



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105694362 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201410705882.1

CN 104845301 A, 2015.08.19,

(22)申请日 2014.11.27

CN 103215029 A, 2013.07.24,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102816402 A, 2012.12.12,

申请公布号 CN 105694362 A

CN 101077923 A, 2007.11.28,

(43)申请公布日 2016.06.22

CN 103436111 A, 2013.12.11,

(73)专利权人 中国科学院化学研究所

CN 103389326 A, 2013.11.13,

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

CN 102412369 A, 2012.04.11,

(72)发明人 阳明书 韩春春 王峰 张世民

CN 101668697 A, 2010.03.10,

丁艳芬 刘鹏

Fang Zhang et al..Piezo-phototronic E

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

ffect Enhanced Visible and Ultraviolet

31002

Photodetection Using a ZnO-CdS Core-Shell

代理人 李柏

Micro/nanowire.《ACS Nano》.2012, 第6卷(第10

(51)Int.Cl.

期), 第9229-9236页.

C08L 63/00(2006.01)

Dipankar Barpuzary et

C08L 29/14(2006.01)

al..Hierarchically Grown Urchinlike CdS@

C08L 23/12(2006.01)

ZnO and CdS@Al2O3 Heteroarrays for

C08L 33/12(2006.01)

Efficient Visible-Light-Driven

C08K 9/10(2006.01)

Photocatalytic Hydrogen Generation.《The

C08K 3/22(2006.01)

Journal of Physical Chemistry C》.2011, 第

116卷第150-156页.

(56)对比文件

审查员 任甜甜

CN 104250329 A, 2014.12.31,

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

能, 对于光波长为200~450nm的紫外线-蓝光的

光屏蔽聚合物纳米复合材料

透过率小于25%, 对于光波长为500nm以上的可

(57)摘要

见光, 透过率大于80%。

本发明涉及可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料, 以及用于该光屏蔽聚合物纳米复合材料的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子。本发明通过将具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子分散于聚合物中, 得到可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料, 获得的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料具有优异的光屏蔽效果和良好的透明性。本发明的制备方法简单, 易于操作, 重复性好。本发明的光屏蔽聚合物纳米复合材料具有优良的屏蔽紫外-蓝光性

1. 一种光屏蔽聚合物纳米复合材料，其特征是：所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料是由占光屏蔽聚合物纳米复合材料50~99.99%百分含量的聚合物和0.01~50%百分含量的光屏蔽功能纳米粒子制备得到；

所述的光屏蔽功能纳米粒子是具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子，其中氧化锌为核，硫化镉为壳，氧化锌与硫化镉的摩尔比为1:0.01~1:10；具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的粒径为10~20nm。

2. 根据权利要求1所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料，其特征是：所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料的光屏蔽的波长范围为200~450nm。

3. 根据权利要求2所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料，其特征是：所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料在光屏蔽的波长为200~450nm时的光透过率小于25%；所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料在光波长500nm以上时的可见光透过率为80%以上。

4. 根据权利要求1所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料，其特征是：所述的聚合物是热固性聚合物，选自环氧树脂、不饱和聚酯或有机硅树脂。

5. 根据权利要求1所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料，其特征是：所述的聚合物是热塑性聚合物，选自聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚苯乙烯。

6. 一种具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的制备方法，其特征是，所述的制备方法包括以下步骤：

a) 将醋酸锌与氢氧化物在醇中进行反应，反应温度为0℃~所用醇的沸点，反应时间为1~10小时，得到氧化锌量子点，其中醋酸锌与氢氧化物的摩尔比为1:1~1:100；

b) 将步骤a)得到的氧化锌量子点分散于醇中，加入镉盐和硫源，在反应温度为0℃~所用醇的沸点进行反应1~10小时，在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉，得到含有具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的分散液，经分离、干燥得到具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的粉末；其中氧化锌量子点与镉盐的摩尔比为1:0.01~1:10，氧化锌量子点与硫源的摩尔比为1:0.01~1:10。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征是：所述的氢氧化物为氢氧化锂、氢氧化钠或氢氧化钾。

8. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征是：所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇。

9. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征是：所述的镉盐为醋酸镉、硫酸镉、氯化镉或硝酸镉；

所述的硫源为硫化钠、硫化氢、硫代乙酰胺或硫脲。

光屏蔽聚合物纳米复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域,特别涉及可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料,以及用于该光屏蔽聚合物纳米复合材料的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子。

背景技术

[0002] 较高能量的紫外线(波长200~400nm)对于包括人类的生物体和日常生活中广泛使用的聚合物材料有着重大的危害。一方面,随着地球臭氧层的变薄,辐照到地面的紫外线强度逐年增大,紫外线所造成的危害越来越严重。另一方面,随着近年来研究的深入,人们发现波长在450nm以下的可见光(包括蓝光、蓝紫光、紫光等,以下统称为蓝光)也会对人体产生危害,特别是对于眼睛。已有清晰的科研证据表明蓝光会损伤视网膜,导致视网膜色素上皮细胞衰亡,从而诱发黄斑变性。随着科技的进步,人们生活中的人造蓝光光源也逐渐增多,特别是电脑、电视显示屏所发射出的光中含有很大的蓝光成分。因此,可同时屏蔽紫外线和蓝光的材料的开发成为了当前材料科学领域急需解决的一个热点问题,其中以聚合物树脂为基体、添加光屏蔽剂(光吸收剂)的研究较多。

[0003] 紫外光屏蔽剂分为两大类:一类是有机紫外光吸收剂,主要包括苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类化合物等;另一类是无机纳米紫外光吸收剂,主要是宽禁带半导体二氧化钛、氧化锌、二氧化铈等纳米粒子。有机类紫外光吸收剂的优点在于其吸光系数大、屏蔽效率高、易于分散、透明性好等,但是其光、热稳定性较差、长期使用性不好且具有一定的毒性。而无机纳米紫外光吸收剂虽然具有良好的光热稳定性和长期有效性,但是其在聚合物树脂中易团聚,而且通常使用的颗粒粒径较大,易产生瑞利散射,影响聚合物屏蔽材料的透明性。因此,选择粒径更小的纳米粒子、提高纳米粒子的分散性是无机纳米紫外光吸收剂的发展趋势。

[0004] 氧化锌(ZnO)量子点作为一种粒径小,紫外线吸收能力强,荧光强度高,制备工艺比较简单的纳米粒子,是透明性优良、紫外光屏蔽能力高的无机纳米紫外光吸收剂的优选。中国专利CN101585925A选择ZnO量子点作为紫外光吸收剂,用于溶液共混法制备ZnO-聚合物复合膜,所得ZnO-聚合物复合膜可完全屏蔽340nm以下的紫外光;中国专利CN103183891A即选择ZnO量子点制备可见透明且具有优良紫外光屏蔽能力的有机玻璃,所得有机玻璃可完全屏蔽小于350nm的紫外光;中国专利CN103436111A用二氧化硅包覆ZnO量子点,制备水性紫外光屏蔽涂料,所得涂料可完全屏蔽340nm以下的紫外光。

[0005] 氧化锌虽是光屏蔽材料的优良候选,但其室温下的本征带宽为3.37eV,带边吸收约为370nm。作为光屏蔽材料,ZnO不能覆盖紫外光的波长范围,更无法满足同时屏蔽紫外光与蓝光的要求。掺杂是调节ZnO带宽、改变其光屏蔽范围的有效手段之一。L.Daniela等人选择硫元素对ZnO进行掺杂(Chem.Mater.,2012,24,1771),A.J.Peter等人使用镉元素对ZnO掺杂(Curr.Appl.Phys.,2013,13,390),有效地调节了带宽,使其能够在屏蔽紫外光的同时,也具有一定屏蔽蓝光的能力。尽管掺杂是一种有效的方法,但其合成工艺复杂,合成条

