



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109700072 B

(45)授权公告日 2020.08.28

(21)申请号 201811611032.X

审查员 王东妮

(22)申请日 2018.12.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109700072 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(73)专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路  
96号

(72)发明人 阚永春 汪俊岭 汪碧波 宋磊  
胡源

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有  
限责任公司 34101

代理人 乔恒婷

(51)Int.Cl.

A24D 3/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料及其制备方法,其中生物降解型复合滤嘴材料,是以生物降解性优良的高分子材料作为基材,通过添加高导热系数的纳米粒子加工获得;所述高分子材料为生物降解性优良的高分子材料PVA;所述纳米粒子为BN、AlN、GO中的一种。本发明方法能够制备得到一种廉价、安全无害,且具有优异传热能力的适用于卷烟滤嘴的高分子基复合材料。将其用作新型卷烟滤嘴可有效降低卷烟主流烟气的问题,且具有低添加量、降温效果明显、显著减少烟气有害物质等特点。

1. 一种生物降解型复合滤嘴材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤1:将高分子材料PVA在65-85℃下溶解于去离子水中,配制获得浓度为15-25wt%的高分子溶液;

步骤2:为了提高高导热系数的纳米粒子在基材中的分散效果,避免其形成严重的团聚,对纳米粒子进行改性,获得改性纳米粒子;

步骤3:将改性纳米粒子超声分散于去离子水中,得到均匀的分散液;将所得分散液加入步骤1配制的高分子溶液中,继续超声搅拌,使加入的两种粒子与基体材料混合均匀,获得复合溶液;

步骤4:通过静电纺丝或双螺杆挤出成型对步骤3获得的复合溶液进行加工,制备得到高孔隙率的滤嘴材料;

所述高分子材料为Mowiol® PVA-210、Mowiol® PVA-105、Mowiol® PVA-224、Mowiol® PVA-203、Mowiol® PVA-117、Mowiol® PVA-103中的一种或多种;

所述纳米粒子为BN、AlN、GO中的一种;纳米粒子的质量为高分子材料质量的5-50wt%;

所述改性纳米粒子是通过包括如下步骤的方法制备获得:

对于BN,采取非共价键改性的方法,取一定量的BN粉末分散在500mL水中,超声处理8-10h,之后加入PEI类改性剂,BN与PEI类改性剂的质量比为1:2-4,继续超声处理4h;反应结束后,离心去除未剥离开BN,将所得滤液抽滤、干燥得到改性BN;所述PEI类改性剂为PEI600、PEI1800、PEI10000、PEI70000中的一种或几种的混合;

对于AlN,采用表面活性剂改性方法,取适量的AlN粉末分散在200 mL水中,超声处理8-10h,之后加入表面活性剂,AlN与表面活性剂的质量比为1:4-6,继续超声处理5h;反应结束后,离心去除未剥开AlN,将所得滤液抽滤、干燥得到改性AlN;所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十四烷基三甲基氯化铵中的一种或几种的混合;

对于GO,采取硅烷偶联剂接枝改性方法,取适量的GO,分散在200mL乙醇中,超声处理8-10h,之后加入硅烷偶联剂,GO与硅烷偶联剂的质量比为1:3-5,继续超声反应5h;反应结束后离心,依次用乙醇、去离子水洗涤,干燥得到改性GO;所述硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧乙氧基)硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种的混合;

所述静电纺丝是取步骤3获得的复合溶液加入静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝,纺丝电压16-22kV,喷头到接收板的距离为9-15cm,推注速度为0.01-0.1mm/min;

所述双螺杆挤出成型包括如下步骤:将步骤3获得的复合溶液鼓风干燥,得到块状复合材料,高温熔融后加入双螺杆挤出机中,挤出成型后获得滤嘴材料;双螺杆挤出机参数为:直径D=35mm,长径比L/D=36,同向轴速可变,温度范围:120-250℃,挤出速度为200r/min。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

双螺杆挤出成型时,采用蜂窝状模具。

## 一种可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料及其制备方法，属于卷烟技术领域。

### 背景技术

[0002] 作为吸烟者和烟气之间的桥梁，卷烟滤嘴是降焦减害的重要介质。卷烟燃烧过程中释放的气溶胶颗粒在滤嘴中经过直接截留、惯性碰撞和扩散沉积等物理作用后被过滤，从而降低人体对有害物质的摄入。研究表明，烟气温度对被拦截的气溶胶颗粒速度、小尺寸颗粒的重新凝聚、烟气物质小颗粒的冷凝沉积等具有重要的影响。此外，研究人员发现，在抽吸接近结束的前2-3口抽吸中，滤嘴部位的烟气温度可高达70-80℃，而在深度抽吸模式下，滤嘴端的温度甚至可以达到100℃以上。过高的滤嘴温度不仅对滤嘴对烟气的溶胶颗粒在滤嘴中的截留效果产生较大的影响，同时也会降低消费者对烟气感官质量的认可度。因此，有效调控卷烟滤嘴的烟气温度对提高截留效率和产品质量具有重要作用。

