



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112812348 B

(45) 授权公告日 2022.04.29

(21) 申请号 202110218871.0

CN 102459401 A, 2012.05.16

(22) 申请日 2021.02.26

US 2018273746 A1, 2018.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112812348 A

Rui Liu et al.. "Fabrication of high-performance poly(L-lactic acid)/lignin-graft-poly(D-lactic acid) stereocomplex films". 《MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-MATERIALS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS》. 2017, 第80卷

(43) 申请公布日 2021.05.18

(73) 专利权人 江南大学

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

Weijun Yang et al.. "Biodegradable poly (lactic acid)-poly (epsilon-caprolactone)-nanolignin composite films with excellent flexibility and UV barrier performance". 《COMPOSITES COMMUNICATIONS》. 2020, 第22卷

(72) 发明人 杨伟军 马丕明 齐国闯 徐鹏武 东为富

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

代理人 林娟

庄卓欣 等. "木质素接枝右旋聚乳酸的结晶行为及对左旋聚乳酸的结晶促进作用". 《北京化工大学学报(自然科学版)》. 2021, 第48卷(第1期),

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

审查员 白雪

(56) 对比文件

CN 109337055 A, 2019.02.15

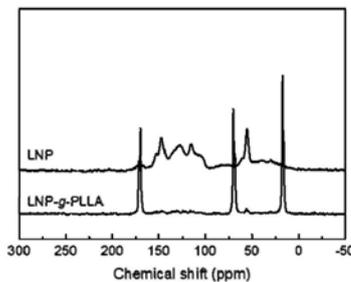
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜及制备方法,属于高分子复合材料技术领域。本发明将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯接枝聚合制备接枝共聚物,然后再与右旋聚乳酸或左旋聚乳酸通过溶液共混,使其在界面处形成立构复合结晶,最后通过浇筑成型得到聚乳酸复合膜。该薄膜材料具备优异的力学强度、耐热、耐溶剂和紫外屏蔽性能,木质素基接枝聚合物添加量为0.5-15wt%,耐热温度为127-150℃,紫外屏蔽效率达到90-100%,透明度大于75%。本发明制备的聚乳酸复合膜还具有耐溶剂、耐水解、可降解、环境友好等特点,可作为耐高温蒸煮、印染等包装材料使用。



CN 112812348 B

1. 一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯接枝聚合制备接枝共聚物,然后再与右旋聚乳酸或左旋聚乳酸通过溶液共混,最后通过浇筑成型得到聚乳酸复合膜;

所述方法具体包括:

步骤一、纳米木质素接枝丙交酯:将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯混合,惰性气体保护下持续搅拌,添加一定量的催化剂,反应温度为50-140℃,反应时间为12-48h;反应完成后用沉淀剂进行沉淀,然后干燥得到木质素基接枝聚合物;

步骤二、聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素基接枝聚合物与步骤一接枝所用到的手性相反的聚乳酸基体在有机溶剂中共混,混合均匀后通过浇筑成型,溶剂挥发后成膜即得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜;

其中,步骤一中,所述的催化剂为 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 、 SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和乳酸锌中的一种或几种;

步骤二中,所述木质素基接枝聚合物占聚乳酸基体质量的0.5-15wt%。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述纳米木质素包括碱木质素、木质素磺酸盐、硫酸盐木质素、有机溶剂型木质素中的一种。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述的沉淀剂包括无水乙醇、无水甲醇、正己烷或丙酮的任一种或几种。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述纳米木质素与左旋丙交酯或右旋丙交酯的质量比为1:10-1:100。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述纳米木质素与左旋丙交酯或右旋丙交酯的质量比为1:10-1:100。

6. 根据权利要求1、2、5任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿的一种或两种。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿的一种或两种。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿的一种或两种。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的制备方法制备得到的高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜。

10. 包含权利要求9所述的高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜的包装材料、汽车零件、电子电器。

一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子复合材料技术领域,涉及一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜及制备方法。