件较为苛刻,最终获得的纳米粒子的粒径较大,不适用于聚合物中制备对可见光透明的光屏蔽材料。

[0006] 对于能同时屏蔽紫外光和蓝光的聚合物基的光屏蔽材料的研究则相对匮乏,且大多使用有机紫外光吸收剂。美国专利US0252844A1和US7842367B2中利用有机紫外光吸收剂与有机橙色染料配合丙烯酸酯体系,所得聚合物可用于人工晶状体的制备;中国专利CN102928992A和ZL200520014016.4均利用有机紫外光吸收剂和可吸收蓝光的染色剂,用于制备可屏蔽紫外光和蓝光的镜片。中国专利CN101216611A中也采用了有机紫外光吸收剂用于屏蔽紫外光,同时选择色粉黄色、色粉蓝色、色粉桔红、纳米Al₂O₃/聚丙烯酸混合物、纳米TiO₂/聚丙烯酸混合物、纳米Fe₂O₃/聚丙烯酸混合物中的两种或两种以上组合物作为蓝光吸收剂,或其它有机类物质作为蓝光吸收剂,使用成分较多,制备过程也比较复杂。目前还没有使用单一的光吸收剂来制备可同时屏蔽紫外光和蓝光的聚合物基光屏蔽材料。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是提供可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料。

[0008] 本发明的目的之二是提供可用于目的的可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料的光屏蔽功能纳米粒子。

[0009] 本发明的目的之三是提供可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料的制备方法。

[0010] 本发明的可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料,是由占光屏蔽聚合物纳米复合材料50~99.99%质量份(优选75~99.9%质量份)的聚合物和0.01~50%质量份(优选0.1~25%质量份)的光屏蔽功能纳米粒子制备得到。

[0011] 所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料的光屏蔽的波长范围为200~450nm,在此光波长范围内的光透过率小于25%,覆盖紫外线到蓝光的波长范围;所述的光屏蔽聚合物纳米复合材料在光波长500nm以上时的可见光透过率为80%以上。

[0012] 所述的聚合物可以是热固性聚合物,也可以是热塑性聚合物。

[0013] 所述的热固性聚合物包括环氧树脂、不饱和聚酯或有机硅树脂。

[0014] 所述的热塑性聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚苯乙烯。

[0015] 所述的光屏蔽功能纳米粒子是可屏蔽光波长为200~450nm之间光波的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉(ZnO/CdS)核壳结构的纳米粒子,其中氧化锌(ZnO)为核,硫化镉(CdS)为壳,氧化锌与硫化镉的摩尔比为1:0.01~1:10;光波长为200~450nm这个范围覆盖了全紫外光区与蓝光区的波长,制备光屏蔽功能纳米粒子的原料可以选自市面上已有的产品。

[0016] 为制备本发明的可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料,本发明还提供了一种可用于上述光屏蔽聚合物纳米复合材料的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉(ZnO/CdS)核壳结构的纳米粒子,其中氧化锌(ZnO)为核,硫化镉(CdS)为壳,氧化锌与硫化镉的摩尔比为1:0.01~1:10,该具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉(ZnO/CdS)核壳结构的纳米粒子的光屏蔽的波长范围在200~450nm之间可调。

[0017] 所述的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉(ZnO/CdS)核壳结构的纳米粒子的制备方法包括以下步骤：

[0018] a) 将醋酸锌与氢氧化物在醇中进行反应，反应温度为0℃～所用醇的沸点，反应时间为1～10小时，得到氧化锌(ZnO)量子点，其中醋酸锌与氢氧化物的摩尔比为1:1～1:100；

[0019] b) 将步骤a)得到的氧化锌量子点分散于醇中，加入镉盐和硫源，在反应温度为0℃～所用醇的沸点进行反应1～10小时，在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉，得到含有具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的分散液，经分离、干燥得到具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的粉末；其中氧化锌量子点与镉盐的摩尔比为1:0.01～1:10，氧化锌量子点与硫源的摩尔比为1:0.01～1:10。所得具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉(ZnO/CdS)核壳结构的纳米粒子，是以氧化锌(ZnO)为核，硫化镉(CdS)为壳，氧化锌与硫化镉的摩尔比为1:0.01～1:10。

[0020] 所述的氢氧化物为氢氧化锂、氢氧化钠或氢氧化钾。

[0021] 所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇。

[0022] 所述的镉盐为醋酸镉、硫酸镉、氯化镉或硝酸镉。

[0023] 所述的硫源为硫化钠、硫化氢、硫代乙酰胺或硫脲。

[0024] 在制备光屏蔽聚合物纳米复合材料时，可以直接使用上述制备得到的含有具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的分散液，也可以使用经过分离、干燥得到的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的粉末。具体使用何种形式，取决于具体的聚合物材料和制备方案，对于本领域的技术人员而言可以自行选择。

