



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110959908 A

(43)申请公布日 2020.04.07

(21)申请号 201911126768.2

(22)申请日 2019.11.18

(71)申请人 湖北中烟工业有限责任公司
地址 430000 湖北省武汉市东西湖区金山大道北1355号

(72)发明人 郭国宁 熊国玺 张耀华 李超 吴凯

(74)专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限公司 33246

代理人 裴金华

(51) Int. Cl.
A24D 3/06(2006.01)
A24D 3/08(2006.01)

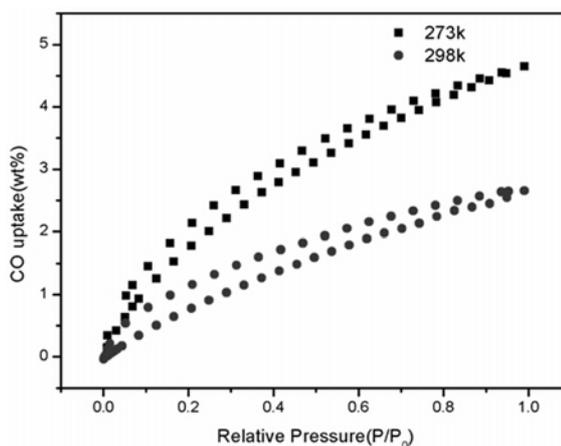
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种卷烟滤棒用吸附材料

(57)摘要

本申请公开了一种卷烟滤棒用吸附材料。该卷烟滤棒用吸附材料,其为以二苯硫醚为单体、以二甲氧基甲烷和/或多聚甲醛为交联剂在路易斯酸加入下并在惰性溶剂中下进行傅-克反应得到的超交联微孔聚合物(HCPs)。本申请的吸附材料,其含有的二苯硫醚充分单元具有 $ph-S-ph$ 基团,硫醚基团作为功能性基团,其较好的p电子供电子效应,能大大拓展与二苯环的 π 共轭体系的广度,从而提高了 $\pi-p$ 电子堆积的作用力,进而提高了对CO的吸附率。由此,以二苯硫醚为单体聚合得到的HCPs对CO气体有较高的吸附率,并且对CO气体吸附的选择性较高。



1. 一种卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,其为以二苯硫醚为单体、以二甲氧基甲烷和/或多聚甲醛为交联剂在路易斯酸加入下并在惰性溶剂中下进行傅-克反应得到的超交联微孔聚合物(HCPs)。

2. 根据权利要求1所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述路易斯酸为 $AlCl_3$ 和/或 $FeCl_3$ 。

3. 根据权利要求1或2所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述惰性溶剂为二氯乙烷。

4. 根据权利要求1~3任意一项所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述二甲氧基甲烷、二苯硫醚二者摩尔用量之比为1.2~3.4:1。

5. 根据权利要求1~3任意一项卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述路易斯酸、二苯硫醚二者摩尔用量之比为1.2~3.4:1。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述惰性溶剂、二苯硫醚二者用量之比为1.2~2.5ml:1mmol。

7. 根据权利要求1~6任意一项所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述傅-克反应的温度为68~82℃,所述傅-克反应的时间为55~65h。

