

활성탄과 가소제가 탄소복합필터의 경도에 미치는 영향

신창호* · 김종열 · 김정열 · 김영호 · 이영택
한국인삼연초연구원
(2000년 12월 5일 접수)

Effect of Triacetin and Activated Carbon on the Hardness of Cellulose Acetate Filter containing Activated Carbon

C.H Shin*, J.Y Kim, Ch.R Kim, Y.H Kim, Y. T Lee.
Korea Ginseng & Tobacco Research Institute
(Received December 5, 2000)

ABSTRACT : Filter hardness is important to filter and cigarette manufactures because it is directly related to the ability of a plugmaker during making filter and to the acceptability of the filter by the consumer. In general, glycerol triacetate(Triacetin, TA) is the currently used common plasticizer in making filters from cellulose acetate tow and the effect of triacetin on hardness of filter which is made of mono cellulose acetate tow was well known. But unfortunately, the effect of triacetin on the hardness of cellulose acetate filter containing activated carbon(carbon filter) was not reported so far. In this study, we manufactured filters with various carbon content at different triacetin concentrations and then analyzed the filter hardness and pressure drop. Filter hardness was directly increased with triacetin concentration but pressure drop was not affected and the effect of carbon content on filter hardness was smaller than that of triacetin concentration. However, pressure drop was directly increased with carbon content.

Key word : Activated Carbon, Cellulose Acetate, Triacetin, Hardness, Pressure Drop.

서 론

셀룰로오스 아세테이트로 구성된 필터 토우는 섬유상 물질이기 때문에 필터로 제조한 후에 일정 경도를 유지하지 않을 경우 담배제조가 어려우며, 흡연시 필터의 붕괴로 각초가 애연가의 입으로 유입되고 흡인저항과 원주가 변하므로 필터

에 의한 담배 연기성분 제거능에도 많은 영향을 미치게 된다. 이러한 것을 방지하기 위하여 필터의 경도를 높이기 위한 가소제인 TA(Triacetin)나 TEGDA(Triethylene glycol diacetate)등을 첨가하여 필터를 제조하고 있다. 첨가된 가소제는 아세테이트 토우와 반응하여 토우의 표면을 녹여서 토우들 사이의 결합을 형성시키고 표면도 단단하

*연락처 : 305-345 대전광역시 유성구 신성동 302번지 번지 한국인삼연초연구원

*Corresponding author : Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yusong-Ku, Taejeon, 305-345, Korea

게 굳혀 필터가 일정 경도를 유지할 수 있도록 한다(Celanese, 1978). 가소제에 의해 일정 경도를 갖는 필터는 담배 제조 작업성을 원활하게 하여 주고, 필터의 기본물성인 원주, 흡인저항등을 균일하게 유지할 수 있도록 하는 역할을 한다.

또한 담배연기중 자극성 물질들을 감소 시키기 위해 탄소복합 필터에 사용하고 있는 활성탄은 큰 비표면적과 다양한 형태 및 크기의 세공을 가지고 있으며, 미세공에 의하여 증기상의 물질을 흡착 제거하는 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 이렇게 첨가된 활성탄의 종류 및 특성에 따른 담배연기성분의 흡착효과와 이외의 흡착제인 제올라이트나 실리카겔, 세피올라이트, 복합과립등에 관련된 연구도 많은 연구자들에 의해 수행되어져 왔다(Kim등, 1994; 1997; Lee등, 1992; Raker등, 1996).

그러나 활성탄이 첨가된 탄소복합 필터의 경우에는 활성탄에 의해 가소제의 일부가 흡착되므로(Kim등, 1998) 토우를 경화 시킬수 있는 가소제의 양이 감소하여 아세테이트 토우 필터에 첨가하는 가소제의 양보다 많은 양이 첨가되어야 일정 경도가 유지되는 것으로 알려져 있으나 이 분야의 연구는 미약한 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 활성탄의 평균 세공크기와 가소제 분자의 크기를 계산한후 최근에 많이 사용하고 있는 molecular simulation method (E.A Miller 등, 1996; M. M Laboy등, 1999)를 이용하여 가소제 분자가 활성탄의 세공에 흡착 가능한지를 분석하였고, 가소제와 활성탄의 첨가량에 따른 필터를 제조하여 경도와 흡인저항 등을 분석하였으며 활성탄과 가소제가 탄소필터의 경도에 미치는 영향을 조사 하였다.

