

일담배의 열분석

I. 열중량분석과 시차열분석

박 영 수 · 양 광 규 · 김 용 태
한국인삼연초연구소 재료연구실

Thermal Analysis of Tobacco Leaf I. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis

Y. S. Park, K. K. Yang, and Y. T. Kim
Lab. of Cigarette Materials,
Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Seoul, Korea

(Received Aug. 31, 1981)

Abstract

Some of the parameters affecting the thermal analysis of different types of ground tobacco have been discussed. The sample, Korean flue-cured and burley and Greek orient tobacco leaves were run in air at heating rate of 10° and 20°C per minute. The thermograms obtained were divided into four temperature zones. The effect of different heating rates on thermal degradation has been discussed. At the lower heating rate the maxima of DTA curves in zone 3 and 4 were 25-40°C lower than that of the higher heating rate.

서 론

1887년에 시차 열분석방법이 고안되고 1915년 열천평이 개발되면서 초기의 광물동정에서 오늘날에는 과학 전반에 걸쳐 중요한 분석수단의 하나가 되었다. 열분석방법이 담배에 적용된 것은 1960년대의 일로 지금까지 많은 연구가 보고되었지만 대부분 특정 연구기관에 의하여 이루어졌다. 열중량분석과 시차열분석이 단독으로 또는 병용되어 가루나 각종상태의 단엽 및 배합엽(2), 관상엽(9)이나 중골(3)에 이르기까지 품종 전반에 걸쳐 분석 또는 비교 분석되었으며 시료의 양이나 시료용기의 재료, 흐름속도에 따라 검토되고(11)가열 속도가 열분석에 미치는 영향(8,10,12)에 대해서도 보고된 바 있다.

본 연구는 담배가 가열될 때 담배의 열에 대한 특성을 온도함수로 나타내려는 실험적 연구로서 한국산 일담배의 분석 파라미터를 정립하여 열중량분석

과 시차열분석으로 품종별-Va 115, Br 21, Basma-담배의 열에 의한 변화와 가열 속도가 시료의 열 특성에 주는 영향을 연구 고찰하였다.

재료 및 방법

시료는 1980년 한국산 황색종(Va115)과 burley(Br 21)의 박엽 각 1등 및 그리스산 향각미종(Basma) 1/111동엽을 60°C 이하에서 건조하여 분쇄(120메쉬)하고 실온에서 48시간 방치한 후 폴리에틸렌 봉지에 밀봉하여 사용하였다.

본 연구에 사용한 장치는 Du Pont 1090 Thermal Analyzer / 951 Thermogravimetric Analyzer (TGA) 910 Differential Thermal Analyzer (DTA)이며 실험 조건은 다음과 같다.

TGA	DTA
시료의 질량 : 10mg	10mg
가열속도 : 10°C/min	20°C/min
온도범위 : 25~600°C	25~600°C
흐름속도 : 공기 200cm ³ /min	공기, 질소 150cm ³ /min

결과 및 고찰

열중량 분석(TGA)

열중량분석에서는 백금시료용기를 사용하고 시료의 양, 가열속도, 흐름속도 등은 예비실험으로 정하고 550°C보다 높은 온도에서는 질량감소가 나타나지 않았으므로 분석의 최종온도는 600°C로 고정하였다.

시차열분석의 시료는 미리 평량한 백금컵에 넣어 평량하였으며 표준물질로는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 사용하고 시료와 같은 높이로 채웠다. 가열속도, 흐름속도 및 온도범위는 열중량분석에서와 같이 예비실험을 통해 정하고 시료의 열에 대한 특성을 비교하기 위하여 질소기체에서의 시차열분석을 병행하였다.

공기중에서의 열중량분석 결과를 보면(그림 1) 질량감소율은 Va 115가 가장 크고 Br 21, Basma 순으로 낮지만 세 시료의 열에 대한 특성은 비슷한 경향임을 알 수 있다. 온도별로 질량감소의 크기에 따라 네 단계로 구분되는데 구간 1(25~140°C)과 3(300~420°C)은 감소율이 낮았고 구간 2(140~300°C)와 4(420~540°C)에서는 질량감소가 크게 나타났는데 Muramatzu (4)들의 연구결과와 비슷한 경향을 보였다.

