

비드형 이온교환체의 합성 및 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택 흡착 특성

이존태* · 박진원* · 이문수* · 황건중* · 황택성†

*KT&G 중앙연구원 분석센터, 충남대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 10월 25일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

Synthesis of Bead Type Ion Exchangers and Selective Adsorption Properties of Carbonyl Compounds in Cigarette Mainstream Smoke

John-Tae Lee*, Jin-Won Park*, Moon-Soo Rhee*,
Keon-Joong Hwang*, and Taek-Sung Hwang†

*Analysis center, KT&G Central Research Institute,
Shin-seong dong, Yuseng gu, Daejeon 305-805, Korea
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
Gung dong, Yuseng, Daejeon 305-764, Korea
(Received October 25, 2004; accepted January 5, 2005)

초록 : 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 감소를 위한 필터 물질로 비드 형상의 양이온 및 음이온교환체를 glycidyl-methacrylate(GMA)와 divinylbenzene(DVB)의 현탁중합에 의해 중합체를 합성한 후 설폰화 반응 및 아민화 반응에 의해 합성하였다. 합성한 이온교환체의 구조는 FT-IR/ATR을 이용하여 확인하였으며 SEM을 이용하여 주류연 흡착에 따른 이온교환체의 표면을 관찰하였다. 또한 이온교환용량, 관능화율 및 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 확인하였다. 관능화율과 이온교환용량은 공단량체 중 DVB의 함량이 5 wt%에서 최대를 나타내었다. 이온교환체에 의한 담배 주류연 중 카보닐 흡착량은 카보닐기 내의 전자 편재화에 의한 음이온교환반응이 더 용이하여 음이온교환체에서 더 높게 나타났으며, 수분 존재 시 더 많은 흡착량을 나타내었다. 또한 짧은 접촉 시간에서도 높은 흡착량을 가지고 있어 켈런 필터의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract: To use the filter materials for reduction of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke, the bead type cation and anion exchangers were synthesized by the suspension polymerization of GMA and DVB followed by the subsequent functionalization with sodium sulfite and diethylamine, respectively. FT-IR/ATR was used to characterize functionalized copolymer formation by sulfonation and amination, and the morphology change of ion exchangers according to the adsorption of cigarette mainstream smoke were observed by SEM. Ion exchange capacity, functionalization yield and adsorption properties of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke were investigated. The highest functionalization yields and ion exchange capacity were obtained at 5 wt% DVB content in *co*-monomer. The adsorption amount of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke of anion exchanger was higher than that of cation exchanger because of its electron delocalization in carbonyl group. The adsorption efficiency was increased in the presence of moisture. This results indicated that the anion exchanger was applicable for cigarette filter material because of its large ion exchange capacity and rapid ion exchange reaction.

Keywords: ion exchanger, reduction, adsorption, cigarette mainstream smoke, carbonyl compounds.

1. 서론

담배 연기 중에는 5000여종의 화합물이 존재하는 것으로 밝혀져 있으며 이러한 화합물들 중에서는 흡연 건강에 깊이 관련된 성분들이 있음이 보고되고 있다. 흡연 건강 및 질병에 관련되어진 성분들의 제거 및 감소에 관한 연구는 크게 1) 활성탄이나 제올라이트 등과 같은 흡착제를 켈런 필터에 첨가하여 이미 생성

된 유해물질을 제거하거나,¹ 2) 켈런지 등에 화학물질을 처리하여 켈런이 타는 동안 촉매 작용을 통하여 유해물질의 발생을 억제시키는 연구^{2,3} 및 3) 담배 잎을 물리 화학적으로 처리하여 연소시 생성되어지는 유해물질의 양을 억제하고자 하는 연구가 주를 이루고 있다.

연소시 생성된 물질을 제거하는 방법 중에는 촉매 작용을 통한 성분의 억제나 미세 기공을 통해 입자상 물질을 흡착하여 제거하는 기술이 효과가 있는 것으로 알려져 있으나 담배 연기 중에 존재하는 저분자 화합물이나 휘발성 물질과 같은 화합물의

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

제거에는 적당하지 않은 것으로 알려져 있다.⁴

담배 연기 성분 중 Hoffmann에⁵ 의해 건강과 관련이 높은 성분으로 분류되어진 저분자 화합물 중에는 포름알데히드, 아세트알데히드 및 아크로레인(Acrolein) 등 8종의 카보닐 화합물이 있으며 Smith와⁶ Hansch 등은⁷ 카보닐 화합물들이 섬모독성(cilia toxicity)이나 세포파괴(cytotoxicity)와 같은 생물학적 작용을 지니고 있으며 담배 연기 중에서 다른 성분에 비해 상대적으로 많은 양이 생성되어지며 분자량이 증가할수록 그 생물학적 영향은 감소한다고 밝힌 바 있다.

특히 WHO(World Health Organization)와 미국 소비자 생산 안전 위원회(U.S Consumer Product Safety Committee) 등에서는 주류연의 카보닐 화합물 중에서 40% 정도를 차지하고 있는 포름알데히드와 아세트알데히드를 담배 연기 중의 중요한 화합물로 분류하고 있으며^{8,9} 캐나다에서는 이들 성분에 대한 규제를 실시하고 있다.

