

温室塑料薄膜的老化与稳定机理研究

邹平¹, 马彩雯¹, 肖林刚², 冯丹玲²

(1. 新疆农业科学院 农业机械化研究所, 新疆 乌鲁木齐 830091; 2. 新疆农业科学院 农业工程公司, 新疆 乌鲁木齐 830091)

摘要:现从影响薄膜使用寿命的温室薄膜的材料特性和温室的环境条件 2 个方面出发, 分析引起温室覆盖薄膜(低密度聚乙烯膜)老化的原因, 在研究其老化机理的基础上, 阐明特定条件下这种材料作为温室覆盖材料时的老化节点, 探讨延缓薄膜老化的稳定方法, 为今后温室塑料薄膜的组分设计、性能改良提供借鉴与参考。

关键词:塑料薄膜; 老化机理; 稳定机理; 低密度聚乙烯(LDPE)膜

中图分类号:S 62 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)20-0182-03

日光温室覆盖的材料大多是使用聚乙烯(Polyethylene, 简称 PE)制成的塑料膜^[1]。特别是低密度聚乙烯(Low density polyethylene, 简称 LDPE)具有优良的机械、光学特性及价格便宜等特点, 是聚乙烯膜中使用最广的。但此种材料在使用过程中极易受到环境因素影响, 如太阳辐射、温度、湿度、农药的施用等都会改变其化学结构并最终导致机械及光学特性的改变。

保护地栽培中最广泛用到的聚乙烯塑料膜的使用年限从最短的 1 个栽培季到最多的 2~3 a, 使用完毕后均被废弃。这些废弃物最常见的处理办法是在大田中焚烧。由此产生的大量化学垃圾会造成环境污染。为了减轻这种环境污染, 研究延长保护地栽培中所用塑料膜的使用寿命办法, 从而减少每年产生的废弃物量, 将对保护环境具有很大的意义。

1 温室薄膜的材料特性

LDPE 膜是应用最广的聚乙烯产品, 占全球 PE 产品量近半数。其化学式如表 1 所示, 通过乙炔的聚合 ICI 过程所得。

表 1 醋酸乙烯和聚乙烯的化学式

Table 1 The chemical formula of EVA and PE

聚醋酸乙烯(EVA)	聚乙烯(PE)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

该过程是由在自由基催化剂(Ziegler-Natta 催化剂)作用下的高压缩(1 400~2 400 bar)和高温聚合(200~250℃)组成。其它聚乙烯类材料则是通过另外的过程

第一作者简介:邹平(1977-), 男, 江西奉新人, 硕士, 助理研究员, 研究方向为农业工程与装备技术。E-mail: 75066472@qq.com

基金项目:新疆维吾尔自治区科学技术计划资助项目(201130104; 2009BADA4B04)。

收稿日期:2013-05-20

获得, 如低压聚合得到高密度聚乙烯(HDPE)^[2-3]; 丁烯与己烯聚合得到中密度聚乙烯(MDPE)和线形低密度聚乙烯(LLDPE)^[4](表 2)。但这些材料由于价格较高, 很少用于保护地栽培。

表 2 不同聚乙烯膜密度

Table 2 Density of different polyethylene films

聚乙烯膜分类	密度/kg·m ⁻³
线性低密度(LLDPE)	920~930
低密度(LDPE)	910~935
中密度(MDPE)	940
高密度(HDPE)	955~977

低密度聚乙烯膜由于具有良好的韧性、弹性、抗低温性、透光性以及相对较低的热抗性^[5-6], 而被广泛应用于温室前屋面覆盖, 各种特性如表 3 所示。

表 3 低密度聚乙烯膜的特性

Table 3 Properties of LDPE film

特性	LDPE
密度/kg·m ⁻³	910~925
晶体熔点/℃	95~130
抗拉强度/MPa	4.1~15.9
抗拉系数/MPa	96.5~262
断裂伸长率/%	90.0~800
硬度/shore D	41~50

大多数市面上出售的 LDPE 温室膜(包含联合挤压成型的复合膜), 其中醋酸乙烯(EVA)的含量在 4%~10%之间。EVA 的添加使得膜具有优越的弹性、机械特性、抗紫外辐射性与热力学性, 详见表 4。

