

受阻胺光稳定剂在农膜中的应用与应用效益分析

张 喆 方天伟 张天云 魏兆文 郝靖桃

(兰州精细化工有限责任公司, 甘肃 兰州 730020)

(甘肃省化工研究院有限责任公司, 甘肃 兰州 730000)

摘 要:我国是农业型国家,随着农业技术快速发展,农用物资需求显著提高,由于农膜覆盖于农田,可以发挥提升地温、促进种子发芽和抑制杂草生长等作用,因此需求量更为庞大,同时农膜品质优劣也更受光大农业生产人员的关注。受阻胺光稳定剂是一种新型而且光稳定效果相对良好的光稳定剂,将之应用于农膜生产,可以进一步提升农膜抗紫外线辐射能力,从而起到延缓老化的作用。基于此本文针对受阻胺光稳定剂在农膜中的应用进行分析,以期相关研究人员指点。

关键词:受阻胺光稳定剂;农膜;材料应用

0 引言

农业生产是关乎全国人民温饱的重要问题,因此国家对于农业发展给予了高度重视,并实行了一系列助农兴农政策,而且不断进行农用物资品质的改进与优化。目前农膜需求量越来越大,由于紫外线辐射与农药腐蚀等原因会造成农膜快速老化等问题,从而缩短农膜使用寿命,提升农田种植成本,故而很有必要通过有效措施进行以上情况的有效改善。合理分析受阻胺光稳定剂的化学结构、稳定机理及其应用,参考受阻胺光稳定剂在农膜中的应用试验,有利于促进农膜品质进一步完善。

1 HALS 化学结构

HALS 的主要结构片段是以哌啶为母环,并通过加上 R1 侧链和 R2 基团进行修饰。这种机理能够持久地提供光稳定性,实现有效地抵御紫外线辐射对材料的破坏作用,延缓材料的老化和退色。通过与其他添加剂如紫外线吸收剂、抗氧剂等配合使用,提高材料的光稳定性。有效氮含量越高,HALS 的光稳定效果越好。这是因为氨基官能团可以与自由基反应,从而抑制光引发的氧化反应。

分子量和有效氮含量主要由 R1 侧链的大小决定。分子量越小,氮含量越高,但小分子 HALS 易于析出,降低光稳定效果。然而,如果分子量过大,则氮含量减少,从而影响光稳定效果。当 R2 为 H 时,HALS 的碱性较强,因此在酸性系统中的作用有限。通过选择不同的 R2 基团,可以调整 HALS 的碱性特性,以适应不同的应用环境。相对于其他光稳定剂,HALS 能够有效延缓材料的褪色和黄变,其光稳定效果通常比其他光稳定剂高 2-4 倍。

2 HALS 稳定机理

HALS 作为添加剂,对涂层的固化性能有明显的提高作用。其添加量不会对固化性能产生影响,表现出较好的稳定性。经紫外老化后,涂层的黄化指数变化率 (ΔYI) 较高,但当添加 HALS 时,其降低幅度相对较小。随着 HALS 添加量的增加,所有样品的 ΔYI 有所降低,但 HALS 的降低幅度不明显,甚至在 2% 添加量时,其 ΔYI 约为其他光稳定剂的两倍多。与其他光稳定剂相比,单组分 HALS 在一些方面的效果可能不如其他光稳定剂,特别是在抑制黄化方面可能存在局限。在某些实验条件下,将 HALS 与 UVA 复配可以显著减小黄化指数变化率 (ΔYI),表现出更好的协同效果。在增塑聚氯乙烯/颜料黄 (PVC/PY) 体系中,HALS 与 UVA 的复配可以有效提高光稳定性与力学性能,显示出良好的综合效果。在高密度聚乙烯 (HDPE) 中,HALS 与 UVA 的协同效果明显,表现出更好的韧性和断裂伸长率,为材料的性能提升做出贡献。单独添加 HALS 不能防止力学性能的恶化,但 UVA 的加入可以抑制力学性能的下降,在一定程度上保护了材料的力学性能。在一些实验条件下,UVA 与 HALS 的复配可以减缓力学性能的下降程度,显示出在实际应用中复合使用的潜力。针对上述实验结果,在实际应用中为了综合提高材料的光学性能和力学性能,常采用 HALS 与各类稳定剂复配的方式,以此来达到更好的综合效果。

2.1 分解氢过氧化物

HALS 光稳定机理的另一个方面是,聚合物中的烷基在空气中容易氧化形成不稳定的氢过氧化物,这些氢过氧化物容易分解产生自由基,进而引发聚合物

的降解。HALS的作用是通过抑制氢过氧化物的分解,从而保护聚合物不被降解。具体来说,HALS可以使氢过氧化物光解成惰性产物,从而阻止其进一步分解。在这个过程中,HALS会发生分解,产生氮氧自由基。这些氮氧自由基可以与其他自由基发生反应,捕获它们,从而阻止自由基引发的聚合物降解。此外,氮氧自由基还可以协同分解氢过氧化物,显示出良好的光稳定性。

