

УДК 541.6:678.01:535

ОСОБЕННОСТИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

¹Иваницкий А.Е., ¹Минич А.С., ¹Буценко Е.С., ¹Гизбрехт С.В., ²Ивлев Г.А.

¹ФГБОУ ВО «Томский государственный педагогический университет», Томск, e-mail: aleiv@tspu.edu.ru;

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск

Современной промышленностью выпускается большое количество пленок для сельского хозяйства на основе полимерных материалов. Наиболее распространены полиэтиленовые пленки, которые модифицируют различными добавками, придающими определенные свойства (светостабилизацию, люминесценцию, теплоудерживание и т.п.). В статье рассмотрены свойства экспериментальных полиэтиленовых пленок с нанесенными на их поверхность методом магнетронного распыления слоя теплоудерживающих добавок толщиной в несколько микрон (термические пленки) в сравнении с традиционными светостабилизированными полиэтиленовыми пленками (контроль). Испытанные в условиях эксплуатации в защищенном грунте в весенне-осенний период 2013 г. пленки показали наличие теплоудерживающего эффекта в сравнении с контролем. При этом область пропускания электромагнитного излучения области фотосинтетически активной радиации (ФАР) составила для них от 62 до 70 %, что соответствует современным требованиям для укрывных материалов при пропускании ФАР. Экспериментальные пленки также показали снижение пропускания УФ излучения солнца в сравнении с контролем в 1,5–2 раза. В результате проведенного испытания показано, что нанесенный слой термической добавки, вследствие инертности полиэтилена и низкой адгезии, смывается дождевой водой в течение 1–1,5 месяцев эксплуатации. Таким образом, термические свойства утрачиваются, и в дальнейшем свойства таких пленок становятся аналогичными контрольной пленке. Вместе с тем такие пленки можно рекомендовать к использованию в регионе с экстремальным земледелием в ранневесенний или позднесенний периоды, что позволит снизить энергозатраты при выращивании растений в защищенном грунте.

Ключевые слова: термические полиэтиленовые пленки, оптические свойства, солнечная радиация, метод магнетронного распыления

PECULIARITIES OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF THERMAL POLYETHYLENE FILMS

¹Ivanitskiy A.E., ¹Minich A.S., ¹Butsenko E.S., ¹Gizbrekht S.V., ²Ivlev G.A.

¹Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, e-mail: aleiv@tspu.edu.ru;

²Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk

Modern industry produces a large number of films for agriculture based on polymeric materials. The most common are polyethylene films, which are modified with various additives that impart certain properties (light stabilization, luminescence, heat retention, etc.). The article describes the experimental properties of polyethylene films with deposited on their surfaces by magnetron sputtering layer heat-retaining additives of a few microns thickness (thermal film) in comparison with the conventional light-stabilized polyethylene film (control). Tested under conditions of operation in protected ground in the spring-autumn period of 2013, the films showed the presence of a heat-retaining effect in comparison with the control. At the same time, the area of transmission of electromagnetic radiation of the region of photosynthetically active radiation (FAR) for them was from 62 to 70 %, which corresponds to the current requirements for covering materials with the transmission of phased arrays. Experimental film also showed a decrease in transmittance of UV radiation from the sun compared to the control by 1.5 – 2 times. In consequence of the test shows that the applied layer of thermal additive due to inertia polyethylene and low adhesion is washed off by rainwater for 1 – 1.5 months of operation. Thus, the thermal properties of the films are lost, and subsequently the properties of such films become analogous to the control film. Despite the results obtained such films it can be recommended for use in the region with extreme agriculture in the early spring or late autumn periods, which will reduce energy costs when growing plants in sheltered soil.

Keywords: thermal polyethylene films, optical properties, solar radiation, magnetron sputtering method

В настоящее время предприятиями химической промышленности разрабатывается и выводится на рынок большое количество различных модифицированных укрывных полимерных материалов, предназначенных для тепличных хозяйств [1, 2]. Среди многообразия производимых материалов можно выделить полиэтиленовые пленки, модифицированные добавками, придающими теплоудерживающие свойства (ИК пленки, те-

плоудерживающие, теплоизоляционные). Такие пленки за счет их модификации пропускают меньше, чем 20 % излучения в области 5–15 мкм по ГОСТ 10354-82 (по стандарту Евросоюза EN 13206 в области 7–13 мкм) [1–3]. Одним из распространенных способов модифицирования полимерных материалов является внесение различного рода добавок, в том числе и теплоудерживающих, в состав композиции на стадии смешения гранул ПЭВД

и дальнейшего формирования пленок методом экструзии с раздувом [1–5]. Вторым способом придания теплоудерживающих свойств является нанесение слоя добавки толщиной в несколько микрон на поверхность готовой полимерной пленки [6].