[0003] 长期以来，消费者习惯于把抽吸完后的烟蒂当做垃圾处理，一般直接丢弃在环境当中。而目前市场上常用的醋酸纤维素和聚丙烯基滤嘴材料在自然环境中很难被生物降解，容易造成环境污染。此外，醋酸纤维素滤嘴是以优质木材为原料得到的化工产品，不易再生，而聚丙烯滤嘴则是以石油为原料，消耗的是不可再生资源。因此，无论是从改善环境污染，还是从资源匮乏角度出发，开发出新型的、可持续再生、安全环保以及生物降解性好的滤嘴材料是整个香烟生产行业需要重视并着手解决的问题。

[0004] 聚乙烯醇(PVA)是一直生物降解性能优异的高分子材料，是国际上公认的100%全生物降解塑料。来源广泛，既可以通过石油路线获得，也可以通过煤炭、天然气路线获得，是成熟、稳定、透明的原料工业体系，与其他生物降解塑料相比具有明显的价格优势。另外，PVA具有很好的油脂和气体阻隔性能，能够阻隔除水蒸气和氨气外绝大多数的气体及多种脂肪类物质和化学溶剂，因此作为包装材料可以起到尤其的阻隔效果。同时，PVA还具有高强度、高透光率、抗静电等优点。目前，以PVA基可降解型高分子来制备卷烟滤嘴材料还未见报道。

[0005] 一般来说，高分子材料本身具有较低的导热系数。因此，单一的高分子基材料的使用并不能很好地降低卷烟滤嘴段的温度，从而难以进一步提升滤嘴对烟气中有害物质的截留效果。国内外大量的研究表明，通过向基体中添加具有高导热系数的二维片层纳米粒子，形成连续的传热网络，也能够极大地改善高分子基材的传热能力。均匀分散的纳米粒子自身形成的物理屏障网络对烟草燃烧产生的有害物质的扩散亦具有阻隔作用，进而降低人体对有害物质的摄入。向滤嘴基材中添加合适的高导热系数的纳米粒子，从而构建出连续均匀的传热网络。这对降低卷烟烟气温度，提高有害物质截留效率大有裨益。目前，此类设计仍未见报道。

## 发明内容

[0006] 针对现有卷烟滤嘴因生物降解性差易引起环境污染,以及卷烟抽吸过程中因过高的烟气温度导致的滤嘴截留效果不佳和卷烟感官质量差等突出问题,本发明提供了一种可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料及其制备方法。

[0007] 本发明可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料,是以生物降解性优良的高分子材料作为基材,通过添加高导热系数的纳米粒子加工获得。

[0008] 所述高分子材料为生物降解性优良的高分子材料PVA,优选为 Mowiol®PVA-210、Mowiol®PVA-105、Mowiol®PVA-224、Mowiol®PVA-203、Mowiol®PVA-117、Mowiol®PVA-103 中的一种或多种。

[0009] 所述纳米粒子为BN、AlN、GO中的一种。

[0010] 纳米粒子的质量为高分子材料质量的5-50wt%。

[0011] 本发明可调控卷烟滤嘴温度的生物降解型复合滤嘴材料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 步骤1:将高分子材料PVA在65-85℃下溶解于去离子水中,配制获得浓度为15-25wt%的高分子溶液;

[0013] 步骤2:为了提高高导热系数的纳米粒子在基材中的分散效果,避免其形成严重的团聚,对纳米粒子进行改性,获得改性纳米粒子;改性过程如下:

[0014] 对于BN,由于BN表面存在极少的反应基团(如羟基),故采取非共价键改性的方法,具体包括如下步骤:取一定量的BN粉末分散在500mL水中,在CQX25-06超声波清洗器中超声处理8-10h,之后加入PEI类改性剂,BN与PEI类改性剂的质量比为1:2-4,继续超声处理4h;反应结束后,离心去除未剥离开BN,将所得滤液抽滤、干燥得到改性BN。所述PEI类改性剂为PEI600、PEI1800、PEI10000、PEI70000中的一种或几种的混合。BN与PEI之间存在路易斯酸碱作用。

[0015] 对于AlN,采用表面活性剂改性方法,具体包括如下步骤:取适量的AlN粉末分散在200mL水中,超声处理8-10h,之后加入表面活性剂,AlN与表面活性剂的质量比为1:4-6,继续超声处理5h;反应结束后,离心去除未剥离开AlN,将所得滤液抽滤、干燥得到改性AlN。所述表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十四烷基三甲基氯化铵中的一种或几种的混合。

