

셀룰로오스의 구조

김 남 훈

1. 서 론

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연 고분자 유기물의 하나로서 태양에너지가 존재하는 한 매년 수천억톤씩 생산되고 있고, 자연계의 법칙에 의하여 생성, 분해, 이용, 생성의 cycle을 반복하는 소위 무한정한 자원이다. 따라서 미래의 에너지, 화학약품 또는 식량 등의 자원으로서 식물체의 셀룰로오스 성분을 활용하려고 하는 기술개발은 활발하게 이루어지고 있다.

최근, 자원 및 환경문제와 관련하여 셀룰로오스의 중요성이 증가되는 가운데 최근 수년은 160여년의 셀룰로오스 연구역사에 있어 중요한 의미를 갖는 시기로 생각된다. 왜냐하면 셀룰로오스 한 분야의 학회 "The Cellulose Society of Japan"가 1994년 일본에서 탄생되어 "Cellulose Communications"라는 이름으로 계간지가 발간되었고, 같은 해에 셀룰로오스에 관한 국제 계간지 "Cellulose"가 영국에서 창간되는 등 셀룰로오스에 관한 연구가 더욱 활발해진 때문이다.

현재 셀룰로오스의 결정구조와 관련하여 연구되고 있는 주요 미해결의 연구테마는 다음의 다섯가지로 요약할 수 있다.

- 1) 분자鎖의 packing이 平行鎖(parallel)인가? 逆平行鎖(anti-parallel)인가?
- 2) 셀룰로오스 I family에서 셀룰로오스 II family로의 變態機構 및 상호간 불가역성 문제
- 3) 천연 셀룰로오스의 결정은 전부 동일한 구조를 가지고 있는가?
- 4) 셀룰로오스의 生合成은 顆粒體의 terminal complex(TC)에서 이루어지는가?
- 5) 셀룰로오스 microfibril의 최소단위는 elementary-fibril인가?

그러나 셀룰로오스의 결정구조에 관한 연구는 기초연구이면서도 高價의 장비(투과전자현미경, 주사전자현미경, X선회절장치, NMR, IR 등)를 필요로 한다. 따라서 선진국에서는 일찍부터 연구가 시작되어 상당히 많은 지식이 축적되고 있으나 국내에서는 이 분야에 관한 연구는 초보단계에 있다.

결론적으로 셀룰로오스 자원의 연구는 신소재 및 신에너지에 대한 인류의 바램을 충족시킬 수 있는 가장 중요한 분야이다. 세계적으로 급속히 증가되고 있는 연구추세와 함께 우리나라에서도 이에 관하여 많은 관심을 갖고 활발한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

아래에 셀룰로오스의 결정구조 연구에 관한 역사와 현재의 토픽에 대해 설명하고자 한다.

2. 본 론

2.1 셀룰로오스의 결정구조

2.1.1 天然셀룰로오스의 結晶構造

結晶은 분자, 원자, 이온 등이 3차원 공간에서 규칙적인 배열을 갖는 구조를 지칭하는 용어이다. 물질을 비롯



김남훈

- 1981 강원대학교 임산공학과(학사)
- 1986 강원대학교 임산공학과(석사)
- 1990 일본 동경대학 대학원(박사)
- 1993~ 프랑스 국립과학연구소 교분자
- 1994 식물연구센터 객원교수
- 1994~ 일본 농림수산성 삼림종합연구소
- 1995 객원교수
- 1990~ 강원대학교 산림과학대학
- 현재 임산공학과 부교수

Structure of Cellulose

강원대학교 산림과학대학 임산공학과(Nam-Hun Kim, Department of Wood Science & Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

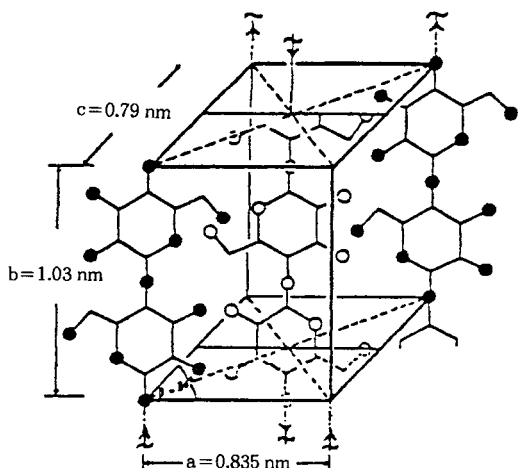


그림 1. 셀룰로오스 I 결정단위포의 모식도(역평행쇄, Meyer & Misch).

한 천연셀룰로오스 섬유의 구성성분중 셀룰로오스만이 결정부분을 가지고 있으며 이 결정부분은 섬유의 성질에 영향을 끼치는 중요한 인자이다.

셀룰로오스의 결정구조에 관한 연구는 Nishigawa와 Ono의¹ X선회절 연구에서 시작되었다. 이들은 대나무와 大麻의 X선회절도를 얻어 처음으로 식물체중에서 결정성 물질을 확인했다. 그 후 천연셀룰로오스의 結晶單位胞로서 Meyer-Misch모델이² 提案되어 현재까지 일반적으로 사용되어 왔다(그림 1). 이 모델은 Meyer, Mark, Misch의 연구결과에 의한 것으로 격자정수 $a=0.82$ nm, $b=1.03$ nm (섬유축), $c=0.79$ nm, $\beta=84^\circ$ 의 單斜晶系이고 셀룰로오스 분자쇄는 主鎖와 側鎖에 있어 逆平行鎖(antiparallel packing)를 취하고 있다. 그후 Honjo와 Watanabe는³ Valonia 셀룰로오스의 전자선회절 결과로부터 Meyer-Misch모델의 a축과 b축을 2배로 한 단위포($a=1.634$ nm, $b=1.572$ nm, $c=1.038$ nm, 및 $\gamma=97^\circ$)를 제안했다(그림 2). 그러나 당시는 고속도의 계산능력을 가진 컴퓨터가 등장되기 이전의 시대였으므로 결정단위포내의 각 원자의 정확한 위치를 결정하는 것은 불가능했다. 1970년대에 들어 고속도의 연산이 가능한 컴퓨터의 등장과 함께 Blackwell과 Sarko의 연구팀에 의해 셀룰로오스의 결정구조에 대해 상세한 연구가 발표되었다.

Gardner와 Blackwell은⁴ Valonia 셀룰로오스에 대해 격자상수 $a=0.817$ nm, $b=0.786$ nm, $c=1.038$ nm, $\gamma=97^\circ$ 의 單斜晶系를(그림 3), Sarko와 Muggli는⁵ Valonia cellulose에 대해 격자상수 $a=0.941$ nm, $b=0.815$ nm, $c=1.034$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=57.5^\circ$, 및 $\gamma=96.2^\circ$ 의 三斜晶系를(그림 4) 각각 제안하여 서로 다른 결정계를 주장하였지만 결정단위포내의 주쇄와 측쇄의 분자쇄 배

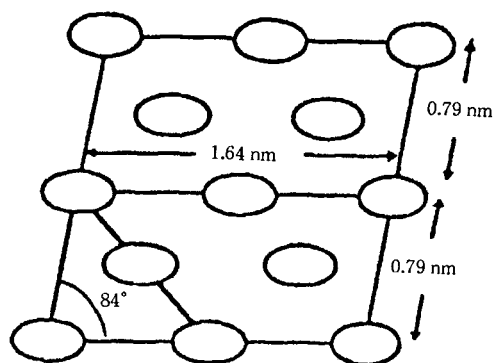


그림 2. 셀룰로오스 I 결정단위포의 Meyer-Misch모델과 Honjo-Watanabe 모델의 관계.

