

地膜稳定性研究进展

王岩¹ 纪雷² 孙健¹ 王境堂² 杜恒清¹

(1. 山东出入境检验检疫局, 青岛 266002; 2. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266002)

摘要 综述了影响地膜稳定性的因素、机理及稳定性指标评价等研究进展。对近几年有关地膜使用稳定性的研究进行了总结;结合地膜老化降解机理研究现状,从 UV 降解、生物降解、氧化降解等方面阐述了自由基氧化过程的作用,描述了研究地膜稳定性的方法及波谱学、热力学、流变学等现代分析手段在这一领域的具体应用;对影响地膜氧化降解的各种因素进行了全面概括,并介绍了抗氧剂对地膜氧化降解的研究现状及应用。

关键词 地膜 稳定性 塑料 抗氧剂

地膜在现代工农业生产中得到普遍使用,主要应用在农业生产、建筑施工及城市垃圾掩埋处理等领域。随着农业的现代化和塑料大棚的推广,我国对地膜、棚膜的需求量越来越大。与工业发达国家相比,我国仍有发展的空间^[1]。所谓地膜是指在地基、土壤、岩石工程领域作为人造结构一部分的无渗透薄膜^[2]。地膜材料通常包括聚氯乙烯(PVC)、氯化聚乙烯(PE-C)、氯磺化聚乙烯(PE-CS)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)、聚丙烯(PP)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)等。通常称为高密度聚乙烯(HDPE)的地膜严格按照密度分类,应为 MDPE,只是在加入助剂后按照 ASTM D 883 分类才归入 HDPE^[3]。

1 地膜老化机理

地膜的老化过程是物理与化学的复合过程。在物理老化过程中,材料逐渐从其生产过程的内部热力学非稳定态向稳定状态转变,这一过程没有化学键的断裂,比如 HDPE 类半结晶聚合物在这一过程中其结晶度逐渐升高^[4]。而在化学老化过程中聚合物分子、分子与分子间的化学键则产生断裂并最终导致材料性能的降低^[5],因此从应用角度讲化学老化是影响材料性能的主要因素。

Jr. Haxo 等^[6]和 R. M. Koerner 等^[7]对地膜在不同使用环境下的老化降解因素作了较为详细的综述,他们将地膜的降解机理分为紫外线(UV)降解、抽取降解、膨胀作用、生物降解及氧化降解等几类。

UV 降解(光降解)由紫外及可见光照射引发,地膜经长时间照射会出现脱色、表面断裂、变脆等现象,通过加入炭黑及其它一些化学稳定剂、光稳定剂可阻止光穿透材料内部^[7,8];云箭^[9]对我国农用地膜工业常用的光热稳定剂及复合光稳定剂的使用情况作了较全面的总结;R. M. Koerner 等^[7]对建筑施工及垃圾掩埋地膜的土层厚度进行了研究,认为厚度 0.15 m 的土层可以防止紫外线对地膜的降解。

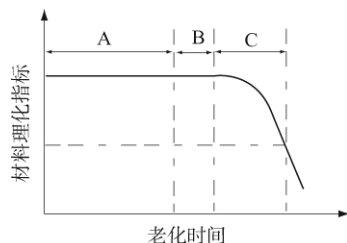
生物降解是微生物对材料产生的降解^[10],生物降解对低聚合度的聚合物分子起到降解作用,而对高聚合度的聚合物分子作用不明显。R. M. Koerner 等^[7]研究发现生物降解对分子量为 30000 ~100 000 的地膜作用不大。

氧化降解是影响地膜稳定性的最主要因素。氧化降解

造成聚合物分子链的断裂,最终导致分子结构及材料形态上的变化^[11]。受热及照射条件会激发、加速材料的氧化降解过程,在使用条件下地膜会受到多种降解的协同作用而加速老化。

