

生物材料地膜田间成型湿铺工艺的试验研究

张绍英^① 顾杰

(中国农业大学食品学院)

摘要 介绍了可降解地膜的应用和发展,分析了可降解地膜制造和使用中的问题,提出了一种新的生物材料地膜成型原理——田间成型湿铺。研究了各种成膜材料对成膜工艺及膜性能的影响,并进行了相应的成膜工艺和模拟失效试验。田间成型湿铺工艺减少了成膜周转环节,降低了对膜强度的要求,有利于生物材料在地膜生产中的应用。

关键词 地膜覆盖;生物材料;降解

中图分类号 S 986.5

Buried-in Site Technology of Wet Mulch Film

Zhang Shaoying Gu Jie

(College of Food Science and Engineering, CAU)

Abstract The application and development, as well as the problem in producing and utilizing biodegradable mulch film are presented. A new principle and technology named of wet mulching is developed. The effect on modeling mechanism and film properties of mulch film is studied. By using this new technology, the manufacture periods and the requirement on the film strength can be greatly reduced. It will be advantageous to use the biological material in film production.

Key words mulch film covering; biological material; degrade

地膜覆盖是保护地栽培的主要措施之一,但长期使用塑料地膜会造成农田土质破坏及地下水污染。为取代或减少塑料地膜的使用,人们研究开发了多种生物降解塑料地膜。在可降解材料的开发中,人们力图将热固性或热脆性的天然材料改性为热塑性材料,但有关成膜材料生产工艺的研究缺少突破性进展,成膜材料价格高,受控降解特性不理想,实用性差。

地膜覆盖增产的实质在于通过覆盖地膜协调了田间水、热、气、肥与生物因子之间的关系,综合改善作物耕作层的生态环境,为作物生长创造一种适宜的生态环境。用塑料薄膜覆盖耕作带是为达到上述根本目的所采用的一种措施,而在可降解地膜的研究中,跳出常规塑料地膜选材及成型的模式,将覆盖工艺与农艺有机结合起来,用新的覆盖形式和技术措施来达到现有传统地膜覆盖的效果,以取代或大幅度减少塑料地膜的使用。

笔者围绕一种新的成膜工艺——田间成型湿铺工艺,试验研究了由水溶性天然材料和改性天然材料制成的,在田间直接成型铺放,并在完成使命后被自然界中的光、气、水及微生物完全分解成对环境无害物质的地膜的成膜方法。

收稿日期:1998-03-24

^①张绍英,北京清华东路17号中国农业大学(东校区)294信箱,100083

1 田间成型湿铺工艺的探索试验

1.1 成膜方法

经比较确定喷拉喷固成膜工艺为本次试验的成膜工艺。它是将水溶性成膜原料调制成浆状成膜液,经窄缝喷头喷成帘状湿膜,将固化液喷于湿膜表面使其固化、定型,其间由于喷膜速度与行进速度有差异,固化过程中的湿膜被拉薄,铺(贴)于整理后的地表,干燥后形成局部与地表粘连的透明薄膜。其成型及铺放均由机器在田间直接完成,成型后直接湿铺改善了膜与地表的附着性,使膜与地表多点粘连,形成多点支撑,降低了对膜的强度要求。

1.2 成膜材料

从地膜覆盖产生的效应不难看出,地膜材料应具有较高的透光率、良好的阻隔性能和成膜性。一般地膜材料多为能提供稳定的长链状结构的高分子材料,分子链间力的作用如氢键作用,使高分子材料能形成较为稳定的膜^[1]。在可用作膜材的天然高分子材料中,成膜性好、资源丰富、价格低廉首推淀粉及其加工品,淀粉膜又具有良好的透光性和密实性,喷拉喷固成膜工艺中成膜液的主要成分即为淀粉。

1.3 固化原理及固化剂

喷拉喷固成膜工艺要求湿膜在铺放前必须具有一定的强度和整体性,但从窄缝喷头喷出的帘状湿膜仍具流动性,在成膜液表面张力作用下极易收聚成束使膜破裂,仅靠调整淀粉及其他几种辅助料很难达到使用要求。为解决湿膜的定型和固化问题,在成膜液中加入海藻酸钠,再将含有钙离子的固化液喷在帘状湿膜上,利用海藻酸钠与钙离子反应生成的具有稳定立体结构的海藻酸钙立体网状纤维组织和淀粉凝胶共同组成“钢筋混凝土”,使帘状湿膜固化、定型并具有一定湿强度。固化过程的简化反应式^[2]为



