

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.018

紫外吸收剂 DPP 对 PE-LD 棚膜性能的影响

黄映东,尹红艳,张利超,郑斌,付蕾,许磊

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:采用溶解分散法使用双螺杆挤出机制备含有吡咯并吡咯二酮(DPP)的低密度聚乙烯(PE-LD)抗紫外母粒,将母粒与 PE-LD 粒料共混吹塑成膜,使用氙弧灯老化试验箱对抗紫外棚膜与普通棚膜加速老化;利用电子拉力试验机、接触角测量仪和紫外线可见分光光度计测试两种棚膜老化前后的性能。分析结果显示,DPP 的质量分数为 0.001% 时,就可以有效阻隔 280~400 nm 紫外光的透过率;DPP 与流滴剂协同作用,提升了棚膜的流滴性;DPP 的加入,可以有效减少紫外线对棚膜的老化。

关键词:吡咯并吡咯二酮;低密度聚乙烯;紫外透过性;流滴性;拉伸性能

中图分类号: TQ430.5010 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0094-04

Effect of UV Absorbent DPP on Properties of PE-LD Film

Huang Yingdong, Yin Hongyan, Zhang Lichao, Zheng Bin, Fu Lei, Xu Lei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract : Low density polyethylene (PE-LD) UV-absorbing masterbatch containing diketopyrro-pyrroles (DPP) was prepared by dissolution-dispersion method using a twin-screw extruder. The prepared masterbatch and PE-LD particles were blended and blown into film. UV-absorbing greenhouse-covering film and common greenhouse-covering film were subjected to accelerated aging test using a xenon-arc lamp. The properties of the two films before and after aging were tested using an electronic tensile tester, a contact angle meter and a UV-Vis spectrophotometer. The results show that when the mass fraction of DPP is 0.001%, it can effectively block the transmittance of ultraviolet light at 280~400 nm. DPP is cooperated with antidripping agent to improve the anti-drop property of the greenhouse-covering films. The addition of DPP can effectively reduce the aging of greenhouse-covering film caused by ultraviolet.

Keywords : diketopyrro-pyrroles ; low density polyethylene ; ultraviolet transmittance ; anti-drop property ; tensile property

我国农业历史悠久,农业在国民经济中具有重要的地位。随着科技水平的提高,我国以有限的耕地养活了世界 22% 的人口,农业已经开始转向科技化。绿色植物的光合作用可利用的光波约在 400~700 nm 的可见光区,而波长在 280~400 nm 的紫外线对农作物生长不利,不仅会使作物发育不良,还会诱发某些病虫害^[1-4]。目前市场上的抗紫外棚膜主要以添加 UV-531 为主^[5-6],这种棚膜的抗紫外耐久性较差,使用一年就需更换,加大了农民的生产成本;而且其流滴性一般只能保持 3 个月左右,容易造成农作物产生坏果^[7-9]。所以需要加入一种新

的紫外吸收剂来对聚乙烯(PE)复合棚膜进行改性^[10-12]。

吡咯并吡咯二酮(DPP)是一种新型的紫外吸收剂,广泛用于墙体外层涂料,其对紫外线具有良好的吸收性,目前没有将其应用于棚膜之中的报道。为了探究 DPP 对 PE 棚膜性能的影响,采用实验室自主合成的 DPP,利用双螺杆挤出机将 DPP 与 PE 进行熔融共混制得抗紫外母粒,与厂家提供的 PE 棚膜材料混合吹塑成膜,并与未添加 DPP 的 PE 棚膜进行了性能对比。

基金项目: 陕西省教育厅 2018 年度专项科学研究项目 (18JK0155)

通讯作者: 付蕾,高级实验师,主要研究方向为高分子材料性能检测 E-mail : 424788717@qq.com

收稿日期: 2019-12-12

引用格式: 黄映东,尹红艳,张利超,等. 紫外吸收剂 DPP 对 PE-LD 棚膜性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2) : 94-97.