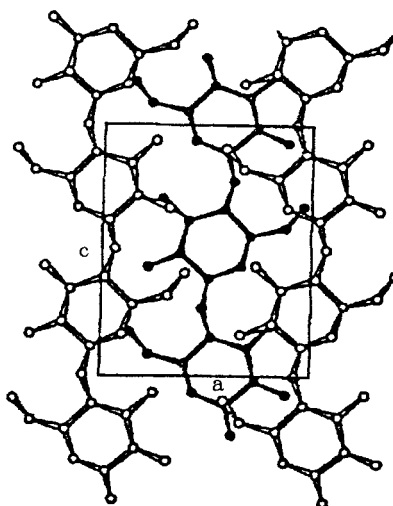
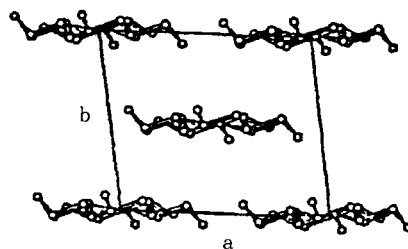


그림 3. 셀룰로오스 I 결정단위포의 모식도(평행쇄, Gardner & Blackwell).

열은 동일한 平行鎖(parallel packing)구조를 갖고 있다고 보고하였다. 또 Woodcock와 Sarko는⁶ Ramie셀룰로오스의 결정구조를 해석하여 단사정계의 평행쇄의 결과를 얻었다. 그러나 French는⁷ Ramie셀룰로오스에 대해 역평행쇄(antiparallel packing)구조를 보고하고 있으며, Atalla 등,⁸ Hayashi 등은⁹ 이들과는 달리 chain packing의 차이가 아닌 chain conformation의 차이로 설명

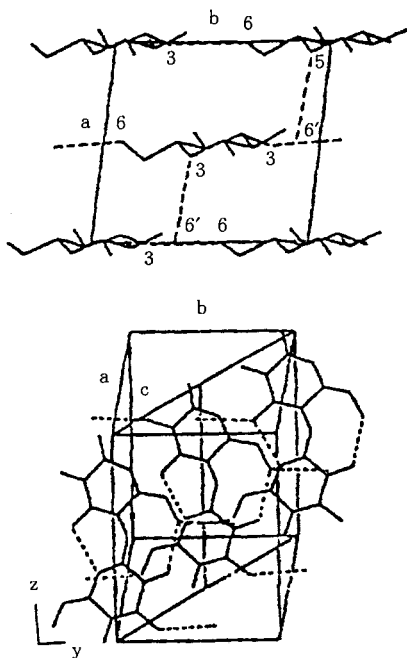


그림 4. 셀룰로오스 I 결정단위포의 모식도(평행쇄, Sarko & Mugli).

하고 있어 천연셀룰로오스(셀룰로오스 I)의 결정구조에 관한 연구는 아직 매듭지어지지 않고 있다.

그러나 Valonia 셀룰로오스에 한정하여 볼 때 분자쇄의 방향은 전자현미경적 연구에 의해 평행쇄인 것이 증명되어^{10,11} 평행쇄인 것이 거의 확실시 되고 있다.

셀룰로오스의 결정구조에 관한 또 하나의 흥미있는 연구는 VanderHart 등,¹² Horii 등,^{13,14} Sugiyama¹⁵ 및 Okano 등에¹⁶ 의한 보고이다. VanderHart 등과 Horii 등은 ^{13}C -NMR을 이용한 연구결과, 천연셀룰로오스 중에서 Valonia, Bacteria의 결정형태(I_α)와 Cotton, Ramie, 목재셀룰로오스의 결정형태(I_β)가 서로 다르다고 보고하고 있으며(그림 5), Sugiyama는 X선회절법과 전자회절법을 이용하여 Valonia 셀룰로오스는 삼사정계(I_α)이고 Tunicin과 목재셀룰로오스는 단사정계(I_β)라고 결론짓고 있다. 또한 Red Meranti의 목재셀룰로오스와¹⁷ 장미의 배양세포의 1차벽 셀룰로오스는¹⁸ 셀룰로오스 IV의 구조를 가지고 있다는 보고도 있다. Okano 등은¹⁶ 여러 종류의 생물을 통계적으로 조사하여 격자상수 γ 가 종에 따라 다르며 그것은 생물진화과 관련되고 있다고 추론하였다(표 1). 특히 목재셀룰로오스에서는 활엽수와 침엽수의 차이에 주목하여 진화한 활엽수의 γ 가 작다고 하였다. 최근 Sugiyama 등은^{19,20} 海藻類인 Microdictyon의 단일 microfibril에 연속적으로 微小部전자회절 실험을 실시하여 一本의 microfibril에 단사정과 삼사정의

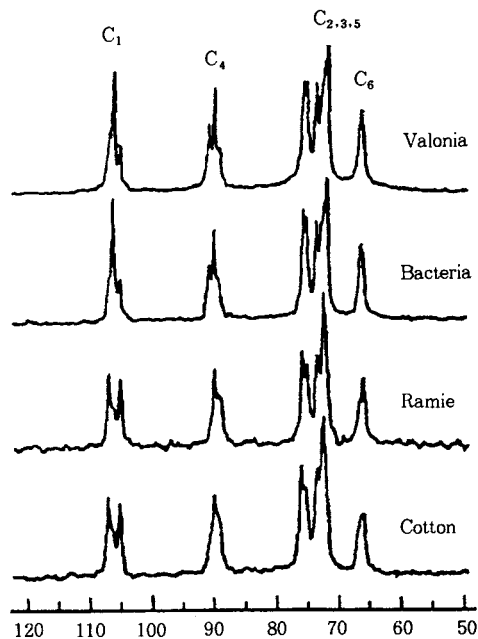


그림 5. 셀룰로오스의 CP-MAS ^{13}C NMR 스펙트럼.

