



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104845301 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201510280524.5

C09C 3/08(2006.01)

(22)申请日 2015.05.27

C09C 3/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B29C 47/92(2006.01)

申请公布号 CN 104845301 A

B29L 7/00(2006.01)

(43)申请公布日 2015.08.19

(56)对比文件

(73)专利权人 北京服装学院

CN 101868567 A,2010.10.20,

地址 100029 北京市朝阳区樱花东街甲2号

张扬.二氧化钛/聚氨酯紫外光屏蔽涂层的制备.《中国硕士学位论文 工程科技I辑》.2009, 1.2节.

专利权人 中国科学院化学研究所

(72)发明人 李根 张秀芹 王峰 梁宁宁

王锐 阳明书

EL-Toni,et al.Control of silica,shell thickness and microporosity of tiania-silica care-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titaina.《colloid and interface science》.2006,第300卷123-30.

(74)专利代理机构 北京康思博达知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11426

代理人 刘冬梅 路永斌

EL-Toni,et al.Control of silica,shell thickness and microporosity of tiania-silica care-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titaina.《colloid and interface science》.2006,第300卷123-30.

(51)Int.Cl.

C08L 67/04(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 5/134(2006.01)

C09C 1/36(2006.01)

审查员 黄姗

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

强。

一种紫外线屏蔽剂及其制备方法和包含该紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种紫外线屏蔽剂及其制备方法和包含该紫外线屏蔽剂的聚乳酸膜及其制备方法,所述紫外线屏蔽剂以纳米二氧化钛为核材料,以正硅酸酯作为纳米二氧化硅的原料,在纳米二氧化钛表面包覆纳米二氧化硅层,制得的紫外屏蔽剂同时具有良好的紫外屏蔽作用和可见光透过作用,在聚乳酸树脂中加入上述紫外线屏蔽剂和热稳定剂,制成母粒,再用制得的母粒进行压膜,制得的聚乳酸薄膜具有良好的透明性和紫外线屏蔽性,而且无毒、不易渗出、稳定性

1. 一种包含紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜,其特征在于,所述聚乳酸薄膜由包括以下重量配比的组分制得:

聚乳酸树脂	95~99重量份,
紫外线屏蔽剂	0.1~5重量份,
热稳定剂	0.1~0.5重量份,

所述紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,以纳米二氧化钛为核材料,以纳米二氧化硅壳层材料,所述紫外线屏蔽剂的制备方法包括以下步骤:

(1-1) 采用超声振荡将纳米二氧化钛分散于异丙醇中,所述纳米二氧化钛为二氧化钛纳米棒,其长为30~80nm,直径5~10nm,所述纳米二氧化钛与异丙醇的用量比为纳米二氧化钛的重量:异丙醇的体积=(0.01~0.1)重量份:1体积份,其中,基于1g为1重量份,基于1mL为1体积份,调节体系pH至9~10;

(1-2) 向步骤1-1体系中加入正硅酸酯,所述正硅酸酯选自正硅酸四乙酯、正硅酸四甲酯、正硅酸四丙酯、正硅酸四丁酯中的一种或多种,升温,搅拌,正硅酸酯与异丙醇的体积比为(2~8):100;

(1-3) 将步骤1-2制得的反应混合物过滤、洗涤、干燥,即得紫外线屏蔽剂,制得的紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,核材料为纳米二氧化钛,壳层材料为纳米二氧化硅,所述核材料纳米二氧化钛为二氧化钛纳米棒,其长为30~80nm,直径5~10nm,由纳米二氧化硅形成的壳层的厚度为3~8nm,紫外线屏蔽剂的核壳质量比为0.5:1~1.1:1。

2. 根据权利要求1所述的聚乳酸薄膜,其特征在于,在步骤1-2中,所述正硅酸酯为正硅酸四乙酯。

## 一种紫外线屏蔽剂及其制备方法和包含该紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,涉及一种紫外线屏蔽剂及其制备方法和包含该紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着国民经济的高速发展,高分子材料的使用已经渗透到人们生活的各个领域,给我们的生活带来了极大的便利,尤其是高分子薄膜材料,应用面极为广泛。然而,绝大多数高分子薄膜材料在大自然中难以降解,导致了严重的环境污染问题。同时合成这类高分子薄膜的原料来源于有限且不可再生的石油资源,这不符合人类可持续发展的要求。随着资源的日益短缺及人们对环境问题的高度关注,开发完全可生物降解性高分子薄膜材料已成为现今国内外研究热点。

[0003] 聚乳酸(PLA)可采用玉米淀粉等可再生资源加工制造,减少了对传统石油资源的依赖,并且PLA是一种无毒、易加工、可完全生物降解的聚合物,它具有较好的化学惰性和良好的生物相容性,可应用于薄膜、纤维和塑料等领域,PLA薄膜在农用地膜、商品包装膜、垃圾袋和电子屏幕保护膜等方面具有巨大的应用潜力,然而,PLA存在紫外线屏蔽性能差的缺点,一定程度上限制了它的使用。

[0004] 长波紫外线辐射(UV-A,315~380nm)会使皮肤老化,可能引起皮肤癌;中波紫外线辐射(UV-B,280~315nm),会引起细胞内的DNA改变,细胞的自身修复功能减弱,免疫机制减退,引起皮肤红肿和灼伤,甚至可能引起皮肤癌和白内障。由于大气层的吸收,很少的短波紫外线辐射(UV-C,200~280nm)能够到达地面。

[0005] 目前提高聚乳酸薄膜紫外线屏蔽性能的方法主要是通过添加紫外线屏蔽剂。紫外线屏蔽剂可以分为两类,一类是有机紫外线屏蔽剂,主要有水杨酸苯酯类、邻羟基二苯甲酮类、邻羟基苯并三唑类和羟基苯三嗪类等;另一类是无机紫外线屏蔽剂,主要有氧化锌,二氧化钛,氧化铁,滑石粉和炭黑等。然而,有机紫外线屏蔽剂均为小分子,存在有毒、易渗出和稳定性差的缺点,无机紫外线屏蔽剂存在添加量大、可见光透明性差和聚合物基体性能损失严重的缺点。