포름알데히드와 아세트알데히드의 경우 상온 및 대기압 하에서 비점이 각각 -19.2와 21 °C로 매우 낮은 증기상 물질로 존재하며 수용액 상태에서 대략 50%의 카보닐 화합물과 50%의 수화물 상태를 유지하는 특성을 가지고 있다.^{10,11} 또한 이들 화합물은 반응성이 매우 큰 물질로 빠른 친핵성 치환반응이나 산, 염기 등에 의한 촉매 반응이 수행되어지는 것으로 알려져 있으나 이들 물질이 켈린 내에서 어느 정도 생성되는지에 대해서는 아직 알려진 바가 없고 대부분이 연기의 포집(trapping) 과정 또는 저장 과정에서 라디칼 또는 이온 형태로 반응하는 것으로 알려져 있을 뿐 이온교환반응에 따른 제거에 대한 연구는 미미한 실정이다.¹²

일반적으로 이온교환체는 합성 및 시스템의 구성이 용이하고, 균일한 관능기의 도입을 통하여 고도의 흡착능을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 빠른 접촉시간에 대해서도 높은 흡착능을 기대할 수 있어 모든 유체에 대하여 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.¹³ 더불어 제거하고자 하는 특정 물질에 대해 선택적 흡착능을 갖는 관능기를 도입함으로써 해당 물질의 선택적 제거가 가능한 장점을 가지고 있다.¹⁴

따라서 본 연구에서는 이와 같은 카보닐 화합물 중 비교적 저분자량으로서 라디칼 또는 이온 형태로 작용하는 포름알데히드와 아세트알데히드에 대하여 선택적 흡착능을 나타내는 이온교환체를 합성하기 위하여 GMA와 DVB를 현탁중합을 이용하여 중합체를 합성한 후 설폰화 반응과 아민화 반응을 통하여 각각 양이온 및 음이온교환체를 합성하고 이들의 특성을 평가하였다. 또한 합성한 이온교환체를 이용하여 담배 주류연 중 8종의 카보닐 화합물에 대한 선택적 흡착능을 평가하여 이들 물질이 카보닐 화합물의 선택적 제거를 위한 담배 필터로서의 적용 가능성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약

이온교환체 합성을 위하여 사용한 glycidylmethacrylate(GMA)와 divinylbenzene(DVB)는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. 개시제로 사용한 benzoyl peroxide(BPO)는 Junsei chemical사 제품을 사용하였으며 이온교환능을 부여하기 위하여 사용한 관능화 시약인 sodium sulfite, chloromethylmethylether, 및 trimethylamine은 Fluka사의 특급 제품을 사용하였다. 기타 합성 과정 중 용매로 사용한 메탄올

과 trimethylammonium chloride 등의 시약은 Merck사의 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다. 또한 담배 주류연 성분 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 평가하기 위해 Ky2R4F 표준 담배를 사용하였으며, 담배 주류연 포집에 사용한 2,4-dinitrophenylhydrazone(2,4-DNPH)은 Riedel-deHaen사의 것을, trizma base는 Carlo Erba사의 특급시약을 별도의 정제 없이 사용하였다. 기타 분석 과정 중 용매로 사용한 tetrahydrofuran 및 acetonitrile 등의 시약은 Merck사의 HPLC용 제품을 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2 장치

본 연구에서 합성한 이온교환체에 대한 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 흡착 특성을 평가하기 위해서 영국의 Cerulean사의 16채널 선형 자동 흡연장치(ASM 500)를 사용하였다. 흡착 실험은 Figure 1과 같이 흡착 컬럼과 일정량의 2, 4-DNPH 용액이 채워진 포집장치로 구성된 흡착장치를 자체 제작하여 사용하였으며 카보닐 화합물의 분석은 diode array detector(Waters 2487 DAD, 365 nm)가 장착된 HPLC Waters 2695 series를 사용하였으며, 컬럼은 30 °C가 유지되는 Lichrosphere C₁₈(Merck, 250×4 mm, 5 μm)을 사용하였다.

2.3 GMA-DVB 공중합체의 합성

본 연구에서는 GMA-DVB 공중합체를 합성하고 양이온 및 음이온교환기를 가진 이온교환체를 Figure 2와 같은 메카니즘에 따라 각각 합성하였다.

공중합체의 합성은 Figure 2(I)의 합성 메카니즘에 따라 GMA-DVB 중합체를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기 및 시료 주입구 등이 부착된 1 L 삼구 플라스크에 증류수 400 mL를 넣고, GMA를 50 mL 넣은 후 여기에 GMA 기준으로 공단량체인 DVB의 양을 1, 3, 5 및 7 wt%로 변화시켜 TMP 50 mL에 희석시킨 후 개시제인 BPO를 GMA 대비 0.1 wt% 첨가하고 분산제인 폴리(비닐 알코올) 3 g을 넣은 후 질소 치환하면서 80 °C에서 5시간 교반하면서 반응시켜 GMA-DVB 공중합체를 합성하였다.¹⁵