재료 및 방법

필터제조

탄소복합 필터 제조는 3.3/35,000d의 토우와 6,500CU의 필터편지를 사용하고, 활성탄은 야자각을 원료로 하여 제조한 것으로 입도는 30 x 80 mesh이고 비표면적은 1,025m²/g(N₂, BET법)인것을 사용하였다.

이때 동일한 토우양을 투입하면서 TA가 첨가되지 않은 상태에서 활성탄을 함량별(0, 50, 100, 150, 250mg)로 투입하여 제조하였으며, 같은 방법으로 TA 양(0, 3, 6, 9, 12%)을 조절하면서 활성탄을 함량별로 투입하여 제조하였다.

분석기기 및 이화학적 분석

제품의 물성을 분석하기 위하여 경도 (Filtrona, Hardness Tester), 흡인저항 (Heinr Borgwaldt GmbH, Draw Resistance Meter, A11) 및 원주 (Filtrona, QTM 3) 측정기기를 사용하였고, 활성탄과 TA 함량별로 제조한 필터의 흡인저항은 평균±5mmH₂O로 선별하였으며, TA함량은 상기 선별한 시료를 isopropanol 용매로 추출한뒤 내부표준물질(ISTD : anethol)을 주입한후 GC (Hewlett Packard 5890 II)를 이용하여 분석하였다 (Celanese. Amcel, 1978).

GC용 column은 SE-54 fused capillary column (30m x 0.32)을 사용하였으며, column 온도는 100℃에서 3분간 유지후 분당 3℃씩 210℃까지 승온하였다. Injector 및 Detector 온도는 250℃를 유지 하였고, split ratio는 40 : 1, carrier gas는 N₂ (1.0ml /min)를 사용하여 3μl씩 주입하였다.

컴퓨터를 이용한 이론적 계산

가소제 분자의 물리화학적 특성 계산

TA 분자의 결합길이, 결합각 및 dipole moment 등의 물리화학적 특성은 Cerius 2-4.0 에 있는 MOPAC 프로그램을 이용하여 계산하였고, 컴퓨터는 SGI (Silicon Graphics)를 사용하였다.

활성탄 Modeling

일반 활성탄은 여러 가지 형태의 pore size와 functional group을 가지고 있으므로 이러한 구조를 modeling하기는 너무 복잡하다. 그러므로 pore size는 흡착에 가장 큰 기여를 하는 micro pore의 평균 크기인 8Å으로 설정하였고 functional group이 없는 graphite carbon구조를 선택하여 TA의 흡착 simulation에 사용하였다.

TA의 흡착실험은 Cerius2-4.0의 program중

sorption tool을 이용하였으며 TA 한분자 만을 흡착시켜 활성탄의 pore에 흡착하는 TA의 형태만을 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. Triacetin(TA)과 활성탄에 대한 Molecular Simulation

이론적으로 활성탄의 평균 세공크기와 TA 분자의 크기를 계산하여 TA가 활성탄의 세공에 흡착 가능한지를 분석하기 위하여 molecular simulation program인 Cerius2-4.0에 있는 MOPAC 프로그램을 사용하여 TA 분자의 크기와 결합각, dipole moment등을 계산하였다. MOPAC program은 ab-initio계산 방법에 비하여 정확도는 낮지만 계산 시간이 짧고 다루기가 편리하므로 일반적인 분자의 특성을 분석하는데는 많이 사용되고 있다.