[0006] 现有技术中,存在使用超细二氧化钛作为紫外线屏蔽剂的方法,如中国专利CN103724957A使用超细二氧化钛代替传统的有机紫外线屏蔽剂,通过吹塑制得聚乳酸薄膜,其超细二氧化钛粒径分布在150~240nm,且未提及紫外线屏蔽效果。

[0007] 现有技术中,还存在以二氧化钛和二氧化硅复合粉体作为紫外线屏蔽剂的方法,如中国专利CN 102304313 A,公开了一种涂料及其制备方法,其在涂料中添加二氧化钛和二氧化硅复合粉体,其对紫外线具有一定的屏蔽作用,但未涉及在膜制品,尤其是PLA膜制品中对紫外线的屏蔽作用,更未涉及在膜制品,尤其是PLA膜制品中对可见光的透过效果。

[0008] 因此,亟待开发一种对紫外线具有良好屏蔽作用,同时对可见光具有良好透过效果的紫外线屏蔽剂及其制备方法和对紫外线具有良好屏蔽作用,同时对可见光具有良好透

过效果的PLA膜。

## 发明内容

[0009] 为了解决上述问题,本发明人进行了锐意研究,结果发现:以纳米二氧化钛为核材料,以正硅酸酯作为纳米二氧化硅的原料,在纳米二氧化钛表面包覆纳米二氧化硅层,制得的紫外线屏蔽剂同时具有良好的紫外屏蔽作用和可见光透过作用,在聚乳酸树脂中加入上述紫外线屏蔽剂和热稳定剂,制成母粒,再用制得的母粒进行压膜,制得的聚乳酸薄膜具有良好的透明性和紫外线屏蔽性,而且无毒、不易渗出、稳定性强,从而完成了本发明。

[0010] 本发明的目的在于提供以下方面:

[0011] 第一方面,本发明提供一种制备紫外线屏蔽剂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0012] (1-1) 将纳米二氧化钛分散于有机溶剂中,调节体系pH;

[0013] (1-2) 向步骤1-1体系中加入正硅酸酯,升温,搅拌;

[0014] (1-3) 将步骤1-2制得的反应混合物过滤、洗涤、干燥,即得紫外线屏蔽剂。

[0015] 第二方面,本发明还提供一种根据上述方法制得的紫外线屏蔽剂,其特征在于,所述紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,核材料为纳米二氧化钛,壳层材料为纳米二氧化硅。

[0016] 第三方面,本发明还提供一种包含第二方面所述紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜,其特征在于,所述聚乳酸薄膜由包括以下重量配比的组分制得:

[0017] 聚乳酸树脂 95~99重量份

[0018] 第二方面所述紫外线屏蔽剂 0.1~5重量份

[0019] 热稳定剂 0.1~0.5重量份。

[0020] 第四方面,本发明还提供一种制备上述聚乳酸薄膜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0021] (2-1) 将聚乳酸树脂、紫外线屏蔽剂和热稳定剂混合;

[0022] (2-2) 将步骤2-1混合后的混合物进行熔融挤出造粒,得到母粒;

[0023] (2-3) 使用步骤2-2制得的母粒进行压膜。

[0024] 第五方面,本发明还提供上述第一方面所述紫外线屏蔽剂在保持聚乳酸薄膜可见光透过性和增强紫外线屏蔽性方面的应用。

## 附图说明

[0025] 图1示出本发明所用纳米TiO<sub>2</sub>的透射电镜图;

[0026] 图2示出本发明所用纳米TiO<sub>2</sub>的透射电镜图;

[0027] 图3示出实施例1制得紫外线屏蔽剂的透射电镜图;

[0028] 图4示出实施例1制得紫外线屏蔽剂的透射电镜图;

[0029] 图5示出实施例1制得的聚乳酸薄膜的透射电镜图;

[0030] 图6示出实施例1制得的聚乳酸薄膜的透射电镜图;

[0031] 图7示出实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜应力应变测试结果图;

[0032] 图8示出实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜在可见光下的照片;

[0033] 图9示出实施例1和对比例1制得聚乳酸薄膜紫外-可见吸收光谱测试结果图。

## 具体实施方式

[0034] 下面通过对本发明进行详细说明,本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0035] 以下详述本发明。

[0036] 根据本发明的第一方面,提供一种制备紫外线屏蔽剂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0037] 步骤1-1,将纳米二氧化钛分散于有机溶剂中,调节体系pH。

[0038] 纳米二氧化钛具有紫外线屏蔽作用,但现有技术中商品化的纳米二氧化钛的团聚严重,而团聚后的纳米二氧化钛在基体中的分散性大大降低,与基体的相容性小,在制得的产品中以小颗粒的形式存在,降低产品品质,尤其是产品的透明性和力学性能降低严重,因此,严重制约了纳米二氧化钛的应用。

[0039] 本发明人发现,在纳米二氧化钛表面包覆有纳米二氧化硅等本身不易团聚的壳层材料后,纳米二氧化钛在基体中的分散性得到改善,团聚现象明显降低,而且纳米二氧化硅在降低纳米二氧化钛光散射作用的同时增强了纳米二氧化钛的紫外线屏蔽作用。

[0040] 在本发明中,所述纳米二氧化钛为金红石型二氧化钛、锐钛矿型二氧化钛、混合晶型二氧化钛及其任意比例组合物。

[0041] 在本发明中,对纳米二氧化钛的颗粒形状不做特别限定,可以为球形、柱形、不规则形状及其任意比例的混合物。

[0042] 在本发明中,所述纳米二氧化钛的D50粒径为5~80nm优选为7~70nm,更优选为10~50nm。

[0043] 在本发明中,所述有机溶剂选自醇类有机溶剂,优选选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇及其任意比例组合物,优选为乙醇、异丙醇及其任意比例的组合物,本发明人发现,纳米二氧化钛在上述醇类有机溶剂中的分散性好,不易形成团聚,能以纳米二氧化钛单个颗粒的形式存在,能够作为紫外线屏蔽剂的核材料,以此种形态的纳米二氧化钛作为核材料,制得的紫外线屏蔽剂颗粒均匀,致密,且在后续步骤中操作条件可控。