表 4 纵向(L)和横向(T)上有无醋酸乙烯的低密度聚乙烯膜的机械性能

Table 4 The longitudinal (L) and horizontal (T) mechanical properties of LDPE film containing or not containing EVA

膜	断裂时的伸长率(L/T)/%		断裂强度(L/T)/kg·mm ⁻³		蠕变率/%
	L	T	L	T	
无 EVA	500	550	1.80	1.80	8
有 EVA	600	650	2.50	2.55	24

这些随 EVA 含量而改变的膜特性是因为 2 种聚合物化学结构不同所导致的,构成 2 种聚合物化学链中重复单元的不同部分见表 1。

2 老化机理

老化是一个复杂非线性的并与时间相关的过程。这个过程会直接或间接地影响塑料膜的使用性能。一般认为,LDPE 膜的使用寿命在其机械伸长到 50%时就废弃了^[7]。LDPE 膜的老化主要受到热、辐射、机械性和化学机制的影响。超声波、水解和生物降解等不会影响这种聚合物,现将 LDPE 膜的老化机制从以下部分进行探讨。

2.1 热老化

温室 LDPE 膜的聚合物分子只有在 100~200℃的特定温度下才能保持稳定,相对其它低分子量材料而言是非常低的。当温度高于聚合物分子的临界点时,可能出现分子的连锁断裂并导致聚合物分子结构及特性快速退化。在温室内部气温不高于 100℃的情况下,聚乙烯比较稳定。事实上温室内温度最高也不会超过 70℃。因此基本可以忽略聚乙烯热解聚合物作用的发生。但是,高温会显著地增加化学反应发生的几率,例如氧化,从而导致薄膜间接地老化。

2.2 光老化

LDPE 膜的机械特性和太阳辐射光的波长之间存在着直接的关系。太阳光谱中最活跃的部分是波长范围 290~400 nm 的紫外线,能被塑料所吸收产生晶体解离和高分子解聚,导致光老化。这样产生的自由基和空气中的氧反应使塑料产生更进一步的老化导致光氧化。光老化会影响到整个塑料膜,当膜透明时,光氧化只发生在靠近表面的区域,这是因为氧化过程受到材料内部氧漫射的限制。光老化的激发物通过制造过程中(即聚合反应)或加工过程中(挤压加工)的方式进入高分子。Rabek^[8]研究表明,聚乙烯光氧化反应的速率与温度密切相关,温度每升高 10℃,就大概增加 1 倍。一般情况下,老化速率的影响因素与老化开始的时间相关。

2.3 机械老化

温室塑料膜的机械老化是一个大面积组成成分断裂现象,同时也是由于机械压力所致的化学变化。LDPE 膜的老化在一定程度上是由于机械载荷引起的。对线性大分子(如 PE 膜)而言中间分子链在各种不利的条件下会断裂。Popov 等^[9]研究结果显示,LDPE 膜在臭氧环境中处于拉伸状态下(从 0~34 kg/mm²)老化几率上升。温室的构造如结构、几何尺寸、薄膜的安装都能影响温室覆盖薄膜的机械老化。塑料膜与温室结构连接点处非常容易出现化学老化。事实上,许多问题都出现塑料膜与温室金属结构连接处^[5],尤其是未油漆过的金属部分,会导致局部区域内的温度过高(连接处的

温度可能达到 70℃)。

2.4 化学老化

温室中由于紫外线作用,农用化肥的施用会对 LDPE 膜造成严重的化学腐蚀。一般常用的农用化肥是含硫化物和卤化物。Dilara 等^[10]研究表明农药的混合施用会严重损害温室 LDPE 膜的寿命。尤其是含硫磺的杀虫剂,这种杀虫剂使用后,LDPE 膜内硫磺的含量会相当高。Desriac^[11]研究了长寿 PE、饱和 PE 和 EVA 这 3 种膜每日喷洒氯氰菊酯的效果,并连同加速老化一起研究,与未经喷洒的膜相比,3 种膜均表现出加速老化现象,根据膜的不同出现 12~16 d 的加速老化时间。出现此问题的原因在于所使用的杀虫剂类型、杀虫剂的使用方式和频率及温室的结构和通风状况。

