

文章编号: 1006-3080(2025)06-0748-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20250115003

PEG/CDA 膜状复合降温材料的制备及其在加热卷烟中的应用

卢昕博¹, 张子乐², 徐建¹, 蒋健¹, 董晨晓², 肖卫强¹, 孙攀慧², 郭杨龙²

(1. 浙江中烟工业有限责任公司, 杭州 310008; 2. 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

摘要:本文以二醋酸纤维素(CDA)为骨架材料、聚乙二醇(PEG)为相变材料,采用溶剂共混-铺膜法制备了PEG/CDA膜状复合降温材料,研究了铺膜厚度、干燥条件和铸膜液组成等对PEG/CDA膜状复合降温材料的物化性能和降温性能的影响。PEG/CDA膜状复合降温材料的最优制备方法为:将1.6 g PEG1500和1.0 g CDA溶于7.4 g 丙酮溶剂中,然后在75 °C水浴中搅拌冷凝回流6 h得到铸膜液;使用铺膜仪将铸膜液在洁净的玻璃板上铺成400 μm厚的液膜,然后在常温干燥箱中干燥12 h,得到PEG/CDA膜状复合降温材料;最后将得到的膜状复合降温材料裁切成160 mm×16 mm的长条,通过折叠制成降温元件。该降温元件能稳定地将加热卷烟的主流烟气温度从67 °C降低到42 °C,接装纸温度从59 °C降低到50 °C,具有优良的使用安全性和良好的工业应用前景。在PEG1500/CDA膜状复合降温材料中,PEG1500均匀地负载在CDA形成的骨架网络结构中,当加热卷烟抽吸时,负载在CDA网状结构中的PEG1500结晶就会发生相变吸热,但CDA网络结构将PEG1500的热运动限制在有限空间内,使得PEG1500不会渗出网络结构,在宏观条件下呈现出固固相变的特征。

关键词:加热卷烟;聚乙二醇;二醋酸纤维素;膜状复合降温材料;主流烟气温度

中图分类号:TS41+1

文献标志码:A

烟草的减害降焦是烟草行业的热点课题。传统卷烟用点燃烟草的方法产生烟气,烟气中大约有6000多种化学物质,其中有1/3物质是烟丝经过加热后挥发产生的,还有2/3物质是烟草在高温环境下燃烧发生环化或裂解产生的^[1]。对这些物质进行分析后发现,其中99.4%的成分对人体无害^[2],而另外0.6%则被确认为是有害成分或潜在有害成分,而在这0.6%中有0.2%是致癌物质^[3]。烟草中的致香物质和尼古丁在300~500 °C时就会进入烟气中^[4],因此,只要在保证抽吸体验的前提下,降低卷烟的加热温度就能减少烟气中的有害成分^[5]。

为了降低传统卷烟对人体健康的危害,目前市场上出现了用于替代传统卷烟的新型烟草制品,如电子烟、嚼烟、鼻烟、加热卷烟等^[6],其中加热卷烟的

抽吸体验与传统卷烟接近,同时烟气中有害物质约为传统卷烟的1/10^[7]。加热卷烟的加热温度(200~400 °C)低于传统卷烟,但是加热卷烟由于烟气通路缩短、烟气散热时间减少和烟气中含水量高等原因,使得入口的烟气温度接近70 °C,严重影响了抽吸体验^[8-9]。针对加热卷烟烟气温度过高的问题,郭新月等^[10]分析了近年来加热卷烟烟气降温技术相关专利,其降温措施主要集中在添加降温材料和改变降温结构设计上;菲利普莫里斯生产公司^[11]在iQOS烟弹中使用聚乳酸(PLA)作为降温材料,将PLA薄膜折叠放入卷烟滤嘴中,在抽吸时烟气经过降温滤嘴,PLA会吸收部分热量从而降低烟气温度。此方案现已形成技术垄断,各家为了规避专利侵权各显其能,如英美烟草烟弹的滤嘴段大部分是在外壁上

收稿日期: 2025-01-15

作者简介: 卢昕博(1981—),女,吉林通化人,高级工程师,博士,主要研究方向为烟草化学。E-mail: luxb@zjtobacco.com

通信联系人: 肖卫强, E-mail: xiaowq@zjtobacco.com; 郭杨龙, E-mail: ylguo@ecust.edu.cn

引用本文: 卢昕博,张子乐,徐建,等. PEG/CDA膜状复合降温材料的制备及其在加热卷烟中的应用[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(6): 748-756.

Citation: LU Xinbo, ZHANG Zile, XU Jian, *et al.* Preparation of PEG/CDA Membrane Composite Cooling Material and Its Application in Heated Tobacco Product[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(6): 748-756.

打孔的中空纸管,马扩彦等^[12]研究了PLA膜材料和PLA膜纸复合材料在加热卷烟中的降温特性,韩国烟草人参公社^[13]将PLA、聚羟基丁酸酯、乙酸纤维素、聚ε-己内酯、聚乙醇酸、聚羟基烷酸酯和基于淀粉的热塑性树脂中的至少一种由可生物降解的聚合物材料制造的纤维丝编织成降温材料,云南中烟工业有限责任公司上市的MC烟支采用10 mm的压纹聚拢PLA薄膜达到降温目的^[14]。因此,开发降温滤嘴是解决加热卷烟主流烟气温度过高问题的主流技术。