[0044] 在本发明一个优选的实施方式中,采用超声振荡的方法对纳米二氧化钛分散液体系进行处理,选择超声振荡的时间为10~60分钟,优选20~50分钟,如30~40分钟。本发明人发现,将上述体系进行超声振荡处理后,纳米二氧化钛在溶剂中的分散性显著增强,分散的时间明显缩短,能够有效提高效率。

[0045] 在本发明中,所述纳米二氧化钛与溶剂的用量比选择纳米二氧化钛的重量:溶剂的体积=(0.01~0.1)重量份:1体积份,其中,基于1g为1重量份,基于1mL为1体积份,当纳米二氧化钛的重量:溶剂的体积大于0.1重量份:1体积份时,溶剂中纳米二氧化钛含量过大,使得纳米二氧化钛在其中的分散性降低,即使超声后也容易存在团聚在一起的纳米二氧化钛团聚体,导致制得的紫外线屏蔽剂颗粒不均匀,质地不致密,紫外线屏蔽效果降低;当纳米二氧化钛的重量:溶剂的体积小于0.01重量份:1体积份时,溶剂中纳米二氧化钛的含量过低,不仅需要大量溶剂,而且紫外线屏蔽剂的制备效率低,因此,本发明选择纳米二氧化钛的重量:溶剂的体积=(0.01~0.1)重量份:1体积份,优选为(0.03~0.08)重量份:1体积份,如0.05重量份:1体积份。

[0046] 调节上述分散好的体系的pH,使体系的pH为弱碱性,如pH为8~12,优选为9~11,如10,从而正硅酸酯在上述碱性条件下进行水解反应,形成纳米二氧化硅溶胶进而吸附于纳米二氧化钛表面,纳米二氧化硅溶胶缩合后将纳米二氧化钛包覆在其中。

[0047] 本发明对调节体系pH的试剂不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种能够调节上述分散体系pH的试剂,如氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液及其任意比例组合物等。

[0048] 本发明对调节体系pH的试剂的加入量也不做特别限定,只要满足将上述分散体系的pH调节至8~12即可。

[0049] 步骤1-2,向步骤1体系中加入正硅酸酯,升温,搅拌。

[0050] 本发明人发现,将纳米二氧化硅颗粒加入体系中直接与纳米二氧化钛进行包覆,两种纳米粒子之间的结合作用不强,制得的紫外线屏蔽剂的性能不稳定;而使用正硅酸酯类化合物,在上述分散体系中水解形成纳米二氧化硅溶胶,容易吸附于纳米二氧化钛表面,吸附作用强,不易脱落,壳层致密,制得的紫外线屏蔽剂对紫外线的屏蔽效果好,性能稳定,因此,本发明选择使用正硅酸酯。

[0051] 在本发明中,正硅酸酯优选选择正硅酸四乙酯、正硅酸四甲酯、正硅酸四丙酯、正硅酸四丁酯中的一种或多种,更优选为正硅酸四乙酯。

[0052] 本发明人发现,上述正硅酸酯在纳米二氧化钛分散液体系中的水解速度适中,水解充分。

[0053] 在本发明中,正硅酸酯与溶剂的体积比为(1~10):100,优选为(2~8):100,更优选为(3~6):100,当正硅酸酯与溶剂的体积比大于10:100时,正硅酸酯含量过高,体系中水解得到的纳米二氧化硅溶胶浓度过大,造成纳米二氧化钛表面包覆层过厚,甚至存在大量二氧化硅颗粒,增加成本的同时降低了单位重量紫外线屏蔽剂中的有效纳米二氧化钛的含量;当正硅酸酯与溶剂的体积比小于1:100时,体系中水解得到的纳米二氧化硅浓度过小,使制得的紫外线屏蔽剂的壳层过薄,纳米二氧化钛的团聚严重,影响后期使用效果。

[0054] 加入正硅酸酯后,调节体系温度至25℃~60℃,优选为30℃~40℃,从而使正硅酸酯的水解速度适中,当体系温度高于60℃时,正硅酸酯的水解过快,产生的纳米二氧化硅不能及时吸附在纳米二氧化钛的表面;当体系温度低于25℃时,正硅酸酯的水解过慢,则需要延长反应时间。

[0055] 在本发明一个优选的实施方式中,选择在搅拌条件下反应,优选在恒温搅拌条件下进行反应,更优选在上述温度下恒温搅拌反应,使纳米二氧化硅包覆于纳米二氧化钛表面,形成核壳结构。

[0056] 在本发明中,选择反应时间为3~30小时,优选为5~25小时,更优选为8~20小时,如15小时。

[0057] 步骤1-3,将步骤1-2制得的反应混合物过滤、洗涤、干燥,即得紫外线屏蔽剂。

[0058] 反应完成后,过滤反应体系,得到固相产物,本发明对过滤方式不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种能够实现固液分离的过滤方式,如常压过滤或减压过滤等,优选减压过滤。

[0059] 对过滤得到的固相产物进行洗涤,在本发明中,洗涤用的试剂选择蒸馏水、去离子水等,除去固相产物表面可能残留的金属阳离子或其它杂质,优选洗涤3次。

[0060] 将洗涤后的固相产物干燥,制得紫外线屏蔽剂。

[0061] 在本发明中,对干燥的方式不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种固相干燥的方法,如常压加热干燥法和减压加热干燥法等,优选使用减压加热干燥法。

[0062] 在本发明一种优选的实施方式中,选择干燥的温度为60~150℃,优选为80~120℃。

[0063] 在本发明中,步骤1-3制得的紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,核材料为纳米二氧化钛,壳层材料为纳米二氧化硅,优选地,