8. 根据权利要求1~7任意一项所述卷烟滤棒用吸附材料,其特征在于,所述傅-克反应完毕之后对产物进行纯化所采用的纯化溶剂为甲醇。

9. 根据权利要求8任意一项所述的检测方法,其特征在于,所述纯化采用索氏提取36~60h。

一种卷烟滤棒用吸附材料

技术领域

[0001] 本发明涉及卷烟滤棒的技术领域,具体涉及一种卷烟滤棒用吸附材料。

背景技术

[0002] 目前,国际卷烟市场出现向“低焦油、低危害”卷烟加速发展的趋势,而我国在2005年就明确提出:全国名优卷烟焦油量平均降低到12mg/支左右,高于15mg/支的卷烟不准进入市场销售。同时,国内烟草行业对霍夫曼清单中的物质进一步进行了明确,国家局指出CO、HCN、NNK、NH₃、苯酚、巴豆醛7种有害成分释放量可有效表征卷烟主流烟气生物危害性。发展中式卷烟,进一步降焦很有必要,但选择性降低上述7种有害成分释放量更加重要。因此,研究和开发低焦油、低危害成为卷烟企业目前的首要任务。20世纪60年代过滤嘴卷烟的问世,有效降低了卷烟焦油量。卷烟滤嘴对降低卷烟焦油、烟碱等有害成分的贡献在于滤棒对烟气中的粒相物发生机械性过滤,卷烟抽吸时烟气通过滤嘴而进入口腔,烟气中的粒相物与滤嘴纤维丝束接触后,立即被粘住而不能重新返回到气流中。因此,卷烟滤嘴对降低焦油、NNK等有害成分的作用是最为显著有效的。

[0003] 烟草行业一直积极开展卷烟滤嘴的研究,尤其在增强滤嘴的过滤、吸附功能方面。目前,针对增强滤嘴的过滤、吸附功能,多选择一些具有大比表面积,强吸附能力的吸附材料添加到滤嘴丝束中形成强吸附能力的复合滤嘴。例如:中国专利CN01122241.7是将硅藻土均匀掺入到滤嘴芯棒中制成卷烟,其与普通滤嘴卷烟相比可降低卷烟焦油10~60%。中国专利CN03119218.1提到将吸附有烟用香料的颗粒状黄土塑性粒子添加到卷烟滤嘴中,因黄土细颗粒成分为多孔质结构,表面积大,吸附性和反应性强,能有效去除焦油、尼古丁等有害成分。还有一些研究将碱土金属的盐类或沸石添加到滤嘴棒中,能有效除去烟气中的氰化物和降低烟草特有亚硝胺。如CN1879511中提到的改性分子筛。

[0004] 目前普遍使用的另一种复合滤嘴为活性炭滤嘴,将活性炭添加到卷烟中制成二元复合滤嘴或三元复合滤嘴。活性炭滤嘴具有良好的吸附性,能有效去除卷烟烟气中的一油、烟碱及一些挥发性的物质,但对烟气中的焦油、CO和N_xO_y等有害气相成分没有作用。如CN1663677中提到一种选择性吸附亚硝胺的活性炭。

[0005] 以上提到的硅藻土、黄土塑性粒子、活性炭等吸附材料,均是利用它们具有的大比表面积,强吸附能力,用于卷烟滤嘴棒中能提高滤嘴的过滤、吸附能力。但是采用这些吸附材料无法对有害气体中CO的吸附率有限,并且无法实现对烟气进行选择性的吸附,在吸附有害气体的同时也吸附一些烟气的原本香味气体,这样造成抽吸品质的降低。

发明内容

[0006] 为解决上述问题,本申请提供一种卷烟滤棒用吸附材料,不仅能较高的吸附有害气体中所含的CO,还对有害气体吸附具有较高的选择性,避免了对香味气体的吸附,提高抽吸品质。

[0007] 本发明人意外地发现,以二苯硫醚为单体聚合得到的HCPs对CO气体有较高的吸附

率,并且对CO气体吸附的选择性较高。其吸附性的原因不仅仅是该聚合物材料具有较为适宜尺寸地微孔,还因为聚合物中所含有的重复单元二苯硫醚基的硫原子的p电子(存在其孤对电子)较为容易与CO的 π 电子发生p- π 电子堆积,p- π 电子堆积可理解为一种静电作用力。该p- π 电子堆积可形成的原因是,二苯硫醚充分单元具有ph-S-ph基团,该二苯硫醚基团是由苯环的 π 轨道同S原子的孤对电子的p轨道形成p- π 共轭体系,p- π 共轭体系的电子离域性较 π - π 共轭体系小。而CO所具有的 π 电子能够与p- π 共轭体系形成于这种距离较长的作用力称之为 π -p电子堆积,由此发生分子的堆叠,从而形成更广域的电子离域以趋向更稳定的状态。基于此,完成了本申请的创造。

[0008] 本申请卷烟滤棒用吸附材料,其为以二苯硫醚为单体、以二甲氧基甲烷和/或多聚甲醛为交联剂在路易斯酸加入并在惰性溶剂中下进行傅-克反应得到的超交联微孔聚合物(HCPs)。