Huang Yingdong, Yin Hongyan, Zhang Lichao, et al. Effect of UV absorbent DPP on properties of PE-LD film[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2) : 94-97.

1 实验部分

1.1 主要原料

低密度聚乙烯 (PE-LD): C150X, 粉状, 母粒基体树脂 A, 熔体流动速率 (MFR) 为 4.2 g/10 min, 马来西亚 PETLIN 公司;

PE-LD: 粒状, 棚膜基体树脂 B, MFR 为 3.1 g/10 min, 台塑工业有限公司;

DPP: 自制;

抗氧剂 1010: 青岛杰得佳新材料科技有限公司;

流滴剂: KF650, 日本理研株式会社;

乙醇: 分析纯, 上海三浦化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京海思挤出设备有限公司;

中空吹塑机: GY-CM-PE 型, 广州市国研塑料机械厂;

MFR 测定仪: SRZ-400E 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

电子拉力试验机: LDS-500 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

紫外可见分光光度计: Lambda650 型, 美国 Perkin Elmer 股份有限公司;

接触角测量仪: JC2000GS 型, 上海中晨数字技术设备有限公司;

氙弧灯老化试验箱: Q-SUN 型, 美国 Q-lab 公司。

1.3 试样制备

(1) 抗紫外功能母粒的制备。

DPP 溶解于乙醇中得到溶液, 将溶液与母粒基体树脂 A 混合均匀后烘干, 加入抗氧剂 1010 和流滴剂 KF650, 利用双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒; 挤出机各段温度为: 加热段 120℃, 熔化段 150℃, 均化段 165℃, 机头 160℃, 主机转速 660 r/min, 喂料转速 1 140 r/min。所得粒料烘干后即含有 DPP 的抗紫外功能母粒。抗紫外功能母粒中, DPP 的质量分数为 0.001%, 抗氧剂为 0.5%, 流滴剂为 5%, 其余为母粒基体树脂 A。

(2) PE-LD 棚膜的制备。

将抗紫外功能母粒按质量分数 10% 与棚膜基体树脂 B 混合, 吹塑成膜, 控制棚膜的厚度在 0.04 mm 左右, 吹塑机机筒区温度 165℃, 模头区温度 175℃, 主机转速 520 r/min, 牵引速度 717 r/

min, 收卷速度 737 r/min^[13]。

1.4 测试与表征

(1) 母粒的 MFR 测试。

MFR 作为确定塑料加工性能的重要参考依据, 能更好地确定选用的原材料所适应加工工艺的要求, 从而提高制品成型的可靠性和质量。此次测试选取母粒 3 g, 附加载荷 2.160 kg, 温度 190℃, 每 10 s 自动切割一次, 切割 10 次, 称重, 求其平均值。

(2) 人工加速老化试验。

按照 GB/T 16422.2-1999 用氙弧灯老化试验箱进行人工加速老化试验。以 340 nm 相对光谱照射度为 0.5 W/(m²·nm), 测试时间为 1 200 h, 黑标准温度计温度 65℃, 箱温 40℃, 相对湿度 50%, 喷淋周期: 喷 18 min, 停 102 min。

(3) 棚膜拉伸强度测试。

按照 GB/T 13022-1991 测试, 采用 II 型试样。将试样放置于 22℃ 的环境中 48 h, 拉伸测试速率为 500 mm/min, 取 5 个试样的平均值。

(4) 棚膜水的浸润性测试。

接触角测量仪能够清晰地计算机屏幕上显示水滴的影像, 通过系统软件来截取水滴滴落后 20 s 的图片, 使用软件图像分析功能计算出液体与棚膜之间的夹角, 夹角越小, 棚膜的浸润性越好。

(5) 棚膜紫外光透过测试。

选择表面光滑、无擦痕、厚度均匀的薄膜样品, 薄膜用脱脂棉擦去析出物, 用紫外可见分光光度计测试薄膜在 280~400 nm 紫外光透过率^[14]。

2 结果与讨论

2.1 母粒的 MFR

母粒的 MFR 与棚膜基体树脂的 MFR 差距越小, 相容性越好, 二者混合后吹出的棚膜, 结构均匀, 透明度高。取抗紫外功能母粒进行 MFR 测试, 母粒 MFR 为 2.89 g/(10 min)。

