법인 Ruland-Vonk법을 적용하여 WAXS, PXRD의 결정화도를 도출하였다. Ruland-Vonk법은 결정 부분과 비결정 부분을 분리하여 결정화도를 구하는 방법으로, ball milling (milling machine의 회전속도: 400 rpm, milling 시간: 1시간, ball size: \varnothing 1 cm)하여 얻은 비결정 셀룰로오스의 스펙트럼을 이용하여 Eq. [2]에 적용하여 결정화도를 분석하는 방법이다. 비결정 셀룰로오스의 스펙트럼을 시료 셀룰로오스의 스펙트럼 아래에 위치시키고, 시료 셀룰로오스 스펙트럼의 결정면 200 plane과 110 plane 사이에서 가장 낮은 인텐시티를 나타내는 지점을 비결정 셀룰로오스 스펙트럼의 가장 높은 인텐시티를 나타내는 지점과 서로 맞닿도록 조절하여 background를 잡은 뒤 값을 도출하였다⁶⁾ (Fig. 2(b)).

$$x_{CR}(\%) = \left\{ \frac{\int_{S_0}^{S_p} I_{CR}(s) \cdot s^2 ds}{\int_{S_0}^{S_p} I(s) \cdot s^2 ds} \right\} \times 100 \quad \text{Eq. [2]}$$

where,

$I_{CR}(s)$: The sum of the crystalline intensity,

$I(s)$: The sum of the crystalline and amorphous contribution.

2.3.3 C4 peak separation법

NMR은 각 chemical shift 범위에 따라 대응하는 탄소 번호가 상이하다. 보통 결정성을 분석하는 가장 간단한 방법으로 C4피크를 이용한 C4 peak separation법을 이용하였다. C4 탄소부분인 79 ppm-92 ppm에 초점

을 맞추어, 결정 영역 (86 ppm-92 ppm)의 면적과, 비결정 영역 (79 ppm-86 ppm)의 면적을 구하여, 전체 면적 대비 (79 ppm-92 ppm) 결정 영역의 면적으로 계산하였다⁸⁻⁹⁾ (Fig. 2(c)).

$$x_{CR}(\%) = \{A_{86-92\text{ppm}} / (A_{79-86\text{ppm}} + A_{86-92\text{ppm}})\} \times 100$$

Eq. [3]

3. 결과 및 고찰

3.1 결정화도 측정기기의 영향

WAXS, PXRD 및 NMR을 이용하여 면 셀룰로오스와 목재 셀룰로오스의 결정화도를 측정한 결과가 Fig. 3에 제시되어 있다. WAXS의 경우 65% - 87%, PXRD의 경우 67% - 84%, NMR의 경우 42% - 58%의 범위로 나타났다. 기존 문헌에서는 면 셀룰로오스의 결정화도가 68% - 78% 범위로 평가된 바 있다.^{5,11,13)} 또한 Park 등⁵⁾의 논문에서는 cotton linter가 XRD를 이용하여 평가한 경우 89%, NMR로 평가한 경우 59% 정도로 나타난 것을 감안할 때 본 연구에서 면 셀룰로오스에 해당하는 CLP 시료의 결정화도 결과는 기존의 보고와 비교적 유사하였다. 세 가지 측정법 중 NMR의 결정화도는 X선 회절법인 WAXS 및 PXRD 평가에 비하여 작은 값을 나타내었다. NMR의 경우 비결정 영역의 탄소와 결정 표면 (crystallite surface)의 탄소는 결정 영역의 탄소와 구별되는 chemical shift를 가져 이를 분리하여 평가할 수 있지만, XRD의 경우 결정 표면의 셀룰로오스를 구별할 수 없어 이를 포함하여 평가하기 때문에 상대적으