TA 분자의 물리적 특성과 MOPAC program으로 계산한 dipole moment를 표 1에 수록하였으며 TA 분자의 기하학적 구조를 계산한 결과를 그림 1에 도시하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of triacetin

MW	bp	mp	d	Dipole Moment
218.2	258	-78	1.1562	3.242

TA는 끓는점이 258℃로 높고 분자량이 크며 MOPAC 으로 계산한 dipole moment 값은 3.242로서 극성이 큰 물질로 나타났다. 또한 분자크기와 결합각 등을 계산한 결과를 입체적 그림으로 도시하였으며 이 결과 가장 긴 원자간 거리는 9.143Å이고 가장 작은 거리는 5.336Å으로 나타났다.

일반적으로 활성탄의 평균 세공은 8Å이하이므로 9.143Å 크기의 넓은 쪽으로는 흡착이 불가능하지만 짧은 거리인 5.336Å이나 6.141Å으로는 흡착이 가능한 것으로 나타났다.

이러한 경향을 실온과 낮은 압력조건에서 단분자 흡착을 실행하여 본 결과 그림 2에서 볼수 있

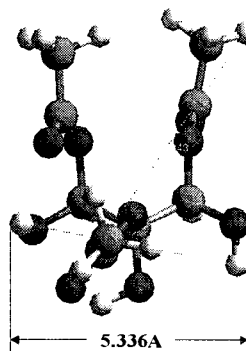
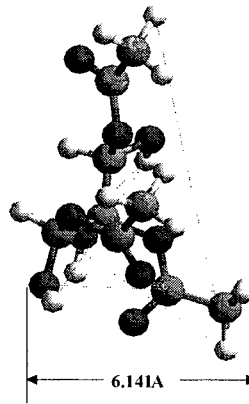
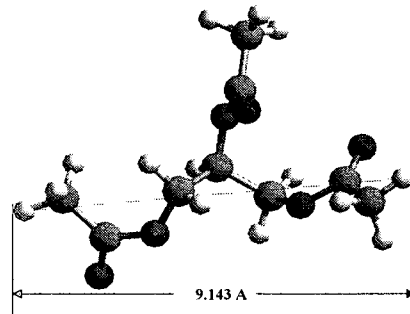


Fig. 1. Schmetic Representation of Triacetin

듯이 원자간 거리가 짧은 부분으로는 흡착이 가능하였다.

탄소복합필터 제조 과정은 활성탄이 첨가된 토우 밴드에 TA를 스프레이하여 첨가하는 방법을

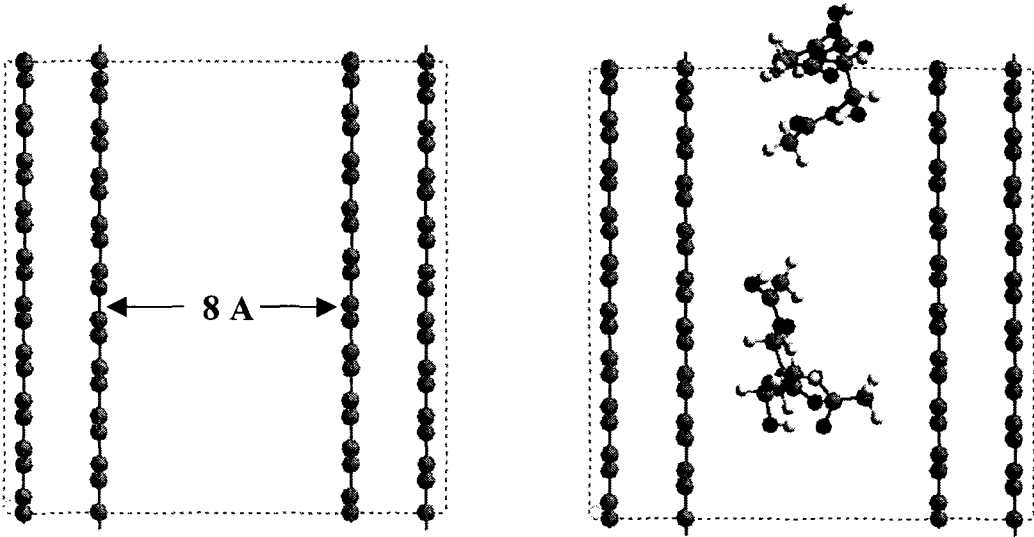


Fig. 2. Molecular Model of Adsorption in Carbon Slit Micropores.