除PLA外,聚乙二醇(PEG)也是加热卷烟中使用频率较高的一类相变材料,可将低、中、高分子量PEG以一定比例混合后再与香味物质混合,喷洒在滤嘴丝束上得到缓释香味的降温滤棒^[15-16];或将PEG与丙二醇、十六醇混合后制成颗粒态、圆形带状或涂料态吸热凝胶添加到滤棒中,可以使烟气温度降低1~8℃。此外,PEG具有相变潜热高、热稳定性好、化学性质稳定、可生物降解、蒸气压低、无毒、无害等优点,并且其相变过程有着一定的温度范围,整个相变过程平稳可控。二醋酸纤维素(CDA)因具有吸附能力强、稳定性好和可生物降解等特性,是烟草行业常用的卷烟滤嘴材料^[17]。

本文以CDA为骨架材料,PEG为相变材料,首次采用溶剂共混-铺膜法制备了PEG/CDA膜状复合降温材料,然后制成加热卷烟滤嘴用降温元件,研究了铺膜厚度、干燥条件和铸膜液组成等对PEG/CDA膜状复合降温材料的物化性能和降温性能的影响,筛选出了具有良好工业应用前景的PEG/CDA膜状复合降温材料的制备方法,并对复合降温材料进行了各种表征。

1 实验部分

1.1 实验药品

CDA:工业级,南通醋酸纤维有限公司;PEG和丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

使用美国PerkinElmer公司的差示扫描量热(DSC)仪(8500型)测定复合降温材料的DSC曲线。测试前,先将样品放在空气气氛下从室温升到90℃,再将其从90℃降温到20℃(升/降温速率为20℃/min),以消除热历史;测试时,先将样品置于空气气氛中,从20℃升温到90℃,再从90℃降温到20℃(升/降温速率为5℃/min)。使用ThermoFisher公司的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700

型)检测复合降温材料的官能团变化情况。使用美国PerkinElmer公司的热重/差热综合热分析仪(TG-DTG, Pyris Diamond型)检测复合降温材料的热稳定性,将样品放在氧化铝坩埚中,以空气为载气,从30℃升温到600℃,升温速率为20℃/min。使用日本Hitachi公司的场发射扫描电子显微镜(SEM, S-3400型)观察复合降温材料的表观形貌,样品的制备使用干撒法,测试前对样品进行喷金处理。

1.3 膜状复合降温材料及实验烟支的制备

采用溶剂共混-铺膜法制备膜状复合降温材料,具体操作如下:称量PEG、CDA和丙酮于圆底烧瓶中,然后将其放在75℃水浴中搅拌并冷凝回流6h得到铸膜液,超声10min后,液体由原本的乳白色变得澄清透明(如图1(a)所示);使用自制的铺膜仪将铸膜液在洁净的玻璃板上铺成不同厚度的液膜,然后在常温干燥箱中干燥12h,得到系列膜状复合降温材料(如图1(b)所示);最后,将得到的复合降温材料裁切成160mm×16mm的长条,折叠后得到如图2(a)所示的降温元件。

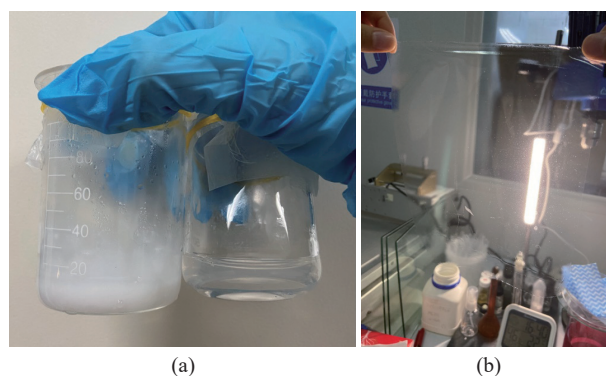


图1 铸膜液(a)和膜状复合材料(b)

Fig. 1 Casting solution (a) and membrane composite material (b)

样品烟支由长42mm的烟草段和长42mm的滤嘴段组成,其中滤嘴结构如图2(b)所示。样品烟近嘴端为长10mm的醋纤滤棒,近烟端为长32mm的空纸管,橙色线是烟支插入深度的指示线,烟支插入烟具时橙色线不能进入烟具,虚线是滤嘴的气孔。实验烟支是由样品烟除去醋纤滤棒和空纸管后,再依次放入长19mm的空纸管、长16mm的降温元件和长7mm的空纸管制做而成。

1.4 膜状复合降温材料的降温性能测试

采用单孔道吸烟机,使用如图3(a)所示的加热器具对实验烟支进行加热,使用如图3(b)所示的温度测试仪对加热烟支进行温度测试。预热时间35s,抽吸时间2s,抽吸间隔28s,抽吸容量35mL,每支实验烟支抽吸3口。记录前3口中烟气的最高温度,平

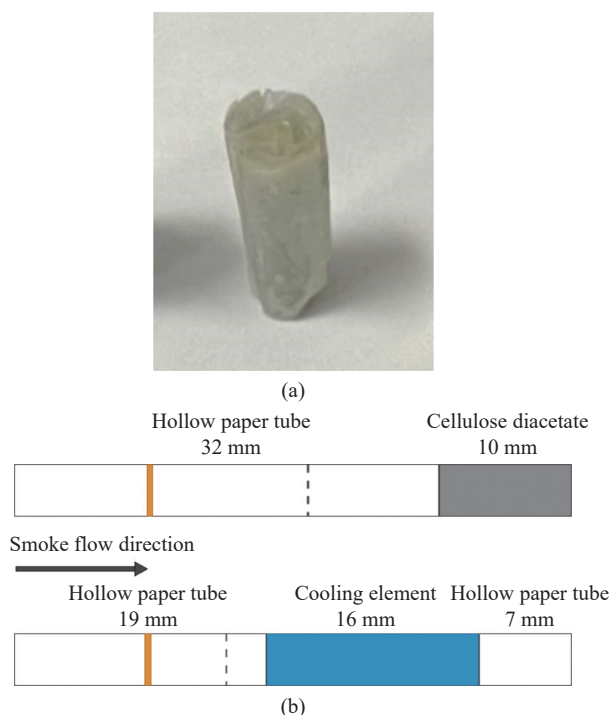


图 2 降温元件 (a) 和滤嘴结构示意图 (b)