2.4 설폰화 반응

합성한 GMA-DVB 공중합체에 설폰산기를 도입한 양이온교환체를 합성하기 위하여 설폰화 반응을 수행하였다. 설폰화 반응은 sodium sulfite/isopropyl alcohol/water(15/15/20 wt%) 혼합 용액 200 mL가 충전된 250 mL 반응기에 5 g의 GMA-DVB 중합체를 넣은 후 질소 분위기 하에서 반응 온도 80 °C, 반응 시간 15시간으로 수행하였으며 반응이 종료된 후 황산, 아세톤 및 증류수를 이용하

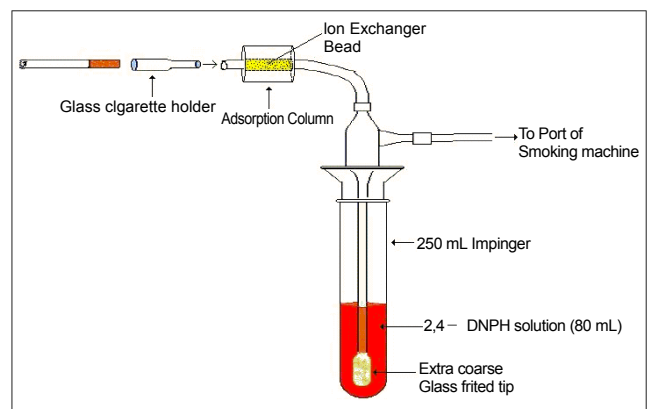


Figure 1. Adsorption unit used for collecting cigarette mainstream smoke.

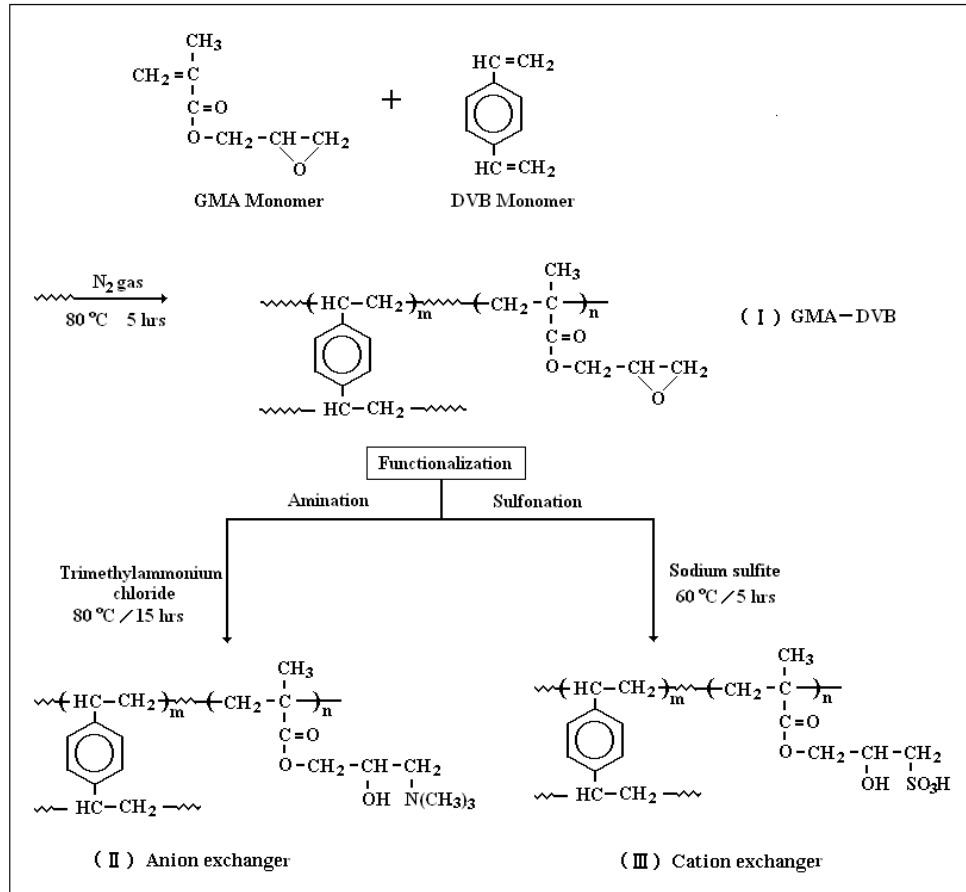


Figure 2. Synthetic route of cation and anion exchanger.

여 여러번 반복 세척하였다.