背景技术

[0002] 在合成的生物可降解塑料中,由淀粉发酵转化聚合制成的聚乳酸(PLA)最具发展前景。聚乳酸具有良好的力学强度、透明度、加工性以及生物相容性,可用作各类食品包装,医用输液用具、药物缓释剂等各类药品包装。但作为结晶性高分子,PLA结晶速率慢,结晶度低,导致其耐热程度低(50~60℃),脆性大,同时聚乳酸性能单一,这些缺陷极大的限制了它作为通用塑料和工程塑料在汽车工业、电子电器、食品包装等对材料高耐热、多功能的应用需求。

[0003] 在PLA加工过程中通过控制聚合物结晶行为,提高PLA的结晶速率和结晶度是最有效的手段之一。PLA具有手性结构,即左旋聚乳酸(PLLA)与右旋聚乳酸(PDLA),当两者共混时会在界面处形成一种新的结晶结构(β 晶),也叫立构复合晶体。与 α 晶相比, β 晶有更高的熔融温度,即耐热性能。

[0004] 文献(Materials Science and Engineering C 80(2017)397-403)报道了利用聚乳酸具有不同手性结构的特征,将木质素接枝于D-丙交酯单体合成了接枝共聚物。然后,将接枝共聚物与PLLA溶液共混,通过溶剂挥发法制备得到PLLA/木质素接枝共聚物立体复合膜,但未形成立构复合晶,其耐热温度没有提高,在保证光学透明下,紫外线透过率大于75%,并没有起到很好的阻隔紫外线作用。文献(J.Mater.Chem.A,2015,3,3699-3709)报道了将木质素接枝D-丙交酯与己内酯,合成了三元共聚物,并与PLLA共混,同样地,通过溶剂挥发法制备得到PLLA/木质素接枝共聚物立体复合膜,紫外线透过率大于50%,其紫外阻隔性能并未得到实质提高。

发明内容

[0005] 为了克服上述PLA耐热温度低、紫外屏蔽性能弱的缺点,本发明提供了一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜及其制备方法,本发明将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯接枝聚合制备接枝共聚物,然后再与右旋聚乳酸或左旋聚乳酸通过溶液共混,使其在界面处形成立构复合结晶,最后通过浇筑成型得到聚乳酸复合膜。本发明的方法合成工艺简单、原料易得、绿色环保。

[0006] 为了实现上述目的,本发明通过以下技术方案实现:一种高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯接枝聚合制备接枝共聚物,然后再与右旋聚乳酸或左旋聚乳酸通过溶液共混,最后通过浇筑成型得到聚乳酸复合膜。

[0007] 在本发明的一种实施方式中,所述方法具体包括:

[0008] 步骤一、纳米木质素接枝丙交酯:将纳米木质素预先与左旋丙交酯或右旋丙交酯

混合,惰性气体保护下持续搅拌,添加一定量的催化剂,反应温度为50-140℃,反应时间为12-48h;反应完成后用沉淀剂进行沉淀,然后干燥得到木质素基接枝聚合产物;

[0009] 步骤二、聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素基接枝聚合产物与步骤一接枝所用到的手性相反的聚乳酸基体在有机溶剂中共混,混合均匀后通过浇筑成型,溶剂挥发后成膜即得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜。

[0010] 在本发明的一种实施方式中,步骤一中,所述纳米木质素与左旋丙交酯或右旋丙交酯的质量比为1:10-1:100。

[0011] 在本发明的一种实施方式中,所述纳米木质素包括碱木质素、木质素磺酸盐、硫酸盐木质素、有机溶剂型木质素中的一种。

[0012] 在本发明的一种实施方式中,步骤一中,所述的沉淀剂包括无水乙醇、无水甲醇、正己烷或丙酮的任一种或几种。

[0013] 在本发明的一种实施方式中,步骤一中,所述的催化剂包括 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 、 SnCl_4 、 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ 和乳酸锌中的一种或几种。

[0014] 在本发明的一种实施方式中,步骤一中,所述催化剂的加入量占左旋丙交酯或右旋丙交酯质量的0.1~2%。

[0015] 在本发明的一种实施方式中,步骤二中,所述木质素基接枝聚合物占聚乳酸基体和木质素基接枝聚合物总质量的0.5-15wt%;所述的聚乳酸基体重均分子量 $\geq 5 \times 10^4$,光学纯度 $\geq 95\%$ 。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,步骤二中,所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿的一种或两种。