聚合物分子氧化降解过程的基本反应机理为自由基链式反应^[12]。该反应由两个主要部分构成:一是烷基自由基、羧基自由基链式反应过程;二是羧基均裂产生自由基的过程,且不断产生自由基以使链式反应不断进行下去。两个过程的任何一个环节的中断都将使整个氧化降解过程终止。针对上述两个反应过程,可以将抗氧剂分为主抗氧剂和辅抗氧剂两类^[13,14],主抗氧剂的作用是清除氧化过程中产生的游离自由基;辅抗氧剂是将活性过氧化物转变为乙醇。故人们经常将主抗氧剂与辅抗氧剂混合使用,以产生协同抗氧化作用。

HDPE 地膜的氧化降解如图 1 所示分为三个阶段^[3,15]:第一阶段为抗氧剂的消耗阶段,即抗氧剂在与氧气、自由基、过氧化物的反应中或通过扩散、挥发等物理过程被消耗^[16];第二阶段为诱导阶段,材料中的抗氧剂基本被消耗,过氧化物浓度升高,当浓度达到临界之后过氧化物分解,开始链式反应^[17];在第三阶段,过氧化物分解产生大量的游离自由基,链式反应加速进行,在这一过程初期由于缺氧游离自由基之间产生交联反应^[18],材料的力学性能变化不大,而分子量却有增加;随着氧化反应的进行,反应进程由氧与自由基反应转变为链式剪切反应,聚合物的分子量降低。



A—抗氧剂消耗阶段; B—聚合物氧化降解诱导阶段;

C—聚合物降解阶段

图1 HDPE 地膜氧化降解的三个阶段

2 分析地膜老化的主要测试技术

通常在地膜生产领域测试老化性能主要通过羰基指数测试、氙灯加速老化试验及自然气候暴露试验等手段。由于条件限制,目前国内企业、研究机构较多地采用自然气候暴露与断裂伸长率保持率测试相结合的方法。该方法简便可行,适合在地膜生产企业推广^[19]。在地膜基础研究开发领域,地膜的老化性能测试较多地使用了现代仪器分析手段如热重分析(TGA)、红外光谱分析(IR)等,对地膜的氧化降解过程可通过多种实验技术来分析。

在第一阶段即抗氧剂消耗阶段,氧化诱导时间(OIT)是重要的指标参数。通过测定 OIT 可以对地膜中不同抗氧剂含量及其抗氧化能力进行分析。根据实验条件的不同,OIT 测定分为常压 OIT 测定及压力 OIT 测定。Y. G. Hsuan^[15] 和 K. M. Koerner 等^[7] 对两种实验方法的使用范围及结果差异进行了详细讨论;D. S. Rosa 等^[20] 对影响 PE 材料 OIT 测定的因子进行了分析,并系统研究了实验条件对地膜用 HDPE OIT 测定精度的影响,并考察了样品形状、样品量、乃至等温过程的升温速率及氧气流量四个因子条件,通过 Yate's 算法得到相对标准偏差最小的测定结果对应的因子条件及各因子的影响大小。从实验结果看,氧气流量对测定结果无显著影响;从得到的经验公式看出,样品形状对测定结果的影响最大,这与实验结果一致:粉末状样品的 OIT 值显著低于片状样品。A. B. Lugao 等^[21] 对传统 OIT 法进行了改进,通过在尽可能低的熔融温度及较低的加热速率下对样品进行氧化,使 OIT 的测定精度得到提高。R. Alan 等^[22] 将 TGA、差热分析(DTA)及压力差扫描量热法(PDSC)联用对包括 PE 在内的多种聚合物材料进行对比研究,指出在氧气环境下所得的 PDSC 试验结果与在氮气、空气条件下的 TGA、DTA 结果具有很好的相关性。

在第二阶段,分析聚合物分子组成变化是了解其氧化降解的主要途径,傅立叶变换红外光谱(FTIR)是最有效的方法,可以提供聚合物理化组成、共聚物、聚合物共混物、添加剂种类及组成等方面的信息。S. H. Hamid 等^[18] 对 PE 降解的 FTIR 分析作了较全面的综述。C. Duquennoi 等^[23] 采用 FTIR 研究了厚度 2.0 mm 的垃圾掩埋用 HDPE 地膜在不同溶液中的氧化降解状况,分别将地膜浸入装有取自城市垃圾掩埋场渗水及蒸馏水的容器中浸泡 50 个月,FTIR 谱图显示经浸泡后地膜中的抗氧剂明显减少。周艺峰等^[24,25] 利用 IR 考察了地膜降解过程中的化学结构变化,从出现的吸收峰位置分析降解产物主要是醛、酮、酸、酯及氢过氧化物。