要增加钙离子浓度、提高反应速度,固化剂在常温条件下应具有高水溶性,且反应物应对作物和土壤无不良影响,同时固化剂成本不能太高,所以应选用溶解度高的钙盐。

1.4 膜性能改良剂

为增加膜的柔韧性、防止其干脆,应在成膜液中加入增塑剂和持水剂等,使膜干燥后受膜的张力和其他外力作用时不脆裂。

2 主要试验研究内容及试验结果分析

2.1 成膜材料对成膜工艺的影响及试验筛选

成膜材料对成膜工艺的影响主要反映在成膜液的成膜性、湿膜强度、干膜强度、干膜透光率及湿膜固化过程中的延展性等几个方面。

淀粉作为成膜材料中的主要成分,其作用为增加成膜液稠度、降低流动性、使帘状湿膜不易收聚成束,并作为填充料充满海藻酸钙网状组织的空隙,起到“混凝土”的作用,增加膜的厚度和密实度,使膜表面平滑,提高膜的透光率。笔者根据使用及成本等方面的要求,对玉米淀粉、马铃薯淀粉、绿豆淀粉及多种变性淀粉进行了试验比较,获得如下结果。

淀粉的质量分数低于6%时对湿膜强度影响很小,高于8%时使湿膜强度明显下降。

使用玉米淀粉糊和马铃薯淀粉糊与 α 淀粉所得到的湿膜强度相近,且成膜液粘度及膜的

透光率略优于 α 淀粉。使用变性淀粉配制成膜液时,由于添加了多种成分,试验的几种变性淀粉中除 α 淀粉和氧化淀粉外,其他品种或是与海藻酸钠、增塑剂、持水剂的亲和性差,成膜液性状不均匀,或是粘度低、成膜性差、透光率低、成本高,使用效果不理想;因此,本试验中暂用原淀粉为试验原料,其他变性淀粉的试验仍有待研究。

分别使用玉米淀粉、马铃薯淀粉、绿豆淀粉得到的湿膜强度由高到低依次为马铃薯淀粉、绿豆淀粉、玉米淀粉,透光率由高到低依次为马铃薯淀粉、玉米淀粉、绿豆淀粉。根据大多数覆盖作物的生长对各种波长的光的需求,分别用波长为430,500,600和700 nm的光测量膜的透光率。试验发现各种配比得到的膜对上述4种波长的光的透过率差别仅5%左右,因此,下述透光率不再进行特殊限定。

透光率的高低与成膜液中的淀粉老化程度有关。马铃薯淀粉抗老化能力强,用它配制的成膜液放置2 h仍具有良好的流动性和较高的透光率;绿豆淀粉老化速度快,用其配制的成膜液放置20 min即可观察到乳白色的悬浮颗粒,这影响了膜的透光性;马铃薯淀粉成膜液可在较长时间内保持较高的粘度,其粘度最高点出现在配制30 min后,达55 mPa·s,而玉米淀粉、绿豆淀粉成膜液粘度最高点出现在配制10 min后,最高值分别为20和28 mPa·s,室温下放置8 h后,马铃薯淀粉成膜液的粘度值仍保持在45 mPa·s左右,而玉米淀粉、绿豆淀粉成膜液在放置2 h后即变为凝胶,失去流动性。3种成膜液粘度变化见图1。

海藻酸钠的质量分数确定后,淀粉的质量分数直接影响成膜液的流动性、成膜性和透光率。当 $w(\text{淀粉}) > 1.5\%$ 时,成膜液流动性明显下降,喷头喷出的帘状湿膜由于表面张力产生的收聚破裂现象也明显改善; $w(\text{淀粉}) > 6\%$ 时,随淀粉的胶凝成膜液不再呈现流体特性,由窄缝喷头强制喷出的帘状湿膜微观上已成为无数个小凝胶块的组合体,各凝胶块之间有明显的界面,彼此联结力减弱。粘稠的成膜液减慢了钙离子的扩散速度,使湿膜强度降低。由于表面张力的作用相对减弱,膜表面变得粗糙,透光率下降。

由上述试验结果及分析可见,用马铃薯淀粉糊作为配制成膜液的主要成分,成膜性、湿膜强度、透光率、膜成本等基本达到使用要求,其质量分数为1.5%~6.0%。

海藻酸钠的添加量直接影响成膜液的粘度、成膜性、湿膜强度、延展性和透光率。成膜液的粘度随 $w(\text{NaAlg})$ 的增大而急剧上升:通常 $w(\text{NaAlg})$ 每增加0.5%,粘度将增加2.5~3.0倍;当其超过1%时,粘度上升加剧。当 $w(\text{NaAlg})$ 低于0.3%时,湿膜强度低,延展性差,在喷出速度与行进速度存在差异时湿膜易拉断,但此时膜的透光率较高;当 $w(\text{NaAlg})$ 超过1.0%