표 1. 천연셀룰로오스(셀룰로오스 I)의 격자상수

시 료	a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\gamma(^{\circ})$	측정법
Bacteria	0.791	0.820		98.15	x선법
Valonia	0.784	0.818	1.034	97.04	전자선법
Valonia	0.785	0.821	1.038	96.97	x선법
Cladophora	0.796	0.828		96.45	x선법
침엽수	0.798	0.822	1.037	97.70	x선법
활엽수	0.802	0.829	1.037	96.36	x선법
Linen	0.787	0.818		97.23	x선법
Cotton	0.787	0.817		96.53	x선법
Ramie	0.779	0.825	1.033	96.77	x선법
Ramie	0.788	0.832	1.039	95.90	x선법
Hemp palm	0.801	0.806	1.038	95.48	x선법
대나무	0.807	0.813	1.038	94.70	x선법

2상이 동시에 존재하는 것을 밝혔다. 그들은 삼사정은 1本鎖, 단사정은 2本鎖이고 1本鎖의 단위포가 존재하는 사실로부터 單一の microfibril은 분자쇄의 극성이 모두 같은 평행쇄구조인 것을 밝히므로서 셀룰로오스구조 연구의 새로운 장을 열었다. 또한 Kataoka 등은²¹ 목재의 신생부 세포를 FTIR미세분광법으로 연구하여 1차벽 셀룰로오스는 I_α 풍부, 2차벽 셀룰로오스는 I_β 가 풍부하며, 1차벽의 셀룰로오스의 상대결정화도가 2차벽보다 높다고 하는 결과를 발표하여 셀룰로오스 연구자들의 상당한 관심을 끌고 있다. 이와 같이 천연셀룰로오스의 구조는 미해결점이 많아 앞으로 더욱 많이 연구되고 논의되어야 할 것이다.

2.1.2 셀룰로오스의 多晶形구조

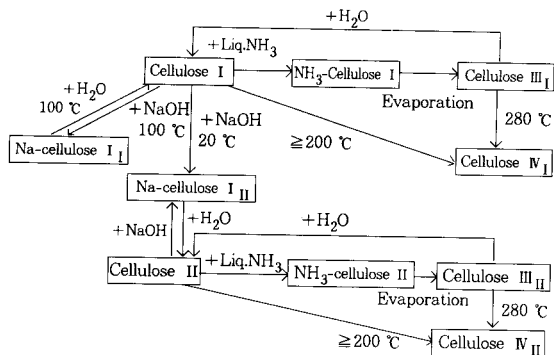


그림 6. 셀룰로오스 결정형의 변화과정.

표 2. 셀룰로오스 결정단위포의 격자정수

결정형	a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\gamma(^{\circ})$	연구자
Cellulose I	0.790	0.835	1.030	96.0	1
Cellulose I	0.786	0.817	1.038	97.0	2
Cellulose II	0.909	0.796	1.031	117.3	3
Cellulose III _I	1.025	0.778	1.034	122.4	4
Cellulose IV _I	0.803	0.813	1.034	90.0	5
Cellulose IV _{II}	0.799	0.810	1.034	90.0	5

1. Meyer 등(1937), 2. Gardner 등(1974), 3. Stipanovic 등(1976), 4. Sarko 등(1976), 5. Gardiner 등(1985).

천연셀룰로오스를 셀룰로오스 I 이라고 하고 셀룰로오스 I 은 화학처리방법에 따라 II, III, IV로 변화되고(그림 6) 서로 다른 결정구조를 갖는다(표 2). 천연셀룰로오스 또는 그誘導體를 적당한 溶劑에 용해시키면서 재생시키거나 고농도의 알칼리로 처리한 후 수세하면, 즉 머셔화(mercerization)하면 셀룰로오스 I 과는 결정구조가 다른 셀룰로오스 II(그림 7)가 얻어진다.

셀룰로오스 II의 결정단위포에 대하여 Kolpak와 Blackwell은²² Rayon fiber를 이용하여 $a=0.904$ nm, $b=0.801$ nm, $c=1.036$ nm 및 $\gamma=117.1^{\circ}$ 의 단사정계(그림 8)를 Stipanovic와 Sarko는²³ Fortisan을 이용하여 $a=0.909$ nm, $b=0.796$ nm, $c=1.031$ nm 및 $\gamma=117.3^{\circ}$ 의 단사정계(그림 9)를 각각 보고하고 있고, 두 연구팀 모두 셀룰로오스 분자쇄의 packing, 즉 주쇄와 측쇄의 방향은 역방향으로 결론짓고 있다. 이상과 같이 셀룰로오스 I 과 II의 차이는 분자쇄의 packing의 차이로 설명하고 있으나, 분자쇄의 conformation의 차이로 설명하는 연구자도 있어 아직 확실한 결론은 내리기 어렵다.

셀룰로오스 I 또는 셀룰로오스 II를 액체 암모니아로 처리한 후 암모니아를 증발시키면 셀룰로오스 I 이나 셀룰로오스 II와는 다른 X선회절도가 얻어지는데 이를 셀룰로오스 III이라고 한다. 셀룰로오스 I, II 및 III을 200°C 이상으로 가열하면 셀룰로오스 IV가 얻어진다. Sarko에²⁴ 의하면 셀룰로오스 III과 IV는 출발물질이 셀

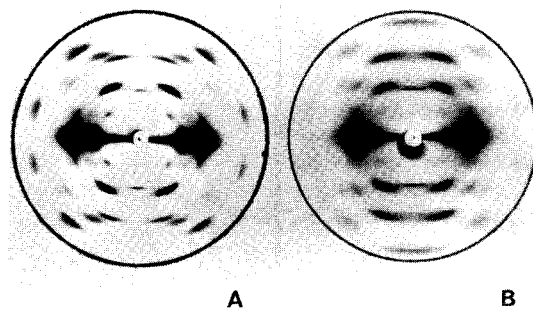


그림 7. 셀룰로오스 I(A)과 셀룰로오스 II(B)의 X선회절도.

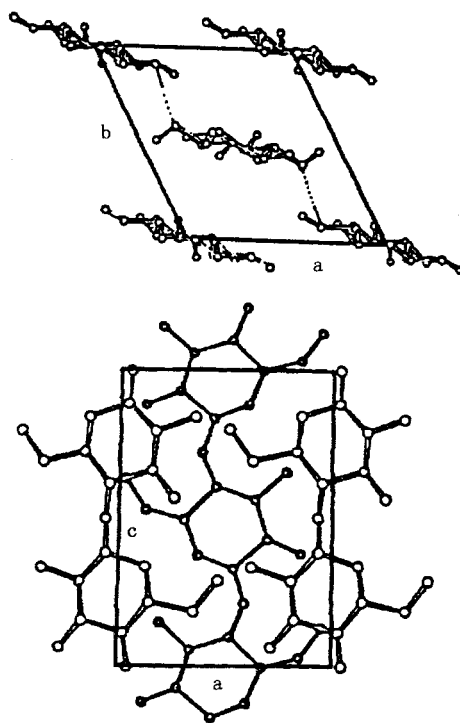


그림 8. 셀룰로오스 II 결정단위포의 모식도(Kolpak & Blackwell).

룰로오스 I 이면 III_I과 IV_I(셀룰로오스 I family), 셀룰로오스 II이면 III_{II}과 IV_{II}(셀룰로오스 II family)로 구분되며 셀룰로오스 I family는 평행쇄, 셀룰로오스 II family는 역평행쇄의 분자쇄배열을 갖는다고 보고하고 있다.