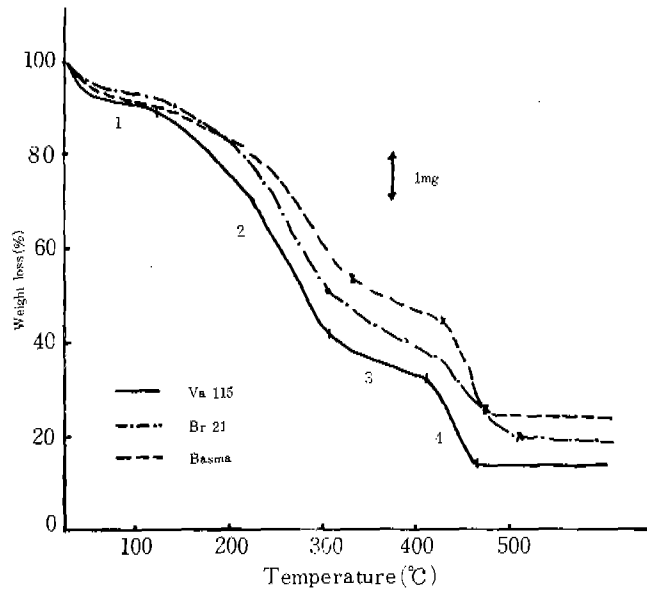


Fig. 1. TGA curves of ground tobacco in air at 10°C/min.

구간 1의 질량감소는 비등점이 낮은 성분과 시료에 흡착된 수분의 증발에 의한 감소이다(1,12, 13). 시료별 질량감소는 Va 115 : 13%, Br 21 : 9%, Basma : 10%정도로써 상대습도 60%의 공기중에 방치한 시료를 열화칼슘-데시케이터로 건조했을 때의 질량감소와 비슷하여 구간 1의 질량감소는 대부분 수분의 증발에 의한 것으로 생각된다. 구간 1의 전이점, 75°C는 흡착된 수분증발을 나타내는 Derivative

thermogravimetric analysis (DTG) 피크의 최고점온도, 60~80°C와 일치하고 있다(1).

구간 2에서는 220°C 부근의 전이점을 전, 후하여 시료의 열특성이 변하고 있다. 저온부(140~220°C)의 느린 질량감소는 결합수의 증발과(13) 향기성분의 휘발(9)이며, 고온부(220~300°C)는 니코틴의 기화(1)와 셀룰로오스성분의 열분해과정이다(5). 고온부의 경사가 더 급한 것은 산화에 의한 질량감소가 크기때

문이다. 질소나 헬륨분위기에서 열중량분석의 질량 감소와 DTG의 피크가 공기에서보다 작은 것을 볼 수 있는데 이는 산화와 관계되는 것으로 생각된다.

구간 3은 시료가 탄화되는 과정이다(6). 질소기체에서는 질량감소가 나타나지 않았으며 Step method 로써 420℃ 항온에서 시료가 탄화되었음을 확인할 수 있었다.

구간 4는 시료의 연소과정으로(1,7) 연소는 비교적 빨리 진행하고 있으며 질량감소도 크다. Va 115 와 Basma는 연소의 온도범위가 430~460℃로 작고 Br 21은 425℃에서 500℃까지 연소반응이 느렸다. 연

소과정의 반응속도는 가열속도와 무관하고 산화속도에만 의존하는데 이를 Self-supporting combustion 현상으로 설명하고 있다(1). 그림 1에서 수평선부분은 조회분에 해당하는 것으로 Va 115 : 15%, Br 21 : 20%, Basma : 24%로 나타났다.

시차열분석 (DTA)

열중량분석과 비슷한 온도분포에서 시차 열분석의 흡열 및 발열피크가 나타난 바(그림 2) 열중량분석과 함께 시료의 열특성이 상호 확인되고 있다.