[0017] 本发明还提供了上述方法制备得到的高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜。

[0018] 本发明还提供了包含上述高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜的包装材料、汽车零件、电子电器等。

[0019] 有益效果:

[0020] 1、本发明使用的纳米木质素较好的保留了木质素原本的骨架和多种活性基团结构,同时由于纳米木质素本身粒径减小(10~50nm),拥有更大的比表面积,使更多的羟基能够有效暴露,纳米木质素的反应活性得到显著提高,少量纳米木质素可接枝于丙交酯制备得到共聚物。制备工艺简单、接枝率高、产率高,对天然高分子改性材料的应用有很好的促进作用。

[0021] 2、本发明制备得到的薄膜材料具备优异的力学强度、耐热、耐溶剂和紫外屏蔽性能,木质素基接枝聚合物添加量为0.5-15wt%,耐热温度为127-150℃,紫外屏蔽效率达到97-100%,透明度大于75%。由于本发明利用了聚乳酸的手性特征,使接枝于纳米木质素表面的聚乳酸与手性相反的聚乳酸共混时,不仅实现了纳米木质素的均一分散,同时在界面处形成的立构复合物作为聚乳酸的高效成核剂,有效改善了聚乳酸本体的结晶作用。本发明制备的聚乳酸复合膜还具有耐溶剂、耐水解、可降解、环境友好等特点,可作为耐高温蒸煮、印染等包装材料使用。

附图说明

[0022] 图1为实施例1~3纳米木质素与接枝共聚物的核磁共振谱图($^1\text{H NMR}$)。

[0023] 图2为实施例1~3与对比例1制备得到的复合膜的广角X射线衍射谱图(XRD)。

[0024] 图3为实施例1~3与对比例1制备得到的复合膜的紫外屏蔽性能。

具体实施方式

[0025] 对制备得到的复合膜(包含实施例1~9,对比例1~3,厚度优选为 100 ± 10 微米)的力学性能采用ISO 527-1标准进行测试,膜尺寸: $80\times 10\times 4\text{mm}^3$,测试速率 $5\text{mm}/\text{min}$;紫外屏蔽性能采用紫外分光光度计(SHIMADZU UV-3600+)进行测试,扫描范围 $900-200\text{nm}$,速率 $4\text{nm}/\text{s}$;结晶度利用广角X射线衍射谱图(XRD)进行测试, $2\theta=5^\circ-35^\circ$,电压 40kV ,电流 40mA ;耐热温度采用动态力学分析(DMA)方法,膜尺寸: $15\times 4\times 1\text{mm}^3$,测试温度 $25-180^\circ\text{C}$,升温独立 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,频率 1Hz ,振幅 $15\mu\text{m}$ 。

[0026] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0027] 纳米木质素的制备方法参见文献ACS Sustainable Chem.Eng.2018,6,3502-3514,其中,选择HCl调节pH至2.5。

[0028] 实施例1

[0029] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))接枝丙交酯:将 0.2g 纳米木质素预先与 4.0g 左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加 0.04g 的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂, 80°C 下反应 36h ;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到木质素接枝左旋聚乳酸(LNP-PLLA)共聚物产物;

[0030] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.03g)与 0.97g 右旋聚乳酸(PDLA)基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/3g-LNP)。

[0031] 实施例2

[0032] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))接枝丙交酯:将 0.2g 纳米木质素预先与 4.0g 左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加 0.04g 的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂, 80°C 下反应 36h ;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PLLA共聚物;

[0033] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.09g)与 0.91g 的PDLA基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/9g-LNP)。

[0034] 实施例3

[0035] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))接枝丙交酯:将 0.2g 纳米木质素预先与 4.0g 左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加 0.04g 的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂, 80°C 下反应 36h ;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PLLA共聚物;

[0036] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与 0.85g 的PDLA基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/15g-LNP)。

[0037] 图1为实施例1~3纳米木质素与接枝共聚物的核磁共振谱图(^1H NMR),从图上可以看出:在 $100\sim 150\text{ppm}$ 化学位移处有明显的木质素官能团特征吸收峰,表明木质素接枝聚乳