Sarko 등이²⁵ 계산한 셀룰로오스 III_I의 결정단위포는 $a=1.025$ nm, $b=0.778$ nm, $c=1.034$ nm 및 $\gamma=122.4^{\circ}$ 의 단사정계이다. 셀룰로오스 IV는 Gardiner와 Sarko에²⁶ 의해 연구되어 IV_I($a=0.803$ nm, $b=0.813$ nm, $c=1.034$ nm, $\gamma=90.0^{\circ}$)과 IV_{II}($a=0.799$ nm, $b=0.810$ nm, $c=1.034$ nm, $\gamma=90.0^{\circ}$)의 결정단위포와 결정구조

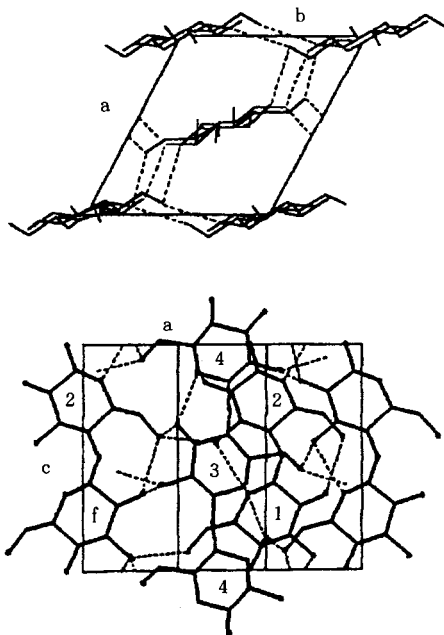


그림 9. 셀룰로오스 II 결정단위포의 모식도(역평형체, Stipanovic & Sarko).

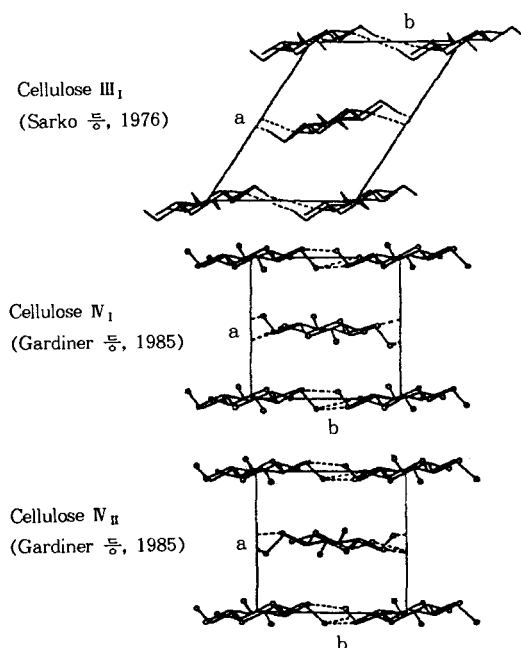


그림 10. 셀룰로오스 III, IV 결정단위포의 모식도.

가 보고되었었다(그림 10). 이와 같이 셀룰로오스 I 은 처리조건에 따라 결정구조가 변화되지만 셀룰로오스 III과 IV는 불안정한 구조로 결국은 열역학적으로 가장 안정한 셀룰로오스 II로 變態된다. 이들 다정형 셀룰로오스의

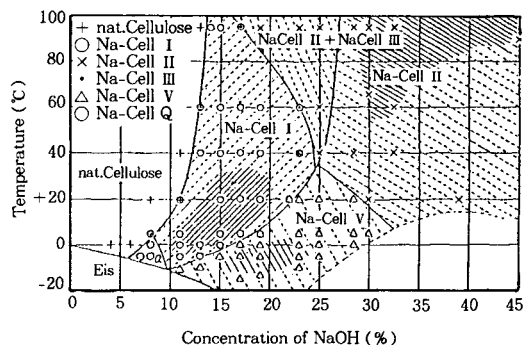


그림 11. 알칼리처리 온도 및 알칼리 농도와 Na-셀룰로오스의 형성(Sobue 등, 1939).

구조연구는 셀룰로오스 I 과 II의 결정구조를 명확히 하는데 도움이 된다.

2.1.3 알칼리셀룰로오스

Mercerization과정에서 천연셀룰로오스(셀룰로오스 I)는 셀룰로오스 II로 비가역적인 結晶變態가 일어난다. 이 과정에서 셀룰로오스 I이나 셀룰로오스 II의 絶對構造의 中間相인 알칼리셀룰로오스(Na-셀룰로오스)가 형성된다. 이것은 셀룰로오스 결정의 수소결합면($1\bar{1}0$)에 알칼리이온이 들어가 附加物이 형성되어 면간격이 변화된 구조이다. 그러나 (110)나 (200)의 면간격은 거의 변화가 일어나지 않는다. 이러한 사실은 ($1\bar{1}0$)의 분자 sheet 구조를 나타내는 증거이고 셀룰로오스의 반응 및 결정구조의 특징을 나타내는 것이다.

알칼리 셀룰로오스에 관한 연구는 1930년대에 독일을 중심으로 활발히 이루어져 왔다. 알칼리 셀룰로오스는 침적온도, 알칼리농도 등에 따라 형성되는 구조가 다른 것으로 보고되고 있다(그림 11). 현재까지 보고된 알칼리 셀룰로오스의 종류는 Na-셀룰로오스 I, II, III, IV, V, Q 등이었으나^{27,28} 최근의 연구에서 VI, VII도^{29,30} 보고되고 있다.

Na-셀룰로오스 I 은 비교적 낮은 농도(13-20%)에서 형성되며 글루코스 1분자당 1개의 Na이온과 3개의 물분자가 들어있는 구조를 말한다.

Na-셀룰로오스 II는 21% 이상의 고농도의 알칼리 수용액으로 처리하면 얻어지는데 결정축의 섬유주기가 1.5 nm로 3회 나선축을 갖는 것이 특징이다. Na-셀룰로오스 III은 Na-셀룰로오스 I 을 건조하면 결정수의 일부가 제거되어 형성되는 구조이다. Na-셀룰로오스 IV는 Na-셀룰로오스 I, II, III를 수세하면 Na이온은 모두 제거되고 일부의 물분자가 결정내에 존재하는 불안정한 구조이다. Na-셀룰로오스 V는 0 °C 부근, 20%내외의 알칼리 농도에서, Na-셀룰로오스 Q는 0 °C 부근, 비교적 낮은 농도(7~8%)에서 잘 형성되는 구조이다. 최근 연구에서 Hayashi 등은²⁹ Na-셀룰로오스 VI는 Na-셀룰로오스 III