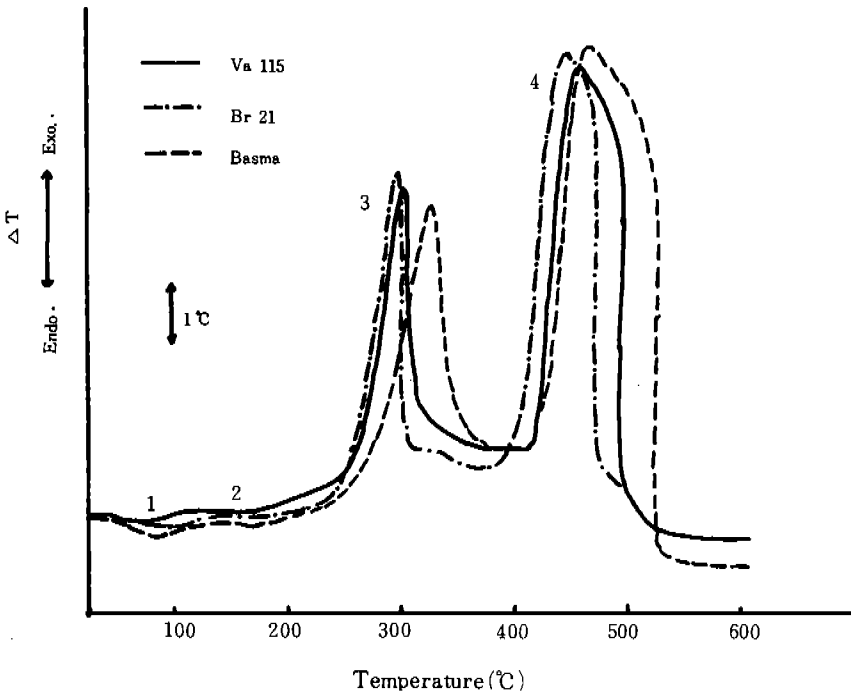


Fig. 2. DTA curves of ground tobacco in air at 20°C/min.

그림 2에서 두 개의 흡열피크가 25~150℃와 150~250℃에, 발열피크는 250~400℃와 400~550℃의 두 곳에 볼 수 있다. 피크 1은 시료에 흡착된 수분증발(2)이며 흡열반응이다. 피크의 크기가 작은 것은 열중량 분석의 질량감소와 비교되며 Va 115의 피크온

도가 가장 낮은 것도 열중량분석 결과와 잘 일치하고 있다. 피크 2에서 Basma와 Va 115는 흡열피크가 확실하나 Br 21이 분명치 않은 것(그림 3)은 향찌미료로서 Basma와 Va 115에 향기성분이 더 많음을 알 수 있다(8).

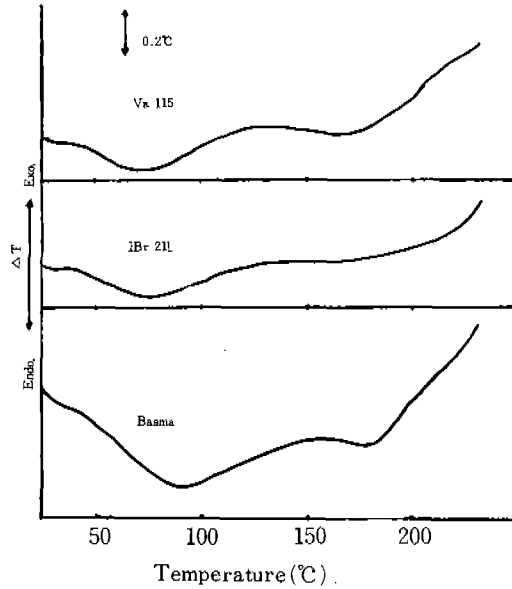


Fig. 3. DTA curves of ground tobacco in air at 20°C/min.

피크 1, 2는 질소분위기에서도 같은 온도에 비슷한 크기로 나타나는데 이는 흡착수분과 향기성분의 증발이 산소와는 무관하게 일어남을 의미한다. 피크 3은 셀룰로오스 성분의 열분해로 인한 타르생성과 시료에 상당량 들어 있는 KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ 등의 산화촉매로 인한 탄화등 일련의 산화과정이며 발열이다(9). 피크 4는 탄화된 시료의 연소로 발열량이 큰 것을 볼 수 있다. 550°C부터 조회분에 해당하는 바

탕선이 나타난 바 열중량분석의 결과와 일치하고 있다.

가열속도 영향

5°C/min, 15°C/min의 가열속도별로 Va 115시료의 시차열분석 곡선을 비교하였다(그림 4).