Fig. 2 Cooling element (a) and schematic diagram of filter structure (b)

行实验 3 次, 结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 铺膜厚度的影响

表 1 所示为 A1~A5 系列膜状复合降温材料的铺膜厚度与实际厚度的关系。A1~A5 样品均为透明柔性膜, 且均可从玻璃板上顺利揭下。A1 膜和 A2 膜的实际厚度薄, 导致其机械强度低, 易破损, 且由于膜表面的静电作用强, 膜易粘连, 难以折叠; A5 膜的实际厚度厚, 机械强度高, 但随之带来其韧性不好, 折叠时容易导致断裂等问题; A3 膜与 A4 膜的实际厚度适中, 其机械强度较高、柔韧性好以及易折叠,

表 1 铺膜厚度和实际厚度的关系

Table 1 Thickness relationship between liquid membrane and as-prepared membrane

Sample	m/g			Film thickness/ μm	Actual thickness/ μm
	Acetone	CDA	PEG1500		
A1	8.5	1.0	0.5	100	7
A2	8.5	1.0	0.5	200	12
A3	8.5	1.0	0.5	300	22
A4	8.5	1.0	0.5	400	46
A5	8.5	1.0	0.5	500	69

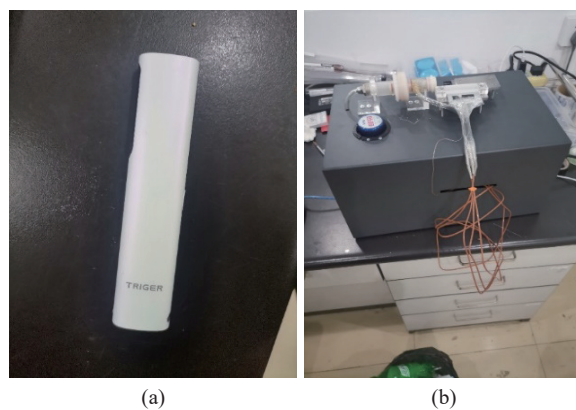


图 3 加热器具 (a) 和温度测试仪 (b)

Fig. 3 Heating appliance (a) and temperature measuring instrument (b)

但在面积相同时 A4 膜中 PEG 含量高于 A3 膜, 相变储热能力提高。综上分析, 后续实验中膜状复合降温材料的实际厚度选择为 $46 \mu\text{m}$ 。

2.2 干燥条件的影响

图 4 所示为常温干燥条件下环境湿度对复合膜外观的影响。上方玻璃片的干燥条件是室内常温干燥 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度为 70%), 下方玻璃片的干燥条件是干燥箱中常温干燥 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度为 30%)。从图 4 可知, 在常温干燥条件下, 较大的环境湿度对膜状复合降

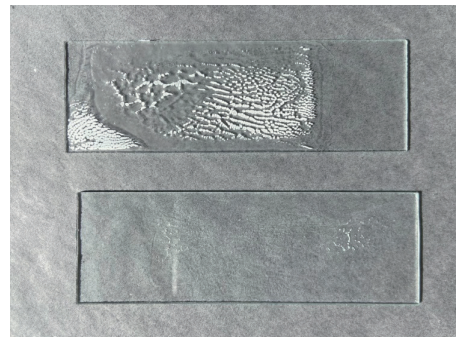


图 4 常温干燥时环境湿度对复合膜外观的影响

Fig. 4 Effect of ambient humidity on the appearance of composite membrane during drying at room temperature

温材料的外观具有较大影响,会在复合膜表面形成白色斑块,这是由于液膜吸水发生相转化后产生的白斑^[18],而在干燥箱中得到的复合膜材料是透明的。

为了验证上述猜想,将透明的复合膜材料放入水中,通过改变吸水时间,观察复合膜材料的外观变化。放入水中瞬间取出的复合膜材料仍然透明,脱膜后将其放入干燥箱中烘干 12 h,得到水固化膜;但吸水 1 min 的复合膜材料会变白,发生相转化,脱膜后将其放入干燥箱中干燥 12 h,得到相转化膜。图 5

所示为 3 种膜状复合降温材料折叠后的样子,其中图 5(a)所示为水固化膜,图 5(b)所示为相转化膜,图 5(c)所示为常温干燥膜。常温干燥膜和水固化膜的柔韧性、机械强度和厚度基本相同,但在干燥过程中,水固化膜中 PEG 可能会进入表面的水相中,干燥后的复合膜材料表面会析出 PEG,在折叠时容易脱落影响降温效果。相转化膜的柔韧性和机械强度均不如常温干燥膜,厚度较厚,且在折叠时容易破碎。因此,最合适的干燥方法是干燥箱中常温干燥。