[0025] 本发明的可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽聚合物纳米复合材料的制备方法非常简单，属于常规聚合物纳米复合材料通用的技术手段，易于操作，一般不需要改变设备、工艺。简述如下：

[0026] 如果所使用的基体材料是热固性聚合物，要先将所述的光屏蔽功能纳米粒子(具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子)分散到所述的热固性聚合物的预聚体中，必要时可以使用少量的有机溶剂以促进所述的光屏蔽功能纳米粒子的分散；再加入固化剂，在固化过程中，固化剂与预聚体反应生成热固性聚合物，光屏蔽功能纳米粒子分散在所述的热固性聚合物中，从而得到可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热固性聚合物纳米复合材料。

[0027] 如果所使用的基体材料是热塑性聚合物，可以从溶液共混法、熔融共混法和原位聚合法等方法中选择一种进行制备，这些都是业内常用的技术手段，从而制备出可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料。制备光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料的常见方法简介如下：

[0028] 溶液共混法：将所述的光屏蔽功能纳米粒子分散于含有所述的热塑性聚合物的溶液中，脱除制备含有所述的热塑性聚合物的溶液中所使用的有机溶剂，所述的光屏蔽功能纳米粒子保留在所述的热塑性聚合物的基体里，形成可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料。

[0029] 熔融共混法：将所述的光屏蔽功能纳米粒子与所述的热塑性聚合物混合，将所得混合物熔融，挤出造粒或直接加工成型材，所述的光屏蔽功能纳米粒子在剪切力的作用下分散到所述的热塑性聚合物的基体中，形成可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合

物纳米复合材料。

[0030] 原位聚合法：将所述的光屏蔽功能纳米粒子分散于所述的热塑性聚合物的单体中进行聚合，聚合过程中所述的光屏蔽功能纳米粒子原位分散到所述的热塑性聚合物的基体里，形成可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料。

[0031] 本发明通过硫化镉包覆氧化锌获得可同时屏蔽紫外光和蓝光的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子，然后选择合适的方法将具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子分散于聚合物中，得到可同时屏蔽紫外光和蓝光的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料，获得的光屏蔽热塑性聚合物纳米复合材料具有优异的光屏蔽效果和良好的透明性。本发明的制备方法简单，易于操作，重复性好。本发明的光屏蔽聚合物纳米复合材料具有优良的屏蔽紫外-蓝光性能，对于光波长为200~450nm的紫外线-蓝光的透过率小于25%，对于光波长为500nm以上的可见光，透过率大于80%。

附图说明

[0032] 图1为实施例1所制备得到的具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的透射电镜照片。

[0033] 图2为实施例1所制备得到的具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的紫外可见吸收光谱。

[0034] 图3为实施例1所制备得到的光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料的紫外可见透过光谱。

[0035] 图4为实施例1所制备得到的光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料的TEM照片。

[0036] 图5为实施例2所制备得到的光屏蔽聚乙烯醇缩丁醛-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料的紫外可见透过光谱。

具体实施方式

[0037] 以下为采用本发明所提供的方法制备的具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子，和聚合物-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料的实施例，但本发明并不限于下列实施例。

[0038] 实施例1

[0039] 1) 将2.2g醋酸锌与4.2g氢氧化锂(醋酸锌与氢氧化锂的摩尔比为1:10)加入到100ml乙醇中，在0℃下搅拌反应1小时，即得到含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液；保持反应温度为0℃，继续向上述含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液中加入0.31g硝酸镉，搅拌10分钟后，加入0.08g硫化钠的乙醇溶液；在沸腾温度(约78.4℃)下回流反应1小时，在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉，即得到黄色透明的含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液(ZnO:CdS的摩尔比为1:0.01)，经分离、干燥得到具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子，是以氧化锌(ZnO)为核，硫化镉(CdS)为壳。将含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液滴于铜网上，待溶剂完全挥发，做透射电镜表征，测试结果如图1所示。对含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇

分散液做紫外-可见光光谱吸收测试,测试结果如图2所示。由图1可知,具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的粒径约为10~20nm。由图2可知,具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子所吸收的光波长范围在200~450nm之间;