2.2 淬灭单线态氧

单线态氧是聚合物降解的重要因素之一,而HALS能通过物理淬灭机制淬灭单线态氧,保护聚合物不被破坏,延长其使用寿命。HALS虽然不是传统的紫外线吸收剂或淬灭剂,但在被氧化后具有淬灭单线态氧的能力。因此,在不同领域的塑料制品以及橡胶制品等需要长期暴露于紫外光下的材料中得到广泛应用。此外,研究表明不同类型的光稳定剂在聚氨酯丙烯酸酯涂料中可能具有不同的效果,这为选择和研究光稳定剂提供了参考。综上所述,HALS作为光稳定剂,在聚合物材料中发挥着重要的保护作用,对材料的性能和耐候性具有显著的影响。

2.3 捕获自由基

HALS具有酯环胺结构,尽管它对260nm的光不吸收,但在有氧环境中,聚合物会受到热氧化和光氧化的影响产生自由基。在这种情况下,HALS作为介导体被氧化形成 $=N-O\cdot$,能够有效地清除烷基自由基。氮氧化物在氨基醚和过氧自由基之间的反应中再生,从而抑制光氧化反应的进行。当HALS受到氧化作用时,产生的氮氧化物能够通过Denisov机理或新的Denisov机理与自由基进行循环反应,实现稳定剂的再生并清除自由基,从而实现光稳定的功能。

3 受阻胺光稳定剂在农膜中的应用试验与优化措施

中国农地膜的广泛使用与农业现代化发展密切相关。农地膜的大规模应用为农作物保温、保湿和增产减损提供了重要支撑。然而,随着使用量的增加,对农膜产品质量和性能的要求也相应提升,尤其是在面对气候变化和农业生产环境复杂化的背景下。传统的受阻胺光稳定剂(HALS),如HS-944,在农膜领域的应用历史悠久,通过抑制自由基和氧化分解产物的进一步反应,有效延长了农膜的使用寿命,为农业生产提供了可靠的技术支持。其长期稳定性和耐候性被广泛认可,并在实际生产中发挥了重要作用。近年来,农膜在使用条件上面临日益苛刻的挑战,例如气候变暖导致对农膜耐热氧老化性能的更高要求。传统

HALS在应对这些新挑战时显现出一定的局限性,难以完全满足农膜产品的需求。此外,受阻胺光稳定剂中的仲胺和叔胺结构的碱性特点,使其容易受到酸性物质的影响,可能导致光老化防护能力的降低,从而影响农膜的使用寿命和性能表现。新型受阻胺光稳定剂HS-625作为一种高分子量的重要升级产品,具有更窄的分子量分布和更高的有效氮含量。这些特点赋予其优异的长效热氧稳定性,有望显著提升农膜产品的耐老化性能。与传统HALS相比,HS-625具有较弱的碱性,减少了与酸性物质反应的活性,同时提高了农膜的耐农药性,为农膜产品的改进和升级提供了新的可能性。

3.1 热氧老化试验

在进行对比试验时,常用受阻胺光稳定剂HS-944和HS-962(即783)的添加量都为0.3%。这样的设定可以确保在对比试验中两种受阻胺光稳定剂的效果能够在相同的添加量下进行比较。试验热氧老化箱的试验条件如下:①温度:100℃;②通入空气速度:0.5m/s;③试架转速:11-12r/min。在这样的试验条件下进行农膜的热氧老化试验,可以模拟出较高温度和空气流动条件下的环境,从而评估农膜产品在实际使用过程中可能面临的氧化老化情况。

3.2 试验处理方法及结果

经过250天的持续试验,HS-625膜在抗热氧老化性能方面表现出了优异的结果,其拉伸强度保留率和断裂伸长率保留率均高达98%以上。相比之下,HS-944膜的力学指标保留率虽然也较高,但与HS-625相比仍然存在明显差异。而HS-962膜的表现最差,这主要是由于其低分子量受阻胺挥发性大,在聚合物中的有效浓度较低,因此对聚烯烃的抗热氧老化作用微弱。人工加速老化试验对比试验产品为国内农膜中常用受阻胺光稳定剂HS-944是一个很好的实践。通过这样的试验可以评估HS-944在实际使用条件下的抗老化性能表现,从而为农膜产品的质量控制和改进提供重要参考。

3.2.1 薄膜样品的制备

三层双防膜是一种常见的农膜产品,通常用于温室大棚覆盖和农作物覆盖等场合。厚度为0.065mm表明这种农膜相对较薄,一般而言,薄膜在一定程度上可以提高透光性和保温效果,但相应地可能牺牲了一定的强度和耐久性。