[0009] 超交联微孔聚合物

超交联微孔聚合物(hypercrosslinked polymers, HCPs)是基于傅-克反应制备的一类有机微孔聚合物材料(microporous organic polymers, MOPs)。超交联聚合物发现借鉴了其它材料的合成中所使用“交联”的概念,该聚合物具有大量的孔状结构,多孔聚合物的表面张力与苯环(苯环来自于傅-克反应的单体的特征单元)作为结构骨架的支撑力互相抵消,并且交联的程度较大,所得到的聚合物网络呈现出高度刚性,阻止了聚合物链的紧密收缩,因而在分子链间存在一些空隙形成了孔。

[0010] 已为本领域技术人员所知晓的是,本申请中基于二甲氧基甲烷和/或多聚甲醛为交联剂的傅-克反应虽然未被作为公知技术的经典教科书(大学教材有机化学)中所记载。即使这些经典教科书中所记载的傅-克反应的反应物是卤代烃或酰卤等含卤物,但可以据此类推二甲氧基甲烷等烷氧基和/或多聚甲醛也较为容易的发生。由于二甲氧基甲烷等烷氧基和/或多聚甲醛中均含有C-O键,为了方便起见,本申请中采用二甲氧基甲烷为例来说明。

[0011] 对于本申请以二甲氧基甲烷为反应物的中傅-克反应而言,其大致反应历程是,在路易斯酸的进攻下,路易斯酸与二甲氧基甲烷的氧原子发生配位形成络合物,造成二甲氧基甲烷离去甲氧负离子得到甲氧基亚甲基正离子(即离去一个甲氧负离子的产物)。甲氧基亚甲基正离子作为亲电试剂与芳环发生亲电取代(该亲电取代类似于苯环发生氯代、磺酸取代反应的机理相同,于此不再赘述)得到一个甲氧基亚甲基取代芳香族物。然后,甲氧基亚甲基取代芳香族物继续受到路易斯酸的进攻,进而生成亚甲基碳正离子,该碳正离子与其它芳香族反应物发生芳环取代反应,得到线性亚甲基取代芳香族聚合物。同样地,对于二个线性亚甲基取代芳香族聚合物而言,二甲氧基甲烷可按照上述的机理与这二分子的芳环发生亲电取代,从而实现将线性亚甲基取代芳香族聚合物交联形成网状结构。

[0012] 需要补充的是,以二甲氧基甲烷为反应物的傅-克反应较以含卤物为反应物的傅-克反应更容易发生,其原因有二。第一,二甲氧基甲烷的氧原子的电负性小于含卤物的卤原子,从而前者的配位能力大于后者,二甲氧基甲烷较含卤物更容易与路易斯酸形成络合物;第二,从反应物与路易斯酸形成络合物后形成的中间产生碳正离子的稳定性考量,该碳正离子带有一个甲氧基,甲氧基的O原子相比于卤原子具有较高的对碳正离子的供电子效应,导致中间产物的稳定性较高,这样具有足够长的“存活”时间作为亲电试剂发生芳环取代。

[0013] 需要特别指出的是,本申请中二苯硫醚的硫醚基团作为功能性基团,其较好的p电子供电子效应,能大大拓展与二苯环的 π 共轭体系的广度,从而提高了 π -p电子堆积的作用力,进而提高了对CO的吸附率。此外,二苯环相比于单苯环,通过S原子的p轨道的“桥梁”作用,二苯环的 π 共轭轨道与该p轨道发生“被打通”,相比于单苯环而言,这一定程度上提高了电子云密度,从而提高了 π -p电子堆积的作用力,同时促进傅-克反应更容易发生。当然,相比于稠芳环而言,本申请的二苯环具有较小的空间位置,二ph基通过S之间是 σ 键连接,该 σ 键具有一定的可旋转性,这使得二ph基具有一定的旋转性以调整其位置,使得取代上的烷烃基不会因苯环的空间位置而受阻。