[0040] 2) 将25g环氧树脂预聚体E-51溶解于乙酸乙酯中,配制成为一定浓度的溶液;向上述溶液中加入由步骤1) 制备得到的含有0.005g ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液;将得到的混合溶液进行旋转蒸发,待溶剂完全脱出后,获得分散有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的环氧树脂预聚体E-51;然后向上述含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的环氧树脂预聚体E-51中加入25g的固化剂三乙烯四胺,混合均匀后放入圆形金属模具中,室温下脱泡,60℃固化3小时,获得厚度为 50 ± 1 mm透明的光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料,其中具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的质量含量为0.01%。

[0041] 将得到的透明的光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料进行紫外-可见光光谱透过测试,测试结果如图3所示。相比于纯环氧树脂只能屏蔽波长为300nm以下的紫外光,光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料对于波长为200~450nm的光,其透过率小于25%。而对于光波长大于500nm的可见光部分,光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料的透光性与纯环氧树脂没有明显区别,依然能够保持在90%左右。

[0042] 光屏蔽环氧树脂-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料切片的TEM电镜照片见图4,从图中可以看出,粒径约为10nm左右的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子在环氧树脂中较为均匀的分散,没有发现明显的团聚现象,这种良好的分散性一方面减少了对基体环氧树脂的透明性影响,另一方面也使得其抗紫外性能明显提高,能够满足应用的需求。

[0043] 实施例2

[0044] 1) 将2.2g醋酸锌与0.056g氢氧化钾(醋酸锌与氢氧化钾的摩尔比为1:1)加入到100ml甲醇中,在30℃下搅拌反应约1小时,即得到含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液;保持反应温度为30℃,继续向上述含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液中加入0.27g醋酸镉,搅拌10分钟后,加入0.075g硫化钠的乙醇溶液;在0℃下反应8小时,在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉,即得到黄色透明的含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液(ZnO:CdS的摩尔比为1:1);其中,具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子,是以氧化锌(ZnO)为核,硫化镉(CdS)为壳;

[0045] 2) 将4.95g聚乙烯醇缩丁醛(PVB)溶解于乙醇中,配制成为一定浓度的溶液;向上述溶液中加入由步骤1) 制备得到的含有0.05g ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液;将得到的混合溶液倾倒于玻璃平板上,静置成膜,待溶剂完全脱出后,获得厚度约为100μm的透明的光屏蔽聚乙烯醇缩丁醛-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料膜,其中具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的质量含量为1%。

[0046] 将得到的透明的光屏蔽聚乙烯醇缩丁醛-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料膜进行紫外-可见光光谱透过测试,测试结果如图5所示。相比于纯PVB膜,光屏蔽PVB-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料膜对于波长为200~450nm的蓝光和紫外光具有明显的屏蔽能力,该范围内光透过率小于25%,对于光波长大于500nm的可见光透过率大于85%。

[0047] 实施例3

[0048] 1) 将1.35g醋酸锌与128.8g氢氧化钠(醋酸锌与氢氧化钠的摩尔比为1:100)加入到10L丙醇中,在50℃下搅拌反应约1小时,即得到含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液;保持反应温度为50℃,继续向上述含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液中加入14.1g氯化镉,搅拌10分钟后,加入4.7硫脲的乙醇溶液;在50℃下反应4小时,在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉,即得到黄色透明的含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液(ZnO:CdS的摩尔比为1:10);经分离、干燥得到具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的固态粉末,且所得具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子,是以氧化锌(ZnO)为核,硫化镉(CdS)为壳;

[0049] 2) 将0.5g干燥的由步骤1)制备得到的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的固态粉末与49.5g聚丙烯预先混合后,在160℃下进行熔融共混,共混时间为5分钟,即得到光屏蔽聚丙烯-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料,其中具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的质量含量为1%。

[0050] 所得光屏蔽聚丙烯-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料经拉伸获得厚度为100μm的光屏蔽聚丙烯-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料膜,其对波长为200~450nm的蓝光和紫外光具有明显的屏蔽能力,该范围内的光透过率小于25%,对于光波长大于500nm的可见光透过率大于85%。相比于未添加具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的聚丙烯体系,光屏蔽聚丙烯-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料具有良好的紫外和蓝光屏蔽效果。