사용하므로 필터 제조 과정중 10Å이하의 세공에서는 TA의 원자간 거리가 짧은 부분으로 흡착이 일부 일어날 수 있을 것이며, 10Å 이상의 세공에서는 어느 방향으로나 TA 분자가 흡착될 수 있을 것으로 생각된다. 즉 이론상으로 활성탄에 의하여 TA 분자의 흡착이 이루어질 수 있다.

2. 활성탄 및 탄소복합필터에 의한 Triacetin(TA) 흡착량 분석

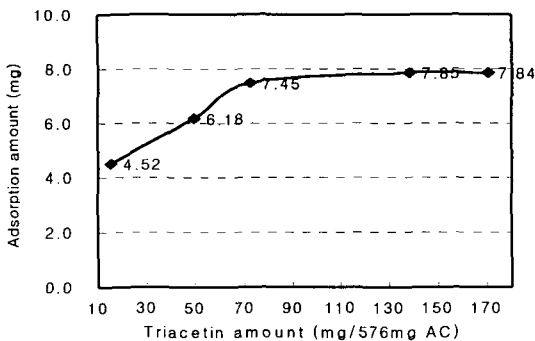


Fig. 3. Triacetin Amount Adsorbed by Activated Carbon

활성탄에 대한 TA의 흡착 평형시간을 분석하기 위하여 동일한 양의 활성탄에 TA를 첨가한 필터를 제조하여 isopropanol 용매로 시간별 추출하여 분석한 결과 실온에서 48시간이 경과한 후 흡착평형이 이루어 졌다.

그림 3. 은 동일한 양의 활성탄에 TA를 농도별로 처리한후 isopropanol로 추출하여 TA양을 분석한 결과를 도시하였다. 이결과 동일한 활성탄 양에서 TA의 첨가량이 증가함에따라 흡착량도 증가하였으나 110mg 이상의 TA 첨가시에는 흡착량에 큰변화가 없었으므로 576mg의 활성탄이 용액상에서 TA를 흡착할 수 있는 양은 최대 7.8mg인 것으로 분석 되었다. (이것은 필터 3분의 활성탄양(192mg/분)을 기준으로 하여 실험하였으며, 필터 1분(500mg)의 토우량으로 환산하면 TA 함유율은 약 8%정도이다.)

그림 4는 활성탄을 첨가한 필터를 isopropanol 용액으로 추출한후 TA흡착량을 분석한 결과이다. 활성탄이 첨가된 탄소필터 중 TA 함량을 분석하기는 어려우므로 필터제조시 토우의 양과 TA의 양을 조절한 후 일정양의 활성탄을 투입하여 필터를 제조하였다. 이렇게 제조한 필터중 활성탄