3 稳定机理

LDPE 膜持续处于不同类型的老化环境中老化速度会非常快,有时仅仅几个月就发生老化,结果薄膜强度显著降低并最终导致废弃。目前通常的做法是在温室用膜配方中添加其它稳定剂包括抗氧化剂和光稳定剂,提高薄膜的稳定性来延迟薄膜老化的时间,下面就从薄膜稳定剂和添加剂这 2 个角度出发,探讨薄膜的稳定机理,以此达到提高薄膜的性能以及延迟或减缓其老化的目的。

3.1 薄膜稳定剂

理论上,PE 应该属光氧化稳定型,然而 LDPE 膜内的杂质容易引发光敏。为保护聚乙烯膜不受太阳辐射(波长 290~1 400 nm)特别是波长在 290~400 nm 紫外线的损害,可以采取以下几类措施。

第 1 类广泛使用的 PE 膜抗紫外线剂是 Ni 淬灭剂。淬灭剂是通过能量传送,分散发色团中活跃态的光敏感物质,而非依赖于直接吸收紫外线。通过选择合适的 Ni 淬灭剂,它的紫外线稳定效果十分显著,但 Ni 对环境有污染。

第 2 类广泛使用的 PE 膜光稳定剂是受阻胺光稳定剂(HALS)^[12],与使用 Ni 淬灭剂的绿色/黄色膜相比,这种稳定剂无色并能加速作物生长。同时不存在环境问题并有极好的声、光稳定性。但是,在使用过程中,农药的交互使用会导致薄膜过早的损坏。含硫磺和氯的农药会阻碍 HALS 起作用并损害温室薄膜的使用寿命^[13-14]。在喷洒各种农药的测试中显示,含 HALS 稳定剂的温室膜比含 Ni 稳定剂膜的使用寿命要长 33%。此外,HALS 添加剂还具有热稳定剂的功能,能减少高温作用。

第 3 类是添加一些紫外线稳定剂(紫外线吸收物)。这种化学制剂的作用是吸收波长大于 290 nm 的有害紫外线。这样,大部分的紫外线在开始光敏作用之前就被分解了。或者这种稳定剂与其它稳定剂像 Ni 淬灭剂或受阻胺光稳定剂(HALS)一起使用达到共同作用的效果。

3.2 薄膜添加剂

LDPE 膜容易受太阳辐射、温度和氧化环境的影响,以上三者共同作用导致其在几个月内就会老化。市面上大多数 LDPE 温室膜是含有 4%~10% EVA 的复合挤压成型的多层膜。其它添加剂包括光稳定剂(HALS, Ni 淬火剂)和抗起雾材料。3 层复合膜在温室应用中最普遍,5~7 层的膜则是为特殊应用制造的。多层膜相对于单层膜具有很多优越性。多层膜的某单一层能根据需提供特殊组分。例如,在多层膜的最内层可以添加特殊的抗起雾添加剂且含量要高些。这样的强化能使这一层受温室水气影响最小。另一个例子是在中间层使用了 EVA 添加剂,这个添加剂的使用是为了提高 PE 膜的特性。然而,与它的优点相对应的是 EVA 添加膜也有膜弹性太大、蠕变速率高、容易吸附灰尘的缺点,因此在一定的时间内透明度就会降低。如果加大 EVA 添加量形成单层膜,并添加于 2 层 PE 膜的中间的话,那些缺点可以被克服。这种先进的 LDPE 膜设计已经证明能提升其性能并延长其使用寿命^[15]。为延长薄膜使用寿命,LDPE 和线性低密度 PE(LLDPE)的混纺材料也在温室生产当中尝试使用,并表现出令人满意的抗性和稳定性。

4 结论

中国在保护地栽培中使用了大量的塑料薄膜,其中相当一部分是低密度聚乙烯(LDPE)膜。LDPE 膜由于其相对优良的机械特性和光学特性,同时也兼有价格优势而被广泛使用。但是用作温室栽培的 LDPE 膜,很容易受到恶劣环境条件的影响。有害因素的综合作用,如太阳辐射、温度、农药的施用、湿度等都能最终改变 LDPE 膜聚合物分子结构,造成机械及光学特性的减退。

