



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105273118 A

(43) 申请公布日 2016.01.27

(21) 申请号 201410337772.4

(22) 申请日 2014.07.15

(71) 申请人 南通醋酸纤维有限公司

地址 226008 江苏省南通市钟秀东路 27 号

(72) 发明人 王林富 宋晓梅 曹建华 彭为骏
张杰

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 吴林松

(51) Int. Cl.

C08F 212/36(2006.01)

C08F 220/32(2006.01)

C08F 8/32(2006.01)

A24D 3/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种 PDGA 树脂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于卷烟减害添加材料领域,涉及一种 PDGA 树脂及其制备方法和应用。本发明提供的 PDGA 树脂由二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 共聚后经胺化而成。所述的树脂一方面调控了树脂的骨架极性,另一方面环氧功能基团良好的反应能力,使得树脂的胺化反应易于进行,因此所合成的树脂兼具了多孔性的弱极性骨架和高含量的胺基功能基,可同时去除卷烟烟气中的 HCN、醛类和酚类等多种有害物质,HCN 释放量降幅最大值近 65%,甲醛 81%,乙醛 42%,丙烯醛 52%,巴豆醛 44%,苯酚 24%,且该树脂合成步骤简单,适于大规模的工业化生产,在选择性去除卷烟烟气有害物质中有很好的实际应用前景。

1. 一种 PDGA 树脂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
首先,将聚乙烯醇和氯化钠溶于水中配成水溶液得到悬浮聚合的水相,将水相加至反应器中,加热;
将聚合单体、混合致孔剂、引发剂充分混合均匀得到悬浮聚合反应的油相;
将油相加入上述水相中,在搅拌下进行反应;停止反应后,过滤、洗涤、干燥,制得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG;
将共聚物树脂 PDG 经过胺化处理得到 PDGA 树脂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的水相中聚乙烯醇的浓度为 0.5wt%~2wt%、氯化钠的浓度为 3wt%~5wt%。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的聚合单体为二乙烯苯 DVB、甲基丙烯酸缩水甘油酯 GMA,其中二乙烯苯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的质量比为 (2:1)~(9:1)。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的混合致孔剂为甲苯和长链烷烃的混合物,其中甲苯和长链烷烃的质量比为 (0.5:1)~(2:1);其中所述的长链烷烃为正庚烷、200# 汽油、液体石蜡。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的混合致孔剂与总聚合单体的质量比为 (1:1)~(2:1)。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰,引发剂占总聚合单体质量的 0.5%~2%。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的水相与油相的质量比为 (3:1)~(5:1)。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:油相与水相反应时,将反应体系升温至 68~78℃,反应 2~4 小时,再升温至 85~90℃反应 4~6 小时。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:加热水相温度至 30~50℃。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的胺化处理包括以下步骤:将 PDG 树脂充分溶胀,然后加入胺化反应试剂进行反应,停止反应后将树脂滤出,水洗,过滤,干燥,得到 PDGA 树脂。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:胺化处理中,以 DMF 为溶剂,将 PDG 树脂充分溶胀 3~5 小时,DMF 用量为 PDG 树脂质量的 3~5 倍。
12. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:胺化反应试剂为有机胺,其加入量为 PDG 树脂质量的 40~80wt%。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其特征在于:所述的有机胺选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。
14. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:胺化反应的温度为 50~70℃,反应时间为 6~8 小时。
15. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:胺化反应停止后,用去离子水清洗滤出的树脂至水洗液的 pH=7~7.5,过滤,干燥,制得 PDGA 树脂。
16. 一种权利要求 1~15 中任一项所述方法制备的 PDGA 树脂,其特征在于:所述的 PDGA 树脂中胺基含量为 3.0~5.5mmol/g 干树脂。
17. 根据权利要求 16 所述的 PDGA 树脂,其特征在于:所述的 PDGA 树脂的比表面积为

350 ~ 500m²/g 干树脂,平均孔径为 30 ~ 50nm。

18. 根据权利要求 17 所述的 PDGA 树脂,其特征在于:所述的 PDGA 树脂颗粒静置于 22℃、60%湿度环境中 24h 以上,可吸附水量为 10 ~ 20%。