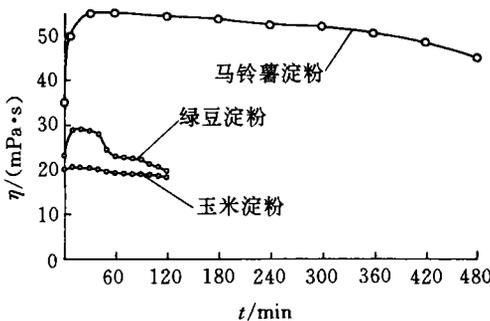


图1 3种淀粉成膜液粘度 η 随时间 t 的变化

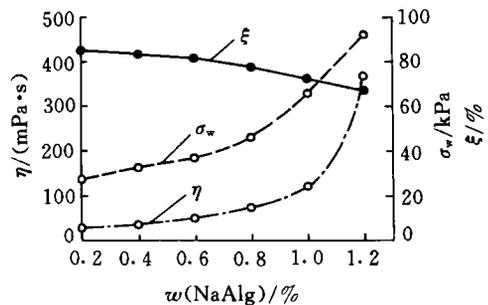


图2 $w(\text{NaAlg})$ 对成膜的影响

时,湿膜中海藻酸钙网状纤维密度增大,湿膜强度明显提高,但透光率稍有下降(见图2)。

从上述分析可知, $w(\text{NaAlg})$ 的下限应满足湿膜强度的要求,而上限则应考虑成膜性及透光率的要求。试验中 $w(\text{NaAlg})$ 为0.3%~1.2%。

选取氯化钙和硝酸钙为固化剂,试验发现二者的固化效果相近,但使用氯化钙时膜的颜色微红,透光率较使用硝酸钙低4%~8%。在10~30℃时,硝酸钙具有较高的溶解度^[3],且硝酸钙及反应生成物硝酸钠都是常用的氮肥,从反应速度、反应生成物、水溶性、材料成本来看,选用硝酸钙作为固化剂无疑较好。

膜的主要成分是淀粉和海藻酸钠,失水后易干结、硬化,同时伴有收缩、干裂,加上地表变形、风力扰动等其他外力作用,膜的整体性受到破坏。在成膜材料中添加增塑剂、持水剂等成分,可增加膜的柔韧性,避免干脆。根据文献[1],环氧氯丙烷、丙三醇等物质具有增加以淀粉和海藻酸钠为主要原料的膜的柔韧性和抗挠性的作用,其作用机理是利用它们极强的吸湿特性,使膜微观组织处于湿润状态,柔软、耐折。根据成膜工艺的要求比较各种增塑剂的特性后,选丙三醇为增塑剂。随着成膜液中丙三醇质量分数的提高,膜的干燥时间延长。当 $w(\text{丙三醇})$ 达到1.0%时,即使环境相对湿度仅为25%~30%,膜仍不干脆;当 $w(\text{丙三醇})$ 达到2.0%时,膜始终处于湿润状态。丙三醇的加入在一定程度上降低了膜的强度,尤其是湿膜强度的下降幅度较大,其相互关系见图3。

持水剂作用效果与增塑剂有相同之处,都是利用其吸湿性来湿润、软化膜,它与成膜液成分的结合状态不及丙三醇紧密,其作用表现为给膜外部或局部带来一潮湿环境。持水剂种类非常多,试验中选用的是常用于种子包衣的聚丙烯酸钾。

膜铺于地表时持水剂能有效地吸收利用露水和地表湿润空气中的水分, $w(\text{持水剂})$ 达0.05%~0.20%即可避免膜的干脆。与增塑剂相同,持水剂的加入也降低了湿膜强度,因为聚丙烯酸钾颗粒吸水后膨胀为柔软的水球,自身强度低,与成膜液中的其他组分微观混合不均、相互结合不紧密,破坏了湿膜质地微观上的一致性,这种吸水颗粒的存在使膜形成很多薄弱点,降低了湿膜强度(参见图3)。

2.2 各组分对膜性能的交互影响

为进一步确定马铃薯淀粉、海藻酸钠、丙三醇和聚丙烯酸钾这4种主要组分与膜主要性能参数之间的关系和优化配比,试验采用 $L_{16}(2^{15})$ 正交试验方案,用四因素二次通用旋转组合设计试验方法进行了试验。

