

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.004

一种用于电子烟烟弹的多孔导电复合材料

陶志祥,吕意,黄进,夏先平,蔡道生

(华中科技大学材料科学与工程,武汉 430074)

摘要:采用注射成型工艺和微粒浸出技术成功制备了碳纤维填充低密度聚乙烯 (PE-LD/CF) 多孔复合材料,其具有自限温性能且不含金属成分,用作电子烟烟弹可以有效消除传统电子烟线圈浸出的重金属离子和丙二醇受热氧化产生的有毒羟基化合物的危害。研究表明,PE-LD/CF 多孔复合材料仅仅是 CF 和 PE-LD 的简单混合物,其主要孔隙直径约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,有效孔隙率为 23.79%。PE-LD/CF 多孔复合材料具有明显正温度系数 (PTC) 效应且 PTC 强度约为 1.82,其自发热最高温度为 68.4°C ,且其加载尼古丁后自发热最高温度 (43.5°C) 远低于丙二醇溶液沸点 (132°C),理论上可以消除传统电子烟产生的羟基化合物的危害,其尼古丁释放浓度能在较长时间内保持稳定且释放量约为 $1.6\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。结果表明,这种多孔复合材料可以取代传统电子烟烟弹。

关键词:碳纤维;聚合物基复合材料;热性能;孔隙率

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0019-05

A Porous Conductive Polymer Composite for Cartomizer of Electronic Cigarettes

Tao Zhixiang, Lyu Yi, Huang Jin, Xia Xianping, Cai Daosheng

(School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract : To eliminate toxic metals brought by leaching of heating coil metals and harmful carbonyl compounds generated by oxidation of e-liquid surrounded the heated heating coil in e-cigarettes aerosols, carbon fiber (CF) filled low-density polyethylene (PE-LD) porous composite with self-temperature-control heating property and nonmetallic fillers was prepared by using a combined technique of injection molding and particulate leaching. The results show that this porous composite is a hybrid of CF and PE-LD, its main pore diameter is around $1\sim 2\ \mu\text{m}$ and its effective porosity is 23.79%. Its positive temperature coefficient (PTC) effect is strong and its PTC intensity is about 1.82, its highest self-heating temperature is about 68.4°C , its highest self-heating temperature (43.5°C) after loading nicotine is far below the boiling point (132°C) of the glycol/water mixture, indicating theoretically that harmful carbonyl compounds can be eliminated, its released concentration of nicotine can keep constant for a long time and the released concentration of nicotine is around $1.6\ \mu\text{g}/\text{mL}$. These results indicate that this porous composite can replace the traditional cartomizer for e-cigarettes.

Keywords : carbon fiber ; polymer-matrix composite ; thermal property ; porosity

电子烟在使用过程中比传统香烟燃烧产生的有害物质要少得多^[1],而且可作为戒烟产品使用^[2],因此近些年引起了广泛的关注和使用^[3-4]。电子烟一般由雾化器、药筒、加热线圈、可充电电池、压力传感器、发光二极管等组成,雾化器、药筒和加热线圈组合被称为烟弹。电子烟在使用过程中,烟弹中的加热线圈加热并雾化药筒中含有尼古丁的丙二醇溶液得到烟气,然而相关实验研究发现,电子烟烟气中含有危害身体健康的铬、镍、铅等重金属离子^[5]和甲醛、乙醛、丙烯醛等羟基化合物^[6],烟气中的重金属离子是由含重金属的合金加热线圈与烟液直接接触浸出产生的,而烟气中的羟基化合物是由丙二醇溶液与加热丝接触时被加热氧化产生的。研究结果

表明^[7],当加热线圈的温度低于丙二醇溶液(丙二醇:水=88:12)的沸点(132°C),时,将会产生很少的羟基化合物,然而,目前大多数电子烟加热线圈的加热温度都高于 180°C ^[8-9]。为了解决上述问题,很有必要开发一种不含金属且自发热温度较低的自限温烟弹材料。