19. 一种权利要求 16 ~ 18 中任一所述的 PDGA 树脂用作降低烟气中 HCN 和 / 或醛类和 / 或苯酚含量的高分子吸附剂的用途。

20. 根据权利要求 19 所述的用途,其特征在于:用 PDGA 树脂作为吸附剂降低卷烟烟气中的 HCN 和 / 或醛类和 / 或苯酚含量。

21. 根据权利要求 20 所述的用途,其特征在于:用 PDGA 树脂颗粒与醋酸纤维素滤棒组合成复合卷烟滤嘴。

一种 PDGA 树脂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于卷烟减害添加材料领域,涉及一种 PDGA 树脂(胺基功能化二乙烯苯(DVB)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的共聚物树脂)及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 吸烟与健康为全世界所关注,降低卷烟烟气有害成分释放量是烟草行业在前进过程中面临的主要挑战之一。

[0003] 卷烟烟气是烟草不完全燃烧产生的组成极其复杂的混合体系,其中 99.4%左右的成分对人体无害,只有 0.6%左右的成分对人体有害,但仅这 0.6%的组分中,就包含了气相自由基、氢氰酸、一氧化碳、氮氧化物、氯乙烯、吡啶、氨、挥发性的醛类物质、挥发性亚硝胺,酚类物质、苯并芘及其它稠环芳烃等多种有害物质,给身体健康带来严重的危害,例如烟气中的 CO 会导致组织缺氧,促使心肌梗塞的发生;烟气中芳香胺可能会诱发膀胱癌;HCN 是纤毛毒素,人体吸入这类物质后能抑制肺排泄物的清除,导致肺部疾病;烟气中的低级醛易引起呼吸系统的癌变,细胞突变等;酚类物质能使蛋白质凝固,对呼吸道粘膜有着强烈的腐蚀作用,可抑制中枢神经、损害肝肾功能,导致姐妹染色体互换和染色体畸变。

[0004] 目前降低卷烟烟气中有害成分一般都是通过降低卷烟的焦油释放量来实现的。但是当卷烟的焦油量降低到一定水平后,卷烟的香味会受到很大的影响,特别是对于中式的烤烟型卷烟的影响更突出,卷烟香气的损失更大。所以选择性减少或消除卷烟烟气中的有害成分,提高卷烟吸食安全性,既保持烟草传统香气,同时又减少吸烟对健康的危害,是烟草行业面临的一项重要课题。在滤嘴中添加吸附剂是一种比较有效的降低烟气有害成分的方法,其中应用比较成熟的是添加多孔性活性炭、改性分子筛、介孔结晶硅酸盐等无机吸附剂([1]~[4])。多孔性无机吸附剂具有较大的比表面积和稳定的孔结构,但是由于相对惰性的骨架结构,难于实现化学改性,吸附选择性较差,例如活性炭吸附剂能吸附降低醛类和 HCN 等有害物质,但同时卷烟的香气成分也被无选择性的吸附。为了特异性去除烟气中的有害物质,也有在卷烟滤嘴中添加天然植物有效成分,以达到选择性去除自由基、酚类、HCN、含 N 有害物质等,如已有黄连生物碱复合滤嘴选择性降低卷烟烟气中的 HCN[5]、添加植物多酚降低烟气毒性[6]等的文献报道。

[0005] 到目前为止,作为卷烟滤嘴添加剂,上述吸附剂在使用中仍存在以下问题:1) 吸附剂选择性较差,破坏了烟气的原有香气组成;2) 单一吸附剂难以同时去除多种有害物质,导致工艺复杂,成本增加;3) 作为天然植物有效成分,本身就具有异味,加入到卷烟中会影响卷烟的香气;4) 价格偏高,会增加卷烟的成本,不易被烟草企业接受。因此,选择合适的吸附剂对卷烟中的有害成分进行选择性吸附对保证卷烟的品质、适于大规模工业化生产和推广使用是十分重要的。

[0006] 近年来,多孔性聚合物吸附剂(即大孔吸附树脂)在制药工业、食品工业、水处理、环境保护、有机合成等多个领域得到了广泛的应用,特别是作为吸附分离材料,吸附树脂在很多领域逐渐替代了传统的活性炭吸附材料,这主要源于吸附树脂是化学合成的产物,能