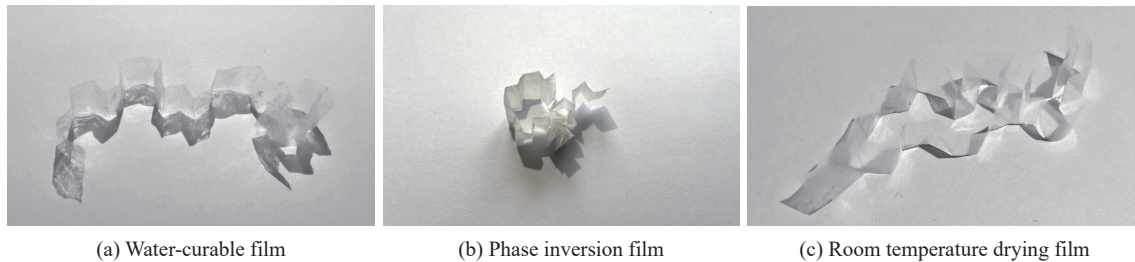


图 5 3 种复合膜的外观和折叠后的形态

Fig. 5 Appearance and folded morphology of three composite membranes

2.3 铸膜液组成的影响

当铸膜液中 CDA 质量分数为 10% 时,得到的复合膜材料机械强度、柔韧性和外观都较好,因此将铸膜液中 CDA 质量分数固定为 10%。表 2~表 4 分别列出了由不同分子量的 PEG 组成的复合膜材料的溶解、脱膜及折叠情况。可以看出,当铸膜液中 PEG 质量分数为 18% 时,不同分子量的 PEG 在丙酮溶剂中的溶解已经过饱和,无法完全溶解。

2.4 烟气温度测试

将不同组成的 PEG1500/CDA、PEG2000/CDA、PEG4000/CDA 膜状复合降温材料制成一系列如图 2(a)所示的降温元件,然后制成滤嘴结构如图 2(b)所示的实验烟支,各个测温点的位置如图 6 所示。

表 5 所示为表 2~表 4 中不同分子量 PEG 制备的降温元件的烟气温度测试结果。从表 5 中空白对照

样品烟支的烟气温度测试结果可知,虽然醋纤滤棒能够将主流烟气温度从通过降温材料前的 90 °C 降低到通过降温材料后的 69 °C,但主流烟气温度仍为 67 °C,无法满足实用要求。同时,相比于空白对照样品烟支,添装了降温元件的实验烟支通过降温材料前的烟气温度有明显下降,这是因为高温烟气到达图 6 所示降温材料的前测温点时,一部分热量已经被降温元件所吸收,这进一步说明了相变材料的降温效果。而对于图 6 所示的三段式降温滤嘴来说,在 PEG1500/CDA、PEG2000/CDA 和 PEG4000/CDA 这 3 个系列降温元件中,随着 PEG 质量分数逐渐增加,主流烟气温度、接装纸温度以及通过降温材料后的烟气温度都呈现下降趋势,并逐渐趋于稳定。造成这种现象的原因是,当 PEG 质量分数较低时利用结构降温,随着 PEG 质量分数的增加,降温元件的相变

表 2 不同质量分数 PEG1500 组成的复合膜材料的溶解、脱膜及折叠情况

Table 2 Dissolution, delamination and folding of composite membranes with different mass fraction of PEG1500

Sample	m/g			w(PEG1500)/%	Dissolution	Delamination	Folding
	Acetone	CDA	PEG1500				
B1	8.3	1.0	0.7	7	Yes	Yes	Yes
B2	8.0	1.0	1.0	10	Yes	Yes	Yes
B3	7.8	1.0	1.2	12	Yes	Yes	Yes
B4	7.6	1.0	1.4	14	Yes	Yes	Yes
B5	7.4	1.0	1.6	16	Yes	Yes	Yes
B6	7.2	1.0	1.8	18	No	No	No

表 3 不同质量分数 PEG2000 组成的复合膜材料的溶解、脱膜及折叠情况

Table 3 Dissolution, delamination and folding of composite membranes with different mass fractions of PEG2000

Sample	m/g			w(PEG2000)/%	Dissolution	Delamination	Folding
	Acetone	CDA	PEG2000				
C1	8.3	1.0	0.7	7	Yes	Yes	Yes
C2	8.0	1.0	1.0	10	Yes	Yes	Yes
C3	7.8	1.0	1.2	12	Yes	Yes	Yes
C4	7.6	1.0	1.4	14	Yes	Yes	Yes
C5	7.4	1.0	1.6	16	Yes	Yes	Yes
C6	7.2	1.0	1.8	18	No	No	No

表 4 不同质量分数 PEG4000 组成的复合膜材料的溶解、脱膜及折叠情况

Table 4 Dissolution, delamination and folding of composite membranes with different mass fractions of PEG4000

Sample	m/g			w(PEG4000)/%	Dissolution	Delamination	Folding
	Acetone	CDA	PEG4000				
D1	8.3	1.0	0.7	7	Yes	Yes	Yes
D2	8.0	1.0	1.0	10	Yes	Yes	Yes
D3	7.8	1.0	1.2	12	Yes	Yes	Yes
D4	7.6	1.0	1.4	14	Yes	Yes	Yes
D5	7.4	1.0	1.6	16	Yes	Yes	Yes
D6	7.2	1.0	1.8	18	No	No	No

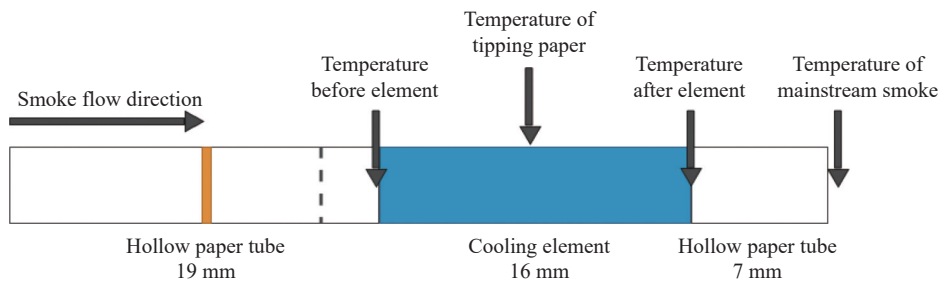


图 6 实验烟支的测温点

Fig. 6 Determination temperature points of the test cigarette

吸热降温效果明显, 结构降温效果相对变弱, 降温总效果变强且趋于稳定。相对于 PEG2000/CDA 和 PEG4000/CDA 系列降温元件, PEG1500/CDA 系列降温元件表现出更好的降温效果, 能稳定地将加热卷烟的主流烟气温度从 $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$, 接装纸温度从 $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 具有良好的工业应用前景。