[0051] 实施例4

[0052] 1) 将22g醋酸锌与4.2g氢氧化锂(醋酸锌与氢氧化锂的摩尔比为1:1)加入到10L异丙醇中,在沸腾的条件(约82.6℃)下搅拌反应约1小时,即得到含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液;保持上述反应温度,继续向上述含有氧化锌量子点的澄清透明的溶液中加入27g醋酸镉,搅拌10分钟后,加入7.6g硫脲的乙醇溶液;在40℃下反应7小时,在氧化锌量子点的表面原位生长硫化镉,即得到黄色透明的含有具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的乙醇分散液(ZnO:CdS的摩尔比为1:10);经分离、干燥得到具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的固态粉末,且所得具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子,是以氧化锌(ZnO)为核,硫化镉(CdS)为壳;

[0053] 2) 将5g干燥的由步骤1)制备得到的具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的固态粉末和0.05g偶氮二异丁腈混合后加入到5g甲基丙烯酸甲酯单体中,超声一段时间形成均匀分散液;在氮气氛围保护下,于50℃反应3小时;反应结束后,即得到光屏蔽聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料,其中具有光屏蔽功能的ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的质量含量为50%。

[0054] 所得光屏蔽PMMA-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料经热压成型制成厚度为400μm的光屏蔽PMMA-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料膜,其对波长为200~450nm的蓝光和紫外光具有明显的屏蔽能力,该范围内的光透过率小于25%,对于光波长大于500nm的可见光透过率大于80%。相比于未添加具有光屏蔽功能的氧化锌/硫化镉核壳结构的纳米粒子的PMMA体系,光屏蔽PMMA-ZnO/CdS核壳结构的纳米粒子的复合材料具有良好的紫外和蓝光屏蔽效果。