합성한 양이온교환체의 이온교환용량을 측정하기 위하여 시료 2 g을 취하여 0.1 N 수산화나트륨 50 mL를 가한 후 24시간 방치하였다. 그중 20 mL를 분취하여 0.1 N 염산 용액으로 적정한 후 식 (1)을 이용하여 이온교환용량을 측정하였다.¹⁵

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{\text{NaOH}}) - 20(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{\text{수지무게} \times \% \text{건조무게} / 100} \quad (1)$$

여기에서, C_{NaOH} 은 수산화 나트륨 용액의 노르말 농도이며, C_{HCl} 및 V_{HCl} 은 각각 적정에 사용한 염산 용액의 농도와 부피를 나타낸다.¹⁶

2.5 아민화 반응

공중합 반응에 의해 합성한 GMA-DVB 중합체에 음이온교환 특성을 부여하기 위하여 아민화 반응을 수행하였다. 아민화 반응은 GMA-DVB 중합체 5 g을 30% trimethylamine chloride 수용액에 넣은 후 질소 분위기 하에서 반응 온도 60 °C, 반응 시간 5시간으로 하여 수행하였다. 이후 벤젠, 10 wt% 염산 용액 및 증류수로 세척한 후 진공 건조시켰다. 합성한 음이온교환체 일정량을 10% 수산화나트륨 수용액으로 충분히 세척하여 OH-form으로 치환시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 70 °C에서 건조하였다. 건조된 수지 2 g을 정확히 취한 후 0.1 N 염산 용액 50 mL를 가

한 다음 24시간 교반시켜 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 적정하였으며 이온교환용량은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(50 \times C_{\text{HCl}}) - 20(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{\text{수지무게} \times \% \text{건조무게} / 100} \quad (2)$$

여기서, C_{HCl} 은 염산 용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 적정에 사용한 수산화나트륨 용액의 농도와 부피를 나타낸다.

2.6 특성 분석

합성한 GMA-DVB 중합체 및 관능화 반응에 따른 이온교환체의 구조 확인을 위한 적외선 분광분석은 Mattson사의 FT-IR/ATR spectrometer를 사용하여 주파수 4000~400 cm^{-1} 에서 주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 스펙트럼을 분석하였다. 또한 Akashi Beam Tech WB-6 전자현미경(SEM)을 사용하여 이온교환체의 표면과 흡착 전·후의 이온교환체의 표면 변화를 확인하기 위하여 진공하에서 gold coating한 후 배율을 10000배로 하여 관찰하였다. 이때 물리 흡착의 영향을 확인하기 위하여 흡착 반응 후 세척하지 않은 이온교환체를 메탄올을 이용하여 30분간 진탕함으로써 물리 흡착작용에 의해 이온교환체의 표면에 고착되어진 입자상 물질을 제거한 시료에 대해서도 표면을 관찰하였다.

2.7 카보닐 화합물 선택 흡착실험

본 연구에서 합성한 양이온 및 음이온교환체의 담배 주류연 성분 중 카보닐 화합물에 대한 흡착능 평가를 위한 실험은 Kim 등의¹⁷ 방법에 따라 실험하였다. 담배 주류연 포집에 사용된 Ky2R4F 표준담배는 ISO 3402에 준하여 조화한 후 사용하였으며 ISO 4387 및 ISO 3308에 준하여 주류연을 포집하였다. 이때 본 연구에서 합성한 양이온 및 음이온교환체는 Figure 1과 같이 자체 제작한 장치에서 각각 27 mm (Length : L)×7 mm (Diameter : D)와 54 mm (L)×7 mm (D) 아크릴 컬럼에 충전하여 2, 4-DNPH 용액이 채워진 포집장치 앞에 연결하였으며 이온교환체의 흡착능은 컬럼 흡연 시 담배 주류연이 컬럼을 통과할 때 포집장치에 포집된 카보닐 화합물의 양을 HPLC 분석을 통해 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 양·음이온교환체의 합성

담배 주류연 중 카보닐 화합물에 선택적 흡착 특성이 있는 이온교환체를 합성하기 위하여 Figure 2의 합성 경로를 통해 합성하였는데 이들의 가교제 함량 변화에 따른 관능화율과 이온교환용량을 Figure 3과 4에 나타내었다.

Figure 3과 4에서 보는 바와 같이 가교제로 사용한 DVB 단량체의 함량이 증가함에 따라 얻어진 공중합체의 설폰화율 및 아민화율은 모두 가교도가 증가함에 따라 단량체 중 DVB 함량 5

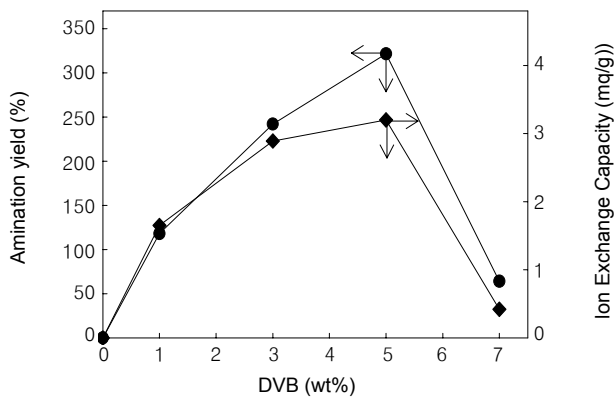


Figure 3. Plot of amination yield and ion exchange capacity of anion exchanger according to the DVB content in co-monomer.