对其物理结构和化学结构同时进行有效控制,例如通过聚合时共聚单体化学结构的调控以及聚合物骨架的化学改性,均可得到极性、功能基可调变的多种吸附树脂。另外,针对吸附质分子尺寸的不同,可通过合成过程中致孔剂的改变来有目的调控吸附树脂的孔结构,对于结构不同的吸附质有很好的选择性。为了有效去除卷烟烟气中的多种有害物质,人们也将吸附树脂作为吸附剂添加到卷烟滤棒中,针对所去除的有害物质的分子结构特点,对吸附树脂的表面极性、功能基种类、孔径尺寸等进行了调控和优化,例如杨松等利用高内相乳液聚合技术合成了互通型超大孔的、带有环氧功能基的聚丙烯酸酯吸附树脂,成功用于烟气中苯酚的去除,并以此申请了中国发明专利 ZL201010576775.0,在该报道中,作者考察了树脂孔径对去除效果的影响,但是对于 HCN、挥发性醛类物质等其他物质的去除并未涉及([7]~[8])。韩国学者通过对聚甲基丙烯酸缩水甘油酯微球进行胺化和磺酸化改性,获得对卷烟主流烟气中羰基化合物产生一定吸附作用的离子交换树脂,但是树脂在卷烟中的应用及对烟气中其他成分的吸附没有更进一步的研究[9]。另外美国专利也报道了在聚苯乙烯大孔树脂骨架上引入胺基功能基后,可有效去除卷烟烟气中的挥发性醛类物质,并报道了胺基种类、盐型胺基与碱型胺基的比例对去除效果的影响(US4033361)[10]。同样的,该专利报道的吸附材料的选择性仍然有待提高,还难以达到多种有害物质的同时去除,疏水性的聚苯乙烯骨架难以吸附强极性的有害物质,同时,吸附剂功能基化反应比较复杂,需要通过氯甲醚作为氯甲基化试剂在树脂骨架上引入苄基氯,然后经胺化反应引入胺基功能基,一方面致癌性的氯甲醚造成了合成过程中较大的环境污染,对使用安全性也带来了隐患,同时,由于涉及多步化学反应,树脂合成步骤繁琐,生产成本将会大大提高。

[0007] [1] 解晓翠,常纪恒,于川芳,郑州轻工业学院学报(自然科学版),2012,27(2):40~45.

[0008] [2] 贾伟萍,常纪恒,王宏生,当代化工,2010,39(5):596~599.

[0009] [3] 李绍民,胡有持,赵明月等,中国烟草学报,2003,9(3):28~39.

[0010] [4] 刘少民,雍国平,金钟秀等,中国烟草学报,2006,12(4):20~24

[0011] [5] 吴金凤,李学刚,王鹏等,烟草化学,2012,9:58~62

[0012] [6] 孙晓萌,金哲雄,哈尔滨商业大学学报,2002,18(1):51~54

[0013] [7] 杨松,聂聪,孙学辉等,烟草化学,2012,8:44~48.

[0014] [8] 聂聪,杨松,孙学辉等,中国发明专利,ZL201010576775.0

[0015] [9] Lee J o h n t a e , P a r k J i n w o n , R h e e M o o n s o o , e t al, Polymer (Korea), 2005, 29:74~80

[0016] [10] Ian Richard Harris Henry George Horseywell, US4033361,

[0017] 根据现有文献报道,吸附树脂在烟气有害物质去除中发挥了重要作用,但也存在明显的局限。

发明内容

[0018] 本发明的目的在于为克服现有技术的缺陷而提供一种 PDGA 胺基树脂及其制备方法和应用。

[0019] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0020] 本发明针对卷烟主流烟气中的酚类、醛类、HCN 的分子结构特点,合成了多孔性胺

基功能基的聚苯乙烯和聚丙烯酸酯共聚物树脂,调控聚合反应中两共聚单体的比例,可在一定范围内调控树脂的极性,在树脂骨架疏水作用力的辅助下,利用胺基与羰基、酚羟基、HCN 的特异性相互作用能力,可有效地同时去除卷烟烟气中的 HCN、醛类和酚类三类有害物质。