[0016] GO表面含有较多的羟基活性基团,因此采取硅烷偶联剂接枝改性方法,具体包括如下步骤:取适量的GO,分散在200mL乙醇中,超声处理8-10h,之后加入硅烷偶联剂,GO与硅烷偶联剂的质量比为1:3-5,继续超声反应5h;反应结束后离心,依次用乙醇、去离子水洗涤,干燥得到改性GO。所述硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧乙氧基)硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷中的一种或几种的混合。

[0017] 步骤3:将改性纳米粒子超声分散于去离子水中,得到均匀的分散液;将所得分散液加入步骤1配制的高分子溶液中,继续超声搅拌,使加入的两种粒子与基体材料混合均匀,获得复合溶液;

[0018] 步骤4:通过静电纺丝或双螺杆挤出成型对步骤3获得的复合溶液进行加工,制备得到高孔隙率的滤嘴材料。

[0019] 所述静电纺丝是取步骤3获得的复合溶液加入静电纺丝机的进样器中进行静电纺

丝, 纺丝电压16-22kV, 喷头到接收板的距离为9-15cm, 推注速度为0.01-0.1mm/min。

[0020] 所述双螺杆挤出成型包括如下步骤: 将步骤3获得的复合溶液鼓风干燥, 得到块状复合材料, 高温熔融后加入双螺杆挤出机中, 挤出成型后获得滤嘴材料。为了增大滤嘴与烟气的接触面积, 双螺杆挤出成型时, 采用蜂窝状模具, 得到具有特殊孔道结构的滤嘴材料; 双螺杆挤出机参数为: 直径 $D=35\text{mm}$ , 长径比 $L/D=36$ , 同向轴速可变, 温度范围: 120-250℃, 挤出速度为200r/min。

[0021] 本发明制备获得的滤嘴材料可直接作为香烟滤嘴材料使用。

[0022] 与现有技术相比, 本发明的有益效果体现在:

[0023] 本发明采用的高分子滤嘴基材具有优良的生物降解性, 废弃后的滤嘴能在酶、微生物等条件下降解为二氧化碳和水等物质, 不会造成环境污染; 本发明首次将高导热系数的纳米粒子添加到滤嘴基材中, 与纳米粒子在基材中能够形成连续的导热网络; 本发明采用了静电纺丝以及挤出成型加工工艺可以获得高比表面积和孔隙率的卷烟滤嘴; 本发明首次制备了一种生物降解型高分子基卷烟滤嘴, 该滤嘴能够有效地将卷烟主流烟气温度控制在40℃左右。

### 具体实施方式

[0024] 以下实施例旨在进一步阐述本发明内容, 而不是限制本发明权利要求的保护范围。

[0025] 实施例1:

[0026] 1、改性BN制备: 取0.5g BN, 分散在200mL水中, 超声处理8-10h。之后加入1.5gPEI-10000, 继续超声5h。反应结束后, 3500rpm离心去除未剥离开BN。将滤液抽滤, 干燥得到最终产物。

[0027] 2、复合高分子溶液制备: 取适量改性BN加入到100mL水中, 持续超声6-8h, 得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中, 加热温度为75℃, 浓度为15wt%, 超声搅拌均匀, 得到溶液B。将B溶液加入A溶液中, 且继续超声4h, 使加入的两种粒子与基体混合均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为5wt%。

[0028] 3、复合滤嘴材料成型

[0029] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备: 取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压18kV, 喷头到接收板的距离为13cm, 推注速度为0.1mm/min。

[0030] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备: 将上述复合溶液于70℃干燥, 得到块状复合材料。125℃高温熔融得到的块体, 并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具, 挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0031] 实施例2:

[0032] 1、改性BN制备: 取0.5g BN, 分散在200mL水中, 超声处理8-10h。之后加入2.0gPEI-12000, 继续超声5h。反应结束后, 3500rpm离心去除未剥离开BN。将滤液抽滤, 干燥得到最终产物。

[0033] 2、复合高分子溶液制备: 取适量改性BN加入到100mL水中, 持续超声6-8h, 得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中, 加热温度为75℃, 浓度为18wt%, 超声搅拌均匀, 得到溶液B。将B溶液加入A溶液中, 且继续超声4h, 使加入的两种粒子与基体混合

均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为10wt%。

[0034] 3、复合滤嘴材料成型

[0035] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备：取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压19kV，喷头到接收板的距离为12cm，推注速度为0.08mm/min。

[0036] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备：将上述复合溶液于70℃干燥，得到块状复合材料。125℃高温熔融得到的块体，并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具，挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0037] 实施例3：