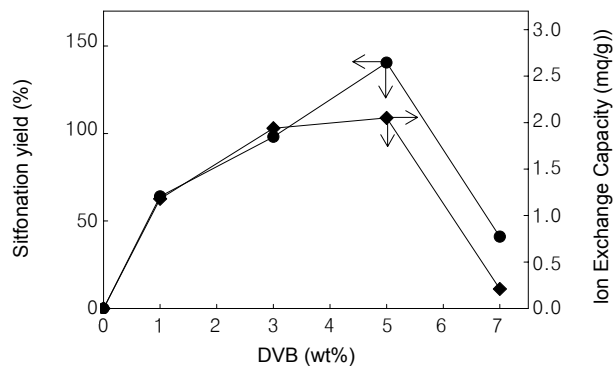


Figure 4. Plot of sulfonation yield and ion exchange capacity of cation exchanger according to the DVB content in co-monomer.

wt%까지 증가하였으며 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 DVB 함량이 5 wt%까지는 가교밀도가 낮아 합성한 공중합체가 팽윤되어 반응 시약이 내부 표면에서 반응이 용이하기 때문이며 5 wt% 이상에서 아민화율이 낮아지는 것은 가교밀도의 증가에 따른 팽윤율이 낮아져 반응성이 떨어지기 때문으로 사료되었다. 한편 본 연구에서 합성한 양·음이온교환체의 이온교환용량은 관능화율의 결과와 같이 단량체 중 DVB 함량 5 wt%에서 최대 이온교환용량은 2.05 meq/g (양이온교환체)와 3.20 meq/g (음이온교환체)를 각각 나타내었다. 이와 같이 가교밀도가 증가함에 따라 이온교환용량이 급격히 감소하는 것은 앞서 설명한 바와 같이 도입되어진 관능기의 양이 적었을 뿐만 아니라 가교제인 DVB 함량이 증가함에 따라 이온교환체 내부로의 이온 확산이 용이하지 않기 때문이며 이로 인해 함수율도 감소되어질 것으로 생각되었다.

3.2 구조확인

Figure 5는 본 연구에서 합성한 GMA-DVB 공중합체의 설폰화 및 아민화 반응에 의한 양·음이온교환체의 구조를 확인하기 위해 분석한 FT-IR/ATR 스펙트럼 결과이다.

Figure 5(a)는 GMA-DVB 공중합체의 FT-IR/ATR 스펙트럼으로 1720과 910 cm^{-1} 에서 카보닐($\text{C}=\text{O}$)과 에폭시(-COC-) 신축진동 특성피크를 확인함으로써 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 5(b)는 설폰화 이온교환체의 FT-IR/ATR 스펙트럼을 나타내고 있는데 설폰화 반응에 의해 910 cm^{-1} 에서 에폭시 신축진동 특성피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 3400 cm^{-1} 에서 -OH 특성피크가 넓게 나타나고, 설폰화 반응에 의해 1200~1300과 1020 cm^{-1} 부근에서 설폰산기($\text{-SO}_3\text{H}$)의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체 내에 설폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 5(c)는 아민화 반응 후 음이온교환체의 스펙트럼으로서 3400 cm^{-1} 부근에서 에폭시기의 개환 반응에 의해 도입되어진 -OH 특성피크와 관능화 반응에 의해 도입되어진 이차아민($\text{-N(CH}_3\text{)}$)의 특성피크가 넓게 나타난 것으로 보아 아민화 반응이 되었음을 확인할 수 있었다.

3.3 카보닐 화합물 흡착 특성

Figure 6은 본 연구에서 합성한 양이온 및 음이온교환체의 주류연 중 카보닐 화합물에 대한 이온교환 흡착 메커니즘을 도시한 것으로 양이온교환반응은 일반적인 카보닐기의 아세탈 형성 반

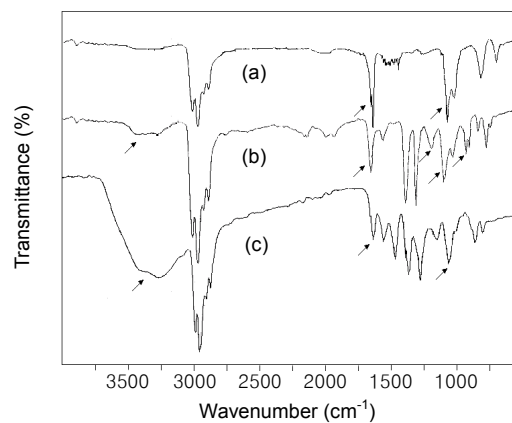


Figure 5. FT-IR/ATR spectra of (a) GMA-DVB copolymer, (b) cation exchanger, and (c) anion exchanger.

응 메카니즘에 기초하여 수행되어지며, 음이온교환반응은 카보닐기의 전자 편재화에 의한 메카니즘으로 수행되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 본 연구에서 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착 특성을 평가한 결과로써 이온교환체 내에 흡착되어진 총 카보닐 화합물의 양은 수분 함유량과 관계없이 음이온교환체에서 더 우수한 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 일반적으로 카보닐기에 존재하는 전자 편재화에 기인한 음이온교환반응이 양이

온교환반응 시 발생되어지는 아세트알 형성 반응보다 용이하게 진행되어지기 때문으로 생각된다.

한편, 본 연구에서는 이온교환체의 흡착능에 수분이 미치는 영향을 알아보기 위해 수분 함유량에 따른 흡착 특성을 시험하였는데 초기 수분 함유량을 2~3 wt%인 것과 70 °C 진공 건조에 의해 완전 건조되어진 이온교환체에 대하여 담배 주류연 중 카보닐 화합물의 흡착능을 평가하였다.