聚合物基导电复合材料 (CPCs) 由于其容易调控的导电性能和独特的正温度系数 (PTC) 效应,在最近几十年被得到广泛的研究和应用^[10-12]。不含金属的多孔 CPCs 可以被用于开发新型的电子烟烟弹,其多孔结构可用于存储液态尼古丁,而自限温性

联系人:蔡道生,博士,主要从事 3D 打印及复合材料相关研究

收稿日期:2017-02-17

能可以保证尼古丁稳定释放,且通过调整孔隙率、自限温温度和尼古丁溶液浓度还可以调控尼古丁释放量。低密度聚乙烯(PE-LD)是一种无毒且软化温度较低的半晶型聚合物,PE-LD基复合材料可以保证较低的自限温温度和较强的PTC效应。碳纤维(CF)是一种价格低廉且导电性能优异的填料,CF填充的复合材料可以保证较好的导电性。聚氧化乙烯(PEO)是一种无毒且水溶性极强的聚合物^[13],PEO常被用作致孔剂,其制备的多孔材料可以保证无有机溶剂残留。查阅大量文献发现,目前还没有将多孔导电复合材料用于电子烟烟弹的相关研究。笔者以PE-LD为基体,CF为导电填料,PEO为致孔剂,水作为抽提溶剂,采用注射成型工艺和微粒浸出技术^[14],创新性地成功制备了PE-LD/CF多孔复合材料并尝试将其用于电子烟烟弹,对其组织结构、PTC效应、自限温性能以及尼古丁释放行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LD: 软化温度为108~126℃,熔体流动速率为0.15~0.35 g/(10 min)(463 K,2.26 kg),使用前粉碎成粒径为250 μm的粉末,中国兰州石化有限公司;

CF: 直径为7 μm,平均长度为1 mm,杭州高科复合材料有限公司;

PEO: 熔点为65~67℃,相对分子量约为 4.5×10^5 ,上海联胜化工有限公司;

导电银浆: ZB2567,南京中贝电子有限公司;

尼古丁: 纯度大于99.5%,西安连辰进出口有限公司;

其它化学试剂: 均为分析纯,市售。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: AL204型, Mettler Toledo公司;

注塑机: SA100/600型, 宁波海天塑机集团有限公司;

数显恒温搅拌循环水箱: HH-60型, 常州国华电器有限公司;

电热恒温真空干燥箱: WO-876-1型, 上海中南医药机械有限公司;

三维混合机: HD-2型, 长沙市常宏制药机械设备有限公司;

紫外可见分光光度计: UV-2102PC型, 尤尼柯(上海)仪器有限公司;

开关型直流稳压电源: KXN-305D型, 深圳兆信电子仪器设备有限公司;

数字万用表: 115C型, 美国Fluke公司;

数字温度表: 54 II B型, 美国Fluke公司;

X射线衍射(XRD)仪: X'Pert PRO型, 荷兰帕纳科公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Nova NanoSEM 450型, 荷兰FEI公司;

全自动压汞仪: Autopore IV 9500型, 美国Micromeritics公司。

1.3 试样制备

分别称量104 g CF, 56 g PE-LD和40 g PEO, 并将其倒入三维搅拌机中混合40 min, 随后将混合物倒入注塑机中注射成型。注塑机工艺参数为: 加热温度180℃, 注塑温度160℃, 注射速率为最大注射速率的60%, 注塑压力为75 MPa, 保压压力为30 MPa, 保压时间为0.8 s。通过注射成型得到尺寸为17 mm×8.5 mm×8.5 mm的PE-LD/CF/PEO复合材料试样, 再将其放入流动的冷水中浸泡120 h, 利用PEO优异的水溶性抽提出试样中的PEO, 最后取出试样并在110℃烘箱中真空烘干1 h, 即可得到PE-LD/CF多孔复合材料试样。