表1 试验因素水平编码

因素	编码标记	上水平	下水平	零水平	变化区间
马铃薯淀粉	X_1	5.0	2.0	3.5	1.5
海藻酸钠	X_2	1.2	0.6	0.9	0.3
丙三醇	X_3	2.0	0.8	1.4	0.6
聚丙烯酸钾	X_4	0.2	0	0.1	0.1

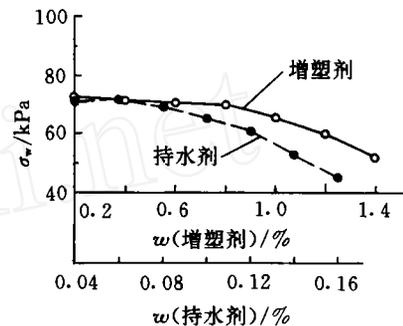


图3 $w(\text{增塑剂})$ 与 $w(\text{持水剂})$ 对 σ_w 的影响

湿膜强度 σ_w 的回归方程为

$$\sigma_w = 35\,101 - 1\,738X_1 + 10\,733X_2 + 713X_3 - 1\,899X_4 + 1\,771X_1^2 - 277X_1X_2 - 638X_1X_3 - 835X_1X_4 + 2\,363X_2^2 + 836X_2X_3 - 0.000\,3X_2X_4 + 764X_3^2 + 851X_3X_4 + 1\,412X_4^2$$

干膜强度 σ_d 的回归方程为

$$\sigma_d = 1\,534\,238 - 68\,965X_1 + 388\,792X_2 - 114\,451X_3 + 28\,308X_4 - 166\,328X_1^2 - 69\,661X_1X_2 + 54\,784X_1X_3 - 130\,736X_1X_4 + 94\,157X_2^2 - 2\,191X_2X_3 - 20\,677X_2X_4 + 106\,786X_3^2 + 36\,526X_3X_4 + 27\,239X_4^2$$

透光率 ξ 的回归方程为

$$\xi = 73.12 - 2.1X_1 - 1.6X_2 + 0.13X_3 - 0.71X_4^2 - 0.45X_1X_2 - 0.34X_1X_3 - 0.08X_1X_4 - 0.60X_2^2 - 0.01X_2X_3 + 0.01X_3^2$$

根据实际使用要求,平衡各性能指标后得到优化配比质量分数如下:淀粉 5%,海藻酸钠 0.8%,增塑剂 0.5%,持水剂 0.02%。

2.3 喷拉喷固成膜工艺实验及膜模拟失效试验

采用优化配比配制成膜液,在宽度为 1.5 mm 窄缝喷膜喷头两侧各安装 1 只扇形雾化喷头喷洒固化剂,以 0.8~2.0 倍于喷膜速度的行进速度考核膜固化过程中的延展性。试验在不同的行进速度下得到了厚度为 0.6~1.2 mm、具有良好整体性、厚度均匀的湿膜。这种膜在行进速度高于喷膜速度的湿膜固化过程中表现出很好的延展性,表明这种成膜工艺对成膜机具行走速度不均匀具有良好的适应性。干燥后的膜柔软,厚度在 30 μm 左右,抗拉强度 3.28 MPa,透光率 72%。

为了了解试验得到的膜的失效特性,将膜分别铺于地表和埋于地下。试验发现,即使经受了剧烈的降雨过程及水的浸泡,膜的整体性仍保持完好。覆盖地表的膜 25 d 后变硬、翘曲,30 d 后出现裂纹,90 d 后脆裂完全失效;埋于地下的则在 20 d 后发生翘曲但仍有较好的柔韧性,45 d 后膜面出现大量黑灰色霉斑并伴有局部破损,70 d 后腐烂、脆裂破碎而失效。

3 结论及建议

笔者以淀粉和海藻酸钠为主要材料,采用一种全新的成膜工艺得到了厚度为 30 μm 、透光率最高达 72%、自然条件下失效期超过 30 d 的可完全分解的生物材料地膜,为以后的生物材料地膜的研究和开发提供了一条新思路,但该试验只是对这种全新成膜方法进行了探讨性研究,缺乏系统性和全面性,在开发、选择适合上述成膜工艺的材料,改善膜性能、使膜更好地满足使用要求及农艺要求,考核膜的实际应用效果等方面尚需更深入、细致的研究。

参 考 文 献

- 1 曾庆孝,刘通讯,何惠华.可食性褐藻酸膜的成膜特性及其应用的研究.食品工业科技,1996(5):4~6
- 2 金俊,林美娇.海藻的加工和利用.北京:科学出版社,1993.80~81
- 3 王汉章,王恤民,潘家理.大学数理化使用手册,无机化学.上海:上海科学技术出版社,1990.378