초기 이온교환체가 수분을 함유하고 있지 않을 경우 카보닐 화합물의 흡착능은 수분을 함유한 이온교환체에 비해 약 50%의 제거율을 저하를 나타내었다. 이와 같은 결과는 일반적으로 이온교환 반응에서 수분이 존재하게 되면 이온교환기의 해리 속도가 증가하게 되고 해리된 관능기에서 탈리된 -H⁺ 이온의 카보닐기로의 전이가 용이하기 때문으로 해석하였다.

담배 주류연 중에 존재하는 8종의 카보닐 화합물 중에서 상온에서 포름알데히드와 아세트알데히드는 증기상으로 나머지 성분은 액상으로 존재하며 켈런 연소 시 수화물로 존재하는 포름알데히드와 아세트알데히드의 제거율은 기타 액상 성분보다 더 높게 나타났다.

충돌 시간에 따른 카보닐 화합물과 이온교환체의 반응을 확인하기 위하여 본 연구에서는 통상의 필터 켈런 길이를 감안하여 각각 27과 54 mm의 컬럼을 사용하여 흡착 실험을 수행하였다. Figure 7(a), (b)에서 보는 바와 같이 컬럼 길이가 2배 증가하여도 흡착량은 거의 동일하게 나타났는데 이는 이온교환반응이 초기에 매우 빠르게 진행되기 때문인 것으로 판단되며 이로부터 켈런 필터로의 적용이 가능할 것으로 사료되어졌다.

Table 1은 물리 흡착에 의한 영향을 평가하기 위해 담배 연기 중 대표적인 입자상 성분으로 존재하는 니코틴의 제거율과 카보닐 화합물의 제거율을 비교한 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 이온교환체에 의해 제거된 니코틴 제거율은 카보닐 화합물의 제거율에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 카보닐 화합물이 입자상 물질인 니코틴과 같이 단순 물리 흡착뿐만 아니라 화학 흡착을 동반한 메카니즘으로 이온교환체와 결합하기 때문이며 이 결과로부터 본 연구에서 합성한 이온교환체가 담배 연기 중

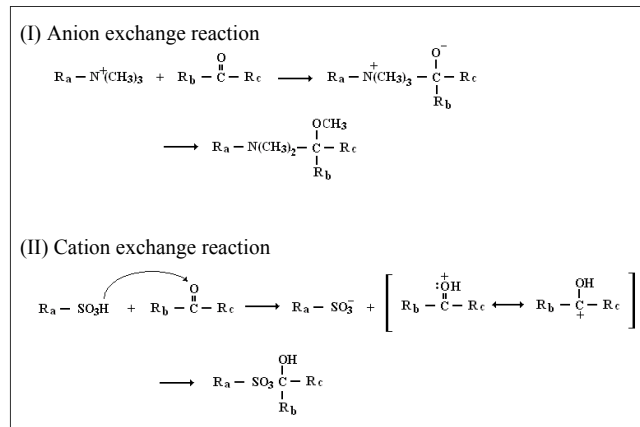
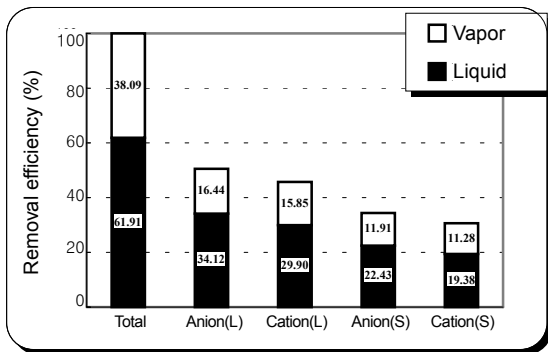
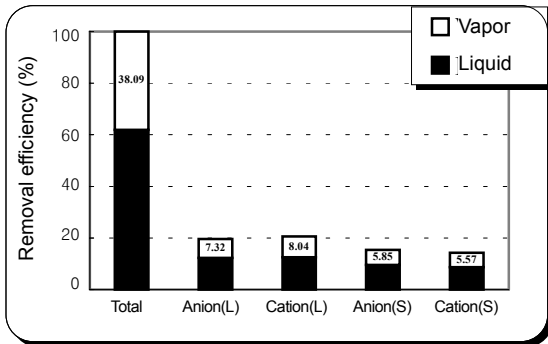


Figure 6. Ion exchange mechanism between carbonyl compounds and ion exchangers.



(a)



(b)

Figure 7. Removal efficiency of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke according to water content using various ion exchangers. (a) water content (2~3 wt%) and (b) water content (0 wt%) ; L : 27 mm (L)×7 mm (D) and S : 54 mm (L)×7 mm(D).