[0064] 所述核材料纳米二氧化钛的D50粒径为5~80nm,优选为7~70nm,更优选为10~50nm;和/或

[0065] 由纳米二氧化硅形成的壳层的厚度为2~10nm,优选为3~8nm。

[0066] 根据本发明的第二方面,还提供一种根据上述方法制得的紫外线屏蔽剂,其特征在于,所述紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,核材料为纳米二氧化钛,壳层材料为纳米二氧化硅。

[0067] 在本发明中,所述紫外线屏蔽剂具有核壳结构,其中,以纳米二氧化钛为核材料,以纳米二氧化硅为壳层材料。

[0068] 在本发明中,所述核材料纳米二氧化钛选择范围与上述第一方面步骤1中所述纳米二氧化钛的选择范围相同。

[0069] 在本发明中,所述纳米二氧化硅来自正硅酸酯的水解,其中,所述正硅酸酯的选择范围如上述第一方面步骤2中所述正硅酸酯的选择范围。

[0070] 在本发明中,所述核材料纳米二氧化钛的D50粒径为5~80nm,优选为7~70nm,更优选为10~50nm。

[0071] 在本发明中,所述纳米二氧化硅形成的壳层的厚度为2~10nm,优选为3~8nm,当壳层的厚度大于10nm时,单位重量紫外线屏蔽剂中的纳米二氧化钛的含量过低,降低了紫外线屏蔽效果;当壳层的厚度小于2nm时,纳米二氧化硅含量过低,纳米二氧化钛间团聚严重,影响后期使用效果。

[0072] 在本发明中,紫外线屏蔽剂的核壳质量比为0.05:1~1.2:1,优选为0.5:1~1.1:1,如0.8:1。

[0073] 在本发明中,所述紫外线屏蔽剂的粒径为7nm~90nm,优选为10~80nm,更优选为15~50nm,本发明人发现,所述紫外线屏蔽剂的粒径越小,其可见光透过性越好,但是,紫外线屏蔽剂的制备难度随着其粒径的减小而增大,而且制得的紫外线屏蔽剂更容易团聚。

[0074] 根据本发明的第三方面,还提供一种包括上述紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜,其特征在于,所述聚乳酸薄膜由包括以下重量配比的组分制得:

[0075] 聚乳酸树脂 95~99重量份

[0076] 紫外线屏蔽剂 0.1~5重量份

[0077] 热稳定剂 0.1~0.5重量份;

[0078] 优选为,

[0079] 聚乳酸树脂 95~99重量份

[0080] 紫外线屏蔽剂 0.5~4重量份

[0081] 热稳定剂 0.2~0.4重量份,

[0082] 更优选为,

[0083] 聚乳酸树脂 95~99重量份

[0084] 紫外线屏蔽剂 1~3重量份

[0085] 热稳定剂 0.3重量份。

[0086] 本发明人经研究发现,聚乳酸树脂使用从可再生的植物资源,如玉米,提取出的淀粉原料制成,淀粉原料经由发酵过程制成乳酸,再通过化学方法制成聚乳酸树脂,其具有良好的生物可降解性,使用后能被自然界中微生物完全降解,最终生成二氧化碳和水,不会造成环境污染。

[0087] 此外,聚乳酸树脂的机械性能和物理性能良好,能够通过吹塑、热塑等加工方法制成薄膜,而且聚乳酸树脂具有良好的热稳定性和抗溶剂性,但其对紫外线的屏蔽作用差,而且病毒、霉菌等易依附于薄膜表面,易造成安全及卫生隐患。

[0088] 在本发明中,所述聚乳酸树脂的重均分子量为5万~30万,优选为7万~25万,更优选为10万~20万,分子量分布为1.2~2.4,优选为1.5~2.0。

[0089] 在本发明中,所述紫外线屏蔽剂为上述第二方面所述的紫外线屏蔽剂。

[0090] 在本发明中,所述热稳定剂为抗氧剂,选自四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)、 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酸酯(抗氧剂1076)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧剂168)中的一种或多种,优选为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)。

[0091] 本发明人发现,当紫外线屏蔽剂与聚乳酸树脂的重量比大于5:(95~99)时,紫外线屏蔽剂含量过大,聚乳酸薄膜的紫外屏蔽效率不再显著增加,而成本却显著增加;当紫外线屏蔽剂与聚乳酸树脂的重量比小于0.1:(95~99)时,紫外线屏蔽剂含量过小,聚乳酸薄膜对紫外线屏蔽作用不足。

[0092] 本发明人还发现,当热稳定剂与聚乳酸树脂的重量比大于0.5:(95~99)时,聚乳酸薄膜的热稳定性不显著增强;当热稳定剂与聚乳酸树脂的重量比小于0.1:(95~99)时,聚乳酸薄膜的热稳定性差,耐热温度低,在高温下易分解。

[0093] 根据本发明的第四方面,还提供一种制备上述聚乳酸薄膜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0094] 步骤2-1,将聚乳酸树脂、紫外线屏蔽剂和热稳定剂混合。

[0095] 在本发明步骤2-1中,所述聚乳酸树脂的选择范围与上述第三方面中所述聚乳酸树脂的选择范围相同。

[0096] 在本发明步骤2-1中,所述紫外线屏蔽剂的选择范围与上述第三方面中所述紫外线屏蔽剂的选择范围相同。

[0097] 在本发明步骤2-1中,所述热稳定剂的选择范围与上述第三方面中所述热稳定剂的选择范围相同。

[0098] 在本发明步骤2-1中,聚乳酸树脂、紫外线屏蔽剂和热稳定剂按照以下重量配比进行混合,

[0099] 聚乳酸树脂 95~99重量份

[0100] 紫外线屏蔽剂 0.1~5重量份

[0101] 热稳定剂 0.1~0.5重量份;