표 3. Unit Cell Parameters of Na-Celluloses

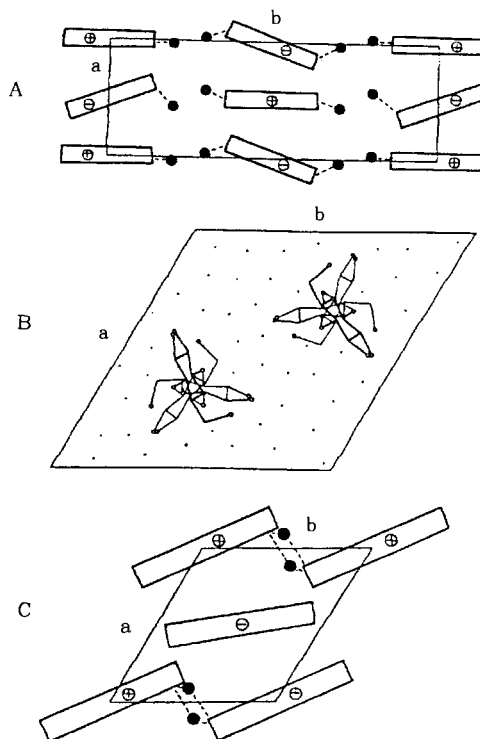
	a	b	c	γ	Authors
	(nm)	(nm)	(nm)	(deg)	
Na-celluloses I	2.560	1.320	2.050	140	Sobue, H. et al.(1939)
	0.883	2.528	1.029	90	Nishimura, H. et al.(1910)
Na-celluloses II	1.00	1.00	1.540	90	Sobue, H. et al.(1939)
	1.494	1.494	1.539	120	Okano, T. et al.(1984)
Na-celluloses III	2.220	0.917	1.026	90	Sobue, H. et al.(1939)
	1.254	2.640	1.028	115	Okano, T. et al.(1984)
Na-celluloses IV	1.003	0.988	1.003	128	Sobue, H. et al.(1939)
	0.987	0.978	1.030	126	Kim, N. H.(1990)
Na-celluloses V	0.992	2.610	1.530	90	Sobue, H. et al.(1939)
Na-celluloses VI _I	1.719	1.036	0.888	90	Hayashi, J. et al.(1989)
Na-celluloses VI _{II}	1.633	1.036	0.896	90	Hayashi, J. et al.(1989)
Na-celluloses VII _{II}	1.593	1.036	0.910	85.17	Hayashi, J. et al.(1989)
Na-celluloses Q	-	-	1.020	-	Sobue, H. et al.(1939)

을 장시간 건조하면 얻어지고, Na-셀룰로오스 VI를 150 °C에서 진공건조하면 VII이 얻어진다고 보고하고 있다. 표 3에 여러 Na-셀룰로오스의 격자정수를, 그림 12에 최근 보고된 결정단위포를 나타냈다.

2.1.4 셀룰로오스 I 과 II의 불가역성 문제

섬유상 셀룰로오스(셀룰로오스 I)는 일정농도 이상(약 13% 이상)의 알칼리(NaOH)처리에 의해 알칼리셀룰로오스를 거쳐 셀룰로오스 II로 변화된다. 앞에서 셀룰로오스 I 과 II의 차이는 분자쇄의 packing의 차이 혹은 conformation의 차이로 설명하고 있으나 이러한 변화가 mercerization의 어떤 과정에서 어떻게 일어나는가 하는 그 변태과정을 이해하는 것은 셀룰로오스 I 과 II의 결정구조를 이해하는데 대단히 중요하다.

그에 관한 결론은 현재까지 두가지로 제안되고 있다. 그 첫째는 mercerization의 초기단계인 Na-셀룰로오스 I의 형성단계에서 packing의 변화가 일어나며 일단 Na-셀룰로오스 I로 변화되면 어떠한 조건하에서도 셀룰로오스 I과는 비가역적이라는 설이다.³¹⁻³³ 둘째는 chain conformation의 변화는 Na-셀룰로오스 I의 형성단계가 아닌 수세 단계에서 일어나며 Na-셀룰로오스 I은 수세조건에 따라 셀룰로오스 I과 가역적이라고 하는 설이다.⁹ 그러나 최근 Kim 등은³¹ 알칼리 팽윤섬유벽의 외측과 내측부의 전자선회절 실험을 실시하여 외측부는 셀룰로오스 II가 내측부는 셀룰로오스 I과 셀룰로오스 II의 혼합형이 나타나는 결과(그림 13)로부터 알칼리 팽윤시 섬유벽내에 팽윤압이 발생하여 팽윤을 저해시키므로 불완전하게 팽윤된 부분은 셀룰로오스 I로 돌아간다고 결론지었다. 따라서 완전히 팽윤된 알칼리 셀룰로오스는 셀룰로오스 I과 비가역적이고 수세단계에서 변화되는 것은 아니라고 하였다. 또한 수세온도가 증가함에 따라 가역적인 셀룰로오스 I이 증가되는 현상에 대하여 불완전하게 팽윤된 부분은 저온수세의 경우 수화(hydration)에 의해 셀룰로오스 II로 변화되고, 고온수



A. Na-cellulose I (filled circles indicate Na+ ions)
B. Na-cellulose II B
C. Na-cellulose IV (filled circles indicate water molecules)

그림 12. Na-셀룰로오스의 결정단위포(a,b면) (Sarko and others, 1987).

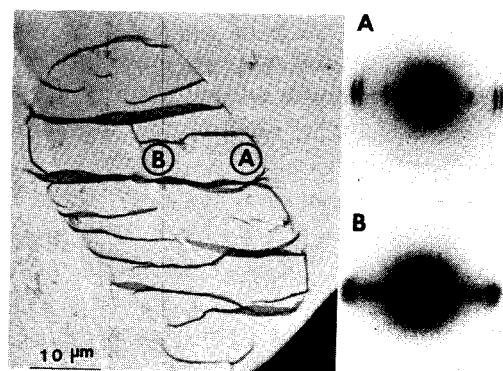


그림 13. 3.5N NaOH에서 단시간(약 6분) 처리한 Ramie 섬유의 외측부(A)와 내측부(B)의 전자선 회절도.

세의 경우는 탈수(dehydration)에 의해 셀룰로오스 I로의 가역부분이 증가된다고 보고하였다. 이러한 상반된 주장들은 당분간 계속될 것으로 생각되며 그 결과는 셀룰로오스 I과 II의 구조를 밝히는 중요한 근거가 될 것이다.

2.2 셀룰로오스의 생합성과 미세구조

2.2.1 셀룰로오스 결정의 생합성

Preston은³⁴ 셀룰로오스의 생합성과 관련하여 ordered granule 說을 제안하였다. 이 가설에서 Preston은 셀룰로오스 합성효소가 세포막상에서 규칙적으로 배열한 복합체를 만들어 여기서 합성된 셀룰로오스가 그 복합체의 구조에 적합한 크기와 구조의 microfibril을 만든다고 하였다. 그러나 이 모델은 셀룰로오스의 성질과는 잘 일치하였지만 화학적, 생물학적으로 증명하기는 어려웠다. 그 후 Brown 등은^{35,36} 凍結斷面法을 이용해서 투과전자현미경으로 綠藻의 세포막으로부터 顆粒體의 물질을 관찰하여 terminal complex로 명명하였는데 이것은 Preston의 가설을 뒷받침하는 증거가 되었다. 그 후 TC에 관한 연구는 상당히 진전되어 셀룰로오스를 합성하는 장치로의 가능성은 높아지고 있으나 확실한 증거는 아직 없다.