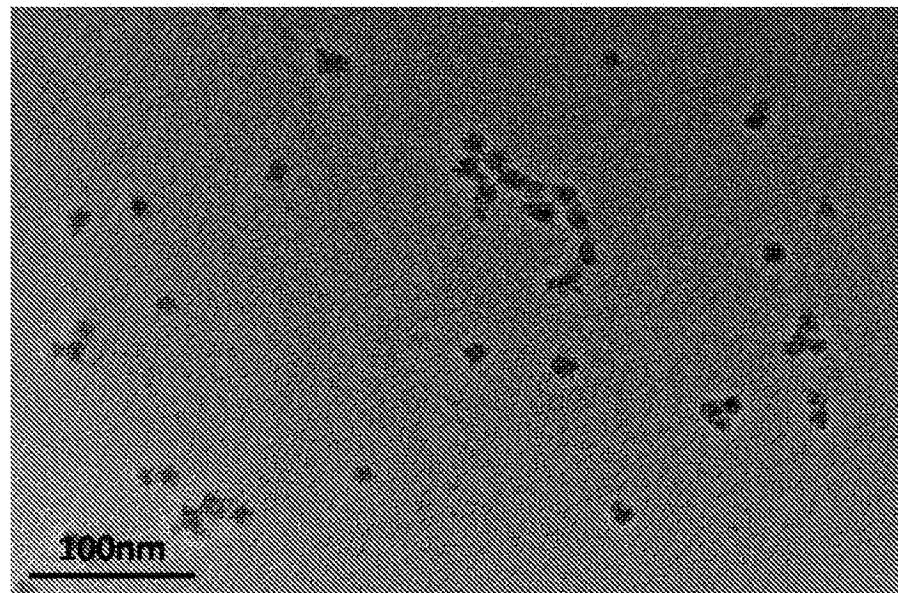


图1

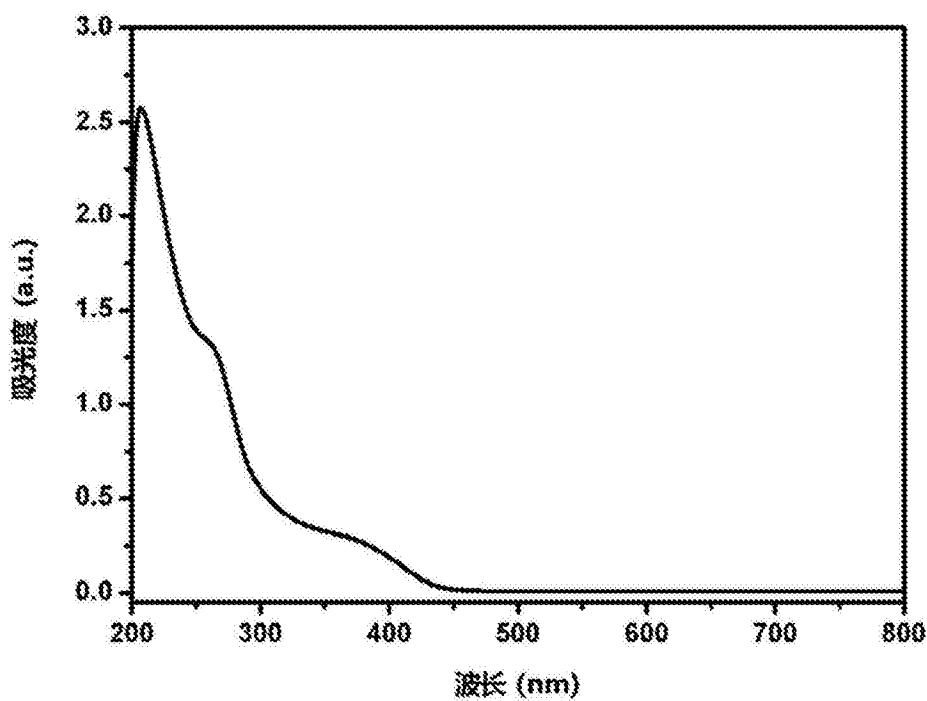


图2

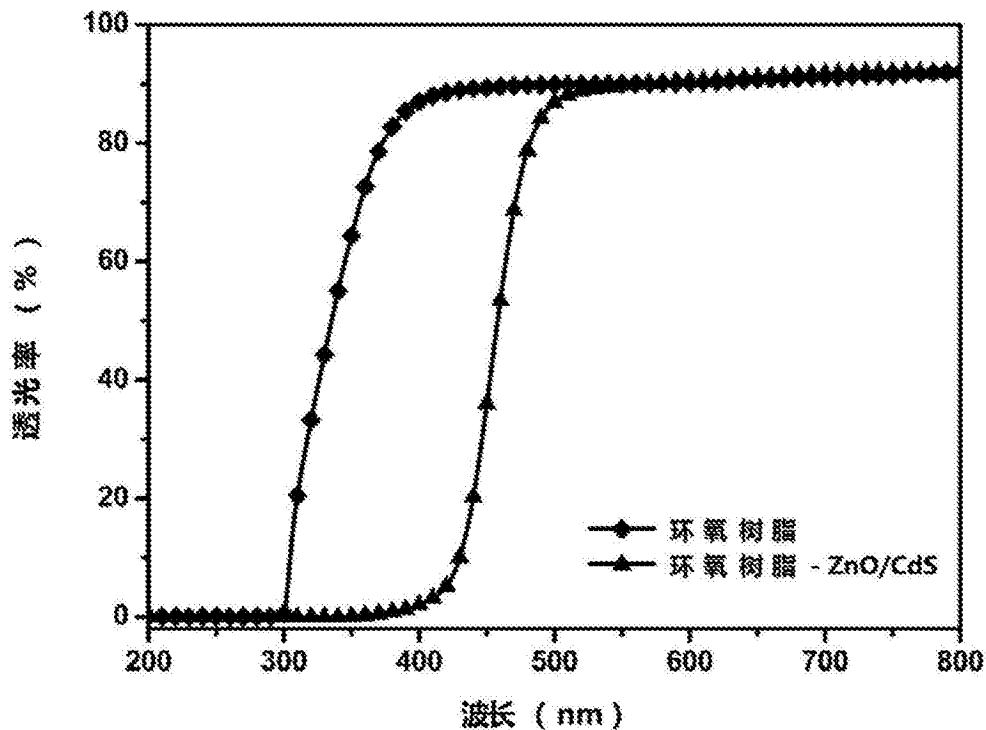