[0021] 一种 PDGA 树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 首先,将聚乙烯醇和氯化钠溶于水中配成水溶液得到悬浮聚合的水相,将水相加到反应器中,加热;

[0023] 将聚合单体、混合致孔剂、引发剂充分混合均匀得到悬浮聚合反应的油相;

[0024] 将油相加入上述水相中,在搅拌下进行反应;停止反应后,过滤、洗涤、干燥,制得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG;

[0025] 将共聚物树脂 PDG 经过胺化处理得到 PDGA 树脂(胺化多孔树脂)。

[0026] 所述的水相中聚乙烯醇的浓度为 0.5%~2% (wt%)、氯化钠的浓度为 3%~5% (wt%)。

[0027] 所述的聚合单体为二乙烯苯(DVB,纯度范围为 55~80%, wt%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),其中 DVB 与 GMA 的质量比为(2:1)~(9:1)。

[0028] 所述的混合致孔剂为甲苯和长链烷烃的混合物,其中甲苯和长链烷烃的质量比为(0.5:1)~(2:1);其中所述的长链烷烃为正庚烷、200# 汽油、液体石蜡。

[0029] 所述的混合致孔剂与总聚合单体的质量比为(1:1)~(2:1)。

[0030] 所述的引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN)或过氧化苯甲酰(BPO),引发剂占总聚合单体质量的 0.5%~2%。

[0031] 所述的水相与油相的质量比为(3:1)~(5:1)。

[0032] 所述的油相与水相反应时,将反应体系升温至 68~78℃,反应 2~4 小时,再升温至 85~90℃反应 4~6 小时。

[0033] 所述的加热水相温度至 30~50℃。

[0034] 所述的胺化处理包括以下步骤:将 PDG 树脂充分溶胀,然后加入胺化反应试剂进行反应,停止反应后将树脂滤出,水洗,过滤,干燥,得到 PDGA 树脂。

[0035] 胺化处理中,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,将 PDG 树脂充分溶胀 3~5 小时,DMF 用量为 PDG 树脂质量的 3~5 倍。

[0036] 胺化反应试剂为有机胺,其加入量为 PDG 树脂质量 40~80wt%。

[0037] 所述的有机胺选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。

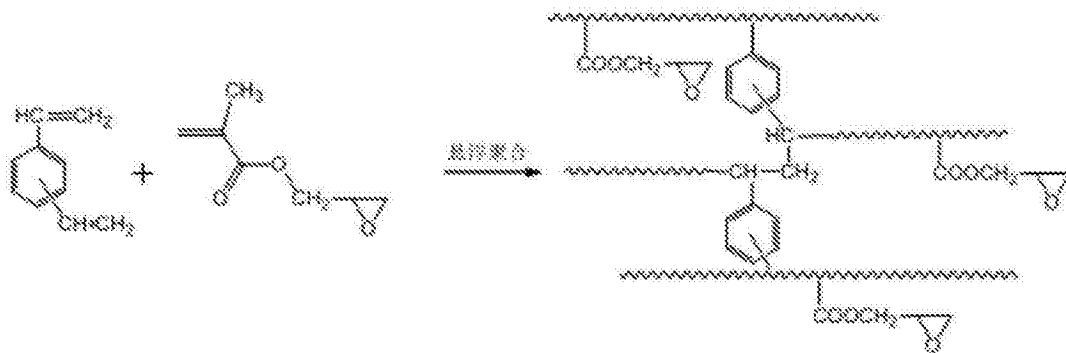
[0038] 胺化反应的温度为 50~70℃,反应时间为 6~8 小时。

[0039] 胺化反应停止后,用去离子水清洗滤出的树脂至水洗液的 pH = 7~7.5,过滤,干燥,得到本发明的高分子吸附剂 poly(DVB-co-GMA) 骨架的胺基大孔树脂,命名为 PDGA 树脂。

[0040] PDGA 树脂的合成过程如下所示:

[0041] 1) 聚合反应—PDG 树脂的合成:

[0042]



[0043] 简写为： $R-\left(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\right)_n$ ，即 PDG 树脂。其中 R 代表二乙烯基苯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的树脂骨架。

[0044] 2) 胺化反应— PDGA 树脂的合成：

[0045]