그러나 현재까지의 연구결과를 종합하면 식물 셀룰로오스의 microfibril의 생합성은 세포의 원형질막에 보이는 과립(terminal complex, TC)에 의해 이루어지고 TC는 배열방식에 따라 直線形과 rosette形의 두가지로 나누어진다고 보고되고 있다(그림 14).³⁷ 직선형의 TC는 海藻類(Valonia, Boergesenia)와 박테리아의 원형질막에서 보여지며 rosette형의 TC는 淡水 녹조류(Micrasterias, Nitella)와 육상식물의 원형질막에서 보여지고 있다. 이러한 사실은 TC의 형태의 차이에 의해 생합성되는 셀룰로오스의 결정형이 달라지는가?라는 의문에 이르게 한다. 즉 직선형 TC에서 합성된 셀룰로오스는 삼사정계이며 구조적으로 불안정한 I_a층부의 결정구조를 갖게 되며 rosette형 TC에서 합성된 셀룰로오스는 안정된 구조로 단사정계인 I_β의 결정구조를 갖는 것으로 알려지고 있다. 그러나 직선형의 TC가 불안정한 결정을 만드는 요인은 명확하지 않지만 과립의 배열방법, 이동방법, 효소자체의 구조차이 등이 영향을 주고 있는 것으로 생각되고 있다. 그러나 복제에서도 I_a의 성분이 존재한다는 보고도 있어 TC의 차이에 의해서만 결정형의 차이가 생기는지는 아직 의문이다.

Microfibril의 크기와 TC의 크기도 어느 정도는 관련성이 있어 보인다. 즉 직선형의 TC를 갖는 Valonia와 Boergesenia는 가로와 세로가 약 20 nm 정도의 상당히 큰 microfibril을 갖고 있는 것으로 보고되고 있으나 rosette형의 TC를 갖는 고등식물은 가로와 세로가 3-4 nm의 작은 microfibril을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다.

2.2.2 셀룰로오스 Microfibril의 내부구조

셀룰로오스 microfibril의 횡단면 모델은 Frey-Wyssling과³⁸ Preston 등에³⁴ 의해 제안되어 그 모델이 현재까지 많은 분야에서 비교되며 인용되고 있다. 그림 15의 a와 b는 각각 Preston과 Frey-Wyssling의 모델로 개개의 짧은 선은 셀룰로오스 분자쇄의 단면을 나타낸다. 이들 두 모델은 서로 다른 구조상의 차이점을 가지고 있다. Preston은 microfibril의 중심에 편평한 결정심이 있

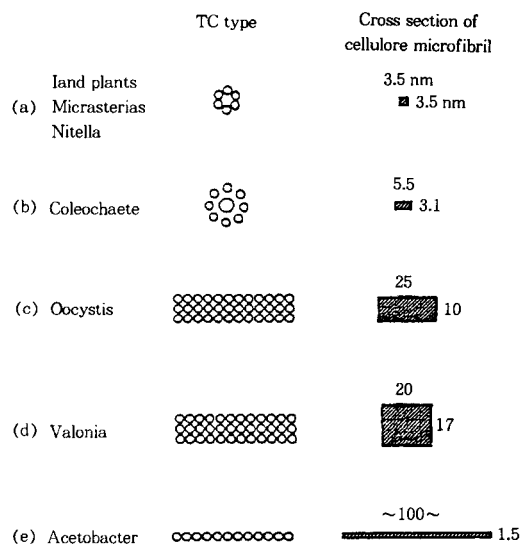


그림 14. Terminal complexes(TCs, 말단복합체)의 형태와 셀룰로오스 microfibril의 횡단면 컷수를 나타내는 모식도(rosette type : a, b, linear type : c,d,e).

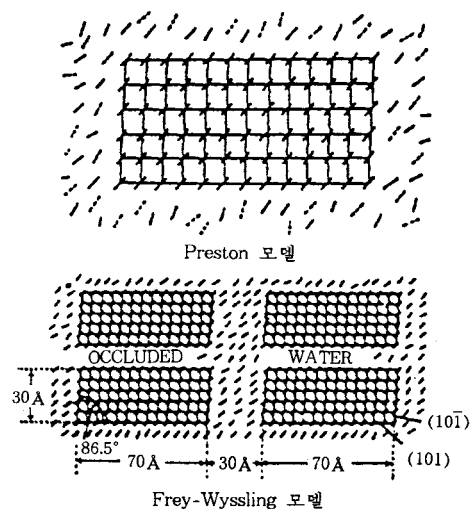


그림 15. 셀룰로오스 microfibril의 횡단면 모델.

고 그 결정심을 준결정영역이 둘러싸고 있다고 생각했고, Frey-Wyssling은 microfibril을 구성하는 최소의 기본단위는 elementary fibril이고 이들이 집합하여 microfibril을 형성한다고 하고 있다. 최근 Sugiyama 등에³⁹ 의하여 셀룰로오스 microfibril이 직접 관찰되었다. 그림 16은 이들이 회절 contrast법을 이용하여 고분해 전자현미경법에 의해 촬영된 Valonia 셀룰로오스의 격자상에서 얻어진 모델인데 셀룰로오스 구조의 연구업적중 가장 훌륭한 성과의 하나로 평가되고 있다. 얻어진 (110), (110), (200)면의 격자상은 microfibril 폭방향 전체에

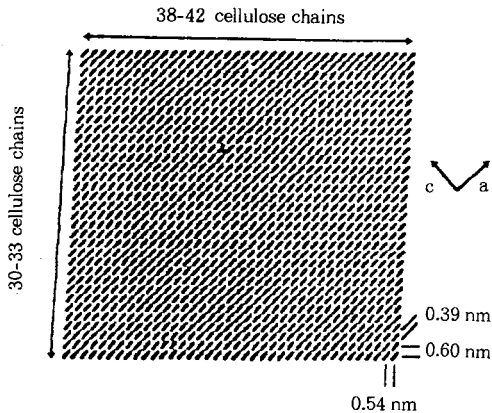


그림 16. 셀룰로오스 결정의 격자상에서 얻은 셀룰로오스 microfibril의 횡단면 모델(Sugiyama 등, 1985).

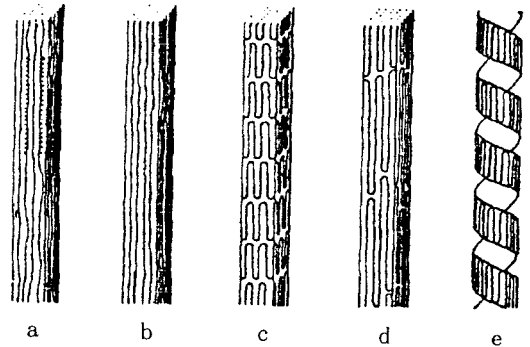
걸쳐 관찰되어 Frey-Wyssling의 elementary fibril의 개념은 부정되고 길이방향으로도 50 nm 이상에 걸쳐 격자상이 연속하고 있는 결과로부터 길이방향으로 3~4 nm의 구조를 갖는 folded chain 모델은 완전히 부정되었다. 그러나 이 결과는 목화되지 않고 결정의 크기가 다른 셀룰로오스에 비해 상당히 큰 Valonia 셀룰로오스에 한하여 인정될 뿐으로 목재나 기타 셀룰로오스에 관해서도 이 모델이 그대로 적용될 수 있을지는 의문이다.