加入助剂会降低母粒树脂的 MFR (由 4.2 g/10 min 降为 2.89 g/10 min), 这是因为加入的助剂为小分子有机物, 在高温混合后, 在体系中有交联的作用, 降低了混合体系的流动性; 与棚膜基体树脂的 MFR (3.1 g/10 min) 有很好的匹配性。

2.2 棚膜横、纵向拉伸强度

老化前后拉伸强度对比如图 1 所示。从图 1 可以看出, 棚膜的纵向拉伸强度大于横向拉伸强度, 这是因为当熔融的 PE-LD 从吹膜机口模处挤出后, 分子链大部分沿着流动的方向排列, 很少沿口模周向

排列;由于牵引比远大于吹胀比,纵向方向的分子拉伸比横向的大得多^[15]。添加了DPP后的棚膜与普通棚膜相比,人工加速老化后,拉伸强度也有所降低,但降低幅度小于普通棚膜;DPP的结构式如图2所示。DPP中含有较大的共轭体系,具有阻隔紫外线的功能,可以减少紫外线对棚膜的损害。DPP的实物照片如图3所示,其为粉状。

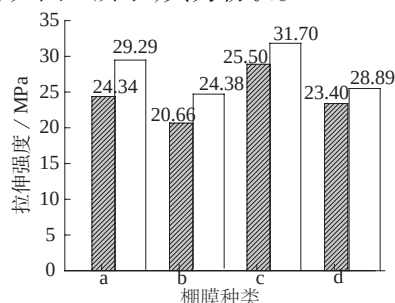


图1 棚膜老化前后拉伸强度对比

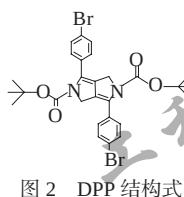


图2 DPP结构式



图3 DPP实物照片

2.3 棚膜水的浸润性分析

接触角的大小在一定程度上反映了材料的润湿程度,接触角越小的材料的润湿程度越好,薄膜的流滴性能就越好,相反接触角越大的材料的润湿程度越差,薄膜的流滴性能就越差。对于遇水易腐烂的经济作物,流滴性的好坏直接关系到果实的质量与产量,所以对棚膜的流滴性要求非常高。

图4为老化前后棚膜接触角对比。从图4a,图4b可以看出,普通膜的接触角为 31.16° ,添加DPP后的棚膜的接触角为 12.06° ,可见DPP的加入会使棚膜的接触角变小,从而提高了棚膜的流滴性,这是因为DPP分子(见图2)带有亲水基团酰胺基,母粒

中也添加了流滴剂,两者之间起到协同作用,使棚膜流滴效果更好。图4c,图4d为经过人工加速老化后的棚膜,两种棚膜的接触角都有所增加,此次实验添加的流滴剂为有机流滴剂,在棚膜老化的过程中会缓慢分解,降低流滴效果;DPP具有阻隔紫外线的作用,减少了紫外线对棚膜中的有机材料的分解,因此抗紫外棚膜依旧保持着较好的浸润性。

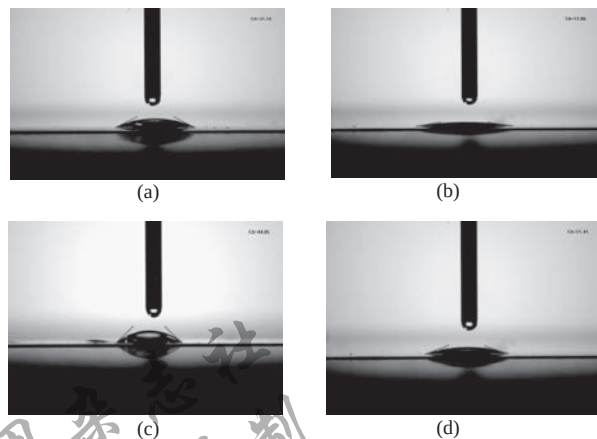


图4 老化前后棚膜接触角对比

2.4 紫外光透过率分析

图5为棚膜紫外光透过率。由图5曲线2和曲线4可以看出,添加了DPP的抗紫外棚膜对紫外光的透过率明显降低,这是由于DPP分子结构中特有的共轭体系能将外来的紫外光能吸收并转化为热能,DPP吸收紫外光原理见图6。