在第三阶段,聚合物分子量的降低可通过测定熔体流动速率(MFR)来获得,其 MFR 与分子量的大小成反比,也可通过 ASTM D5397-99 推荐的单点缺口恒定拉力载荷测试(SPNCTL)环境压力断裂实验来测定。将地膜材料溶解于溶剂,通过测定溶液粘度来了解聚合物分子量的变化情况。

R. K. Rowe 等^[26] 对使用了 14 年的地膜性能进行了研究,发现长期地膜暴露使用,使地膜的 OIT 值明显降低,OIT 的

降低与地膜的拉伸强度呈线性关系,试样 MFR 值的增大显示出聚合物分子因链式剪切反应导致的降解,该地膜的 SPNCTL 测试结果表明,地膜的力学性能已大为降低,最终结论为:OIT 值及 SPNCTL 是表征地膜材料氧化降解程度最有效的技术指标。D. Cazzufi 等^[27] 在实验室中模拟了天气条件对地膜力学性能的影响,其中包括紫外光的照射及不同湿度、热辐射条件的模拟,分别在 50℃ 及 60℃ 下对厚度 2.0 mm HDPE 地膜的残留张力性能进行了评估。周艺峰等^[24,25] 测定了可降解地膜的聚合度变化,他们先将可降解地膜溶解于十氢萘后再用乌氏粘度计测定出溶液的特性粘度,并通过经验公式计算出粘均分子量。

对地膜材料内部结构在整个氧化降解过程中的变化可通过扫描电子显微镜(SEM)等进行分析。覃程荣^[28] 研究了一种新型全降解地膜的降解性能,借助 SEM 观察到地膜表面及其内部结构在降解过程中的变化情况。

3 影响地膜氧化降解的因素

3.1 地膜材料的理化性质

(1) 地膜氧化降解速率随着分子支链程度的增加而加快^[29] 这是由于支链分子比直链分子含有更多的氢原子,而这种甲基上氢原子的裂解能要小于直链上的氢原子,更易形成自由基,因此在相同条件下含有较多支链的 PE 要比含较少支链的 PE 能产生更多的自由基。

(2) 聚合物的结晶度对氧化降解速率亦有影响 这是由于氧化反应发生在处于半结晶聚合物的无定形部分,结晶区具有足够高的密度能够阻止氧在材料中的扩散^[29],结晶态从两方面减缓氧化降解作用,一方面,结晶区是氧在材料中扩散的障碍;另一方面,结晶区的晶格能够束缚已形成的自由基的运动。这说明高结晶度的地膜较难氧化降解,但同时该地膜的韧性较差,不利于生产和使用。

(3) 地膜厚度的影响 地膜厚度显著影响氧化降解速率。地膜的氧化降解速率随厚度的增加而减小,这一点可以从 OIT 得到证实,由于氧化反应的强弱取决于能进攻聚合物分子链的氧原子数目,而材料内部可用的氧原子数量是受扩散作用控制的^[29]。M. L. Lopes 等^[30] 的研究也证实了这一点。

(4) 金属离子 过渡金属离子如钴、锰、铜、铁等通过氧化还原作用使用过氧化物分解为游离自由基,地膜中的这些金属离子主要来自聚合物聚合过程中使用的催化剂残留物,尽管含量较低,但对地膜材料的使用期仍有影响^[31]。

3.2 暴露条件

地膜氧化反应受外界使用环境的影响很大,氧浓度及自由基生成速度的提高都会加速氧化反应的速度。

(1) 能量的提供 氧化降解过程中化学键的断裂需要消耗能量,光照、受热、辐射都会提供氧化反应需要的能量,对于在暴露条件下使用的地膜,光照是主要影响因素;地膜在光照及受热条件下极易生成自由基,自然条件下地膜受热不全来自光照,生物活动产生的热量也是主要来源^[32,33];陈