随机取出20个PE-LD/CF多孔复合材料试样, 用导电银浆将尺寸为20 mm×10 mm的铜片粘在试样两端, 并将其在60℃烘箱中放置12 h, 以确保银浆固化, 随后取出试样在空气中冷却至室温。随机取出10个连接铜电极的试样并将其完全浸没在液态尼古丁中30 min, 随后取出试样并用滤纸将试样表面和铜片上的尼古丁轻轻擦拭干净。

1.4 性能测试

XRD测试: 利用XRD仪对CF, PE-LD, PEO以及PE-LD/CF多孔复合材料试样进行扫描测试, 2θ扫描范围为5°~85°, 扫描速率为5°/min, 分析其物相组成。

FESEM测试: 将PE-LD/CF多孔复合材料试样在液氮中浸泡15 min后脆断, 喷金后观察断面形貌。

压汞法(MIP)测试: 将PE-LD/CF多孔复合材料试样放入到15 mL的膨胀计中并抽真空, 随后在膨胀计中注入汞并用MIP进行分析测试, 测试范围从低压0.018 MPa至高压200 MPa。利用MIP分析PE-LD/CF多孔复合材料的孔隙结构。

温度电阻关系测试: 取出5个连接铜电极的

PE-LD/CF 多孔复合材料试样,将万用表的两极分别连接试样两端的铜电极,随后将多孔复合材料试样放入烘箱中以约 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温,记录不同温度下多孔复合材料试样的电阻。

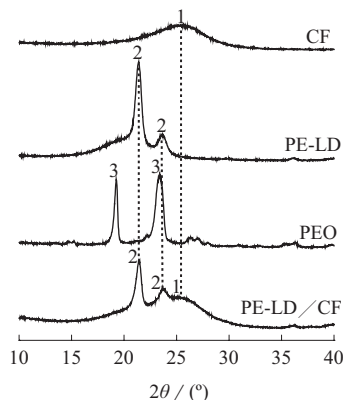
自限温性能测试:分别取出 5 个连接铜电极且未加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料试样和 5 个连接铜电极且加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料试样,用 3.7 V 直流电源分别连接铜电极两端,将多孔复合材料试样放入带有小孔的密封试管中,温度表热电偶紧贴多孔复合材料试样表面,所有导线从小孔中引出,电源通电后记录 20 min 内多孔复合材料试样的表面温度变化。

尼古丁释放行为测试:采用紫外可见吸收光谱法^[15]测试 PE-LD/CF 多孔复合材料试样的尼古丁释放行为。用配制好的尼古丁标准液按下述方法测试溶液吸光度并绘制尼古丁浓度与吸光度的标准曲线。测试过程如下:将加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料试样连接电源后放入密封试管中,试管带有一个进气小孔和一个出气小孔,电源通电后每隔 30 s 从出气孔抽出 35 mL 气体溶于 40 mL 蒸馏水中。准确量取 1.5 mL KMnO_4 溶液(浓度为 0.0125 mol/L)和 2 mL NaOH 溶液(浓度为 6 mol/L)于带刻度的试管中,轻轻摇匀后加入 15 mL 待测溶液并定容至 20 mL,随后将试管在 100°C 水中加热 7.5 min,最后冷却至室温并定容至 25 mL,取出 2 mL 溶液在 610 nm 波长下测试吸光度并换算即可得到尼古丁的释放浓度。

2 结果与讨论

2.1 组织和结构分析

CF, PE-LD, PEO 及 PE-LD/CF 多孔复合材料的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—CF 峰; 2—PE-LD 峰; 3—PEO 峰

图 1 试样的 XRD 图谱

由图 1 可知, PE-LD/CF 多孔复合材料的图谱仅有 CF 和 PE-LD 的特征衍射峰,说明 PE-LD/CF 多孔复合材料是 CF 和 PE-LD 的简单混合物,同时 PE-LD/CF 多孔复合材料中没有发现 PEO 的特征衍射峰,说明 PEO 已经从复合材料中抽提出来。结果也证实 PE-LD/CF 多孔复合材料中不含任何金属成分,说明这种复合材料用作电子烟烟弹时可以避免传统电子烟中加热线圈产生的重金属危害。