[0102] 优选为,



- [0103] 聚乳酸树脂 95~99重量份
- [0104] 紫外线屏蔽剂 0.5~4重量份
- [0105] 热稳定剂 0.2~0.4重量份，
- [0106] 更优选为，
- [0107] 聚乳酸树脂 95~99重量份
- [0108] 紫外线屏蔽剂 1~3重量份
- [0109] 热稳定剂 0.3重量份。
- [0110] 步骤2-2,将步骤2-1混合后的混合物进行熔融挤出造粒,得到母粒。
- [0111] 在本发明步骤2-2中,选择熔融挤出温度为180℃~210℃,本发明人发现,当熔融挤出温度大于210℃时,作为成膜材料的聚乳酸树脂至少部分分解,使制得的聚乳酸膜性能显著降低;当熔融挤出温度小于180℃时,不能达到聚乳酸树脂的熔点,在挤出机中仍以固态形式存在,其不能与其它组分充分混合,造成制得的聚乳酸膜均匀性差,从而性能差。
- [0112] 在本发明步骤2-2中,选择熔融挤出时间为2~10分钟,优选为2~8分钟,更优选为2~4分钟,当熔融挤出时间大于10分钟时,熔融挤出时间过长,聚乳酸树脂会有部分降解,降低制得的聚乳酸膜产品的质量;当熔融挤出时间小于2分钟时,熔融挤出时间过短,则导致聚乳酸树脂与紫外线屏蔽剂和热稳定剂的混合不均匀,进而制得的聚乳酸膜不均匀。
- [0113] 在本发明步骤2-2中,选择熔融挤出压力为20~100MPa,优选为25~80MPa,更优选为30~60MPa,挤出压力与生产速度有直接的关系,压力越大,生产速度越快,但是相应地,对生产设备的要求越高,成本增加。
- [0114] 熔融挤出后的混合物进行冷却造粒,得到母粒,本发明对冷却后的温度不做特别限定,以能够使熔融挤出的混合物成为固态为优选,优选冷却至室温(25℃)。
- [0115] 本发明对冷却的方式也不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种冷却方式,如自然冷却法,人工强制冷却法,如冰浴冷却等。
- [0116] 在本发明中,对造粒得到母粒的粒径不做特别限定,以便于后续步骤中压膜为优选,如颗粒直径为3~5mm,长度为0.5~1cm等。
- [0117] 步骤2-3,使用步骤2-2制得的母粒进行压膜。
- [0118] 步骤2-2中制得的母粒中均匀地分散有上述第一方面所述的紫外线屏蔽剂,其在压膜过程中能够充分地分散于压制而得薄膜中,而且所述紫外线屏蔽剂在压膜过程中不会发生化学变化,保持其紫外线屏蔽的作用,从而使制得的膜具有紫外线屏蔽的作用。
- [0119] 在本发明中,对压膜的方法不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种采用固态母粒进行压膜的方法。
- [0120] 在本发明中,对得到的膜厚度不做特别限定,可以根据需要压制不同厚度的膜,如厚度为30~150μm的膜。
- [0121] 在本发明一种优选的实施方式中,在步骤2-1之前,还任选地包括步骤2-1' :
- [0122] 步骤2-1',将聚乳酸树脂进行干燥。
- [0123] 本发明人发现,将聚乳酸树脂进行干燥后,其中含水率明显降低,使其在熔融挤出和压膜过程中挥发出来的水蒸气明显减少,从而减少了聚乳酸在水蒸气作用下的分解,进而提高了聚乳酸膜的性能。
- [0124] 在本发明中,优选干燥后聚乳酸中水份含量为小于 $1 \times 10^{-2}\%$ 。

[0125] 在本发明中,对干燥的方式不做特别限定,可以使用现有技术中任意一种干燥聚乳酸树脂的方法,如常压高温干燥法和减压高温干燥法等,优选减压高温干燥法,如在真空 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下,干燥12~24小时。

[0126] 根据本发明的第五方面,还提供上述第一方面所述紫外线屏蔽剂在增强聚乳酸薄膜可见光透过性和紫外线屏蔽性方面的应用。

[0127] 根据本发明提供的紫外线屏蔽剂及其制备方法和包含上述紫外线屏蔽剂的聚乳酸薄膜及其制备方法,具有以下有益效果:

[0128] (1) 本发明使用一种纳米二氧化钛为核、纳米二氧化硅为壳的纳米复合粒子作为紫外线屏蔽剂,有效地克服了有机紫外线屏蔽剂有毒、易渗出和稳定性差的缺点;

[0129] (2) 本发明提供的聚乳酸薄膜克服了传统无机紫外线屏蔽剂添加量大、可见光透明性差和聚合物基体性能损失严重的缺点;

[0130] (3) 本发明所使用的紫外屏蔽剂对聚乳酸薄膜的力学性能基本没有影响,其添加量小,在聚乳酸中分散性好;

[0131] (4) 本发明提供的聚乳酸薄膜具有很好的生物降解性,对环境无污染;

[0132] (5) 本发明提供的制备聚乳酸薄膜的方法,生产工艺简单,成本低,易于实现工业化。

[0133] 实施例

[0134] 在本申请实施例、对比例及实验例中所用试剂的商购信息如下:

[0135] 聚乳酸:美国Nature Works公司生产的6202D;

[0136] 纳米二氧化钛:二氧化钛纳米棒,其长为 $30\sim 80\text{nm}$ ,直径 $5\sim 10\text{nm}$ 。

[0137] 在本申请中,性能评价方式及实行标准:

[0138] (一) 在实际生产中,聚乳酸薄膜的制备过程需要在高温下进行拉伸,因此,在本发明中,聚乳酸薄膜的拉伸强度和断裂伸长率按GB/T1040-2006方法在 $80^{\circ}\text{C}$ 下进行测试;

[0139] (二) 聚乳酸薄膜的光学性能使用紫外-可见分光光度计进行测试,测试薄膜对 $200\sim 800\text{nm}$ 波长范围内任一波长光线的透过率,薄膜透明性采用 $400\sim 800\text{nm}$ 波长光线的平均透过率表示,薄膜的紫外线屏蔽性能采用 $280\sim 315\text{nm}$  (UV-B) 波长光线的平均透过率表示。