奇恩^[34]在农用地膜的增产机理研究中提出了“地积温”的概念,即土壤积温,随着地积温的增加,能补偿因气积温低而造成农作物所需热量的欠缺,揭示了农用地膜受热是气积温和地积温两者作用的结果。H. L. Jessberger 等^[35]的研究表明,在相同氧气浓度条件下,预计某种 HDPE 地膜在 20℃ 的使用寿命约 300 年,而在 40℃ 的使用寿命仅为 45 年左右。

(2) 氧的浓度 在自然暴露条件下使用的地膜周围含氧量高,而作为垃圾掩埋或建筑地基用地膜,其周围可利用的氧浓度却非常有限;在水浸条件下使用的地膜可利用的氧浓度也不高,一般只有暴露条件的 1/8^[3],这与 J. Verdu^[36]得出的暴露于大气中地膜的氧化降解速率要快于水浸条件的结论一致。

3.3 地膜接触介质

在地膜使用过程中与其密切接触的介质会影响氧化降解过程,这主要是由于土壤和水等介质中含有过渡金属离子,当这些离子浓度较高且土壤水分较大时,金属离子易转移到地膜材料中,通过氧化还原反应破坏过氧化物并产生游离自由基^[31],这与地膜在加工过程中夹杂的过渡金属杂质的作用机理相同。A. Langenhove^[37]通过对 PP 材料在富含过渡金属离子 (FeCl_2 、 MnSO_4 、 CuCl_2) 溶液中的氧化降解研究发现,PP 材料的氧化降解速率是不含过渡金属离子溶液的 10 倍或更高,这取决于溶液中过渡金属的组成及含量,在 20 g/kg 的浓度下,含铜溶液浸泡下 PP 材料的 OIT 降至 1/10,其次是铁,约降低至 1/10,锰的影响最低,只降低 1/2。

由于过渡金属离子在地膜内不易扩散,因此接触介质中存在的过渡金属离子对材料的氧化降解能力可能远不如加工过程中掺入的过渡金属杂质的影响,但是如果考虑到氧化降解过程是从材料表面开始然后逐渐向材料内部扩散,接触介质中过渡金属离子对材料的氧化降解作用就不应忽视,要了解土壤中过渡金属离子对地膜氧化降解作用的大小仍有很多工作要做。

水等介质会加速地膜中抗氧化剂的损耗,加速地膜的老化。Y. G. Hsuan^[15]和 R. M. Koerner 等^[7]研究了同一地膜材料全部浸入水中和部分浸入水中的 OIT 值。结果表明,全部浸入水中的地膜所含抗氧化剂的损耗速率要比部分浸入水中的快 1.2 ~2.2 倍。H. P. Sangam^[38]在实验室模拟了地膜在空气、水及不同温度条件下的加速老化试验,根据 OIT 值得出浸入水中地膜的一级降解动力学速率要高于暴露于空气中的降解速率,地膜在水中的抗氧化剂损耗速率约为暴露于空气中的 1.6 ~2.4 倍;地膜中的抗氧化剂在垃圾场渗水浸泡的损耗速率更高,约为空气的 4 倍,水的 1.6 ~3.2 倍。这些研究表明垃圾场渗水中的化学成分加速了地膜中抗氧化剂的消耗。M. Werner 等^[39]对 HDPE 地膜在不同环境条件下烘箱老化试验与 OIT 测定结果进行了系统的分析研究后得出两点结论:(1) HDPE 地膜的寿命主要是由地膜中稳定剂的损耗速率决定的,通过 OIT 值可以看出水浸及空气老化是造成地膜中稳定剂流失的主要因素;(2) 地膜力学性能的降低明