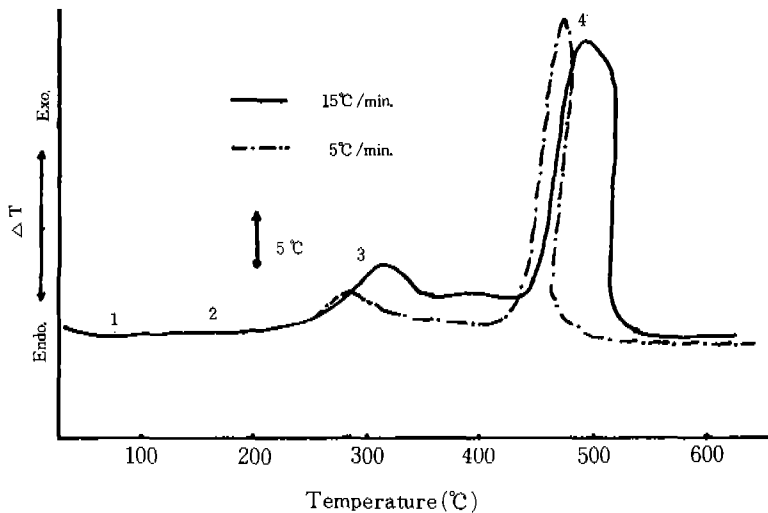


Fig. 4. DTA curves of Va 115 sample in air at different heating rates

그림4에서 보는 바와 같이 시차열분석의 흡열과정에서는 가열속도별 효과가 나타나지 않았다. 피크3, 4의 발열부분은 낮은 가열속도에서 반응온도가 25~40°C 낮았고, 피크의 넓이도 작았다.

이는 5°C/min 때

1. 시료가 보다 균일하게 가열되며
2. 시료와 시료열전대간의 온도차가 생기지않고
3. 산화되는 시료성분간의 접촉이 작으며
4. 공기의 접촉이 용이하기 때문에 피크온도의 이동과 피크 크기가 작아진 것으로 생각된다.

결 론

흐름속도, 150~200cm³/min로 공기를 유입하고 10~20°C/min로 가열하여 TGA와 DTA로 분석한 가루상태의 잎담배는 Va 115, Br 21 및 Basma가 비슷한 열특성을 보였으며 결과를 요약하면 다음과 같다.

상온에서 140°C의 온도범위에서 시료의 흡착수분과 낮은 비등점 성분이 증발하였고 140~220°C에서는 유리 향기성분 및 니코틴등이 휘발하였으며 이들 반응은 흡열과정으로 산소와는 무관하였다. 220°C보다 높은 온도에서는 220~300°C에서 셀룰로오스, 리그닌등의 열분해, 300~420°C의 탄화과정, 420~540°C의 연소반응 등이 일어났으며 이들은 발열과정이었다.

Va 115를 가열속도별 5°C/min와 15°C/min로 분석한 DTA결과 저온의 흡열과정에서는 별 변화가 없었으나 고온의 발열과정에서는 낮은 가열속도에서 피크의 넓이가 적었고 또 피크의 온도도 25~40°C 낮게 나타났다.

인 용 문 헌

1. Burton, H. R. and D. Burdick. *Tob. Sci.* 11 : 180-185 (1967).
2. Edmond, M. D., M. T. Core, and A. Bavyly. *Tob. Sci.* 9 : 48-53 (1965).
3. Kato, K., N. Takabashi, and Y. Kaburaki. *Sci. Papers, Cent. Res. Inst., Jap. Mono. Corp.* 107 : 165-169 (1965).
4. Muramatzu, M., S. Umemura, K. Ohta, and T. Okada. *Netsusokutei* 6 : 137 (1979).
5. Ohnishi, A. and H. Sugisawa. *New Food Ind.* 18 : 1-11 (1969).
6. Okaka, T., H. Ishibashi, Y. Shimada, and Y. Obi. *Tob. Sci.* 12 : 105-106 (1968).
7. Philippe, R. J., H. Moore, and P. V. Mazzone. *Tob. Sci.* 7 : 21-27 (1963).
8. Tibitls, T. W. *Tob. Sci.* 6 : 172-175 (1962).
9. Tiller, C. O. and E. M. Gentry. *Beitr. Tabakforsch.* 9 : 7-12 (1977).
10. Wendlandt, W. W. "Thermal Methods of Analysis." p7-17, John Wiley and Son's Inc. New York, U. S. A. (1961).
11. Yamashita, Y. and Y. Kobayashi. *Sci. Papers, Cent. Res. Inst., Jap. Mono. Corp.* 107 : 161-164 (1965).
12. Yamashita, Y. and Y. Kobayashi. *ibid.* 108 : 211-215 (1966).
13. Yamashita, Y. and Y. Kobayashi. *ibid.* 109 : 125-128 (1967).