图 2、图 3 分别为 PE-LD/CF 多孔复合材料的断面形貌和孔径分布曲线。

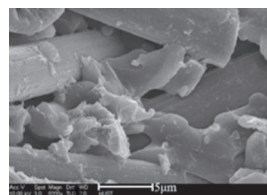


图 2 PE-LD/CF 多孔复合材料的断面形貌

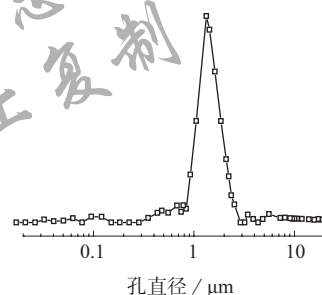


图 3 PE-LD/CF 多孔复合材料的孔径分布曲线

由图 2 可以明显看到, PE-LD/CF 多孔复合材料中有许多不规则的孔隙分布在 CF 附近,并且 PE-LD 基体连接着无规则分布的 CF, CF 之间也相互接触形成导电网络,因此 PE-LD/CF 多孔复合材料具有导电性。

由图 3 可以看到, PE-LD/CF 多孔复合材料的主要孔径约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,并且 MIP 测试结果显示,其有效孔隙率为 23.79%。显然 PE-LD/CF 多孔复合材料的多孔结构可以用于存储尼古丁,并且可以通过改变 PEO 的含量来改变其孔隙率,从而控制尼古丁加载量。

2.2 温度与电阻关系分析

PE-LD/CF 多孔复合材料的温度与电阻关系是影响其自限温性能的主要因素,图 4 为 PE-LD/CF 多孔复合材料的温度与电阻关系曲线,虚线表示其电阻波动范围。

PE-LD/CF 多孔复合材料的室温电阻和标准差分别为 $5.2\text{ }\Omega$ 和 $0.87\text{ }\Omega$ 。由图 4 可知,当加热

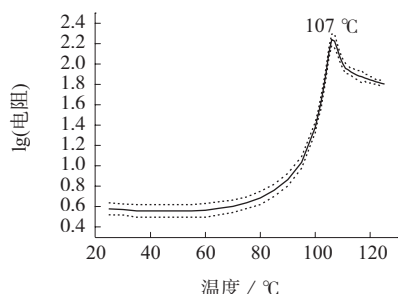


图4 PE-LD/CF多孔复合材料的温度与电阻关系曲线

温度从室温上升到 80℃时,多孔复合材料的电阻缓慢上升,而当加热温度高于 80℃而低于 PE-LD 初始软化温度 (107℃) 时,多孔复合材料的电阻急剧上升。这种现象是 PTC 效应,可以用最大电阻与室温电阻之比表示 PTC 强度,即 PE-LD/CF 多孔复合材料的 PTC 强度约为 1.82。而 PTC 效应可以用导电链与热膨胀模型^[16]解释,由于 PE-LD 和 CF 的热膨胀系数差异较大,当 PE-LD 受热发生膨胀后导致 CF 之间的接触被破坏,因此导电网络受到破坏,多孔复合材料电阻增大。PE-LD 基体分子链在室温至 80℃活动较弱,热膨胀较小,因此导电网络破坏较小,多孔复合材料电阻变化较小,而 PE-LD 基体分子链在高于 80℃时活动剧烈,热膨胀明显增加,因此导电网络迅速破坏,试样电阻明显增大。当温度高于 107℃时,多孔复合材料的电阻逐渐减小,这是因为 PE-LD 基体逐渐软化,CF 可以运动并重新接触形成新的导电网络,导致多孔复合材料的电阻逐渐减小,即多孔复合材料呈现负温度系数 (NTC) 效应。

2.3 自限温性能分析

图5为加载及未加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料自限温性能曲线,虚线表示其温度波动范围。