显地受到氧化条件的影响,地膜在水浸条件下的 OIT 明显长于地膜在烘箱老化试验中循环空气里的 OIT。

3.4 外部机械压力

材料在外界压力下会产生蠕变,将缩短使用寿命,材料的氧化降解在这一过程中亦会加速^[40]。不同压力对材料使用寿命的影响是不同的:在较低压力下材料的自然氧化降解过程起主要作用;在中等压力条件下外界压力会加速氧化降解过程;而在较高压力下聚合物分子化学键的蠕变断裂对材料使用寿命的影响起主导作用。目前对地膜受压条件下氧化降解的研究报道较少。R. Surmann 等^[41]对厚度 1.5 mm 和 2.5 mm HDPE 地膜在 5.6% ~8% 拉伸比率下的使用寿命进行了研究,发现使用的压力条件对材料的氧化降解无诱导作用;C. Maisonneuve 等^[42]也得出了相同结论,他测定了 HDPE 地膜在 5% 拉伸比率下模拟环境温度 60℃ 的 OIT 及屈服强度,8 个月的模拟实验显示地膜的抗氧化剂已基本耗尽,OIT 值从实验前的 30 min 降为 10 min,下降约 67%,同时观察到地膜的屈服强度明显降低。

3.5 生物作用

生物降解在 HDPE 类传统地膜老化降解过程中的作用不大,研究工作做得不多,但在解决农用地膜的难降解性及其对环境造成的污染这一突出问题中,却把生物对地膜的降解作用摆在了首要位置,对地膜生物降解机理的研究已成为解决地膜污染问题的关键。张洪祥等^[43]对双组分降解地膜微生物降解性能作了较为全面的试验,对多种细菌、真菌在不同试验条件下的降解作用进行了比较。

4 结论

以上综述了影响地膜稳定性的因素、机理及稳定性指标评价等研究的进展,对最近几年有关地膜使用稳定性的研究进行了总结,并描述了进行地膜稳定性研究的方法及波谱学、热力学、流变学等现代分析手段在这一领域的具体应用;还对影响地膜氧化降解的各种因素进行了概括,介绍了抗氧化剂对地膜氧化降解的研究现状及应用,这必将对地膜的研究开发、生产和使用有一定的启迪作用。

参考文献

- 1 张萌,等.中国标准化,2000(7):4
- 2 ASTM D 4439-2000
- 3 Hsuan Y G, et al. GRI Report 16, Conference Series, IFIA. St. Paul, MN: 1995. 35
- 4 Petermann J, et al. J of Macromolecular Science-Physics, 1976, 12 (3): 393
- 5 Schnabel W, et al. Polymer Degradation: Principles and Practical Applications. Toronto: Hanser International, 1981. 227
- 6 Haxo Jr, et al. Environmental Conditions Encountered by Geosynthetics in Waste Containment Applications. Amsterdam: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1989. 28
- 7 Koerner R M, et al. Waste Containment Systems: Construction, Regulation and Performance. New York: ASCE Geotechnical Special Publica-

tion, 1990. 106

8 郎笑梅, 等. 黑龙江石油化工, 1998, 9(2): 9

9 云箭. 聚氯乙烯, 1999 (2): 56

10 Hawkins W L. Polymer Stabilization, 1984, 8: 119

11 Hawkins W L. Polymer Stabilization(1). New York: Wiley Inter-science, 1972. 1

12 Grassie N, et al. Polymer Degradation and Stabilization. New York: Cambridge University Press, 1985. 222

13 Chirinos-Padron A J, et al. Aspects of Polymer Stabilization. New York: Marcel Dekker, 1992. 261

14 Fay J J, et al. GRI Conference Series, IFIA. St. Paul, MN: 1994. 77

15 Hsuan Y G, et al. J of Geotechnical and Geoenvironmental Engi-neering, 1998, 18(2): 532

16 Luston J, et al. Physical Loss of Stabilizers From Polymers. London: Applied Science Publishers, 1986. 185

17 Rapoport N Y, et al. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Stressed Polymer. London: Applied Science Publishers, 1986. 207