[0046] 即 PDGA 树脂，其中 z 表示聚合物骨架上的部分环氧基与有机胺开环反应。

[0047] 一种上述所述方法制备的 PDGA 树脂，所述的 PDGA 树脂中胺基含量为 3.0 ~ 5.5mmol/g 干树脂。

[0048] 所述的 PDGA 树脂的比表面积为 350 ~ 500m²/g 干树脂，平均孔径为 30 ~ 50nm。

[0049] 所述的 PDGA 树脂颗粒静置于 22℃、60%湿度环境中 24h 以上，可吸附水量为 10 ~ 20%。

[0050] 一种上述 PDGA 树脂用作降低烟气中 HCN 和 / 或醛类和 / 或苯酚含量的高分子吸附剂的用途。

[0051] 用 PDGA 树脂作为吸附剂降低卷烟烟气中的 HCN 和 / 或醛类和 / 或苯酚含量。

[0052] 用 PDGA 树脂颗粒与醋酸纤维素滤棒组合成复合卷烟滤嘴。

[0053] 本发明将上述大孔吸附树脂颗粒以 30mg/支与醋酸纤维素滤棒组合得到三元复合卷烟滤嘴，与空白未添加树脂的滤嘴相比，能有效降低卷烟主流烟气中 HCN 释放量 25% ~ 65%、甲醛 55% ~ 81%、乙醛 12% ~ 42% 丙烯醛 21% ~ 52%，丙醛 17% ~ 41% 巴豆醛 24% ~ 44% 和苯酚 4.4% ~ 25%。

[0054] 本发明具有以下有益效果：

[0055] 本发明提供的吸附材料是一种兼具疏水性的大孔结构和高胺基功能基含量的聚合物吸附剂 PDGA 树脂。将本发明的 PDGA 树脂作为适量吸附材料与醋酸纤维素丝束组成复合过滤嘴，能有效降低卷烟主流烟气中的多种有害物质的释放量，在卷烟市场中将有广泛的应用。很明显，由于本发明的 PDGA 树脂本身的理化特性，PDGA 树脂可以作为一种通用的吸附材料，用于综合除去酚类、醛类、HCN 等多种有害物质其他场合，如作为空气净化材料用于口罩、防毒面具、家用或车载空气净化器等。

具体实施方式

[0056] 以下结合实施例进一步说明本发明。

[0057] 实施例 1

[0058] (1) 在 1L 三口瓶中将 5g 聚乙烯醇和 22.5g 氯化钠溶于 422.5g 水中,配成水溶液得到悬浮聚合的水相(其中水相中聚乙烯醇的浓度为 1.1wt%,氯化钠的浓度为 5wt%),并加热至 40℃;

[0059] 另外将 32g 聚合单体 DVB(纯度 55%,wt%)、16g 聚合单体 GMA(DVB 与 GMA 的质量比为 2)、混合致孔剂 24g 甲苯和 24g 正庚烷(甲苯和长链烷烃正庚烷的质量比为 1,混合致孔剂与总聚合单体的质量比为 1),1.0g 引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)(引发剂占总聚合单体质量的 2.1wt%)混合均匀后得到悬浮聚合反应的油相,将油相加入上述水相中(水相与油相的质量比为 4.6),开动搅拌,同时将反应体系升温至 68℃反应 4 小时,再升温至 85℃反应 4 小时,停止反应,过滤、洗涤、干燥,即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG,编号为 PDG1;

[0060] (2) 在 1L 三口瓶中加入 100g PDG1 树脂、500g DMF(DMF 用量为 PDG 树脂质量的 5 倍),浸泡 5 小时后充分溶胀,加入 80g 四乙烯五胺($n = 3, H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$)为胺化反应试剂(其加入量为 PDG 树脂质量 80wt%),升温至 70℃反应 6 小时,停止反应后将树脂滤出,用大量去离子水洗至 $pH = 7.1$,过滤,干燥,即可得到本发明的 PDGA 树脂,编号为 PDGA1。

[0061] PDGA1 树脂为淡黄色球型,粒径分布为 40 ~ 60 目,胺基含量为 5.4mmol/g 干树脂,含水量为 62.1%,树脂比表面积为 450.5m²/g,平均孔径为 41.0nm。将树脂静置于恒温恒湿(22℃、60%湿度)环境中至树脂含水量为 15.2%。