[0014] 上述多聚甲醛的聚体数量不作限定,例如是三聚甲醛,或者二聚体等。

[0015] 上述,路易斯酸可以为 $AlCl_3$ 和/或 $FeCl_3$,或者其他形式。

[0016] 惰性溶剂可以为二氯乙烷、四氯化碳、DMSO等,优选为二氯乙烷。

[0017] 二甲氧基甲烷、二苯硫醚二者摩尔用量之比可以为1.2~3.4:1,例如1.2:1、1.22:1、1.28:1、1.3:1、1.5:1、2:1、2.3:1、2.6:1、3:1、3.2:1、3.3:1、3.4:1。

[0018] 在一个典型的实施方案中,路易斯酸、二苯硫醚二者摩尔用量之比可以为1.2~3.4:1,例如1.2:1、1.22:1、1.28:1、1.3:1、1.5:1、2:1、2.3:1、2.6:1、3:1、3.2:1、3.3:1、3.4:1。

[0019] 在一个典型的实施方案中,惰性溶剂、二苯硫醚二者用量之比可以为1.2~2.5ml:1mmol,例如1.2ml:1mmol、1.25ml:1mmol、1.28ml:1mmol、1.3ml:1mmol、1.4ml:1mmol、1.6ml:1mmol、1.8ml:1mmol、2ml:1mmol、2.2ml:1mmol、2.4ml:1mmol、2.45ml:1mmol、2.5ml:1mmol。

[0020] 在一个典型的实施方案中,傅-克反应的温度可以为68~82 $^{\circ}C$,例如68 $^{\circ}C$ 、69 $^{\circ}C$ 、72 $^{\circ}C$ 、75 $^{\circ}C$ 、78 $^{\circ}C$ 、80 $^{\circ}C$ 、82 $^{\circ}C$ 等,所述傅-克反应的时间可以为55~65h,例如55h、58h、60h、62h、64h、65h。

[0021] 上述傅-克反应完毕之后对产物进行纯化所采用的纯化溶剂为甲醇,或者其它形式。

[0022] 这里,纯化采用索氏提取36~60h,例如36h、38h、40h、45h、48h、54h、56h、58h或60h等。

[0023] 本申请的吸附材料,其含有的二苯硫醚充分单元具有ph-S-ph基团,硫醚基团作为功能性基团,其较好的p电子供电子效应,能大大拓展与二苯环的 π 共轭体系的广度,从而提高了 π -p电子堆积的作用力,进而提高了对CO的吸附率。由此,以二苯硫醚为单体聚合得到的HCPs对CO气体有较高的吸附率,并且对CO气体吸附的选择性较高。

附图说明

[0024] 图1是本申请一实施例的孔径分布图;

图2是本申请一实施例的CO吸附图;

图3是本申请一实施例的CO/N₂吸附吸附性图;

图4是本申请一实施例的FTIR Spectrometer图;

图5是本申请一实施例的H-NMR图;

图6是本申请一实施例的XRD图;

图7是本申请一实施例的TGA图。

具体实施方式

[0025] 以下是本申请的具体实施例,对本申请的技术方案作进一步的描述,但本申请并不限于这些实施例。

[0026] 实施例1

在100 ml单口圆底烧瓶中依次加入20 ml 1,2-二氯甲烷,15 mmol二苯硫醚,30 mmol二甲氧基甲烷和30 mmol无水氯化铁。随后整个混合体系加热到80℃并回流,反应72 h后,将粗产物用甲醇过滤3次,索氏提取48 h,60℃真空干燥24h。最终获得3.245 g浅褐色产物,产率91%。BET比表面积为167.0581 m²g⁻¹,总的孔体积:0.4589 m³ g⁻¹。

[0027] 实施例2

在100 ml单口圆底烧瓶中依次加入15 ml 1,2-二氯甲烷,10 mmol二苯硫醚,24 mmol二甲氧基甲烷和24 mmol无水氯化铝。随后整个混合体系加热到68℃并回流,反应76 h后,将粗产物用甲醇过滤3次,索氏提取50h,55℃真空干燥24h。最终获得浅褐色产物,产率为85%。BET比表面积为155.1265 m²g⁻¹,总的孔体积:0.4029 m³ g⁻¹。