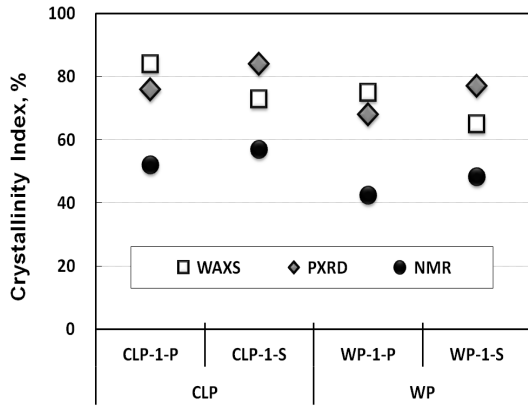


Fig. 3. Crystallinity index of celluloses obtained from WAXS, PXRD and NMR.

Table 3. Coefficient of variation of the crystallinity obtained from WAXS, PXRD, and NMR instruments

Sample	COV (Coefficient of Variation), %			
	WAXS	PXRD	NMR	
Cotton linter pulp	CLP-1-P	3.0	2.2	0.5
	CLP-2-P	2.4	0.7	0.6
	CLP-1-S	5.4	0.8	1.1
	CLP-2-S	6.8	0.8	0.3
Wood pulp	WP-1-P	1.1	2.9	0.6
	WP-1-S	8.2	0.7	0.5

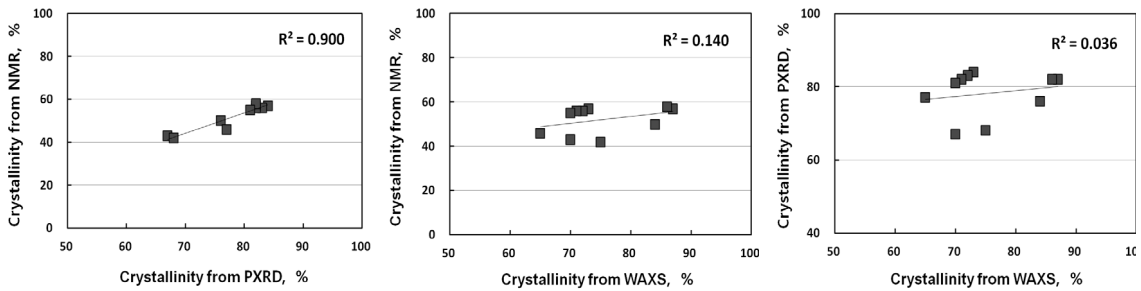


Fig. 4. The relationship between the results obtained from WAXS, PXRD and NMR instruments.

로 높은 값을 가지는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

각 측정법으로부터 얻은 결과의 변동계수(coefficient of variation, COV)를 Table 3에 나타내었다. 변동계수는 표준 편차를 산술 평균으로 나눈 값으로, 숫자가 클수록 더 큰 분산성 또는 불량한 재현성을 의미한다. 측정법 중 WAXS의 변동계수가 PXRD와 NMR에 비하여 상대적으로 높은 것을 볼 수 있다. 이로부터 각 셀룰로오스 시료의 결정화도를 도출함에 있어서 WAXS보다는 PXRD나 NMR기기를 이용하였을 때, 상대적으로 재현성이 높은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

또한 측정법간의 상관성을 알아보기 위해 본 연구에서 사용된 모든 셀룰로오스 시료의 결정화도를 이용하여 상관관계의 척도인 R²값을 Fig. 4에 나타내었다. R²값은 0에서 1.00 사이의 값을 나타내고, 이 값이 0에 가까울수록 상관관계는 낮아지며, 1에 가까워질수록 양(r>0) 또는 음(r<0)의 상관관계가 높아진다. 분석해본 결과, PXRD와 NMR의 상관성이 0.9를 나타내며 가장

높게 나왔으며 WAX와 PXRD, WAX와 NMR은 상관성이 매우 낮게 나왔다. 이는 측정의 재현성 측면에서 우수하였던 PXRD와 NMR 두 기법의 상관성이 가장 높게 나와 WAX법보다는 이 두 기법에 더욱 신뢰성이 있다고 판단된다. 결과의 재현성 외 편이성 측면을 볼 때 NMR은 측정 시간이 오래 걸린다는 단점이 있어 상대적으로 XRD가 측정의 편이성이 있다고 할 수 있다.