[0062] 将所合成的 PDGA1 树脂 30mg 添加到卷烟滤棒中获得样品烟,未添加任何吸附剂的样烟作为对照烟。烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中 HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、巴豆醛和苯酚等,具体检测数据见表 1。

[0063] 实施例 2

[0064] (1) 在 1L 三口瓶中将 2.5g 聚乙烯醇和 13.5g 氯化钠溶于 434.0g 水中,配成水溶液得到悬浮聚合的水相(其中水相中聚乙烯醇的浓度为 0.55wt%,氯化钠的浓度为 3wt%),并加热至 35℃;

[0065] 另外将 45g DVB(纯度 55%,wt%)和 5gGMA(DVB 与 GMA 的质量比为 9),34g 甲苯和 66g 正庚烷(甲苯和长链烷烃正庚烷的质量比为 1:1.9,混合致孔剂与总聚合单体的质量比为 2),0.75g 过氧化苯甲酰(BPO)(引发剂占总聚合单体质量的 1.5%wt)混合均匀后,得到悬浮聚合反应的油相,将该油相加入上述水相(水相与油相的质量比为 3)中,同时将反应体系升温至 78℃反应 3 小时,再升温至 90℃反应 5 小时,停止反应,过滤、洗涤、干燥,即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG,编号为 PDG2。

[0066] (2) 在 1L 三口瓶中加入 150g PDG2 树脂、450g DMF(DMF 用量为 PDG 树脂质量的 3 倍),浸泡 5 小时后充分溶胀,加入 105g 四乙烯五胺($n = 3, H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$)为胺化反应试剂(其加入量为 PDG 树脂质量 70wt%),升温至 70℃反应 8 小时,停止反应后将树脂滤出,用大量去离子水洗至 $pH = 7.3$,过滤,干燥,即可得到本发明的 PDGA 树脂,编号为 PDGA2。

[0067] PDGA2 树脂为淡黄色球型,粒径分布为 40 ~ 60 目,胺基含量为 3.2mmol/g 干树脂,含水量为 56.1%,树脂比表面积为 498.4m²/g,平均孔径为 32.2nm。将树脂静置于恒温恒湿

(22℃、60%湿度)环境中至树脂含水量为13.2%。

[0068] 将所合成的PDGA2树脂30mg添加到卷烟滤棒中,烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、巴豆醛和苯酚等,具体检测数据见表1。

[0069] 实施例3

[0070] (1) 在3L三口瓶中将22.5g聚乙烯醇和45g氯化钠溶于1432.5g水中,配成水溶液得到悬浮聚合的水相(其中水相中聚乙烯醇的浓度为1.5wt%,氯化钠的浓度为3wt%),并加热至45℃。

[0071] 将140.4g DVB(纯度78.4%,wt%)、47.1g GMA(DVB与GMA的质量比为3)、125.1g甲苯和62.4g200[#]汽油(甲苯和长链烷烃200[#]汽油的质量比为2:1,混合致孔剂与总聚合单体的质量比为1),3.75g偶氮二异丁腈(AIBN)(引发剂占总聚合单体质量的2wt%)混合均匀后得到悬浮聚合反应的油相,将该油相加入上述水相中(水相与油相的质量比为4),开动搅拌,同时将反应体系升温至70℃反应4小时,再升温至85℃反应4小时,停止反应,过滤、洗涤、干燥,即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂PDG,编号为PDG3。

[0072] (2) 在3L三口瓶中加入400g PDG3树脂、1600g DMF(DMF用量为PDG树脂质量的4倍),浸泡4小时后充分溶胀,加入240g三乙烯四胺($n = 2, H_2N(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$)为胺化反应试剂(其加入量为PDG树脂质量60wt%),升温至60℃反应7小时,停止反应后将树脂滤出,用大量去离子水洗至pH = 7.4,过滤,干燥,即可得到本发明的PDGA树脂,编号为PDGA3。

[0073] PDGA3树脂为淡黄色球型,粒径分布为40~60目,胺基含量为4.5mmol/g干树脂,含水量为60.1%,树脂比表面积为402.4m²/g,平均孔径为38.1nm。将树脂静置于恒温恒湿(22℃、60%湿度)环境中至树脂含水量为16.2%。