酸共聚物的成功合成。

[0038] 图2为实施例1~3与对比例1制备得到的复合膜的广角X射线衍射谱图(XRD),从图中可以看出,随着共聚物含量的增加,聚乳酸复合膜的sc晶体含量逐渐增加,有助于提高聚乳酸复合膜的力学强度和耐热性。

[0039] 图3为实施例1~3与对比例1的紫外屏蔽性能,从图中可以看出,随着共聚物含量的增加,聚乳酸复合膜的紫外线透过率逐渐降低,紫外屏蔽性能提高,其中当添加量大于9%时,UV-A的屏蔽效率>95%,UV-B和UV-C紫外屏蔽效率达到100%。

[0040] 实施例4

[0041] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(TCI,L0082))接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与4.0g左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.004g的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂,80℃下反应48h;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PLLA共聚产物;

[0042] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与0.85g的PDLA基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/15g-LNP-1)。

[0043] 实施例5

[0044] 步骤一:纳米木质素(木质素磺酸钠(TCI,L0098))接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与4.0g左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.04g的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂,80℃下反应36h;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到木质素接枝左旋聚乳酸(LNP-PLLA)共聚物产物;

[0045] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与0.85g的PDLA基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/15g-LNP-2)。

[0046] 实施例6

[0047] 步骤一:纳米木质素(有机溶剂型木质素)接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与4.0g左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.08g的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂,80℃下反应36h;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到木质素接枝左旋聚乳酸(LNP-PLLA)共聚物产物;

[0048] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与0.85g的PDLA基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/15g-LNP-3)。

[0049] 实施例7

[0050] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与4.0g右旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.04g的 SnCl_4 作为催化剂,60℃下反应48h;反应完成后用甲醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PDLA共聚产物;

[0051] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与0.85g的左旋聚乳酸基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PLLA/15g-LNP)。

[0052] 实施例8

[0053] 步骤一:纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与16.0g左旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.04g的 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ 作为催化剂,140℃下反应12h;反应完成后用正己烷作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PLLA共聚产物;

[0054] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.15g)与0.85g的PDLA基体在二氯甲烷中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PDLA/15g-LNP-4)。

[0055] 实施例9

[0056] 步骤一:纳米木质素(木质素磺酸盐)接枝丙交酯:将0.2g纳米木质素预先与2.0g右旋丙交酯共混,氮气保护下持续搅拌,添加0.04g的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂,80℃下反应36h;反应完成后用无水乙醇作为沉淀剂进行沉淀,然后进行真空干燥得到LNP-PDLA共聚产物;

[0057] 步骤二聚乳酸-纳米木质素复合膜的制备:将步骤一制备得到的木质素接枝聚乳酸共聚产物(0.06g)与0.94g的左旋聚乳酸基体在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜,得到高耐热抗紫外聚乳酸/纳米木质素复合膜(PLLA/6g-LNP)。

[0058] 对比例1

[0059] 取1.0g的PDLA在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜。

[0060] 对比例2

[0061] 取0.06g左旋聚乳酸(PLLA)与0.94g的PDLA在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑方法溶剂挥发后成膜。

[0062] 对比例3

[0063] 取0.03g纳米木质素(碱木质素(Sigma,CAS号8068-05-1))与0.94g的PDLA在氯仿中充分溶解混合,通过浇筑溶剂挥发后成膜。

[0064] 对实施例和对比例制备得到的复合膜进行性能测试,结果见表1。

[0065] 表1实施例和对比例制备得到的复合膜的性能测试结果

	强度 (MPa)	sc结晶度 (%)	耐热温度 (℃)	320 nm处紫外光透过率 (%)
[0066] 实施例1	38	4	127	2.5
实施例2	40	8	135	0
实施例3	43	12	>140	0
实施例4	45	11.8	>140	0
实施例5	43	12	>140	0
实施例6	44	12.2	>140	0
实施例7	42	11.8	134	0
实施例8	38	12.5	130	3
实施例9	40	2.8	127	2.8
对比例1	34	0	50	80
[0067] 对比例2	36	3	125	82
对比例3	31	0	54	32