3.2 결정화도 도출 방법의 영향

WAXS 및 PXRD로 측정한 데이터를 이용하여 Segal법과 Ruland-Vonk법으로 도출한 결정화도가 Fig. 5에 제시되어 있다. 분석 결과 Segal법의 결정화도가 Ruland-Vonk법의 결정화도보다 전체적으로 더 높은 값을 나타내었다. 이는 Segal법을 쓸 경우 셀룰로오스의 비결정 부분을 과소평가하여 Ruland-Vonk법보다 높은 결정화도값을 나타내는 것으로 판단된다.⁵⁾ Ruland-Vonk 평가법은 Segal 분석법에 비해 낮은 값이

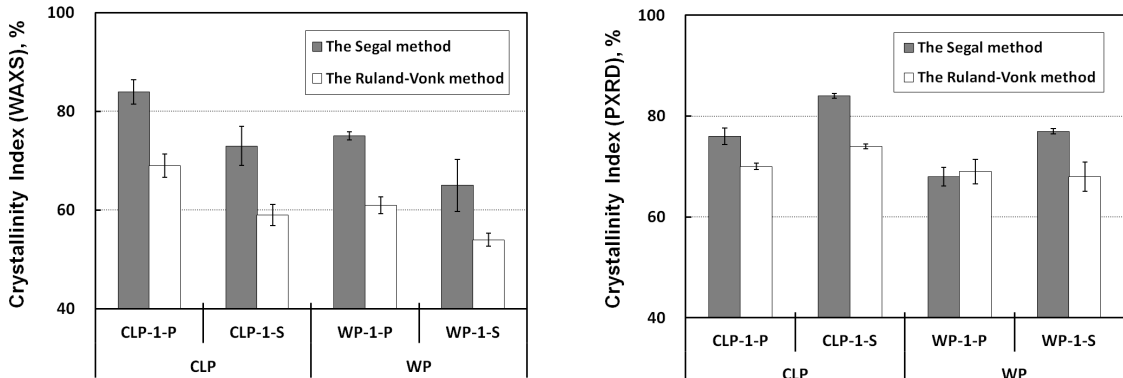


Fig. 5. Crystallinity indices of celluloses using the Segal and Ruland-Vonk methods. Error bars indicate a standard deviation.

지만 여전히 NMR 측정법보다는 높은 수치를 제시하고 있다. 이 방법에서는 적절한 비결정 셀룰로오스를 제조하여 스펙트럼을 얻는 것이 중요한데, 많은 논문에서 ball-milling을 통한 비결정 셀룰로오스 제조를 제안하고 있지만 이 외에도 유기 용매를 이용하여 셀룰로오스를 용해시켜 만드는 방법 또는 리그닌과 같은 비결정 물질을 이용하는 방법 또한 제시되고 있다. 시료 구조에 대한 정확한 이해는 가능할 수 있으나, 별도의 비결정 시료를 제조하고 소프트웨어를 통한 적절한 피크 제거 처리가 필요하다는 것이 번거로운 점으로 여겨진다.

3.3 시료 형태의 영향

동일 시료를 분말, 시트, 펄릿의 형태로 만든 후, 이러한 시료의 형태가 결정화도에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. Fig. 6은 각 측정 기기별로 셀룰로오스 시료의 형태에 따른 결정화도를 WAXS, PXRD, NMR 순으로 나타내었다. WAXS를 이용하여 평가한 경우 시트상으로 평가한 3종의 시료는 대체로 65%에서 73% 정도의 결정화도를 갖는 것으로 나타났다. 하지만 시료의