[0074] 将所合成的PDGA3树脂30mg添加到卷烟滤棒中,烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、巴豆醛和苯酚等,具体检测数据见表1。

[0075] 实施例4

[0076] (1) 在3L三口瓶中将13.5g聚乙烯醇和54g氯化钠溶于1282.5g水中,配成水溶液得到悬浮聚合的水相(其中水相中聚乙烯醇的浓度为1wt%,氯化钠的浓度为4wt%),并加热至40℃。

[0077] 将150g DVB(纯度65%,wt%)和30g GMA(DVB与GMA的质量比为5)、162g甲苯和108g液体石蜡(甲苯和长链烷烃液体石蜡的质量比为1.5:1,混合致孔剂与总聚合单体的质量比为1.5),1.8g过氧化苯甲酰(BPO)(引发剂占总聚合单体质量的1wt%)混合均匀后得到悬浮聚合反应的油相,将该油相加入上述水相中(水相与油相的质量比为3),开动搅拌,同时将反应体系升温至76℃反应4小时,再升温至88℃反应6小时,停止反应,过滤、洗涤、干燥,即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂PDG,编号为PDG4。

[0078] (2) 在3L三口瓶中加入300g PDG4树脂、1500g DMF(DMF用量为PDG树脂质量的5倍),浸泡4小时后充分溶胀,加入150g二乙烯三胺($n = 1, H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$)为胺化反应试剂(其加入量为PDG树脂质量50wt%),升温至70℃反应7小时,停止反应后将树脂滤出,用大量去离子水洗至pH = 7.2,过滤,干燥,即可得到本发明的PDGA树脂,编号为

PDGA4。

[0079] PDGA4 树脂为淡黄色球型, 粒径分布为 40 ~ 60 目, 胺基含量为 4.2mmol/g 干树脂, 含水量为 58.6%, 树脂比表面积为 440.7m²/g, 平均孔径为 32.8nm。将树脂静置于恒温恒湿 (22℃、60%湿度) 环境中至树脂含水量为 12.6%。

[0080] 将所合成的 PDGA4 树脂 30mg 添加到卷烟滤棒中, 烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中 HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、巴豆醛和酚类等, 具体检测数据见表 1。

[0081] 实施例 5

[0082] (1) 在 5L 三口瓶中将 52g 聚乙烯醇和 130g 氯化钠溶于 2418g 水中, 配成水溶液得到悬浮聚合的水相 (其中水相中聚乙烯醇的浓度为 2wt%, 氯化钠的浓度为 5wt%), 并加热至 50℃。

[0083] 另外将 185.5g DVB (纯度 79.2%, wt%)、31g GMA (DVB 与 GMA 的质量比为 6)、192.5g 甲苯、241g 200[#] 汽油 (甲苯和长链烷烃 200[#] 汽油的质量比为 1:1.25, 混合致孔剂与总聚合单体的质量比为 2), 3.25g 偶氮二异丁腈 (AIBN) (引发剂占总聚合单体质量的 1.5wt%) 混合均匀后, 得到悬浮聚合反应的油相, 将该油相加入上述水相中 (水相与油相的质量比为 4), 开动搅拌, 同时将反应体系升温至 68℃ 反应 3 小时, 再升温至 88℃ 反应 6 小时, 停止反应, 过滤、洗涤、干燥, 即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG, 编号为 PDG5。

[0084] (2) 在 5L 三口瓶中加入 800g PDG5 树脂、3200g DMF (DMF 用量为 PDG 树脂质量的 4 倍), 浸泡 5 小时后充分溶胀, 加入 560g 三乙烯四胺 ($n = 2, H_2N(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$) 为胺化反应试剂 (其加入量为 PDG 树脂质量 70wt%), 升温至 60℃ 反应 8 小时, 停止反应后将树脂滤出, 用大量去离子水洗至 pH = 7.1, 过滤, 干燥, 即可得到本发明的 PDGA 树脂, 编号为 PDGA5。