활성탄과 가소제가 탄소복합필터의 경도에 미치는 영향

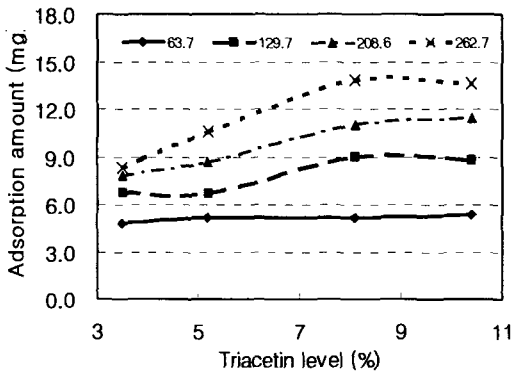


Fig. 4. Triacetin Amount Adsorbed by Filter Containing Activated Carbon

이 투입되기 전과 투입을 마친후의 토우양과 TA 함량을 분석하여 TA 투입량의 균일성을 분석한 결과 균일하게 첨가되었음을 확인하였다. 활성탄이 투입되기 전과 후의 필터 토우중 TA 함량을 분석한 결과로 활성탄이 첨가된 필터의 TA 첨가량으로 사용하였다. 이러한 방법으로 활성탄 함량별로 필터를 제조한후 분석하였다. 분석결과 TA 농도 및 활성탄 함량별로 TA 흡착량이 변하였으나, 활성탄 투입량이 동일한 경우 TA 첨가량 8%이상에서는 큰 차이가 없었으며 이는 활성탄에 TA를 함량별로 첨가하여 실험한 결과와 거의 일치하였다.

3. 가소제 및 활성탄 함량에 따른 탄소복합필터의 경도 변화

일반적으로 필터의 경도는 TA에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있고 본 실험결과 또한 TA에 의해서 주로 영향을 받는 것으로 나타났다. 이 실험에서 활성탄을 첨가하지 않은 필터는 경도가 78.1%였으나 TA만 6%정도 첨가하였을 경우 경도는 89.3%까지 증가하였다.

그러나 그림 5에서 나타냈듯이 TA가 첨가되지 않을 경우에도 활성탄 첨가에 의해서 경도는 증가하였다. 즉 활성탄 첨가량이 0인 경우는 필터 경도가 78.1%였지만 활성탄을 192mg 첨가하면 경도가 83.9%로 증가하였다. 이는 활성탄이 첨가된 부피만큼 토우의 양이 적게 투입되므로 필터

경도가 낮지만, 활성탄이 첨가됨으로서 활성탄 자체의 경도가 있고 필터의 부피도 증가하므로 경도도 향상된다.

또한 동일한 흡인저항인 320mmH₂O에서 활성탄이 첨가되지 않은 3.3/35,000d의 필터와 활성탄이 첨가된 필터의 경도를 비교한 결과 TA 5% 수준에서 90.9%와 90.6%로 비슷한 경도를 갖는 것으로 나타났다.

3D Surface Plot (활성탄과 가소제의 필터물성(동량rawdata), STA 10*1251c)
z=78.838+2.952*x+0.029*y-0.151*x*x-0.002*x*y-2.161e-5*y*y

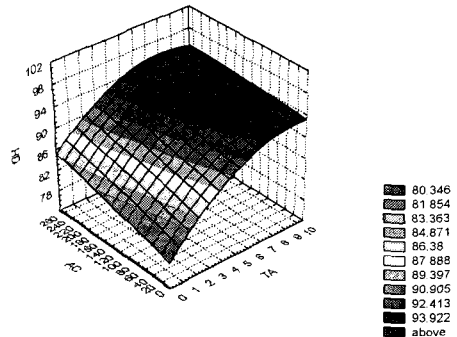


Fig. 5. 3D Surface Plot of Hardness with Triacetin and Activated Carbon Content

4. 토우 종류 및 활성탄 첨가량에 따른 필터경도 변화

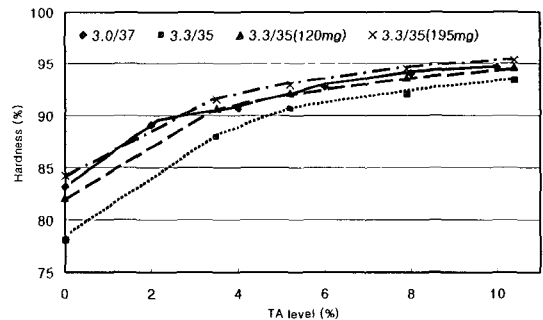


Fig. 6. Comparison of Hardness with Tow Items and Activated Carbon Content

그림 6에서는 토우 및 활성탄 함량에 따른 TA 함량별 경도 변화를 비교한 것이다. 이 결과 3.0/37,000d 토우의 경도는 3.3/35,000d 보다 5%