[0140] 实施例1

[0141] (1) 称取2g纳米二氧化钛加入到200mL异丙醇中,搅拌并超声振荡60分钟,用氨水调节体系至 $\text{PH}=10$ ,加入6mL的正硅酸乙酯,在 $30^{\circ}\text{C}$ 下搅拌恒温反应30小时,过滤、用去离子水洗涤3次、在 $60^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得紫外屏蔽剂;

[0142] (2) 将聚乳酸树脂在 $80^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时;

[0143] (3) 将98.7g干燥后的聚乳酸树脂、1g步骤1制得的紫外屏蔽剂、0.3g抗氧剂1010加入到高速混料机中,在 $25^{\circ}\text{C}$ 下混合均匀,以200转/分钟高速混合5分钟;

[0144] (4) 将步骤3混合后的产物加入双螺杆挤出机中,经熔融挤出后冷却造粒,制得聚乳酸复合材料母粒,其工艺为:一区温度为 $180^{\circ}\text{C}$ ,二区温度为 $185^{\circ}\text{C}$ ,三到九区温度为 $190^{\circ}\text{C}$ ,十区温度为 $180^{\circ}\text{C}$ ;整个挤出过程的停留时间约为4分钟,压力为50MPa;

[0145] (5) 将步骤4制得的聚乳酸复合材料母粒置于两光滑铁板间,于 $190^{\circ}\text{C}$ 的平板硫化机上熔融5分钟,20MPa压力下压膜,压膜厚度为60微米,得到聚乳酸薄膜,其可见光( $400\sim 800\text{nm}$ )平均透过率73%,并且紫外线透(UV-B)平均过率6%,拉伸强度为12.1MPa,断裂伸长

率为635%。

[0146] 实施例2

[0147] (1) 称取20g纳米二氧化钛加入到400mL乙醇溶液中,搅拌并超声振荡60分钟,用氢氧化钠溶液调节体系至PH=11,加入10mL正硅酸乙酯,在40℃下搅拌恒温反应30小时,常压过滤、去离子水洗涤、在150℃下烘干,制得紫外线屏蔽剂;

[0148] (2) 将聚乳酸树脂在70℃干燥10个小时;

[0149] (3) 将97.7g干燥后的聚乳酸、2g步骤1制得的紫外线屏蔽剂、0.3g抗氧剂1010加入到高速混料机中在25℃下混合均匀,以200转/分钟高速混合5分钟;

[0150] (4) 将步骤3混合后的原料加入双螺杆挤出机中,经熔融挤出后冷却造粒,制得聚乳酸复合材料母粒,其工艺为:一区温度为180℃,二区温度为185℃,三到九区温度为200℃,十区温度为180℃;整个挤出过程的停留时间约为4分钟,压力为30MPa;

[0151] (5) 将步骤4制得的聚乳酸复合材料母粒置于两光滑铁板间,于190℃的平板硫化机上熔融5分钟,在30MPa压力下压膜,压膜厚度为40微米,得到聚乳酸薄膜,其可见光(400~800nm)平均透过率71%,并且紫外线(UV-B)透平均过率5%,拉伸强度为9.3MPa,断裂伸长率为610%。

[0152] 实施例3

[0153] (1) 称取10g纳米二氧化钛加入到100mL异丙醇溶液中,搅拌并超声振荡60分钟,用氢氧化钾溶液调节体系至PH=9,加入5mL正硅酸甲酯,在60℃下搅拌恒温反应30小时,减压过滤、用去离子水洗涤4次、在100℃下烘干,得紫外屏蔽剂;

[0154] (2) 将聚乳酸树脂在90℃干燥10个小时;

[0155] (3) 将99g干燥后的聚乳酸、0.5g步骤1制得的紫外屏蔽剂、0.3g抗氧剂1010加入到高速混料机中在25℃下混合均匀,以200转/分钟高速混合5分钟;

[0156] (4) 将步骤3混合后的原料加入双螺杆挤出机中,经熔融挤出后冷却造粒,制得聚乳酸复合材料母粒,其工艺为:一区温度为180℃,二区温度为190℃,三到九区温度为195℃,十区温度为180℃;整个挤出过程的停留时间约为4分钟,压力为45MPa;

[0157] (5) 将步骤4制得的聚乳酸复合材料母粒置于两光滑铁板间,于190℃的平板硫化机上熔融5分钟,10MPa压力下压膜,压膜厚度为100微米,得到聚乳酸薄膜,其可见光(400~800nm)平均透过率83%,并且紫外线(UV-B)平均透过率8%,拉伸强度为15.3MPa,断裂伸长率为650%。

[0158] 对比例

[0159] 对比例1 不加紫外线屏蔽剂

[0160] 本对比例所用方法与实施例1相同,区别仅在于在步骤3中不加入步骤1制得的产品,制得的聚乳酸膜可见光(400~800nm)平均透过率91%,紫外线(UV-B)平均透过率88%,拉伸强度为12.4MPa,断裂伸长率为640%。

[0161] 对比例2 加入纳米TiO<sub>2</sub>作为紫外线屏蔽剂

[0162] 本对比例所用方法与实施例2相同,区别仅在于在步骤3中加入纳米TiO<sub>2</sub>作为紫外线屏蔽剂,制得的聚乳酸膜可见光(400~800nm)平均透过率55%,紫外线(UV-B)平均透过率17%,拉伸强度为10.5MPa,断裂伸长率为563%。

[0163] 对比例3 加入纳米SiO<sub>2</sub>作为紫外线屏蔽剂

[0164] 本对比例所用方法与实施例3相同,区别仅在于在步骤1中不加入纳米TiO<sub>2</sub>,即在步骤3中仅以纳米SiO<sub>2</sub>作为紫外线屏蔽剂,制得的聚乳酸膜可见光(400~800nm)平均透过率78%,紫外线(UV-B)平均透过率67%,拉伸强度为13.8MPa,断裂伸长率为660%。