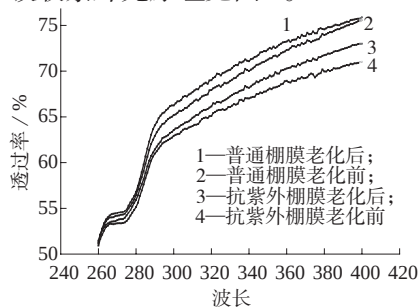


图5 棚膜紫外光透过率

由图5还可以看出,人工加速老化后,添加了DPP的抗紫外棚膜对紫外光的透过率依然低于普通棚膜,这是因为DPP分子结构稳定,对外界的刺激反应不敏感,具有耐老化、耐气候稳定性的性能。

图7为DPP紫外吸收光谱。由图7可以看出,自主合成的DPP在220,250,320 nm处有明显的吸收峰,说明DPP对紫外线有吸收作用,由于DPP为红色物质,因此在450 nm处的吸收峰为DPP的颜色表征峰。

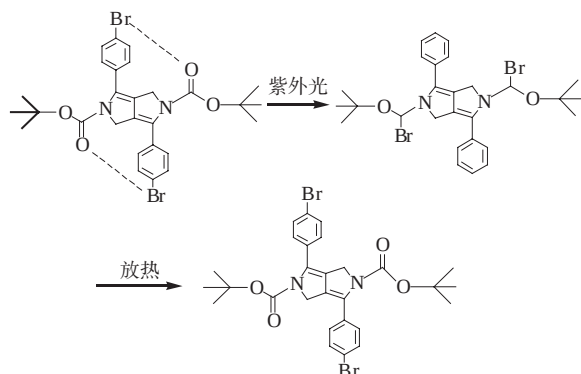


图6 DPP吸收紫外光原理

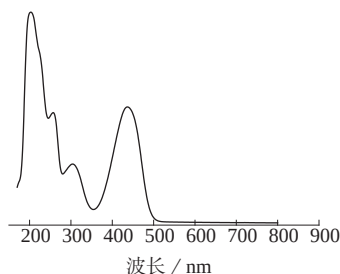


图7 DPP紫外吸收光谱

3 结论

(1) 选用自主合成的吡咯并吡咯二酮类(DPP)物质, DPP质量分数仅为0.001%,就可以达到对紫外线(280~400 nm)有较好的阻隔作用。

(2) 由于DPP的极性基团有较好的亲水性,加入后与流滴剂起到了协同作用,明显增加了棚膜的流滴性。

(3) DPP的加入,可以有效地减少紫外线对棚膜老化,使抗紫外棚膜人工老化后仍保持较好的抗拉、流滴及阻隔紫外线的功能。

参考文献

- [1] 程强,刘思莹,曲梅,等. PO膜和PE膜日光温室温光环境比较分析[J]. 中国蔬菜,2011(22/24):72-77.
Cheng Qiang, Liu Siying, Qu Mei, et al. Comparative analysis of radiative and temperature environments between PO and PE greenhouses[J]. China Vegetables, 2011(22/24):72-77.
- [2] 张鑫燕,林琪琳,朱黎霞,等. 紫外线技术对草莓病虫害的防治效果研究[J]. 中国果菜,2019,39(3):23-25.
Zhang Xinyan, Lin Qilin, Zhu Lixia, et al. Study on the effect of ultraviolet technology on strawberry disease and insect pests[J]. China Fruit & Vegetable, 2019, 39(3):23-25.
- [3] Gulidov S, Poehling H-M. Control of aphids and whiteflies on brussels sprouts[J]. Plant Diseases and Protection, 2013, 120(3):122-130.
- [4] Antignus Y, Ben-Yakir D. Ultraviolet-absorbing barriers, an efficient integrated pest management tool to protect greenhouses from insects and virus diseases[J]. Insect Pest Management, 2004. DOI:10.1007/978-3-662-07913-3_13.
- [5] 高继志,王明显,赵志超. 阻隔紫外线聚烯烃棚膜研究开发的进

展[J]. 塑料助剂,2003(5):9-12.