2.5 FT-IR 分析

图 7 为 PEG1500/CDA 膜状复合材料的 FT-IR 图。对于 PEG1500 来说, 3442 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2875 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰, 1465 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 1357 cm^{-1} 处的吸收峰

归属于 $-\text{OH}$ 的弯曲振动峰, 1287 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的不对称伸缩振动峰, 1114 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的对称伸缩振动峰, 949 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的面内变形振动峰, 837 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的面内变形振动峰, 这些都是 PEG 的特征吸收峰。对于 CDA 来说, 3492 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2942 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰, 2875 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰, 1747 cm^{-1} 处的吸收峰归属于乙酰基中 $-\text{C}=\text{O}-$ 的伸缩振动峰, 1375 cm^{-1} 处的吸收峰归属于乙酰基中 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰,

表 5 160 mm×16 mm 规格降温元件烟气温度测试

Table 5 Determination of smoke temperature of cooling elements with 160 mm×16 mm specification

Sample	Temperature/°C			
	Mainstream smoke	Tipping paper	Before element	After element
Blank	67	59	90	69
B1	58	56	79	61
B2	56	56	77	59
B3	48	54	75	51
B4	42	51	74	45
B5	42	50	74	43
C1	59	57	80	62
C2	57	56	77	60
C3	47	55	75	51
C4	44	51	75	45
C5	42	51	74	43
D1	56	57	82	63
D2	54	54	81	60
D3	52	54	79	54
D4	49	53	79	53
D5	49	50	78	51

1247 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于乙酰酯键中—C—O—C—的伸缩振动峰, 1046 cm⁻¹处的吸收峰归属于 CDA 骨架中—C—O—的伸缩振动峰, 这些都是 CDA 的特征吸收峰。

将 PEG1500、CDA 和 PEG1500/CDA 膜状复合材料的红外光谱图进行对比可以发现, PEG1500/CDA 膜状复合材料的红外吸收峰只是 PEG1500 和 CDA 的红外特征吸收峰的简单叠加, 并没有新的特征吸收峰产生, 也没有旧的特征吸收峰消失, 这表明

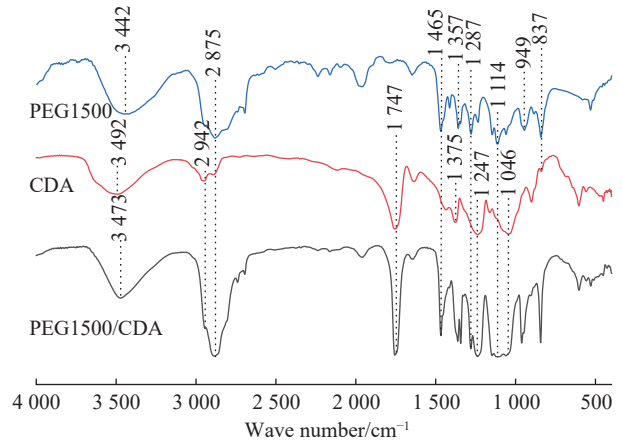


图 7 PEG1500/CDA 膜状复合材料的 FT-IR 图

Fig. 7 FT-IR spectra of PEG1500/CDA membrane composite material

PEG1500/CDA 膜状复合降温材料只是 PEG1500 和 CDA 之间的物理混合, 没有发生化学反应。

2.6 DSC 分析

图 8 所示为 PEG1500/CDA 膜状复合材料的热循环 DSC 曲线, 相应的相变温度和相变焓如表 6 所示。与 PEG1500 相比, PEG1500/CDA 膜状复合材料的相变焓大幅度减小, 这是因为 CDA 分子和 PEG1500 分子之间能够形成大量氢键, 因而破坏了 PEG1500 分子的结晶性^[19]。

热滞后效应是指相变材料的相变吸热温度高于相变放热温度, 在热力学中也称为过冷效应, 是研究相变材料过程中应该讨论的问题^[20]。从表 6 中可以看出, PEG1500/CDA 膜状复合材料的热滞后效应十分明显, 这是因为 PEG1500 和 CDA 的导热系数均较小^[21]。加热卷烟在抽吸时, 在通过降温材料前, 温度在短时间内急速上升至 70 °C 以上, 复合材料中的 PEG1500 相变材料快速吸热融化后, 温度又迅速降至 30~40 °C, 此时 PEG1500 缓慢结晶放热。热滞后效应不会使温度在短时间内迅速升高, 从而降低降