형태별로 별다른 경향성은 보이지 않았다. 이에 반해, PXRD는 일관되게 시트의 결정화도가 가장 높고 그 다음으로 펄릿, 파우더 순으로 모든 종류의 시료가 일관된 순서로 경향성을 나타냈다. NMR의 결과를 C4 peak separation법을 이용하여 평가한 결정화도 값 역시 분말상 시료가 시트상 시료에 비해 낮게 평가되었다. 이는 분쇄기를 이용하여 분말상 시료를 제조하는 동안 시료에 변형이 가해져 일부 결정 영역이 손상된 것으로 판단된다. 따라서 시료를 준비하는 과정에서 셀룰로오스 시료에 손상을 가하지 않는 적절한 방법을 선택하는 것이 매우 중요하다.

NMR 측정은 매우 강한 자기장 속에서 측정하기 때문에 시료의 균일한 팩킹이 무엇보다 중요하다. 시료의 절단 시 사용되는 가위 날 (금속)의 경도는 50 이상으로 높은 경도를 나타내기 때문에 가위를 이용한 시편의 절단 시 결정 영역에 변화가 있을지를 평가하기 위해 손 또는 가위로 절단하는 방법에 따른 결정성과 재해리하여 플레이크상으로 만들었을 때의 결정성의 변화를 평가하였다. Fig. 7은 NMR 측정 시 시트상 시료의 준비

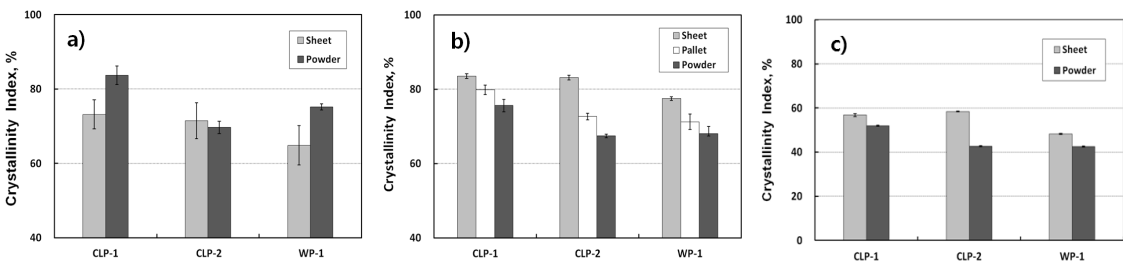


Fig. 6. Effect of specimen condition on crystallinity obtained from WAXS(a), PXRD(b), NMR(c).

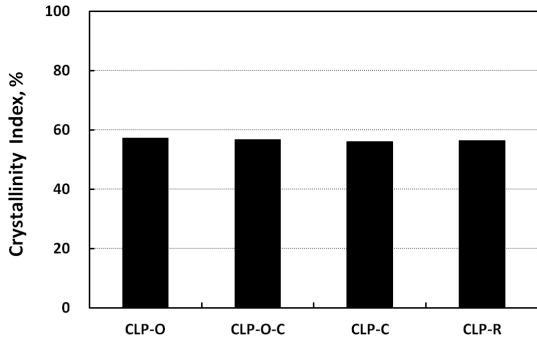


Fig. 7. NMR crystallinity index of cotton linter cellulose (CLP-1-S) depending on sample preparation method.

상태에 따른 영향을 보여준다. 시트상 시료 모두 시료 형태에 크게 관계없이 유사한 값을 보였다. 다시 말해 측정 셀 내 팩킹을 위해 가위를 이용하여 절단한 경우 절단편의 크기가 1 mm 내외로서 비교적 큰 크기이기 때문에 셀룰로오스의 결정화도에 영향하지 않는 것으로 판단된다. 이는 분말상으로 만든 시료의 낮은 결정화도 (Fig. 6) 결과와는 다른 결과로서, 시료의 분쇄, 세편화의 정도에 따른 영향이라고 생각된다. 따라서 시트상 시료의 경우 손 또는 가위를 이용하여 팩킹이 용이하도록 잘게 절단하여 시료를 준비한다면 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다고 생각된다.