Уменьшение прозрачности пленок в ИК области спектра приводит к тому, что температура воздуха под такими пленками в ночное время внутри культивационных сооружений выше на 2–5 °С по сравнению с немодифицированной пленкой или открытым грунтом. Показано, что применение теплоудерживающих пленок в ранний весенний период способствует повышению продуктивности растений защищенного грунта на 8–18% [7].

Однако одним из недостатков теплоудерживающих пленок является их пониженная проницаемость не только для ИК излучения, но и области фотосинтетически активной радиации (ФАР), что приводит к снижению продуктивности растений при оптимальных температурах окружающей среды.

В современной литературе крайне мало информации об исследовании оптических и теплоудерживающих свойств модифицированных полиэтиленовых пленок. Нами проведено исследование по определению оптических и теплоудерживающих свойств полиэтиленовых пленок с нанесенными на их поверхность методом магнетронного распыления тонких слоев частиц двух различных составов, а также их влияние на микроклимат внутри теплиц.

Материалы и методы исследования

Разработка модифицирующих составов двух типов на основе соединений меди состава $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (TF1) и серебра состава $\text{TiO}_2/\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{Ag}/\text{ZnO}:\text{Ga}/\text{TiO}_2$ (TF2), их нанесение методом магнетронного распыления толщиной 60 нм на поверхность полиэтиленовых пленок проведено сотрудниками Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, РФ) аналогично описанному способу для пленок ПЭТФ [6].

Спектры пропускания ИК излучения получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA) в диапазоне 400–3000 см^{-1} по стандартной методике.

Спектры пропускания, отражения и рассеивания пленками электромагнитного излучения УФ, видимой области и интегральное светопропускание получены на спектрофотометре Shimadzu UV 2600

с интегрирующей сферой ISR-2600 Plus (Shimadzu, Япония).

Тестирование полученных пленок проводили в весенне-осенний период 2013 г. на базе агробиологической станции ТГПУ на туннельных теплицах размером 3,0х6,0 м, высотой 2,7 м. Контролем служила теплица, укрытая светостабилизированной пленкой ПЭВД толщиной 120 мкм, на базе которой были изготовлены термические пленки TF1 и TF2 [8].

Нагрев внутри теплиц достигался естественным путем, посредством солнечного света без дополнительного отопления.

Температуру воздуха и почвы в каждой теплице измеряли регистрирующим устройством в автоматическом режиме с помощью датчиков температуры DS18S20 (Maxim integrated, USA). Температуру почвы определяли как среднее значение температур от верхнего слоя до 3 см в глубину.

Среднесуточные данные внешней температуры и облачности взяты с сайта гидрометеостанции г. Томска [9].

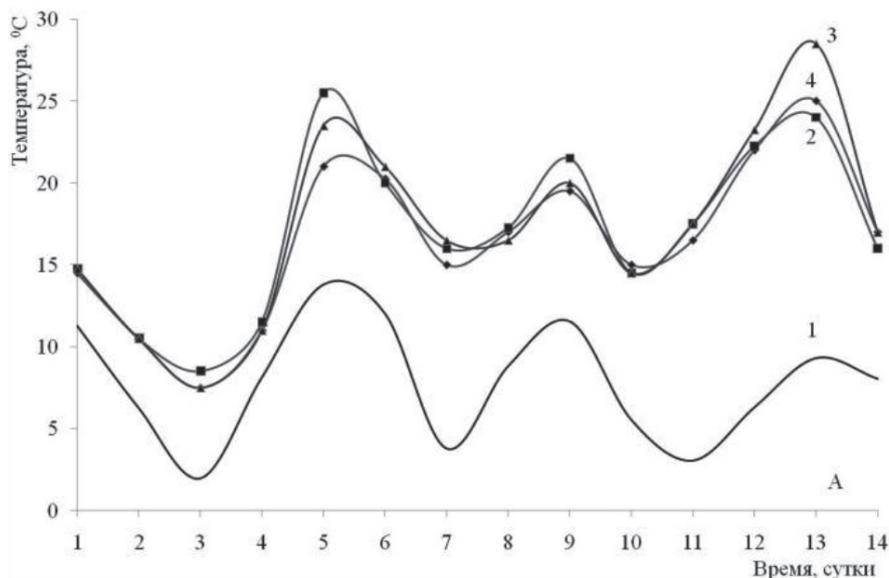
Данные по измерению солнечной радиации в период проведения исследования представлены Лабораторией климатологии атмосферного состава Института оптики атмосферы СО РАН (г. Томск) (на основе данных TOR станции).