정도 높았다. 그 원인은 활성탄 첨가를 고려하여 제조한 3.3/35,000d 필터의 흡인저항이 낮으므로 토우의 투입량이 적었기 때문이다. 그러나 동일 토우양과 흡인저항에서 Eastman tow program을 이용하여 경도를 예측해본 결과 mono denier가 큰 3.3/35,000d의 필터가 4.5% 정도 높게 나타났다. 또한 동일한 3.3/35,000d의 토우에서는 활성탄 첨가량이 높은 필터의 경도가 1 %정도 높게 나타났다으며 이는 활성탄이 첨가됨으로서 필터의 부피가 증가하고 흡인저항이 증가함으로서 필터의 경도가 증가되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 TA 함량의 증가에 따른 경도 증가는 필터 종류에 상관없이 유사한 경향을 나타내었다.

5. 가소제 및 활성탄 함량에 따른 탄소필터의 흡인저항 변화

3D Surface Plot (활성탄과 가소제의 필터물성(동일rawdata), STA 10v1251c)
 $z=264.991+1.265*x+0.269*y-0.108*x*x-0.002*x*y+2.397e-4*y*y$

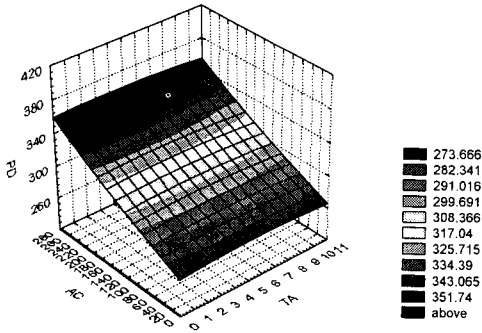


Fig. 7. 3D Surface Plot of Pressure Drop with Triacetin and Activated Carbon Content

그림 7은 활성탄 및 TA 함량에 따른 흡인저항 변화를 분석한 결과이다. 분석결과 활성탄 첨가량이 낮은 경우에는 TA 첨가량에 따라 흡인저항에 변화가 없었으나, 높은 경우 TA 함량이 증가함에 따라 흡인저항이 미세하게 감소하는 결과로 나타났다. 이는 첨가된 TA가 토우의 표면을 녹여 토우 섬유간의 결합을 형성시키고 단단하게 굳혀 주지만 첨가량이 증가함에 따라 토우 섬유를 수축시킴으로서 섬유간의 간격이 증가하여 공

기가 통과하는 면적을 증가시킴으로 미약하나마 흡인저항의 감소가 발생하는 것으로 사료된다. 탄소를 첨가한 탄소 필터의 흡인저항 증가는 활성탄이 주요 요인으로 나타났다.

결론

담배 연기성분중 자극성 성분 제거를 위해 탄소복합필터에 첨가되는 활성탄은 높은 비표면적과 10Å 미만의 미세공이 발달하여 있다. TA분자의 크기를 Cerius2-4.0의 MOPAC program을 이용하여 계산하고, 활성탄의 세공을 8Å으로 building하여 simulation한 결과 TA 분자가 가장 짧은 5.336Å의 방향으로는 미세공 안으로 흡착 가능한 것으로 나타났다. 또한 미세공의 크기가 10Å이상일 경우에는 TA 분자의 방향에 상관없이 흡착이 가능할 것으로 예측되었다.

또한 일정 활성탄 양(576mg)에 TA 양을 변화시키면서 흡착시킨 후 isopropanol로 추출하여 분석한 결과 활성탄 1g 당 13.5µg 정도의 TA를 흡착할 수 있는 것으로 분석 되었다.