3.4 시료 평량의 영향

WAXS와 PXRD를 측정함에 있어서 측정값에 영향을 끼칠 수 있는 인자 중의 하나인 시료의 평량을 달리하여 측정, 비교하였다. Fig. 8은 CLP-2-P 시료를 평량

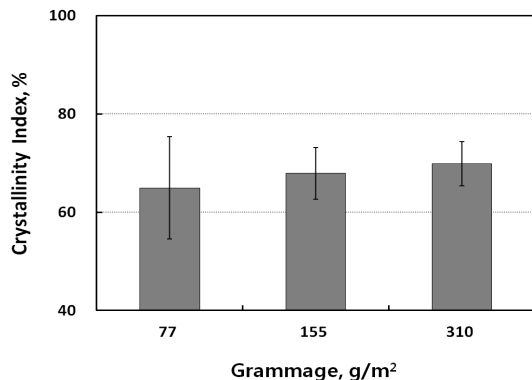


Fig. 8. WAXS crystallinity index of CLP-2-P pallet depending on the grammage.

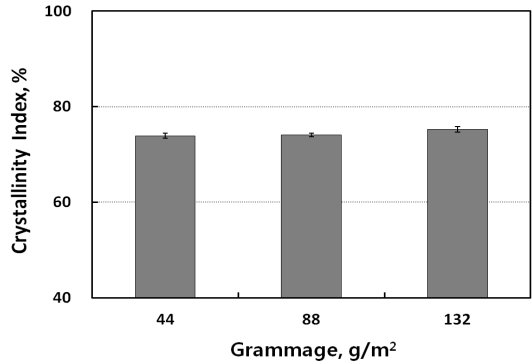


Fig. 9. PXRD crystallinity index of CLP-1-P pallet depending on the grammage.

을 달리하여 펠릿화한 후 측정된 WAXS 결정화도를 보여주고 있다. 펠릿형 시료의 평량이 증가할수록 결정화도가 소폭 증가하며 오차 또한 감소함을 알 수 있다. 이는 XRD 기기 중에서도 본 연구의 WAXS는 평행 beam의 투과 원리를 채택하고 있기 때문에 평량이 증가되어 투과되어 나온 X-선의 양이 많아짐에 따라 재현성이 높아져 오차 값이 적게 나온 것으로 판단된다. 가능하면 균일한 평량으로 시료를 만드는 것이 필요한데, 이는 평량에 따라 발생되어 나오는 X-선의 인텐시티가 달라질 수 있기 때문이다. 따라서 150 g/m² 이상의 평량으로 펠릿을 제조하여 측정할 경우 유의한 결과가 얻어진다고 할 수 있다.

Fig. 9는 CLP-1-P 시료를 펠릿화하여 평량에 따른 PXRD 결정화도를 나타내고 있다. 펠릿의 평량에 관계없이 모두 유사한 결정화도를 보였다. Fig. 8의 WAXS는 투과 원리로 측정하기 때문에 펠릿의 평량이 증가되면 투과되어 나온 X-선의 양이 많아 결정화도 값이 상승하거나 재현성이 높아졌으나 본 연구 PXRD의 경우 같은 XRD 기기이지만 집중법 (focusing method)인 반사의 원리를 채택하고 있어 시료의 평량을 달리하여도 차이가 없는 결과를 나타낸 것으로 분석된다. 집중법의 경우 평행 beam법에 비해 분해능이 좋고 X-선 강도가 강하다. 이 경우 평량보다는 시료 표면의 평활성이 더 중요할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 측정 기기와 도출방법 그리고 측정 시