[0085] PDGA5 树脂为淡黄色球型, 粒径分布为 40 ~ 60 目, 胺基含量为 5.1mmol/g 干树脂, 含水量为 60.9%, 树脂比表面积为 360.4m²/g, 平均孔径为 44.3nm。将树脂静置于恒温恒湿 (22℃、60%湿度) 环境中至树脂含水量为 18.1%。

[0086] 将所合成的 PDGA5 树脂 30mg 添加到卷烟滤棒中, 烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中 HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、巴豆醛和苯酚等, 具体检测数据见表 1。

[0087] 实施例 6

[0088] (1) 在 10L 三口瓶中将 72g 聚乙烯醇和 300g 氯化钠溶于 5628g 水中, 配成水溶液得到悬浮聚合的水相 (其中水相中聚乙烯醇的浓度为 1.2wt%, 氯化钠的浓度为 5wt%), 并加热至 35℃。

[0089] 将 355g DVB (纯度 66.7%, wt%)、45g GMA (DVB 与 GMA 的质量比为 7.9)、267g 甲苯和 533g 正庚烷 (甲苯和长链烷烃正庚烷的质量比为 1:2, 混合致孔剂与总聚合单体的质量比为 2), 2.0g 过氧化苯甲酰 (BPO) (引发剂占总聚合单体质量的 0.5wt%) 混合均匀后, 得到悬浮聚合反应的油相, 将该油相加入上述水相中 (水相与油相的质量比为 5), 开动搅拌, 同时将反应体系升温至 78℃ 反应 2 小时, 再升温至 90℃ 反应 4 小时, 停止反应, 过滤、洗涤、干燥, 即得二乙烯苯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂 PDG, 编号为 PDG6。

[0090] (2) 在 10L 三口瓶中加入 1500g PDG6 树脂、4500g DMF (DMF 用量为 PDG 树脂质量

的3倍),浸泡3小时后充分溶胀,加入600g 乙二胺($n = 0, H_2NCH_2CH_2NH_2$)为胺化反应试剂(其加入量为PDG树脂质量40wt%),升温至50℃反应6小时,停止反应后将树脂滤出,用大量去离子水洗至 $pH = 7.2$,过滤,干燥,即可得到本发明的PDGA树脂,编号为PDGA6。

[0091] PDGA6树脂为淡黄色球型,粒径分布为40~60目,胺基含量为3.6mmol/g干树脂,含水量为55.4%,树脂比表面积为367.4m²/g,平均孔径为48.2nm。将树脂静置于恒温恒湿(22℃、60%湿度)环境中至树脂含水量为13.5%。

[0092] 将所合成的PDGA6树脂30mg添加到卷烟滤棒中,烟气检验结果表明该吸附树脂能有效降低卷烟主流烟气中HCN、甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、巴豆醛和苯酚等,具体检测数据见表1。

[0093] 表1 吸附树脂对卷烟烟气HCN、醛和苯酚的去除效率(%)*

[0094]

树脂名称	PGDA1	PGDA2	PGDA3	PGDA4	PGDA5	PGDA6
HCN	54.2	63.0	64.2	59.5	28.7	55.3
甲醛	74.6	75.9	71.7	75.4	56.4	80.8
乙醛	19.6	42.3	32.4	40.5	12.0	27.5
丙烯醛	51.7	46.5	27.3	37.7	21.3	42.3
丙醛	31.3	40.7	30.9	38.9	17.9	27.0
巴豆醛	35.5	42.7	34.8	43.8	24.8	31.4
苯酚	24.5	10.6	4.4	17.5	6.8	16.5

[0095] 去除效率(%)* = [每支烟某组分释放量(样品烟) - 每支烟某组分释放量(对照烟)] ÷ 每支烟某组分释放量(对照烟) * 100%。

[0096] 本发明通过合成了多孔性聚苯乙烯和聚丙烯酸缩水甘油酯的共聚物树脂,利用有机胺对树脂骨架上环氧基的开环反应,成功制备了大孔胺基吸附树脂,调控共聚单体的比例,很容易的调控了树脂极性,同时胺基的引入,可与酸性HCN、酚类物质、醛类物质发生特异性化学反应,在疏水作用的辅助下,达到同时去除三类有害物质的目的。该树脂只经共聚和胺化两步反应,合成步骤简单,合成成本较低,适于大规模的工业化生产和应用。

[0097] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。