温室 LDPE 膜常受到紫外线辐射、高温氧化、与空气污染物和农药的化学反应,并由这些反应产生的催化作用而造成光老化,并最终由于机械张力所致的连接处断裂,从而造成机械老化。最终使所有的塑料膜成为“废物”。然而,通过对薄膜老化机制的了解,对薄膜的组成成分进行设计(例如在膜配方中的添加抗氧化剂或

光稳定剂等),都可以达到提升 LDPE 膜的性能,延长其使用寿命的目的。

虽然关于 LDPE 老化的研究很多,但是专门针对温室覆盖的 LDPE 膜老化机理和过程的研究很少。将来对于温室薄膜的研究应该注重通过温室中各种 LDPE 膜的使用试验来阐述老化时特有的特性。关于这些膜的保护措施和稳定过程,仍然有待于进一步的研究。

参考文献

- [1] 李胜战. 新型薄膜覆盖材料的性能分析及其应用效果的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2009:3-4.
- [2] 李兵. 高密度聚乙烯技术进展[J]. 当代化工,2006(5):322-325,388.
- [3] 邵鹏程,王雁玉,李渤,等. 高密度聚乙烯的研究及应用[J]. 塑料制造,2011(4):98-100.
- [4] 齐妹婧,于涛,石明霞,等. 国内外线性低密度聚乙烯生产现状及市场分析[J]. 弹性体,2010(6):73-77.
- [5] Briassoulis D, Waayenberg D, Gratraud J, et al. Mechanical properties of covering materials for greenhouses, part I: a general overview[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1997a, 67: 81-96.
- [6] Briassoulis D, Waayenberg D, Gratraud J, et al. Mechanical properties of covering materials for greenhouses, part II: quality assessment[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1997b, 67: 171-217.
- [7] Henninger F, Pedrazetti E. Aspects of greenhouse film stabilization[J]. Plastics, 1988, 80(4): 5-24.
- [8] Rabek J F. Polymer Photodegradation[M]. London: Mechanisms and Experimental Methods, Chapman & Hall, 1995: 73-74.
- [9] Popov A A, Blikov N N, Karpova S G, et al. Oxidative destruction of polyolefins under stress[J]. The action of ozone on polyethylene and polypropylene. Journal of Polymer Science, 1983(21): 1017-1027.
- [10] Dilara P A, Briassoulis D. Critical review of testing methods for the mechanical properties of polyethylene films used as greenhouse covering materials[J]. Polymer Testing, 1998, 17(8): 549-585.
- [11] Desriac P. The effect of pesticides on the life of greenhouse films[J]. Plastics, 1991, 89(1): 9-16.
- [12] 郭振宇,王玉民,宁培森,等. 受阻胺光稳定剂(HALS)在聚合物材料上的应用[J]. 塑料助剂,2011(2):18-25,41.
- [13] 孙德帅. HALS 研发进展及其在 PVC 中的应用[J]. 塑料助剂,2006(5):1-4.
- [14] 汪辉亮,王春,陈文琇. HALS 对 PE 辐射致色的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2001(2):105-110.
- [15] SaHnchez LoHpez S, Prado H L, Ramirez E, et al. Long life films from blends of polyethylene[J]. Plastics, 1994, 102(2): 2-6.

Research on the Aging and Stability Mechanism of Greenhouse Film

ZOU Ping¹, MA Cai-wen¹, XIAO Lin-gang², FENG Dan-ling²

(1. Institute of Agricultural Mechanization, Xinjiang Academy of Agricultural Science, Urumqi, Xinjiang 830091; 2. Agricultural Engineering Company, Xinjiang Academy of Agricultural Science, Urumqi, Xinjiang 830091)

Abstract: From the two aspects which were the material properties of the film and the greenhouse environmental conditions, the life of the film caused by the cover film (low density polyethylene film) of the greenhouse were studied, by studying its aging mechanism, under certain conditions, to clarify this material as a greenhouse covering material aging node, discussed the method to delay film aging, the composition of greenhouse plastic film was designed to provide reference for performance improvement.

Key words: greenhouse films; aging mechanism; stabilization mechanism; LDPE film