Gao Jizhi, Wang Mingxian, Zhao Zhichao. Progress in research and development of UV-blocking polyolefin film[J]. Plastic Additives, 2003(5):9-12.

- [6] 王晶,张子豪,刘莹峰,等. 3类高关注紫外线吸收剂的前处理与检测技术研究进展[J]. 分析测试学报,2016,35(11):1505-1512.
Wang Jing, Zhang Zihao, Liu Yingfeng, et al. Research progress on pretreatment and determination technique for three types of ultraviolet absorbents[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(11):1505-1512.
- [7] 张志敏,吴奇峰. 长效、多功能棚膜在日光温室草莓栽培中的应用效果[J]. 中国蔬菜,2011,44(13):69-72.
Zhang Zhimin, Wu Qifeng. Application effect of long-acting and multifunctional greenhouse film on strawberry cultivation in solar greenhouse[J]. China Vegetables, 2011, 44(13):69-72.
- [8] 周明源,路河. 日光温室草莓栽培管理技术(一)第一茬果之苗期管理[J]. 农业工程技术,2018,38(1):68-73.
Zhou Mingyuan, Lu He. Strawberry cultivation management technology in sunlight greenhouse(1) seedling management of the first crop[J]. Agricultural Engineering Technology, 2018, 38(1):68-73.
- [9] 徐永江,蔡娜丹,诸亚铭. 新型大棚农膜覆盖对草莓、葡萄的效应[J]. 浙江农村技术师范专科学校学报,1998(3):56-60.
Xu Yongjiang, Cai Nandan, Zhu Yaming. Effects of new greenhouse film mulching on strawberries and grapes[J]. Journal of Zhejiang Rural Technical Teachers College, 1998(3):56-60.
- [10] Li Dong, Xiang Dongliu, Zheng Rongxiong, et al. Preparation and characterization of UV-absorbing PVDF membranes via pre-irradiation induced graft polymerization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 39(5):493-499.
- [11] Cohen S, Haham H, Pellach M, et al. Design of UV absorbing polypropylene films with polymeric benzotriazole based nano-and microparticle coatings[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b12821.
- [12] Lizundia E, Ruiz-Rubio L, Vilas J L, et al. Poly(Llactide)/ZnO nanocomposites as efficient UV-shielding coatings for packaging applications[J]. Appl Polym Sci, 2016, 133(2).DOI.org/10.1002/app.42426.
- [13] 颜祥禹,潘宏伟,王哲,等. PBAT/PLA/TPS生物降解薄膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2016,44(10):9-13.
Yan Xiangyu, Pan Hongwei, Wang Zhe, et al. Preparation and properties of biodegradable PBAT/PLA/TPS blown films[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(10):9-13.
- [14] 李俊杰,董云,赵华平,等. 新型功能复合型抗氧剂的合成及性能研究[J]. 中国塑料,2018,32(8):116-121.
Li Junjie, Dong Yun, Zhao Huaping, et al. Synthesis and properties of novel multifunctional antioxidants[J]. China Plastics, 2018, 32(8):116-121.
- [15] 周南桥,罗卫华,张国荣,等. 振动力场对m-PE-LLD薄膜拉伸强度的影响[J]. 中国塑料,2005(2):62-64.
Zhou Nanqiao, Luo Weihua, Zhan Guorong, et al. Effect of vibration force field on tensile strength of m-PE-LLD blown films[J]. China Plastics, 2005(2):62-64.