[0028] 实施例3

在100 ml单口圆底烧瓶中依次加入15 ml 1,2-二氯甲烷,20 mmol二苯硫醚,24 mmol二甲氧基甲烷和24 mmol无水氯化铝。随后整个混合体系加热到68℃并回流,反应76 h后,将粗产物用甲醇过滤3次,索氏提取50h,55℃真空干燥24h。最终获得浅褐色产物,产率85%。BET比表面积为145.3245 m²g⁻¹,总的孔体积:0.4334 m³ g⁻¹。

[0029] 实施例4

在100 ml单口圆底烧瓶中依次加入25 ml 1,2-二氯甲烷,10 mmol二苯硫醚,34 mmol二甲氧基甲烷和34 mmol无水氯化铝。随后整个混合体系加热到82℃并回流,反应66 h后,将粗产物用甲醇过滤3次,索氏提取43h,55℃真空干燥24h。最终获得浅褐色产物,产率为88%。BET比表面积为159.2395 m²g⁻¹,总的孔体积:0.4019 m³ g⁻¹。

[0030] 实施例5

在100 ml单口圆底烧瓶中依次加入15 ml 1,2-二氯甲烷,10 mmol二苯硫醚,24 mmol二甲氧基甲烷和24 mmol无水氯化铝。随后整个混合体系加热到68℃并回流,反应76 h后,将粗产物用甲醇过滤3次,索氏提取50h,55℃真空干燥24h。最终获得2.845 g浅褐色产物,产率85%。BET比表面积为145.3245 m²g⁻¹,总的孔体积:0.3854 m³ g⁻¹。

[0031] 评价

将实施例1~5所得吸附材料按照常规方式进行孔径分布、CO吸附、CO/N₂吸附吸附性、FTIR Spectrometer、H-NMR、XRD、TGA,其分别如1~7所示。

[0032] 由图1可以看出,本申请吸附材料的孔径分布最广的是在1~5nm处,这也为其完成分子级别的吸附奠定了依据。

[0033] 由图2、图3可以看出,本申请吸附材料的孔径对CO气体吸附率较好,对于CO/N₂而言,对CO的选择性较好。

[0034] 由图4、图5可以看出,本申请吸附材料中特征基团ph—S—ph都得以保留。

[0035] 由图6可以看出,本申请吸附材料在小于6°、26°出现明显的衍射峰。

[0036] 由图7可以看出,本申请吸附材料的热稳定性较好,在300℃左右基本不发生热解,只有到600℃才会出现大量热解,这完全可适用于滤棒抽吸时使用环境中。

[0037] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本申请精神作举例说明。本申请所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本申请的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