2.2.3 결정영역과 비결정영역

셀룰로오스를 비롯한 고분자 물질들은 분자들이 규칙 바르게 배열한 결정영역과 분자들의 배열이 흐트러진 비결정영역으로 구성되어 있으며 여기에 中間相인 準結晶領域의 개념을 도입하면 그들의 성질을 이해하기 쉽게 설명할 수 있다. 현재까지의 연구중에서 결정영역과 비결정영역을 설명하기 위한 대표적인 학설은 fringed micelle설(그림 17a), folded chain설(그림 17c, d, e) 및 lateral order분포 등이다.

Fringed micelle설은 셀룰로오스섬유가 결정영역과 비결정영역으로 구성되어 있다고 하는 2相說에 기본을 두고 있다. 고분자의 셀룰로오스 분자쇄가 결정영역과 비결정영역을 통과하면서 양영역을 동시에 구성하는 모델로서 두영역 사이에 뚜렷한 경계는 없이 준결정영역을 이루는 부분이 존재한다는 설이다(그림 17a).

Folded chain설은 1957년 Keller가 폴리에틸렌을 이용하여 두께 약 10 nm의 板狀結晶을 제작하여 결정구조를 해석하는 과정에서 사용된 용어이다. 왜냐하면 길이 수백 nm의 폴리에틸렌 고분자쇄가 板面에 수직으로 배열되어 있는 것이 확인되었으므로 이 분자쇄를 충전시키기 위해서는 일정 주기로 분자쇄를 굽혀서 충전시키는 외에는 방법이 없기 때문이다. 셀룰로오스의 분자쇄는 강직하고 가소성이 없다고 하는 것이 일반적인 상식이다. 셀룰로오스 분야에서 folded chain설을 제안한 연구자는



a) Fringe micell(Frey-Wyssling)
b) Extended-chain model(신장쇄 모형, Hess)
c) Folded chain arrangement(Dolmetsch)
d) Interlinked chain conformation(Marxa-Figini)
e) Tightly wound ribbon of folded chains(Manley)

그림 17. Elementary fibril의 모식도.

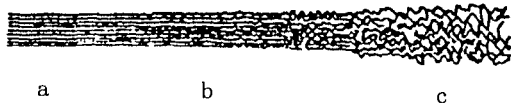
Manley이다.⁴⁰ 그는 triacetylcellulose의 판상의 단결정을 제작하여 셀룰로오스 분자쇄가 18-20 nm의 주기로 꺾여져 있는 것을 확인하였다. 이 folded chain구조는 분자쇄의 충진이 평행에서 역평행으로 변화되는 이론과는 합치되지만 천연상태의 셀룰로오스 결정의 합성을 생각하는 측면에는 불합리한 점이 많은 것으로 생각되고 있다. 그러나 최근 박테리아균이 합성한 셀룰로오스가 띠(band)모양의 형태를 가지며 전자선회절결과 셀룰로오스 II로서 판명되어⁴¹ 천연셀룰로오스에서도 folded chain구조의 가능성이 제기되어 새로운 관점에서의 검토가 필요한 것으로 생각된다.

Lateral order분포는 셀룰로오스 분자쇄의 응집상태를 나타내는 지표로 정의할 수 있다. 즉 셀룰로오스 분자쇄는 완전한 격자구조로 배치하여 응집력을 충분히 갖고 있는 상태(lateral order, $\bar{O}=1$)로부터 완전히 無晶形으로 분자쇄 상호간 응집력을 미치지 않는 상태($\bar{O}=0$)까지 연속적인 응집상태로 분포되고 있다(그림 18). 단위용적내의 셀룰로오스섬유 중에 존재하는 수소결합수 $(OH)_c$ 와 단위용적내의 그것이 완전히 결정화된 때의 가능 수소결합수 $(OH)_t$ 와의 비에 의해 배열도(상대결정화도로 생각해도 좋음)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{O} = (OH)_c / (OH)_t, \quad 0 \leq \bar{O} \leq 1$$

2.2.4 결정의 크기

결정의 크기(폭과 길이)는 셀룰로오스의 원료에 따라 다르나 폭은 목재에서 2.6~3.5 nm, 목면과 Ramie에서 약 6nm, Valonia에서 약 20 nm이고 길이는 목재에서 17.5~32.5 nm이다. 이 결과는 광각 X회절법을 이용해 폭은 (200)면의, 길이는 (004)면의 간섭폭에서 Scherrer식에



a : $\overline{O}=1$, b : $0 \leq \overline{O} \leq 1$, c : $\overline{O}=0$

그림 18. 셀룰로오스의 lateral order 분포(응집상태)의 모형.

표 4. 몇몇 한국 수종의 결정영역의 크기

침엽수	결정영역의 크기(nm)		활엽수	결정영역의 크기(nm)	
	폭	길이		폭	길이
<i>P. koraiensis</i>	3.02	13.88	<i>Q. acutissima</i>	3.51	12.85
<i>P. densiflora</i>	2.53	12.07	<i>C. crenata</i>	2.91	12.07
<i>L. kaempferi</i>	3.18	12.04	<i>Z. serrata</i>	3.44	12.07
<i>A. holophylla</i>	3.90	13.88	<i>B. platyphylla</i>	3.30	12.10
<i>G. biloba</i>	2.92	12.06	<i>F. rhynchophyllus</i>	2.96	13.90
범위	2.53-3.90	12.04-13.88	범위	2.91-3.51	12.07-13.90
평균	3.11±0.45	12.79±0.89	평균	3.22±0.25	12.60±0.72

표 5. 몇몇 한국 수종의 상대결정화도

침엽수	상대결정화도(%)		활엽수	상대결정화도(%)	
	Segal법	면적법		Segal법	면적법
<i>P. koraiensis</i>	59	50	<i>Q. acutissima</i>	64	53
<i>P. densiflora</i>	48	36	<i>C. crenata</i>	50	38
<i>L. kaempferi</i>	54	46	<i>Z. serrata</i>	50	43
<i>A. holophylla</i>	62	54	<i>B. platyphylla</i>	55	48
<i>G. biloba</i>	45	32	<i>F. rhynchophyllus</i>	52	43
범위	45-62	32-54	범위	50-64	38-53
평균	53±6	43±8	평균	54±5	45±5

의해 구해진 값이다. Sugiyama 등에³⁹ 의해 Valonia 셀룰로오스의 격자상에서 얻어진 폭은 20 nm이고 길이는 50 nm 이상이다. 국내산 목재의 연구결과를 표 4에 나타냈다.⁴²