[0165] 实验例

[0166] 实验例1 本发明所用纳米TiO<sub>2</sub>的电镜图

[0167] 对本发明所用纳米TiO<sub>2</sub>进行透射电镜测试,结果如图1和图2所示。

[0168] 由图1和图2可知,本发明所用纳米TiO<sub>2</sub>为棒状晶粒,其表面未包覆任何物质。

[0169] 实验例2 本发明制得的紫外线屏蔽剂的电镜图

[0170] 对实施例1制得的紫外线屏蔽剂进行透射电镜测试,结果如图3和图4所示。

[0171] 由图3和图4可知,实施例1制得的紫外线屏蔽剂表面包覆有纳米二氧化硅层。

[0172] 实验例3 本发明制得的聚乳酸薄膜的电镜图

[0173] 对实施例1制得的聚乳酸薄膜进行透射电镜测试,结果如图5和图6所示。

[0174] 由图5和图6可知,实施例1步骤5中制得的聚乳酸薄膜中均匀地分散有实施例1步骤1中制得的紫外屏蔽剂,且所述紫外屏蔽剂团聚作用不强。

[0175] 实验例4 本发明制得的聚乳酸薄膜的应力应变图

[0176] 对实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜进行应力应变测试,结果如图7所示,其中,

[0177] 曲线7a表示对比例1制得的聚乳酸薄膜进行应力应变结果曲线;

[0178] 曲线7b表示实施例1制得的聚乳酸薄膜进行应力应变结果曲线。

[0179] 由图7可知,实施例1制得的聚乳酸薄膜的应力应变结果与对比例1制得的聚乳酸薄膜应力应变结果相似,说明其应力应变效果基本保持不变。

[0180] 实验例5 本发明制得的聚乳酸薄膜的照片

[0181] 将实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜在可见光下进行拍照,结果如图8所示。

[0182] 由图8可知,实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜在可见光下外观未发生明显改变。

[0183] 实验例6 本发明制得的聚乳酸薄膜的紫外-可见吸收光谱测定

[0184] 将实施例1和对比例1制得的聚乳酸薄膜进行紫外-可见吸收光谱测试,结果如图9所示,其中,

[0185] 曲线9a表示对比例1制得的聚乳酸薄膜的紫外-可见吸收光谱结果;

[0186] 曲线9b表示实施例1制得的聚乳酸薄膜的紫外-可见吸收光谱结果。

[0187] 由图9可知,

[0188] 实施例1制得的聚乳酸薄膜对波长在250nm以上的光,包括波长为280nm~315nm的紫外线(UV-B)的透过率已经达到7%以下,而对波长在400nm以上的可光见的平均透过率可以达到70%以上;

[0189] 对比例1制得的聚乳酸薄膜对对波长在250nm以上的光,包括波长为280nm~315nm的紫外线(UV-B)的透过率已经达到85%以上,而对波长在400nm以上的可光见的平均透过率在90%以上。