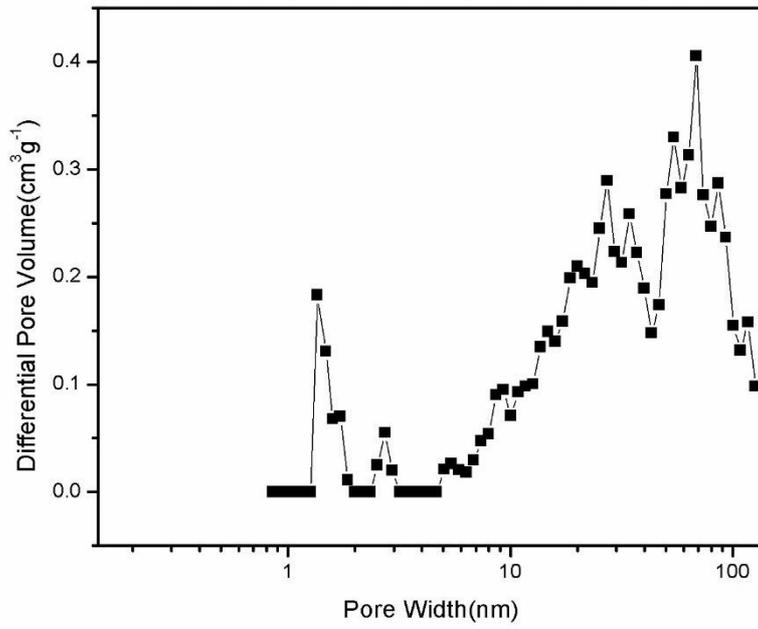


图1

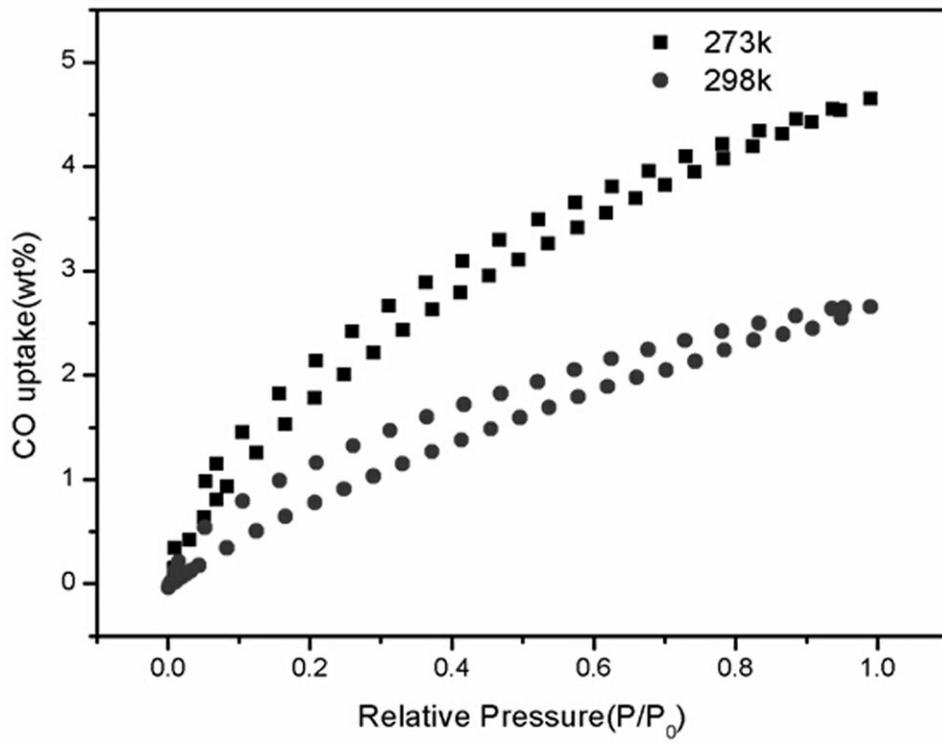


图2