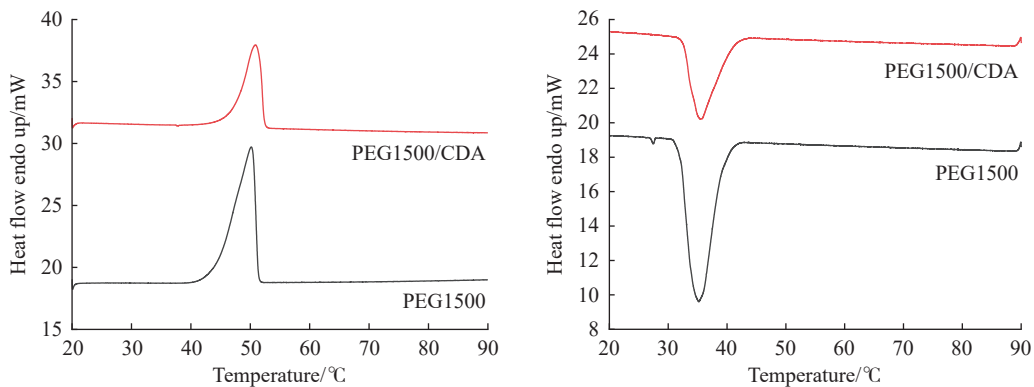


图 8 PEG1500/CDA 膜状复合材料的热循环 DSC 曲线

Fig. 8 Thermal cycling DSC curves of PEG1500/CDA membrane composite material

表 6 PEG1500、PEG1500/CDA 膜状复合材料 DSC 数据
Table 6 DSC data of PEG1500, PEG1500/CDA membrane composite material

Type	Sample	$T_{on}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
Heating cycle	PEG1500/CDA	47.5	50.9	52.3	76.7
	PEG1500	44.2	50.2	51.3	165.5
Cooling cycle	PEG1500/CDA	39.7	35.6	32.7	-76.0
	PEG1500	39.3	35.2	32.0	-159.3

T_{on} is the starting temperature of phase transition; T_p is the peak temperature of phase transition; T_{end} is the end temperature of phase transition; ΔH_m is the enthalpy of phase transition

温效果。由于加热卷烟的前 3 口主流烟气温度较高, 而 PEG1500/CDA 膜状复合降温材料能够有效降低前 3 口的主流烟气温度, 且结晶放热量少, 因而是理想的加热卷烟降温材料。

2.7 TG-DTG 分析

考虑到 PEG1500/CDA 膜状复合降温材料在加热卷烟使用过程中可能会出现分解等问题, 对其进行了 TG-DTG 分析。图 9(a)~(c) 所示分别为 CDA、PEG1500 和 PEG1500/CDA 膜状复合材料的 TG-DTG 曲线, 其中黑色实线为 TG 曲线, 蓝色虚线为 DTG 曲线, T_{onset} 为材料的初始分解温度。当温度为 372.3 $^{\circ}\text{C}$

时, CDA 开始分解; 当温度为 396.8 $^{\circ}\text{C}$ 时, 失重速率最大。PEG1500 的初始分解温度为 412.3 $^{\circ}\text{C}$, 达到最大失重速率时的温度为 433.9 $^{\circ}\text{C}$ 。PEG1500/CDA 膜状复合材料的初始分解温度为 393.1 $^{\circ}\text{C}$, 当温度为 434.3 $^{\circ}\text{C}$ 时失重速率达到最大值。从图 9(c) 中可以看出, PEG1500/CDA 膜状复合材料的 DTG 曲线的失重峰是由两个峰重叠产生的, 因此, 对该 DTG 曲线进行拟合分峰, 结果如图 9(d) 所示。从图 9(d) 可知, 拟合的 PEG1500/CDA 膜状复合材料的 DTG 曲线与其实际的 DTG 曲线基本重合, 且 PEG1500 与 CDA 对应的失重峰的峰面积之比接近 3 : 2, 而拟合得到