그러나 실제 필터 제조시에는 안개 형태로 분무되는 TA가 비극성 흡착제인 활성탄보다 solution효과(M.L. Reynolds, 1978)에 의해 친화성이 큰 토우와 반응하려는 경향이 강할 것이므로 TA 분무시 활성탄에 직접 흡착되는 부분외에 토우에 직접 묻는 TA는 토우의 표면과 반응하여 토우를 경화 시킬것으로 생각되며 토우표면과 반응하고 남은양 만이 활성탄의 세공안으로 흡착될 것으로 판단 된다.

이는 TA의 경화시간이 2시간에서 24시간이내 발생을 하지만 분자형태로 용매안에서 해리된 TA의 경우에도 활성탄내로 흡착되는 평형시간이 48시간에 걸쳐 이루어지는 것으로도 활성탄에 의한 흡착보다는 토우와의 반응이 먼저 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

실제 TA 및 활성탄 함량별로 필터를 제조하여 이들이 경도에 미치는 영향을 분석한 결과 TA와 활성탄이 첨가되지 않은 필터의 경도는 78.1%였으나 활성탄만 192mg 첨가할 경우에는 83.9%의 경도 증가를 보였으며, TA만 5.2%첨가될 경우에

는 90.6%의 큰 증가를 보였다. 이 결과로 탄소필터의 경도에 미치는 영향은 TA의 함량이 주요인이며 활성탄 또한 적으나마 경도를 증가 시키는 것을 알 수있다.

결과적으로 아세테이트 필터와 비교하여 탄소필터의 경도가 약간 낮은 것은 활성탄이 일부의 TA를 흡착하는데 그 원인이 있으며 탄소투입량 및 아세테이트 토우 투입량의 불균일성이 필터의 경도 편차에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다. TA와 활성탄이 흡인저항에 미치는 영향을 분석한 결과 TA에 의한 흡인저항 변화는 미약하였으나 TA 첨가량이 높은 경우에는 약간 감소하는 것으로 나타났으며 활성탄 함량이 흡인저항에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 분석 되었다.

감사의 글

본 연구는 한국담배인삼공사의 출연 연구비(과제 연구비)로 수행되었으며 이에 감사 드리고, 연구 수행중 필터 제조에 적극 협조해 주신 황철민 차장님(동양물산)과 어성현 차장님(셀 화학) 및 관계자 분들께도 감사의 뜻을 포함합니다.

참 고 문 헌

김정열, 신창호, 김종열 (1998) Triacetin이 탄소복합 필터의 연기성분 흡착능에 미치는 영향, 20(2), 205-209

- 김정열, 신창호, 서문원, 김영호, 이근희, 지상운 (1994) 활성탄의 표면구조 변화에 따른 흡착 특성, 한국 연초학회지, 16(2), 101-197
- 이영택, 김성한, 신창호, 임광수(1992) 흡착제 세공특성이 담배 연기 성분에 미치는 영향, 한국연초학회지, 10(2), 87-93
- Celanese, Technical Reviews. (1978)
- C. R Kim, C.H Shin, M.W Seo, J.Y Kim, Y.H Kim, K.H Lee (1997) Adsorption Characteristics of Ammonia, Hydrogen Sulfide and Methylmercaptan on Activated Carbons with Different pH, 한국연초학회지, 19(1), 46-50.
- Erich A. Miller, Luis F. Rull, Lourdes F. Vega, Keith E. Gubbins(1996) Adsorption of Water on Activated Carbons : A Molecular Simulation Study. *J. Phys. Chem.* 100. 1189-1196.
- Michelle M. Laboy and Ivonne Santiago, Gustavo E. Lopez (1999) Computing Adsorption Isotherms for Benzene, Toluene, and p-Xylene in Heulandite Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4938-4945.
- Raker, M.P Jadot and P. Jaccard(1996) Carbon Action, *Tobacco Report*, Sept. 38-42.
- M. L. Reynolds (1978) Influence of Filter Additives on Smoke Composition. *TSRC*. 32nd. 47-67.