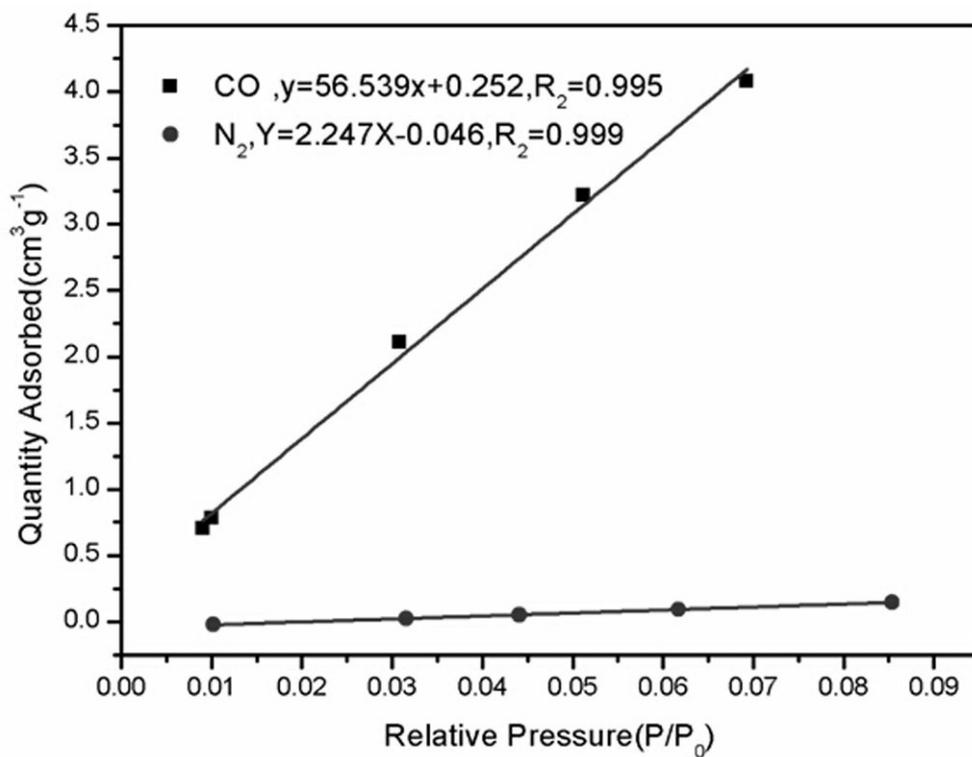


图3

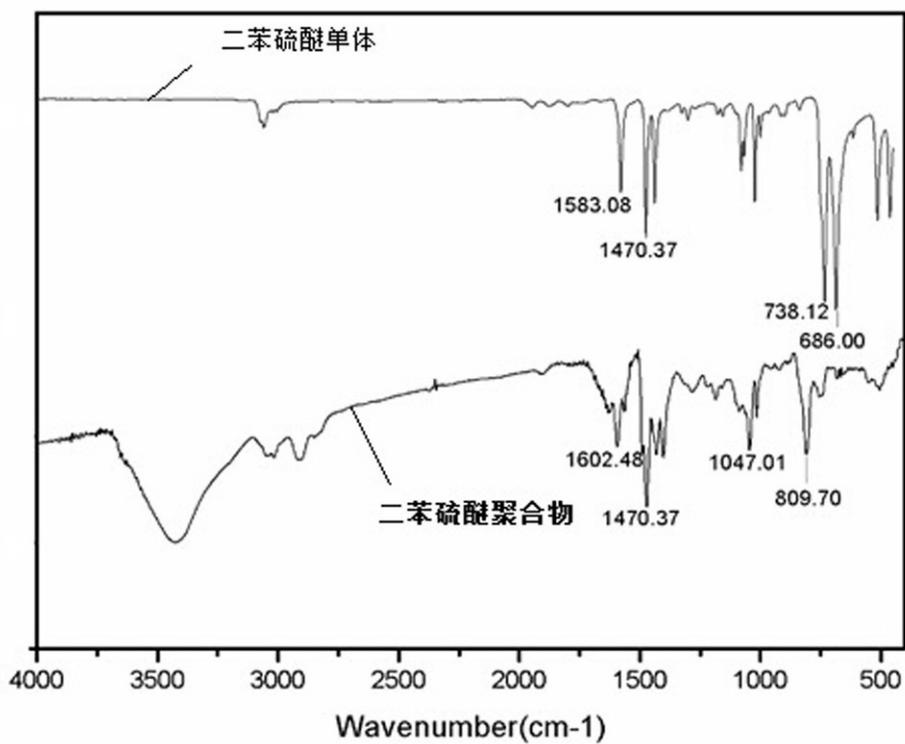


图4

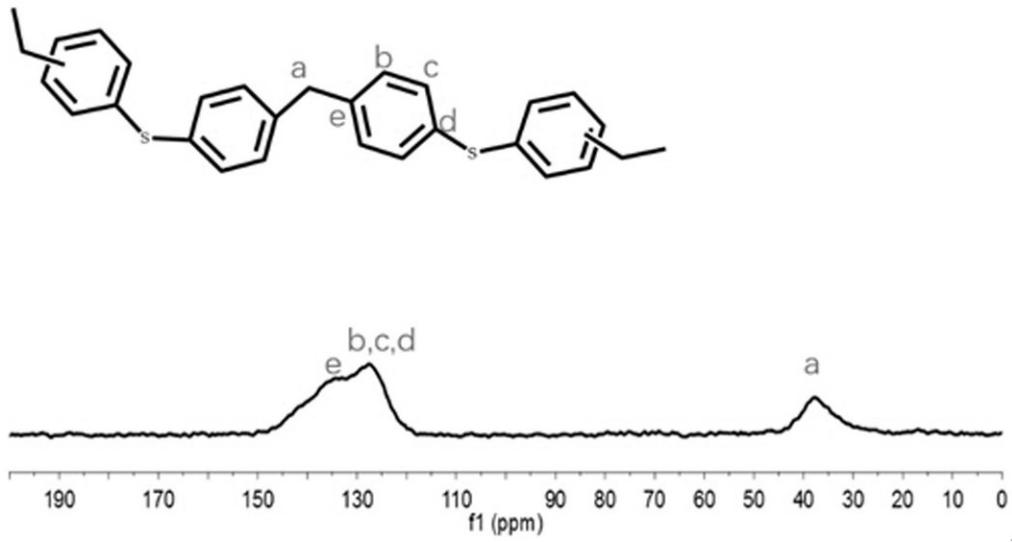