2.2.5 상대결정화도

셀룰로오스의 상대결정화도는 셀룰로오스의 결정영역량과 비결정영역량과의 상대적인 비이다. 셀룰로오스의 상대결정화도를 구하는 방법에는 X선회절법, 밀도법, 산 가수분해법, NMR법, IR법 등이 있으나, 가장 일반적인 방법은 광각 X선회절법에 의한 Segal 등의 방법이다. X선회절법에 의한 목재셀룰로오스의 상대결정화도는 약 30~55%, 목재펄프는 60~70%이고, 비목재셀룰로오스인, 목면과 Ramie는 70% 이상이다. 상대결정화도는 셀룰로오스 재료의 성질(강도, 밀도, 수분흡착성 등)에 크게 영향을 준다. 국내산 목재에 대한 연구결과를 표 5에 나타냈다.⁴²

3. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 셀룰로오스의 결정구조는 복잡하기 이를데 없고 연구하기 힘든 테마이다. 그래서

1920-1940년대까지 활발하게 이루어졌던 셀룰로오스 연구는 합성고분자가 출현한 1950년대부터는 쇠퇴기에 들어간 연구자들의 관심을 끄는 연구테마로서의 위치를 잃어버리게 되었다. 1, 2차 오일쇼크와 함께 셀룰로오스의 중요성이 재인식되면서 1970년대부터 활발하게 연구가 재개되어 1980년대 중반부터 1990년대 초까지를 “셀룰로오스 르네상스”라는 시기로 부르기까지 하였다. 현재 셀룰로오스는 신소재 및 신에너지 자원으로서 중요성이 증폭되고 있다.

한편, 셀룰로오스 재료를 주원료로 이용하는 응용분야의 관점에서 볼 때 셀룰로오스 분자쇄의 집합체 구조를 논하는 결정구조의 이야기는 큰 관심의 대상은 아닐지도 모른다. 결정단위포의 형이 삼사정이든 단사정이든, 분자쇄의 충진이 평형쇄든 역평형쇄든, 셀룰로오스 생합성기구, 결정변태기구 등의 문제는 제품의 품질에 직접적으로 크게 영향을 주는 인자는 아니기 때문이다. 오히려 microfibril이나 섬유벽의 구조, 즉 고차구조에 많은 관심을 쏟을 것이다. 그러나 재료의 이용을 논하는데 있어 재료의 기본구조와 성질을 이해하지 않고서 재료의 완전 이용이 가능할 수 있을까?라는 의문을 갖는다. 눈앞의 이익만 추구하여 기술개발에 투자해오지 않았던 우리나라의 산업구조가 최근 많은 어려움을 겪듯이 기초연구와 응용연구를 병행해야하는 지혜가 필요할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Nishikawa and S. Ono, *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society 2nd Series*, 7, 131 (1913).
2. K. H. Meyer and L. Misch, *Helvetica Chimica Acta*, 232 (1937).
3. G. Honjo and M. Watanabe, *Nature*, 181, 326 (1958).
4. K. H. Gardner and J. Blackwell, *Biopolymers*, 13, 1975 (1974).
5. A. Sarko and R. Muggli, *Macromolecules*, 7, 486 (1974).
6. C. Woodcock and A. Sarko, *Macromolecules*, 13, 1183 (1980).
7. A. D. French, *Carbohydr. Res.*, 61, 67 (1978).
8. R. H. Atalla and D. L. VanderHart, *Science*, 223, 283 (1984).
9. J. Hayashi, T. Yamada, and K. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci. Symp.*, 28, 713 (1976).
10. K. Hieta, S. Kuga, and M. Usuda, *Biopolymers*, 23, 1807 (1984).
11. H. Chanzy and B. Henrissat, *FEBS*, 2573, 285 (1985).
12. D. L. VanderHart and R. H. Atalla, *Macromolecules*, 17, 1465 (1984).
13. F. Horii, A. Hirai, and R. Kitamura, *Macromolecules*, 20, 2117 (1987).
14. F. Horii, H. Yamamoto, and R. Kitamaru, *Macromolecules*, 20, 2946 (1987).
15. J. Sugiyama, “Ultrastructure of Cellulose Microfibrils Revealed by Lattice Imaging”, PhD Thesis, The Univer-

- sity of Tokyo, 1989.
16. T. Okano and A. Koyanagi, *Biopolymers*, **25**, 851 (1986).
 17. H. Nishimura, T. Okano, and I. Asano, *Mokuzai Gakkaishi*, **28**, 484 (1982).
 18. H. Chanzy, *Protoplasm*, **100**, 303 (1979).
 19. J. Sugiyama, J. Persson, and H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 2461 (1991).
 20. J. Sugiyama, R. Vuong, and H. Chanzy, *Macromolecules*, **24**, 4168 (1991).
 21. Y. Kataoka and T. Kondo, Reprints of 「'95 Cellulose R & D」 2nd Annual Meeting of the Cellulose Society of Japan, 57 (1995).
 22. F. J. Kolpak and J. Blackwell, *Macromolecules*, **9**, 273 (1976).
 23. A. J. Stipanovic and A. Sarko, *Macromolecules*, **9**, 851 (1976).
 24. A. Sarko, "Wood and Cellulosics", eds. by J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, p. 55, Ellis Horwood Ltd., 1987.
 25. A. Sarko, J. Southwick, and J. Hayashi, *Macromolecules*, **9**, 857 (1976).
 26. E. S. Gardiner and A. Sarko, *Canadian J. Chem.*, **63**, 173 (1985).
 27. H. Sobue, H. Kiessig, and K. Hess, *Z. Phys. Chem.*, **B43**, 309 (1939).
 28. J. O. Wawicker, R. Jeffries, R. L. Colbran, and R. N. Robinson, Shirley Institute Pamphlet. No. 93, p. 247, St Ann's Press, 1966.
 29. J. Hayashi, T. Yamada, and Y. Shimizu, *J. Appl. Polym. Sci. Symp.*, **43**, 77 (1989).
 30. J. Hayashi, *Cellulose Communication*, **2**, 6 (1995).
 31. N. H. Kim, J. Sugiyama, and T. Okano, *Mokuzai Gakkaishi*, **36**, 120 (1990).
 32. N. H. Kim, "Alkali-Swollen Structures of Native Cellulose Fibers", PhD Thesis, The University of Tokyo (1990).
 33. T. Okano and A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4175 (1984).
 34. R. D. Preston, "The Physical Biology of Plant Cell Walls", p. 163, Chapman and Hall, London, 1974.
 35. R. M. Jr. Brown and D. Montezinos, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **73**, 143 (1976).
 36. R. M. Jr. Brown, *J. Cell. Sci. Suppl.*, **2**, 13 (1985).
 37. K. Okuda and S. Mizuta, *Jpn. J. Phycol.*, **41**, 151 (1993).
 38. A. Frey-Wyssling, *Science*, **119**, 80 (1954).
 39. J. Sugiyama, H. Harada, Y. Fujiyoshi, and N. Uyeda, *Planta*, **166**, 161 (1985).
 40. J. Manley, *Nature*, **204**, 1155 (1964).
 41. S. Kuga, *Cellulose Communications*, **1**, 9 (1994).
 42. 이원용, 김남훈, 한국목재공학회지, **20**, 28 (1992).