图3

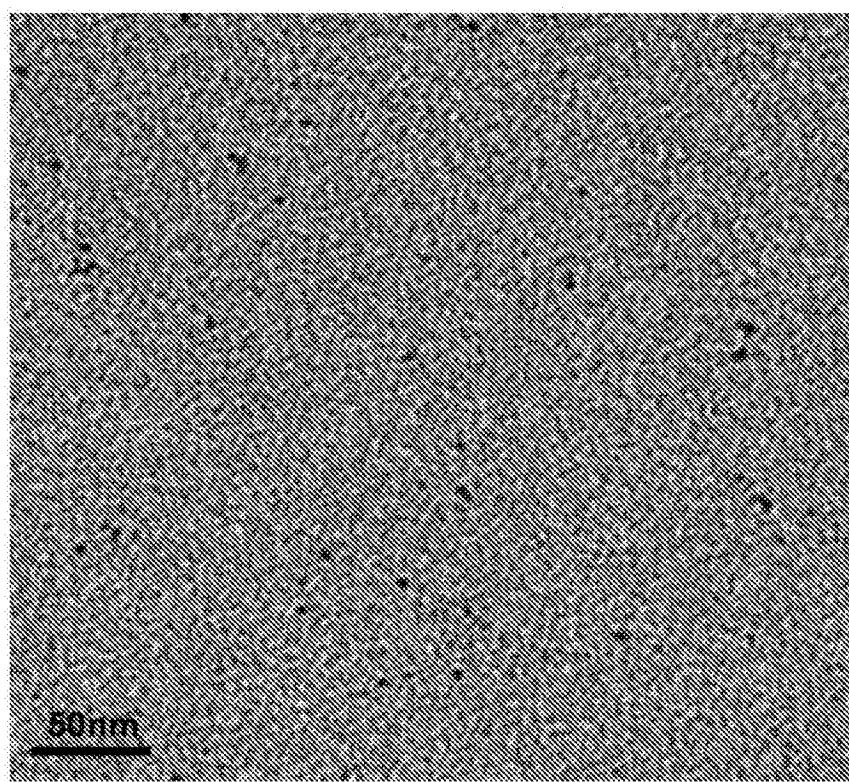


图4

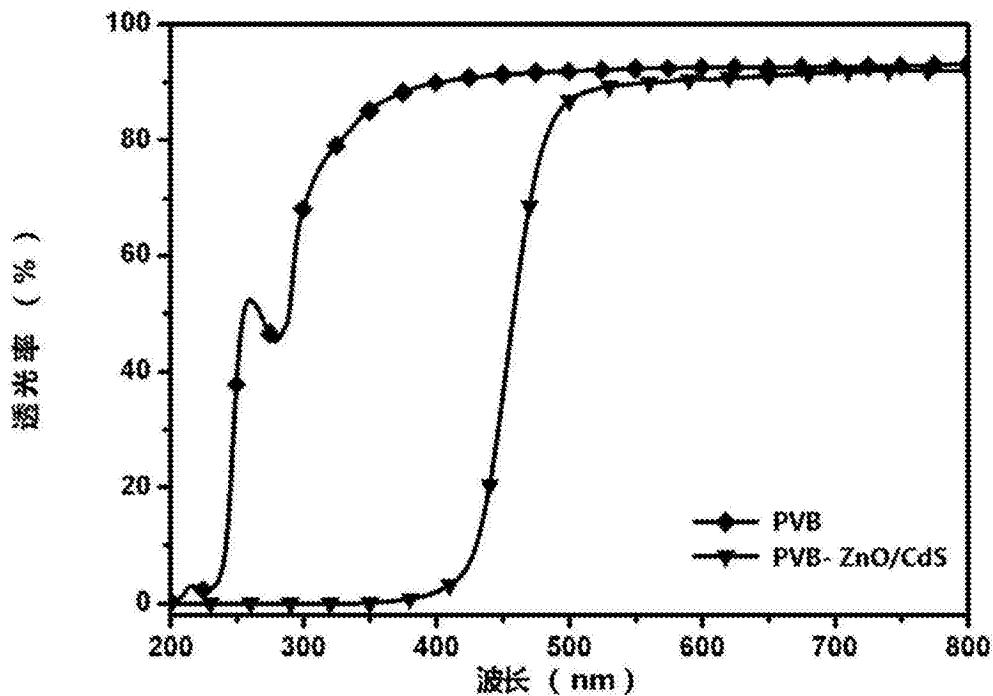


图5