图5

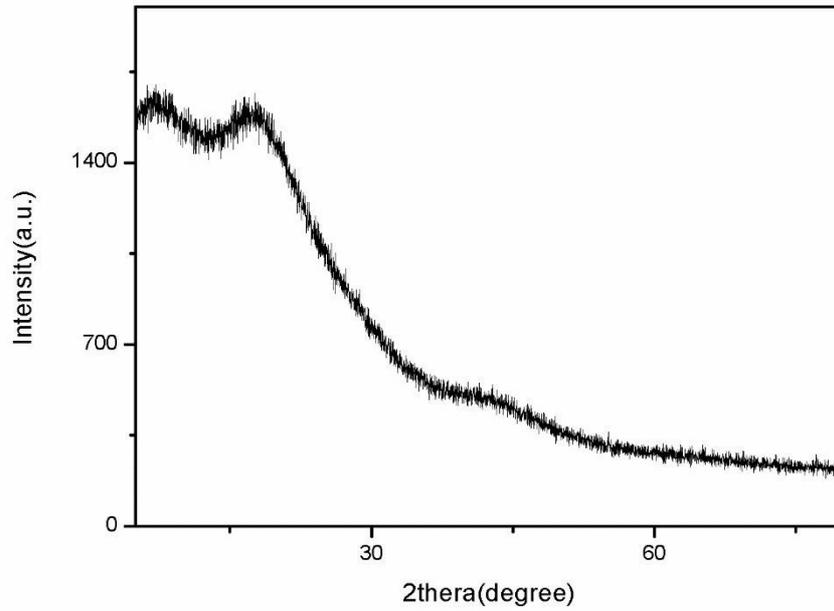


图6

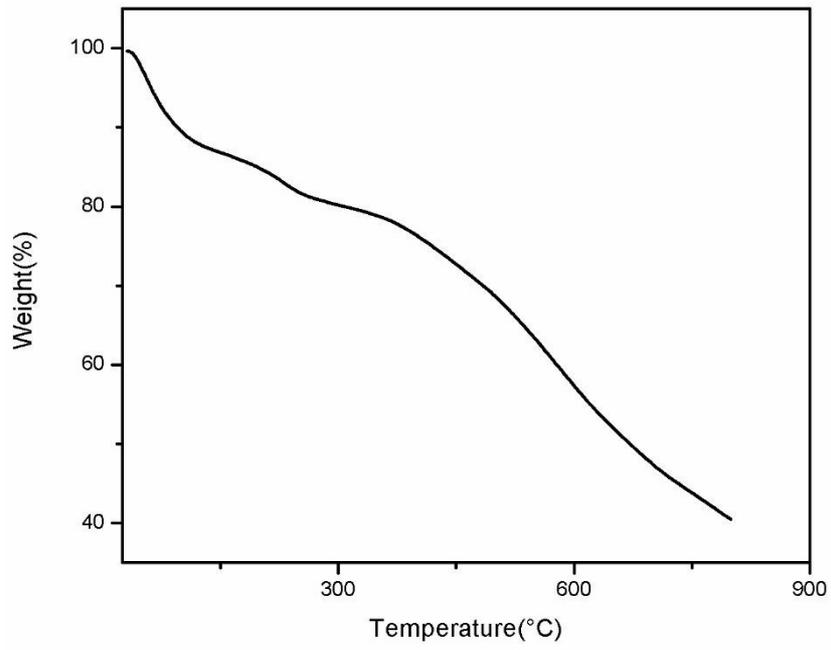


图7