[0038] 1、改性A1N制备：取0.5g A1N，分散在200mL水中，超声处理8-10h。之后加入2.5g十六烷基三甲基溴化铵，继续超声5h。反应结束后，3500rpm离心去除未剥离开A1N。将滤液抽滤，干燥得到最终产物。

[0039] 2、复合高分子溶液制备：取适量改性A1N加入到100mL水中，持续超声6-8h，得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中，加热温度为65℃，浓度为15wt%，超声搅拌均匀，得到溶液B。将B溶液加入A溶液中，且继续超声4h，使加入的两种粒子与基体混合均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为5wt%。

[0040] 3、复合滤嘴材料成型

[0041] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备：取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压17kV，喷头到接收板的距离为15cm，推注速度为0.1mm/min。

[0042] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备：将上述复合溶液于70℃干燥，得到块状复合材料。185℃高温熔融得到的块体，并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具，挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0043] 实施例4：

[0044] 1、改性A1N制备：取0.5g A1N，分散在200mL水中，超声处理8-10h。之后加入2.0g十二烷基硫酸钠，继续超声5h。反应结束后，3500rpm离心去除未剥离开A1N。将滤液抽滤，干燥得到最终产物。

[0045] 2、复合高分子溶液制备：取适量改性A1N加入到100mL水中，持续超声6-8h，得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中，加热温度为65℃，浓度为18wt%，超声搅拌均匀，得到溶液B。将B溶液加入A溶液中，且继续超声4h，使加入的两种粒子与基体混合均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为10wt%。

[0046] 3、复合滤嘴材料成型

[0047] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备：取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压18kV，喷头到接收板的距离为16cm，推注速度为0.12mm/min。

[0048] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备：将上述复合溶液于70℃干燥，得到块状复合材料。185℃高温熔融得到的块体，并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具，挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0049] 实施例5：

[0050] 1、改性G0制备：取0.5g G0，分散在200mL乙醇中，超声处理8-10h。之后加入2.0g乙烯基三乙氧基硅烷，继续超声5h。反应结束后，3500rpm离心，乙醇、去离子水洗涤，干燥得到最终产物。

[0051] 2、复合高分子溶液制备：取适量改性G0加入到100mL水中，持续超声6-8h，得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中，加热温度为85℃，浓度为15wt%，超声搅拌均匀，得到溶液B。将B溶液加入A溶液中，且继续超声4h，使加入的两种粒子与基体混合均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为5wt%。

[0052] 3、复合滤嘴材料成型

[0053] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备：取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压18kV，喷头到接收板的距离为15cm，推注速度为0.1mm/min。

[0054] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备：将上述复合溶液于70℃干燥，得到块状复合材料。150℃高温熔融得到的块体，并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具，挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0055] 实施例6：

[0056] 1、改性G0制备：取0.5g G0，分散在200mL乙醇中，超声处理8-10h。之后加入2.5g  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷，继续超声5h。反应结束后，3500rpm离心，乙醇、去离子水洗涤，干燥得到最终产物。

[0057] 2、复合高分子溶液制备：取适量改性G0加入到100mL水中，持续超声6-8h，得到分散液A。称取一定量的PVA母粒完全溶解于100mL水中，加热温度为85℃，浓度为18wt%，超声搅拌均匀，得到溶液B。将B溶液加入A溶液中，且继续超声4h，使加入的两种粒子与基体混合均匀。改性纳米粒子的用量占高分子用量为10wt%。

[0058] 3、复合滤嘴材料成型

[0059] ①卷烟滤嘴材料静电纺丝制备：取上述复合溶液10mL加到静电纺丝机的进样器中进行静电纺丝。纺丝电压19kV，喷头到接收板的距离为16cm，推注速度为0.12mm/min。

[0060] ②具有特殊孔道结构的滤嘴材料制备：将上述复合溶液于70℃干燥，得到块状复合材料。150℃高温熔融得到的块体，并利用双螺杆挤出机以及蜂窝煤状的模具，挤出冷却得到具有复合滤嘴材料。

[0061] 与实施例1相比，实施例2得到的滤嘴材料表现出更好的降低烟气温度的效果，这是因为加入更多的导热BN粒子有利于在基体中形成连续有效地传热网络，从而很好地将热量疏散。连续的BN网络也能提供更有效的阻隔作用，有利于对烟气有害物质的截留。同样地，通过比较实施例3、4以及5、6，能够发现高粒子添加量的复合滤嘴材料均显示出更好的降温和截留有害物质的效果。通过比较实施例2、4、6，可以发现相同添加量下，含有氧化石墨纳米粒子的滤嘴材料具有最好的降温效果，这可能是由于氧化石墨本身具有较高的导热系数。此外，含有氧化石墨的滤嘴材料也表现出最佳的有害物质截留作用，这可能是由于其具有较大的片层尺寸以及丰富的表面官能团。