18 Hamid S H, et al. Weathering Degradation of Polyethylene. New York: Marcel Dekker, 1992. 219

19 王小满. 聚氯乙烯, 1999 (2): 62

20 Rosa D S, et al. Polymer Testing, 2000, 19: 523

21 Lugao A B, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 489

22 Alan R, et al. Thermochimica Acta, 1998, 324: 135

23 Duquennoi C, et al. Proceedings Sardinia 95. Cagliari: 4th Landfill Symposium, 1995. 397

24 周艺峰, 等. 塑料工业, 1998, 26(4): 116

25 周艺峰, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 79

26 Rowe, R K, et al. Proceedings of 6th International Conference on Geosynthetics, IFAI. Atlanta: 1998. 27

27 Cazzufi, D, et al. Fourth Landfill Symposium. Cagliari: S. Margheri-ta di Pula, 1995. 387

28 覃程荣, 等. 广西轻工业, 2003(1): 10

29 Kelen T. Polymer Degradation. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 211

30 Lopes, M L, et al. Proceedings of the Environmental Geotechnics. Rotterdam: 1998. 247

31 Osawa Z, et al. Handbook of Polymer Degradation. New York: Mar-cel Dekker, 1992. 169

32 Yoshida H, et al. Proceedings of the Second International Congress on Environmental Geotechnics. Osaka: 1996. 323

33 Barone F S, et al. Fiftieth Canadian Geotechnical Conference. Otta-wa: 1997. 144

34 陈奇恩. 中国工程科学, 2002, 4(4): 12

35 Jessberger H L, et al. Development of a Safety Concept for Landfill Liner Systems. London: Thomas Telford, 1997. 101

36 Verdu J. Matrix Polymers: Relation Structure-Proprieties. Paris: Ecole Nationale des Arts et Metiers, 1992. 220

37 Langenhove A. Geotextiles and Geomembranes, 1992, 11: 151

38 Sangam H P. Ph. D. Thesis. Ontario: University of Western Ontario, 2001. 400

39 Werner M, et al. Geotextiles and Geomembranes, 2003, 21: 289

40 Horrocks A R, et al. Handbook of Polymer Degradation. New York: Maadhah Press, 1992. 434

41 Surmann R, et al. Fourth Landfill Symposium. Cagliari: S. Margheri-ta di Pula, 1995. 405

42 Maisonneuve C, et al. Proceedings of the Sixth International Confer-ence on Geosynthetics. St. Paul, MN: Industrial Fabric Association International, 1998. 355

43 张洪祥, 等. 塑料工业, 2000, 28(6): 33

REVIEW OF STABILITY STUDIES ON GEOMEMBRANE

Wang Yan¹, Ji Lei², Sun Jian¹, Wang Jingtang², Du Hengqing¹

(1. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China;

2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT The research advance in the factors and mechanisms affecting the stability of geomembrane and its evaluation index of stability was summarized. The research on the stability of geomembrane used in the past few years was generalized. The actions of free radical oxidation were narrated from the aspects of UV degradation, biological degradation and oxidative degradation, according to the research actuality of the degradation mechanism of geomembrane. The research methods and the application of spectrometry, thermal-dynamics and rheology in the field of geomembrane stability were drawn. Several factors affecting the oxidative degradation of geomembrane were summed up, and the research actuality and application of antioxidant on the degradation of geomembrane were re-viewed.

KEYWORDS geomembrane, stability, plastics, antioxidant

宸德公司开发宽幅木塑板生产线

由上海宸德塑胶制品合作公司和北京化工大学联合开
发的 800 mm 宽幅木塑板材最近研制成功并实现流水线生
产。

木塑复合材料兼有木材和塑料的双重特性,产品不怕虫
蛀,不怕真菌,抗酸抗碱,不吸水分,不易变形,其硬度比木材

提高了 2 ~8 倍,耐磨性提高了 4 ~5 倍,而且原料价廉、丰
富,可以回收利用,具有资源综合利用、减少污染、保护森林
资源等社会效益和环保效益。该产品采用挤出发泡成型工
艺制备,其发泡挤出模具具有特殊结构,能转印出各种木材
的防真纹路和色泽,可广泛用于门套、窗套、地板、踢脚线等
装饰材料 and 家具。
(定槐)