Table 1. Removal Efficiency of Nicotine and Carbonyl Compounds by Various ion Exchangers

	TPM ^a (mg/cig.)	Nicotine (mg/cig.)	Tar ^b (mg/cig.)	Water in TPM (mg/cig.)	Removal efficiency (%)	
					Nicotine	Carbonyls
Blank (Ky2R4F)	10.10	0.70	8.19	1.21	-	-
Anion exchanger (Wet)	11.22	0.50	5.85	4.87	28.54	50.56
Cation exchanger (Wet)	10.07	0.53	6.21	3.33	24.19	45.75
Anion exchanger (Dry)	8.66	0.60	6.96	1.10	15.00	19.66
Cation exchanger (Dry)	8.91	0.62	7.29	1.00	11.00	20.58

^a TPM : Total particulate matter. ^b Tar : TPM - Nicotine - Water.

카보닐 화합물과 같은 특정 성분에 대하여 선택 흡착이 가능함을 확인할 수 있었다.

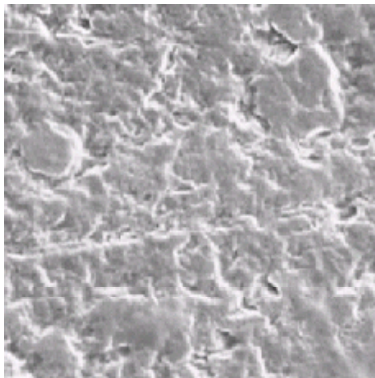
3.4 형태 확인

Figure 8은 본 연구에서 합성한 양·음이온교환체의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다.

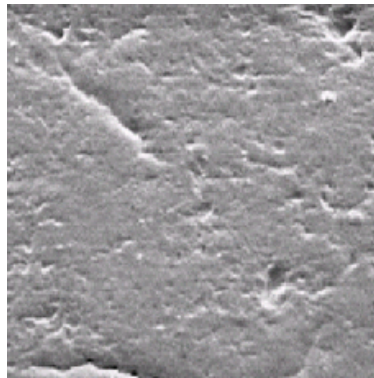
Figure 8(a), (e)에서 보는 바와 같이 흡착 전 양이온교환체의 표면 (a)을 확인한 결과 실존화 반응시 관능화 반응이 표면에서만 수행되어 표면 기공 막힘 현상이 관찰되었으나 음이온교환체의 표면 (e) 관찰에서는 내부까지 관능화 반응이 수행되어 기공이 발달

되어져 있음을 육안으로 관찰할 수 있었다.

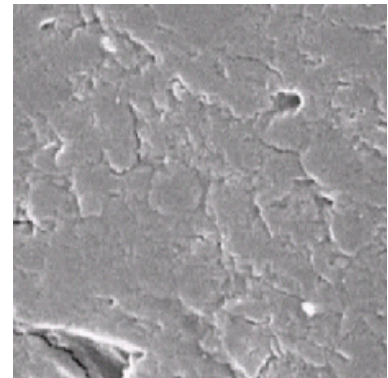
한편, Figure 8 (b)와 (f)는 수분을 함유하지 않은 상태에서 흡착 반응을 수행한 후 표면의 입자상 물질을 제거하고자 메탄올로 세척한 후 SEM 분석한 결과로써 (b)에서 보는 바와 같이 양이온교환체 표면 기공이 완전히 사라졌으며 음이온교환체의 경우에는 표면 기공은 감소하고 연기 성분이 표면에 고르게 흡착되어진 것을 확인할 수 있었다. 반면 수분을 함유한 상태로 흡착 실험을 수행한 후 입자상 물질을 제거하고자 메탄올로 세척한 후 SEM 분석한 Figure 8(c)와 (g)의 경우, 양이온교환체의 표면에서 일부 흡착질의



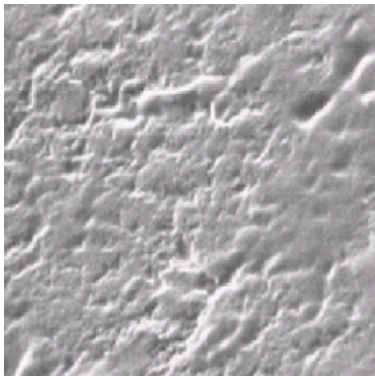
(a) Cation exchanger
(before adsorption)



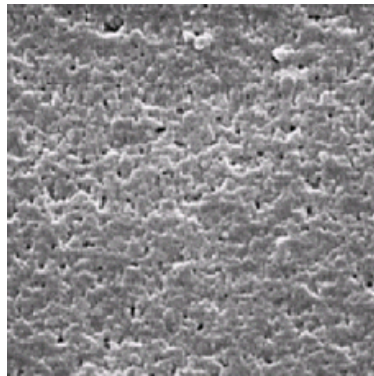
(b) Cation exchanger
(After adsorption ; dry condition)



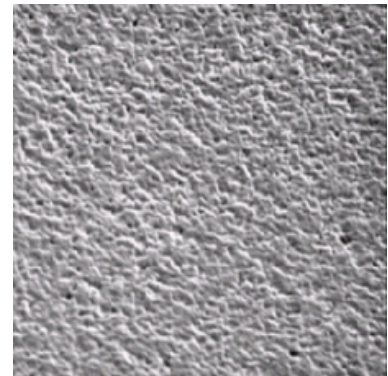
(c) Cation exchanger
(After adsorption ; wet condition)