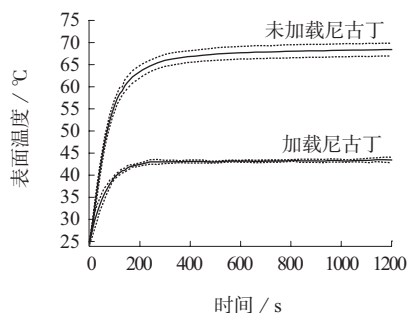


图5 PE-LD/CF多孔复合材料的自限温性能曲线

由图5可知,两种多孔复合材料的表面温度随着时间的增加先迅速增大,随后达到最高自发发热温度并保持恒定。由焦耳热定律 $Q=(U^2/R) \times t$ (Q 为

发热量, U 为加载电压, R 为电阻, t 为加载电压时间) 可知,多孔复合材料的电阻较小时,自发发热量大,因此表面温度上升快,而当多孔复合材料自身温度较高时,电阻明显增加,因此发热量下降,最终发热量与散热量保持平衡,即多孔复合材料的表面温度保持稳定。加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料的自发发热温度 (43.5℃) 明显比未加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料的自发发热温度 (68.4℃) 低得多。这是由于尼古丁蒸发过程中会吸收大量的热量,而且 PE-LD/CF 多孔复合材料的最高发热温度明显低于丙二醇溶液的沸点 (132℃)。理论上表明, PE-LD/CF 多孔复合材料用作电子烟烟弹时可以避免传统电子烟中丙二醇溶液受热氧化产生的有毒羟基化合物的危害。

2.4 尼古丁释放行为分析

在 3.7 V 电压下,加载尼古丁的 PE-LD/CF 多孔复合材料的尼古丁释放行为曲线如图6所示。

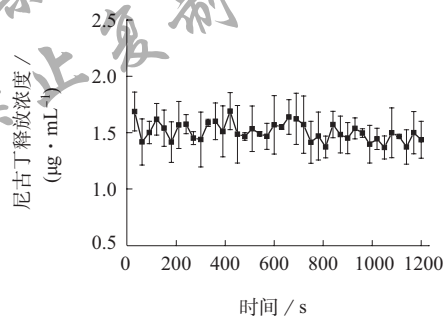


图6 PE-LD/CF多孔复合材料尼古丁释放行为曲线

从图6明显可以看到, PE-LD/CF 多孔复合材料的尼古丁释放浓度长时间保持约 1.6 $\mu\text{g/mL}$ 。如果 PE-LD/CF 多孔复合材料完全加载纯尼古丁,通过称量加载尼古丁前后多孔复合材料试样的质量可知,加载尼古丁的质量约为 200 mg,一口烟气最多 50 mL,那么至少吸 2500 口才能完全消耗完多孔复合材料中的尼古丁,其比传统电子烟烟弹具有更高的利用率。此外,通过改变尼古丁溶液浓度和自限温温度,能够容易调控 PE-LD/CF 多孔复合材料的尼古丁释放浓度,尼古丁溶液浓度可以通过尼古丁和丙二醇溶液比例来控制,而自限温温度可以通过改变多孔复合材料的电阻或者外加电源电压来控制。

3 结论

(1) 采用注射成型工艺和微粒浸出技术成功制备了 PE-LD/CF 多孔复合材料,其仅是 CF 和 PE-LD 的简单混合物,不含金属成分,其用作电子

烟烟弹可以避免传统电子烟中加热线圈产生的重金属危害。

(2) PE-LD/CF 多孔复合材料具有相互连通的孔隙结构,其主要孔径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,且有效孔隙率为 23.79%,其孔隙结构可以用于储存尼古丁溶液。