[0190] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,

可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

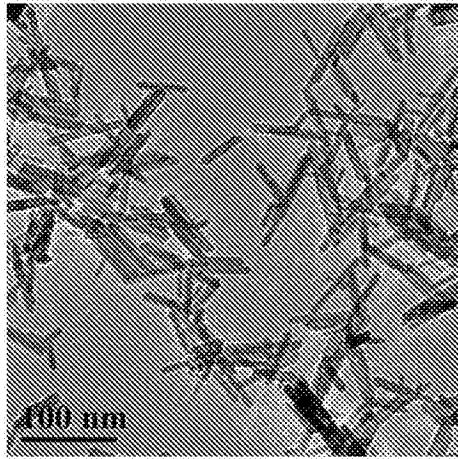


图1

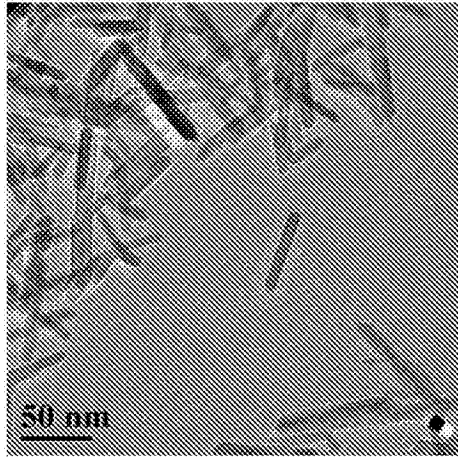


图2

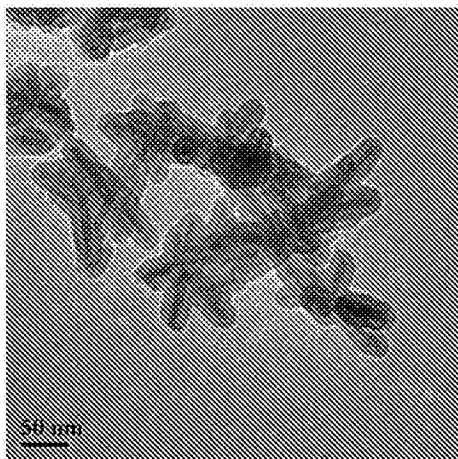


图3

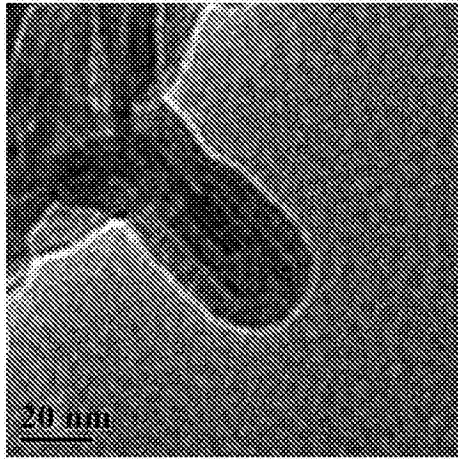


图4

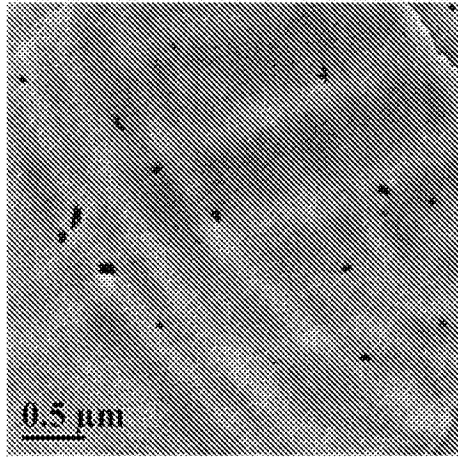


图5

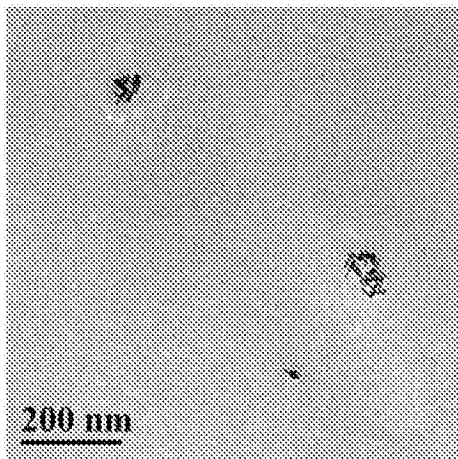


图6

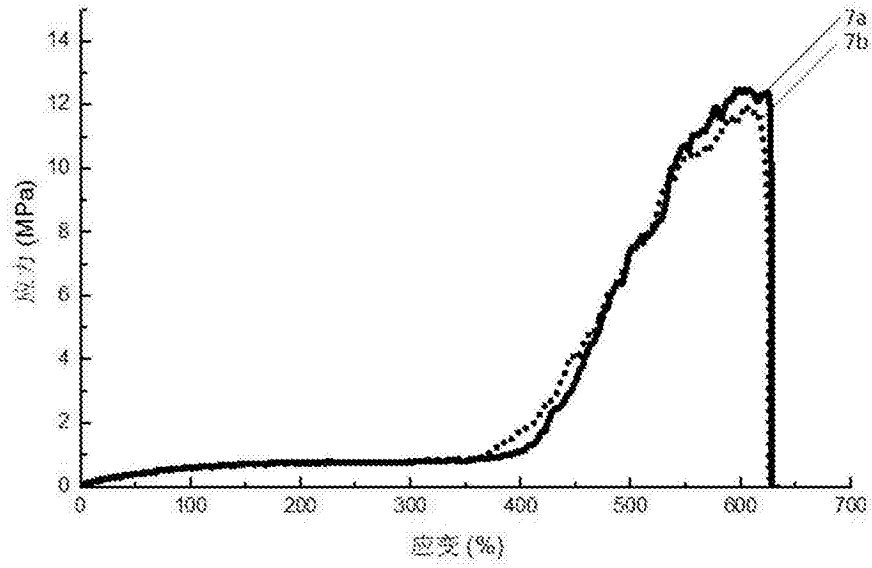


图7

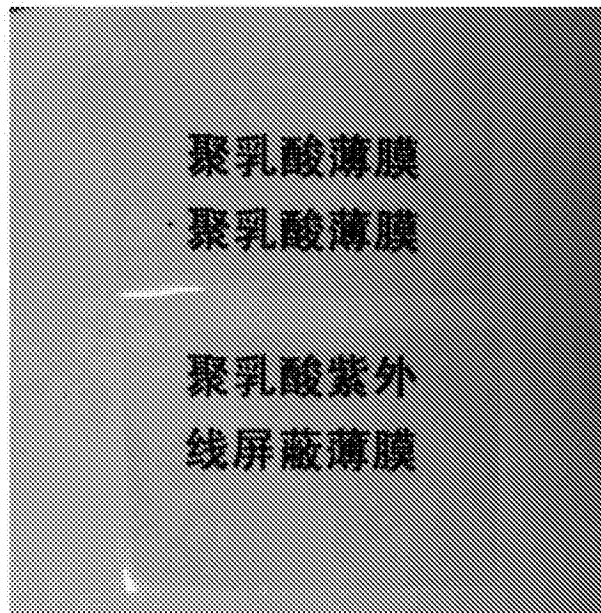


图8



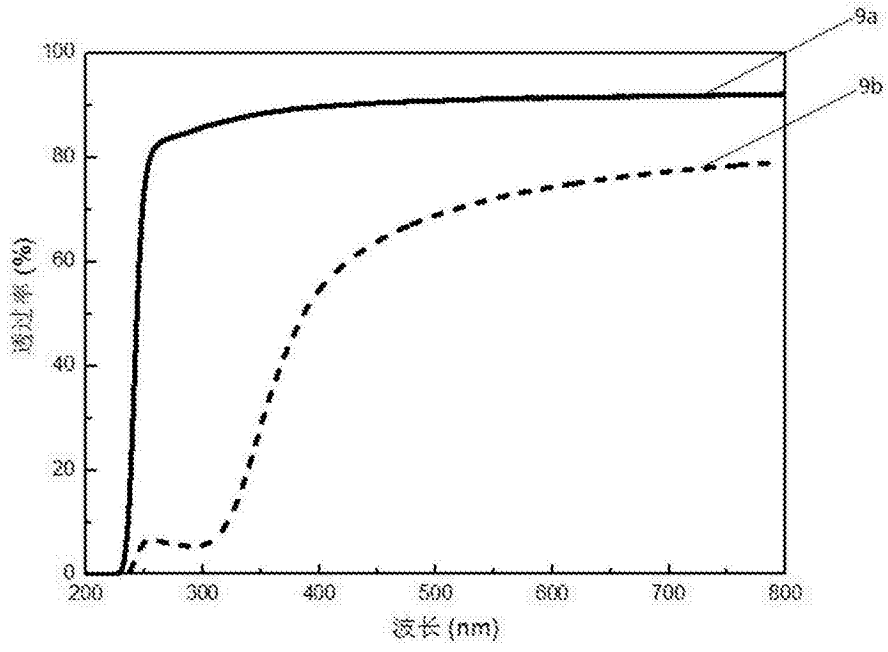


图9