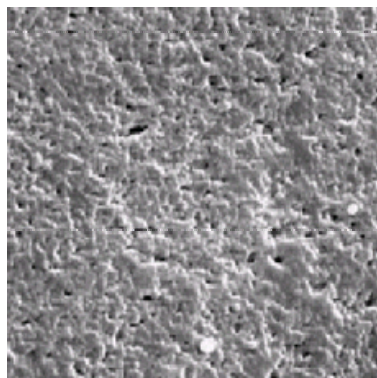
(d) Cation exchanger
(After adsorption ; not cleaning)



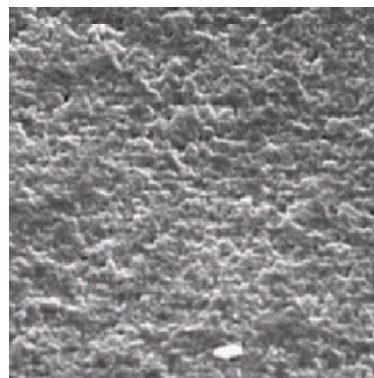
(e) Anion exchanger
(before adsorption)



(f) Anion exchanger
(After adsorption ; dry condition)



(g) Anion exchanger
(After adsorption ; wet condition)



(h) Anion exchanger
(After adsorption ; not cleaning)

Figure 8. SEM photographs of various cation and anion exchanger.

과밀 부분이 관찰되었는데 이는 이온교환체의 표면 중 수분이 많은 부분에서 용해성이 큰 화합물들의 화학 흡착 반응이 격렬하게 진행되었기 때문으로 판단되어진다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 (g)의 음이온교환체의 표면에서도 관찰되었으며 이로 인해 일부 표면 기공 막힘 현상까지 관찰되었다.

Figure 8(d)와 (h)는 흡착 반응 후 표면을 세척하지 않은 상태로 SEM 분석한 결과로써 표면에 많은 양의 연기 성분이 고착되어진 것을 확인할 수 있었는데 이는 화학 흡착 뿐만 아니라 용해성이 큰 물질들의 물리 흡착과 동시에 소수성을 나타내는 이온교환체의 표면과 연기 성분과의 Van der Waals 인력에 의한 물리 흡착까지 수행되어졌음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

담배 연기 성분 중 카보닐 화합물의 선택적 흡착이 가능하도록 이온교환체를 현탁중합에 의해 합성한 후 이들의 물리 화학적 흡착 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 양이온 및 음이온교환체의 이온교환용량은 5 wt% DVB를 사용하였을 때 2.50, 3.02 meq/g으로 최대이었으며, 최대 관능화율 320, 120%를 각각 나타내었다.

2) 흡착 실험 결과 카보닐기에 존재하는 전자 편재화에 기인한 음이온교환반응이 양이온교환반응 시 발생되어지는 아세탈 형성 반응보다 용이하게 진행되는 것으로 확인되었다.

3) 수분을 함유한 이온교환체는 이온교환기의 해리 속도가 빠르고 해리된 관능기에서 탈리된 $-H^+$ 이온의 카보닐기로의 전이가 용이하여 높은 제거율을 나타내었다.

4) 층돌 시간에 따른 이온교환체의 카보닐 화합물 제거 효율은 초기에 이온교환반응이 빠르게 진행되었으며 이로부터 이온교환체의 쉘런 필터로의 적용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. J. M. Lee, J. K. Suh, S. Y. Jeong, H. K. Jin, B. K. Park, C. H. Park, J. H. Park, and S. W. Kim, *Kor. Res. Inst. Chem. Tech.*, WO 97 04, 865 (1997).
2. W. M. Meier, J. Wild, and F. Scanlan, US Patent 5,727,573 (1998).
3. W. M. Meier and K. Siegmann, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **33**, 307 (1999).
4. J. H. Zhu, B. Shen, Y. Wang, and D. Yan, *Chin. Sci. Bull.*, **46**, 705 (2001).
5. D. Hoffmann, I. Hoffmann, and K. El-Bayoumy, *Chem. Res. Toxicol.*, **14**, 767 (2001).
6. C. J. Smith, and C. Hansch, *Food Chem. Toxicol.*, **38**, 637 (2000).
7. C. J. Smith, T. A. Perfetti, R. Garg, and C. Hansch, *Food Chem. Toxicol.*, **41**, 807 (2003).
8. D. Hoffmann, in *Toxicity Testing Plan*, US Consumer Product Safety Committee, Washington, DC., 1993.
9. *Advancing Knowledge on Regulating Tobacco Products*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2001.
10. S. Budavari, Ed., *The Merck Index*, 12th ed., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ (1996).
11. W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, 1999.
12. R. B. Baker, *Smoke Chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 1999.
13. F. Helfferich, *Ion Exchanger*, McGraw-Hill Company, New-York, 1962.
14. A. M. Wachinski and J. E. Etzel, *Environmental Ion Exchange ; Principles and Design*, Lewis Publishers, New-York, 1997.
15. T. S. Hwang, S. A. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 311 (2001).
16. T. S. Hwang, J. W. Park, and Y. W. Rhee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 782 (2004).
17. H. K. Kim, J. T. Lee, O. S. Yoon, and M. S. Rhee, *J. Kor. Soc. Toba. Sci.*, **25**, 137 (2003).