3.2.2 试验方法

将薄膜在0.1N亚硫酸中浸泡24h,这个步骤可能是为了模拟某些特定环境条件下的腐蚀性试验。亚硫

酸是一种具有还原性的化学物质,对塑料材料具有一定的腐蚀性,因此这个步骤可能用于评估薄膜材料在特定化学环境中的耐腐蚀能力。

3.2.3 测试结果

经过 600、900 和 1200h 的人工加速老化试验后,取样进行测试,在试验 1200h 后,发现使用 HS-625 的薄膜力学性能保留率明显高于使用 HS-944 的薄膜。同时,提到了 HS-625 大田扣棚试验,试验采用三层共挤吹膜机组生产厚度为 0.065mm 的农膜。

3.3 扣棚应用

通过在南方某地的水果种植基地使用该试验膜,1#、3# 和 4# 农户的扣棚时间为 7 个月,而 2# 农户的扣棚时间为 6 个月,这意味着不同农户的薄膜使用时间略有差异。这一差异可能会影响薄膜的老化程度和性能表现,进而影响薄膜对西瓜种植的保护效果和使用寿命。不同农户对薄膜覆盖的西瓜进行了不同次数和类型的农药喷洒,其中含硫农药的使用次数和种类也存在差异。这些差异可能对薄膜材料的耐化学性能产生影响,从而对薄膜的使用寿命和稳定性造成影响。除了含硫农药之外,四个农户均喷洒了多次其他类型的农药。这些农药的成分、浓度和喷洒频率也可能对薄膜材料产生影响,包括但不限于化学腐蚀、光照稳定性等方面。

3.4 优化完善受阻胺光稳定剂的合理措施

光稳定剂领域也在大力研发新型产品,目前的技术体系已经相对成熟,产品新型结构呼之欲出,拥有更高的性价比和更优良的综合性能。但是随之而来的是日益高企的研发成本,所以目前研发方向还须落实在复合型产品方面。这种研发可以列出多种不同配方,在众多方案中比对遴选得到最佳配方。纵观目前受阻胺光稳定剂以及整个塑料助剂行业的发展现状,无论是技术应用成熟度、产品质量以及行业规模都处于上升通道,但是高分子材料添加剂领域,在应用以及不同型号配合方面仍然暴露出很多不合理问题,最突出的表现是该用的时候不用和超量使用,多数客户并不了解塑料助剂行业,在产品技术原理、配方设计以及选型上一知半解。目前的行业需求主要集中在特定制品研发一包化高效复合助剂配方方面,专业生产厂家还须抓住市场机遇,快速研发构建相关科研平台,实现共同开发。

4 应用效益分析

HS-625 在耐农药性能上表现优异,尤其是在 1#、4# 农户处。这意味着 HS-625 对农药的腐蚀或影响对比样品要小,导致力学指标的保留率更高。对

于力学指标保留率高于 HS-625 的样品,可能存在其他因素影响其性能。可能的因素包括材料的制备工艺、原材料选择、加工方法等。另外,还需要考虑不同样品使用情况、环境条件、农药喷洒量和频率等因素对耐农药性能的影响。

通过试验数据可以得知,HS-625 作为新一代高性能聚合型光稳定剂,具有优异的长效抗热氧化性能,能够更好地保护农膜材料不受热、氧和光的影响,延长其使用寿命。HS-625 的应用可以有效改善农膜的背板效应,这对于农业生产中的温室效应和土壤湿度管理等方面有着积极的影响。HS-625 的弱碱性降低了其与酸性物质的反应活性,这使得它适用于耐农药型农膜以及一些酸性环境下的农膜。这意味着 HS-625 能够在不同的土壤和环境条件下表现出良好的稳定性。

5 结束语

总之我国农田广袤,农膜需求非常大,有效优化农膜综合品质,充分提升农膜抗老化性能,最大程度延长其使用寿命,可以降低农田生产成本和促进农田种植收益提升,对于农业生产与发展而言具有重要意义。鉴于受阻胺光稳定剂具备相对优异的光稳定效果,深入开展受阻胺光稳定剂应用于农膜的实验研究,有助于进一步改进优化农膜品质。

参考文献:

- [1] 张东杰,陆书来,张国宾,等.受阻胺光稳定剂与紫外吸收剂协同改进 ABS 树脂抗光氧化性能研究[J].化工科技,2016(6):4.
- [2] 姚强.受阻胺光稳定剂 N,N'-双(4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3-苯二甲酰胺的合成工艺研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [3] 刘文君,任显诚.高分子量受阻胺光稳定剂的合成及其在 PBS 中的应用[J].塑料工业,2019,47(2):6.
- [4] 赵芳萍,孙爱兵.衍生化高效液相色谱法测定高分子受阻胺光稳定剂[J].广州化学,2018,43(2):5.
- [5] 卢祉巡,于海佳,董薇.受阻胺光稳定剂作用机制及其适用性研究综述[J].塑料科技,2019,47(4):5.
- [6] 蒋国赛.兼具热和光稳定性的新型 PVC 稳定剂的合成与应用研究[D].北京:北京化工大学,2017.

作者简介:

张喆(1990-),男,汉族,甘肃兰州人,本科,工程师,主要研究方向:光稳定剂的研发与应用。

基金项目:甘肃省重点研发计划-工业类,项目编号:22YF7GA053。