(3) PE-LD/CF 多孔复合材料具有明显的 PTC 效应、优异的自限温性能和稳定的尼古丁释放行为,其 PTC 强度、自限温温度和尼古丁释放浓度分别为 1.82, 68.4℃ 和 $1.6 \mu\text{g/mL}$ 。加载尼古丁后的 PE-LD/CF 多孔复合材料的自限温温度为 43.5℃,远远低于丙二醇溶液沸点 (132℃),表明其用作电子烟烟弹可以避免传统电子烟中丙二醇溶液受热氧化产生的有毒羟基化合物的危害。

(4) PE-LD/CF 多孔复合材料可以避免传统电子烟烟弹的两大危害且其能实现尼古丁稳定控制释放,因此可以替代传统电子烟烟弹。

参考文献

- [1] Romagna G, Alliffranchini E, Bocchietto E, et al. Cytotoxicity evaluation of electronic cigarette vapor extract on cultured mammalian fibroblasts (Clear Stream-LIFE): Comparison with tobacco cigarette smoke extract[J]. *Inhalation Toxicology*, 2013, 25(6):354-361.
- [2] Siegel M B, Tanwar K L, Wood K S. Electronic cigarettes as a smoking-cessation tool results from an online survey[J]. *American Journal of Preventive Medicine*, 2011, 40(4):472-475.
- [3] Brown J, West R, Beard E, et al. Prevalence and characteristics of e-cigarette users in great britain: findings from a general population survey of smokers[J]. *Addictive Behaviors*, 2014, 39(6):1120-1125.
- [4] Camenga D R, Delmerico J, Kong G, et al. Trends in use of electronic nicotine delivery systems by adolescents[J]. *Addictive Behaviors*, 2014, 39(1):338-340.
- [5] Hess C A, Olmedo P, Navas-Acien A, et al. E-cigarettes as a source of toxic and potentially carcinogenic metals[J]. *Environmental Research*, 2017, 152:221-225.
- [6] Bekki K, Uchiyama S, Ohta K, et al. Carbonyl Compounds Generated from Electronic Cigarettes[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2014, 11(11):11192-11200.
- [7] Kaiser M A, Prasad S, Liles T, et al. A decade of e-cigarettes: Limited research & unresolved safety concerns[J]. *Toxicology*, 2016, 365:67-75.
- [8] Zhao Tongke, Shu Shi, Guo Qiuju, et al. Effects of design parameters and puff topography on heating coil temperature and mainstream aerosols in electronic cigarettes[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 134:61-69.
- [9] Geiss O, Bianchi I, Barrero-Moreno J. Correlation of volatile carbonyl yields emitted by e-cigarettes with the temperature of the heating coil and the perceived sensorial quality of the generated vapours[J]. *International Journal of Hygiene & Environmental Health*, 2016, 219(3):268-277.
- [10] Sun Xinying, Liu Xu, Shen Xi, et al. Graphene foam / carbon nanotube / poly(dimethyl siloxane) composites for exceptional microwave shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 85:199-206.
- [11] Ma Lifeng, Bao Ruiying, Dou Rui, et al. Conductive thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on polypropylene (PP) / ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blend: From strain sensor to highly stretchable conductor[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 128:176-184.
- [12] Hambach M, Möller H, Neumann T, et al. Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 90:465-470.
- [13] Anderson J A, Lamichhane S, Remund T, et al. Preparation, characterization, in vitro, drug release, and cellular interactions of tailored paclitaxel releasing polyethylene oxide films for drug-coated balloons[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 29:333-351.
- [14] Qi Cheng, Xia Xianping, Zhang Weiwei, et al. Indomethacin / Cu / PE-LD porous composite for medicated copper intrauterine devices with controlled release performances[J]. *Composites Science & Technology*, 2012, 72(3):428-434.
- [15] Al-Tamrah S A. Spectrophotometric determination of nicotine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 379(1-2):75-80.
- [16] 胡洪亮. 碳基材料掺杂聚合物复合材料制备及 PTC 行为研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

Hu Hongliang. Study on the preparation and PTC behavior of carbon-based doped polymer composites[D]. Changchun: Jilin University, 2013.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2017 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2017 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355