시료의 준비 방법을 달리하여 면섬유, 목재섬유 셀룰로오스의 결정화도를 평가하였다. 측정기기 중 WAXS와 PXRD는 NMR에 비해 결정화도가 과대평가되었지만, PXRD와 NMR은 서로 상관성이 높고 재현성이 높았다. 결정화도 도출 방법의 경우, Segal법이 Ruland-Vonk법에 비해 높은 결정화도를 보였다. PXRD와 NMR은 시료 형태에 따라 시트상, 분말상 순으로 높은 결정화도를 나타내며 시료의 형태에 따라 상이한 결정화도를 보였다. 분말상 시료 준비 시 셀룰로오스 구조에 손상이 가해지지 않도록 주의할 필요가 있었다. 시료 평량의 경우, WAXS의 결정화도는 시편의 평량이 높을수록 증가하였으나 PXRD는 시편의 평량에 영향받지 않았다. 또한 NMR은 시료 준비 방법에 관계없이 일정한 값을 나타내었다. 따라서 시료의 주어진 형태에 따라 적절한 측정법을 선택하는 것이 바람직하지만, 측정의 편이성과 재현성 측면에서 PXRD를 이용하여 평가하고 Segal법으로 분석하는 것을 고려할 수 있겠다.

사 사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 (Grant No. 10035477)의 지원을 받아 수행되었음.

인용문헌

1. Freytag, R., and Donze, J., -J., Handbook of fibre science and technology, Vol. 1, Chemical precessing of fibres and fabrics - Fundamentals and preparation, Part A., Marcell Dekker Inc., New York, (1983).
2. Zhao, H., Kwak, J. H., Wang, Y., Franz, J. A., White, J. M., and Holladay, J. E., Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study, *Energy & Fuels*, 20: 807 - 811 (2006).
3. Teeäär, R., Serimma, R., and Paakkari, T., Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods, *Polym Bull* 17, 231-237 (1987).
4. Evans, R., Newman, R. H., Roick, U. C., Sucking, I. D., and Wallis, A. F. A., Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. comparison of infrared, X-ray diffraction and solid state NMR resault, *Holzforschung* 49: 498-504 (1995).
5. Park, S., Johnson, D. K., Ishizawa, C. I., Parilla P. A., and Davis M. F., Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance, *Cellulose*, 16:641-647 (2009).
6. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A., and Stahl, K., On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres, *Cellulose*, 12:563-576 (2005).
7. Segal L., Creely, J. J., Martin A. E., and Conrad 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).
8. Schroeder, L. R., Gentile, V. M., and Atalla, R. H., Nondegradative preparation of amorphous cellulose, *J Wood Chem Technol*, 6: 1-14 (1986).
9. Husson, E., Buchoux, S., Avondo, C., Cailleu, D., Djellab, K., Gosselin, I., Wattraint, O., and Sarazin, Catherine., Enzymatic hydrolysis of ionic liquid-pre-treated celluloses: Contribution of CP-MAS ^{13}C NMR and SEM, *Bioresource Technology*, 102: 7335 - 7342 (2011).
10. Mwaikambo, L. Y., and Ansell, M. P., The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement, *Chem*, 272:108-116 (1999).
11. Maunu, S., Liitia, T., Kauliomaki, S., Hortling, B., and Sundquist, J., ^{13}C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps, *Cellulose*, 7:147-159 (2000).
12. Isogai, A., Cellulosic polymers, blends and composites, Gilbert, R. D. (ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., pp. 1-24 (1994).
13. Wakelin, J. H., Virgin, H. S., and Crystal, E., Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose, *J. App Phys*, 30(11): 1654-1662 (1959).
14. Hatakeyama, T., Structure and properties of the amorphous region of cellulose, Kennedy, J.F. et al (ed.), Ellis Horwood Ltd., pp. 45-52 (1989).
15. Lahaye, M., Rondeau-Mouro, C., Deniaud, E., and Buleon, A., Solid-state ^{13}C NMR spectroscopy studies of xylans in the cell wall of *Palmaria palmata*, *Carbohydrate Research* 338, 1559-1569 (2003).