[0068] 从表中可以看出,随着木质素接枝聚乳酸共聚物含量的提高,复合膜的强度、耐热性能以及紫外屏蔽性能逐渐提高,例如当共聚物用量为15wt%时,sc晶体结晶度为12%,耐

热温度达到140℃以上,320nm处的紫外屏蔽达到100%。其原理在于,高活性的纳米木质素与L-丙交酯接枝聚合,与PDLA共混时,纳米木质素能够均一分散于PDLA基体内部,同时接枝共聚物表面的PLLA链段能与PDLA在界面处形成的立构复合物sc,sc作为聚乳酸的高效成核剂促进聚乳酸立构复合晶的生长,有效提高和改善聚乳酸基体的结晶作用,提高力学强度和耐热性。纳米木质素本身聚有优异的紫外屏蔽作用,所以当添加量大于9wt%时,UV-A的屏蔽效率大于95%,UV-B和UV-C紫外屏蔽效率达到100%。从实施例4~6可以看出,改变木质素的种类,其耐热温度仍然保持在140℃以上,紫外屏蔽效率大于95%;从实施例7~9可以看出,改变共聚物制备条件最终所制备的复合膜的耐热温度为127-150℃,紫外屏蔽效率达到97-100%,透明度大于75%。

[0069] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可做各种的改动与修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

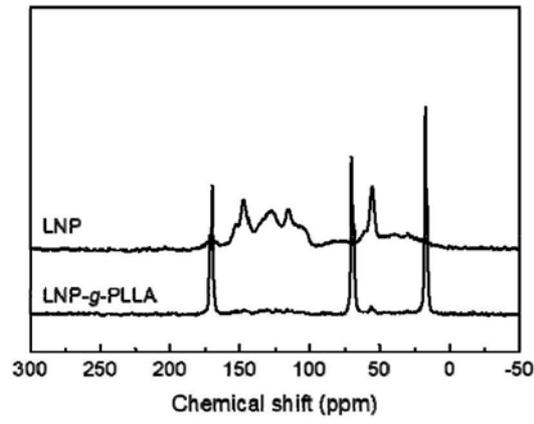


图1

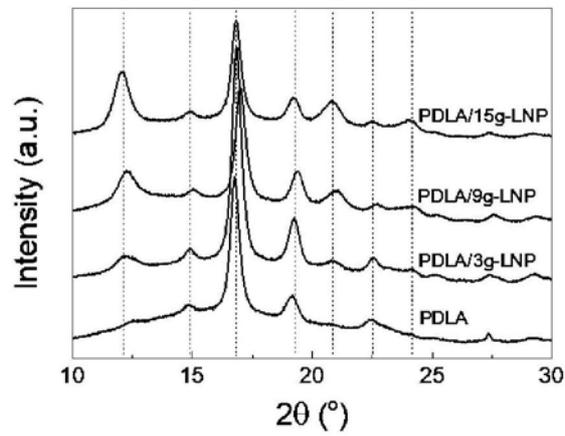


图2

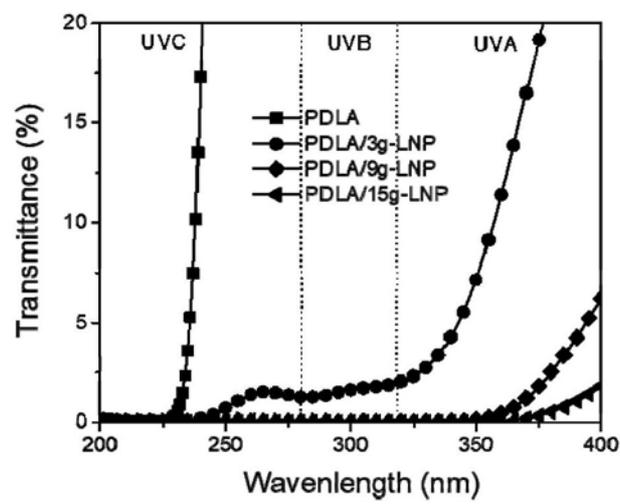


图3