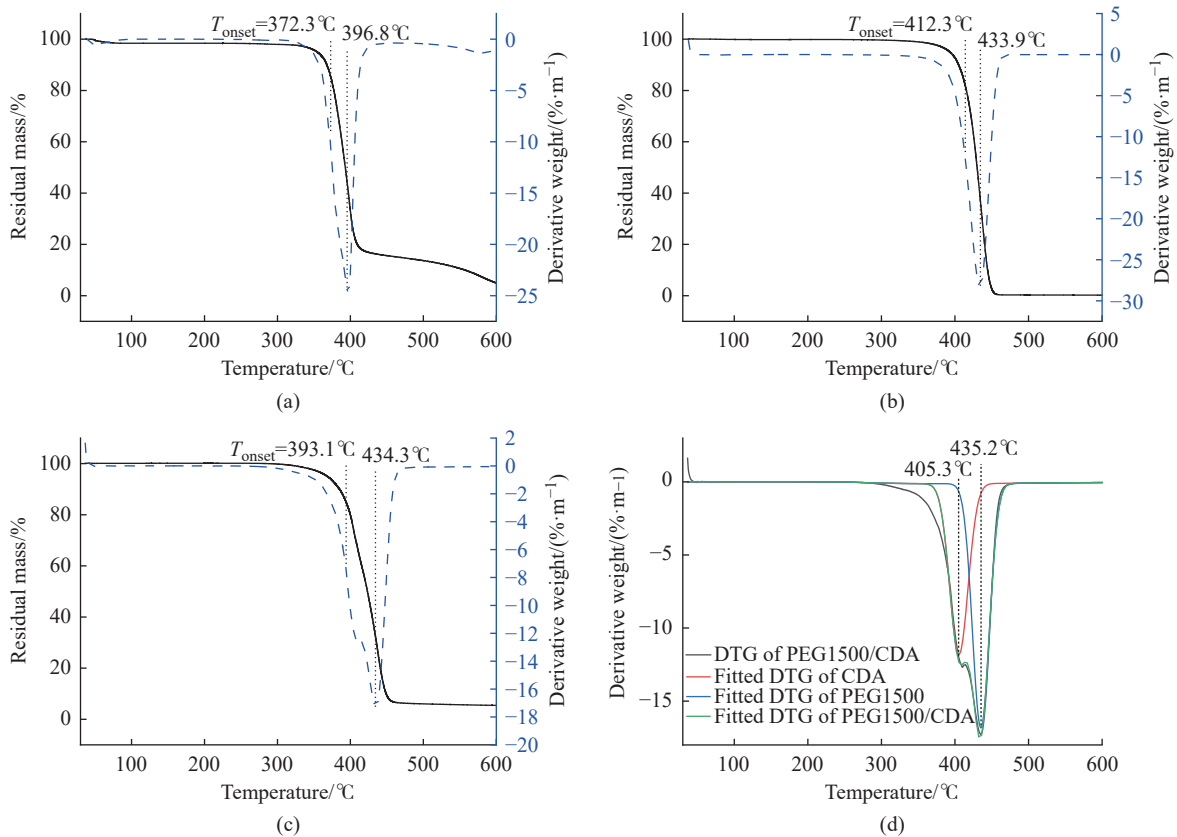


图 9 CDA(a)、PEG1500(b)、PEG1500/CDA 膜状复合材料 (c) 的 TG-DTG 曲线; CDA、PEG1500、PEG1500/CDA 膜状复合材料 DTG 曲线的拟合分峰 (d)

Fig. 9 TG-DTG curves of CDA(a), PEG1500(b) and PEG1500/CDA membrane composite material(c); Fitted peak-splitting of DTG curves of CDA, PEG1500, PEG1500/CDA membrane composite material(d)

的 CDA 和 PEG1500 的 DTG 曲线达到最大失重速率时的温度分别为 405.3 °C 和 435.2 °C。PEG1500/CDA 膜状复合材料中 CDA 达到最大失重速率时的温度从单体时的 396.8 °C 升高到了 405.3 °C, 这是因为负载在 CDA 骨架上的 PEG1500 分子覆盖了 CDA 的分解活化中心, 抑制了 CDA 分解^[22]。同时, PEG1500 分子与 CDA 分子之间存在着大量氢键, 从而提高了 PEG1500 和 CDA 的分解温度。从图 9(c) 可知, PEG1500/CDA 膜状复合降温材料的质量在 252 °C 之前基本没有发生变化, 并且烟气在到达降温材料前, 温度都在 90 °C 以下(表 5), 因此, PEG1500/CDA 膜状复合降温材料具有优良的使用安全性。

2.8 SEM 分析

图 10 为 PEG1500/CDA 膜状复合降温材料的 SEM 图, 可以看出, PEG1500 均匀地负载在 CDA 形成的骨架网络结构中。制备 PEG1500/CDA 膜状复合材料的铸膜液是由 PEG1500 与 CDA 在丙酮溶剂中共混得到的, 因此, 得到的复合材料中 PEG1500 与 CDA 分布较为均匀。当加热卷烟抽吸时, 负载在 CDA 网络结构中的 PEG1500 结晶就会发生相变吸热, 但 CDA 网络结构将 PEG1500 的热运动限制在有限空间内, 使得 PEG1500 不会渗出网络结构, 在宏观条件下呈现出固固相变的特征。

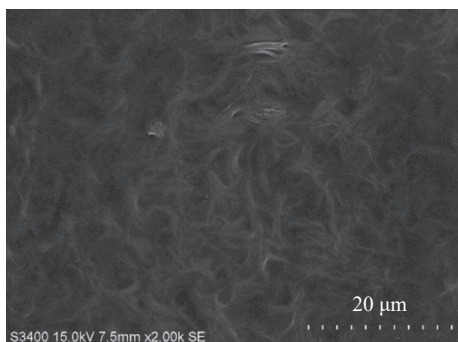


图 10 PEG1500/CDA 膜状复合材料的 SEM 图

Fig. 10 SEM image of PEG1500/CDA membrane composite material

3 结 论

本文以 CDA 为骨架材料、PEG 为相变材料, 采用溶剂共混-铺膜法制备了 PEG/CDA 膜状复合降温材料, 研究了铺膜厚度、干燥条件和铸膜液组成等对 PEG/CDA 膜状复合降温材料的物化性能和降温性能的影响, 并对复合降温材料进行了各种表征, 得出以下结论:

(1) PEG/CDA 膜状复合降温材料的最优制备方

法为: 将 1.6 g PEG1500 和 1.0 g CDA 溶于 7.4 g 丙酮溶剂中, 然后在 75 °C 水浴中搅拌冷凝回流 6 h 得到铸膜液; 使用铺膜仪将铸膜液在洁净的玻璃板上铺成 400 μm 厚的液膜, 然后在常温干燥箱中干燥 12 h, 得到 PEG1500/CDA 膜状复合降温材料; 最后将得到的膜状复合降温材料裁切成 160 mm×16 mm 的长条, 通过折叠制成降温元件。该降温元件能稳定地将加热卷烟的主流烟气温度从 67 °C 降低到 42 °C, 接装纸温度从 59 °C 降低到 50 °C, 具有优良的使用安全性和良好的工业应用前景。

(2) 在 PEG1500/CDA 膜状复合降温材料中, PEG1500 均匀地负载在 CDA 形成的骨架网络结构中, PEG1500 和 CDA 之间只是进行了物理混合, 没有发生化学反应。当加热卷烟抽吸时, 负载在 CDA 网络结构中的 PEG1500 结晶就会相变吸热, 但 CDA 网络结构将 PEG1500 的热运动限制在一定空间内, 使得 PEG1500 不会渗出网络结构, 在宏观条件下呈现出固固相变的特征。

参考文献:

- [1] DUBE M F, GREEN C R. Method of collection of smoke for analytical purposes[J]. *Recent Advances in Tobacco Science*, 1982, 8: 42-102.
- [2] 聂建群. 卷烟烟气中稠环芳烃的分析、形成及其相关降毒技术的初步研究 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2006.
- [3] 江文伟. 低焦油低烟碱卷烟的趋势继续上升 [J]. *烟草科技*, 1982(2): 51-57.
- [4] 耿永勤, 刘春波, 刘汉青, 等. 热裂解-气质联用技术在卷烟加工与质量控制中的应用研究进展 [J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(S1): 196-201.
- [5] 李翔, 谢复炜, 刘惠民. 新型烟草制品毒理学评价研究进展 [J]. *烟草科技*, 2016, 49(1): 88-93.
- [6] 蔡留学. 新型烟草制品未来发展研究 [C]//中国烟草学会 2016 年学术年会论文集. 北京: [s.n.], 2016: 1-4.
- [7] 辜菊水, 王宏, 屈湘辉, 等. 烟草经济新常态下卷烟品牌营销策略分析 [J]. *中国烟草学报*, 2016, 22(3): 109-115.
- [8] ZUBER G, MEYER C, SANNA D, *et al.* Aerosol-generating article having an aerosol-cooling element: US201214378466 [P]. 2012-12-28.
- [9] 卢昕博, 董晨晓, 徐建, 等. 用于加热卷烟的石蜡改性二醋酸纤维素降温滤嘴的制备与表征 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2024, 50(3): 377-382.
- [10] 郭新月, 杨占平, 宋晓梅, 等. 加热不燃烧卷烟烟气降温技术研究进展 [J]. *中国烟草学报*, 2020, 26(3): 24-32.
- [11] P•迈特弗, T•巴德特谢尔. 与内部加热元件一起使用的发烟制品: CN201380044053.7[P]. 2013-06-20.
- [12] 马扩彦, 刘义波, 唐杰, 等. 聚乳酸膜材料在加热卷烟中的

- 应用研究 [J]. 中国烟草学报, 2022, 28(3): 9-16.
- [13] 韩大男, 李长昱, 韩政昊, 等. 气溶胶产生物品: CN201721768581.9[P]. 2017-12-18.
- [14] 雷萍, 袁明伟, 尚善斋, 等. 聚乳酸降温膜的研究 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2018, 27(1): 27-30,38.
- [15] 杨涛, 杨紫刚, 范馨雷, 等. 一种用于降低烟气温度低吸阻聚乳酸丝束滤棒的制备方法: CN201810352351.7[P]. 2018-04-19.
- [16] 王珍, 杨涛, 沈彦文, 等. 烟气温度和释放香味的纸管及其用途: CN201711427033.4[P]. 2017-12-26.
- [17] EDGAR K J, BUCHANAN C M, DEBENHAM J S, *et al.* Advances in cellulose ester performance and application[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1605-1688.
- [18] LIANG W C, HOU J, FANG X C, *et al.* Synthesis of cellulose diacetate based copolymer electrospun nanofibers for tissues scaffold[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 443: 374-381.
- [19] 郭元强, 梁学海. 纤维素/聚乙二醇共混物的相容性及形态结构研究 [J]. 纤维素科学与技术, 1999(1): 9-14.
- [20] 郭元强, 吕社辉, 叶四化, 等. 聚乙二醇-纤维素接枝物固态相变材料的贮热性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(1): 176-179.
- [21] YANG J H. Origin of double melting peaks of α -form isotactic polypropylene: Recrystallization and lamellar thickness hierarchy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(3): 1520-1526.
- [22] 韩旭, 李疏芬, 赵凤起, 等. 富勒烯灰对聚乙二醇热分解和红外光谱的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(12): 2789-2792.

Preparation of PEG/CDA Membrane Composite Cooling Material and Its Application in Heated Tobacco Product

LU Xinbo¹, ZHANG Zile², XU Jian¹, JIANG Jian¹, DONG Chenxiao², XIAO Weiqiang¹,
SUN Qianhui², GUO Yanglong²

(1. China Tobacco Zhejiang Industrial Co. Ltd, Hangzhou 310008, China; 2. Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, cellulose diacetate (CDA) was employed as the skeleton material and polyethylene glycol (PEG) as the phase change material to fabricate a PEG/CDA membrane composite cooling material via solvent blending and membrane casting. The effects of casting thickness, drying conditions, and casting solution composition on the physicochemical properties and cooling performance of the composite were investigated. The optimal preparation process was as follows: 1.6 g PEG1500 and 1.0 g CDA were dissolved in 7.4 g acetone, and the mixture was stirred and refluxed in a 75 °C water bath for 6 h to obtain the casting solution. A membrane casting instrument spread the solution into a 400 μm liquid film on a clean glass plate, which was then dried at room temperature for 12 h in a drying oven to yield the PEG1500/CDA composite. Subsequently, the composite was cut into 160 mm \times 16 mm strips and folded to form cooling elements. These elements stably reduced the mainstream smoke temperature of heated tobacco products from 67 °C to 42 °C and the tipping paper temperature from 59 °C to 50 °C, demonstrating excellent operational safety and promising industrial application prospects. In the composite, PEG1500 is uniformly loaded in the CDA-derived skeleton network. During the smoking of heated tobacco products, PEG1500 crystals in the network absorb heat via phase change, while the CDA network restricts the thermal motion of PEG1500 within a confined space. Consequently, PEG1500 does not leak, exhibiting solid-solid phase change characteristics under macroscopic conditions.

Key words: heated tobacco product; polyethylene glycol; cellulose diacetate; membrane composite cooling material; temperature of the mainstream smoke

(责任编辑: 张欣)