Результаты исследования и их обсуждение

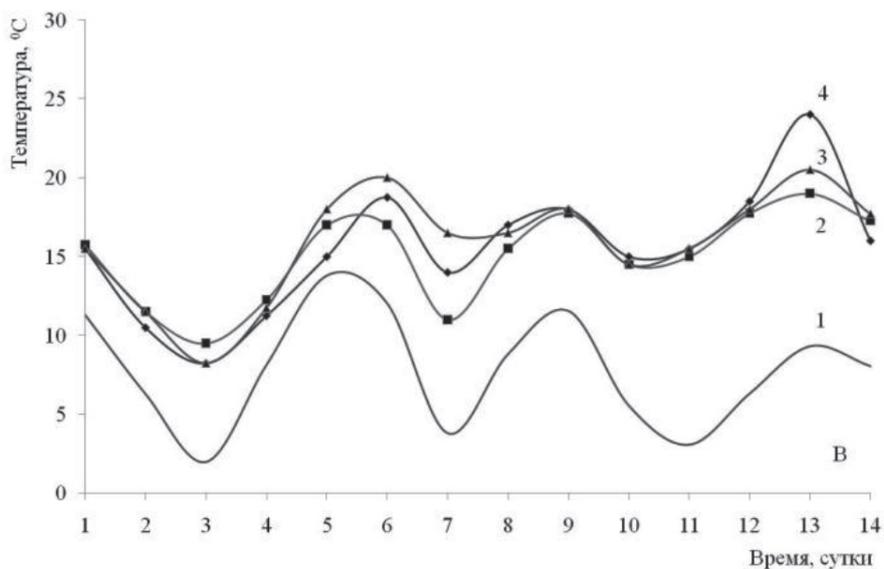
Основной задачей использования термических полиэтиленовых пленок в качестве укрывного материала является способность поддерживать под ними комфортные условия для роста и развития растений. Такие пленки должны не только обеспечивать выравнивание дневных и ночных температур за счет пропускания и отражения ИК излучения, но и не препятствовать пропусканию ФАР (380–710 нм) внутрь теплиц.

Эксперимент проведен нами в период с 23 мая по 3 октября 2013 г. В первые две недели проведения эксперимента среднесуточная температура окружающего воздуха составляла от +3 до +12 °С. Температура воздуха и почвы внутри экспериментальных и контрольной теплиц была выше на 4–17 °С, чем в окружающей среде (рис. 1).

В дневное время при понижении температуры окружающего воздуха значения температуры внутри экспериментальных теплиц TF1 и TF2, остаются выше на 1,5–2 °С, чем в контроле, что связано с обратным отражением ИК излучения от поверхности пленок в теплицу.



А



Б

Рис. 1. Среднедневная температура в первые две недели эксперимента (с 23 мая по 5 июня 2013 г.): А – воздуха, Б – почвы. Номерам на графике соответствуют: 1 – внешняя температура, 2 – температура в теплице с покрытием TF1, 3 – температура в теплице с покрытием TF2, 4 – температура в контрольной теплице (ПЭВД)

Первые 9 суток температура почвы в экспериментальной теплице TF2 выше, чем в контрольной, в среднем на 1,5–2,5 °C и на 2,5–5 °C экспериментальной теплице TF1.

В период с 9 по 12 сутки эксперимента среднедневная температура почвы во всех теплицах выровнялась, что связано с понижением температуры окружающего воз-

духа. На 13 сутки температура почвы в контрольной теплице стала на 3–7 °C выше, чем в экспериментальных теплицах (TF2 и TF1), и практически сравнялась с температурой воздуха внутри теплицы, что связано с большей прозрачностью контрольной пленки и началу активизации биологических процессов в почве.

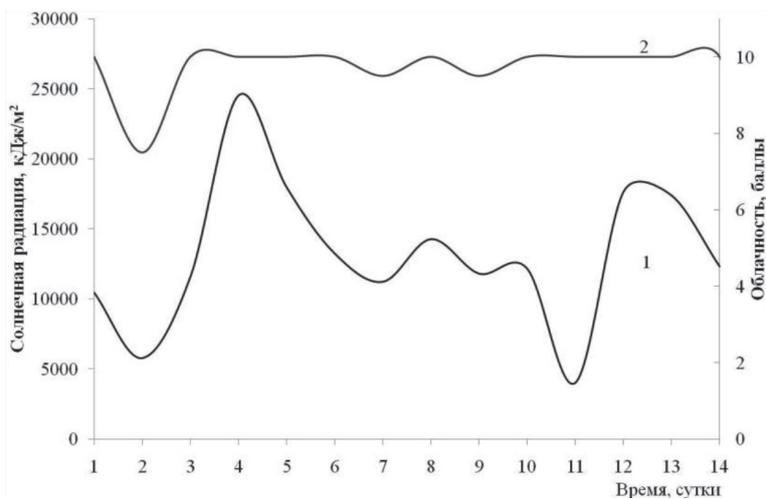
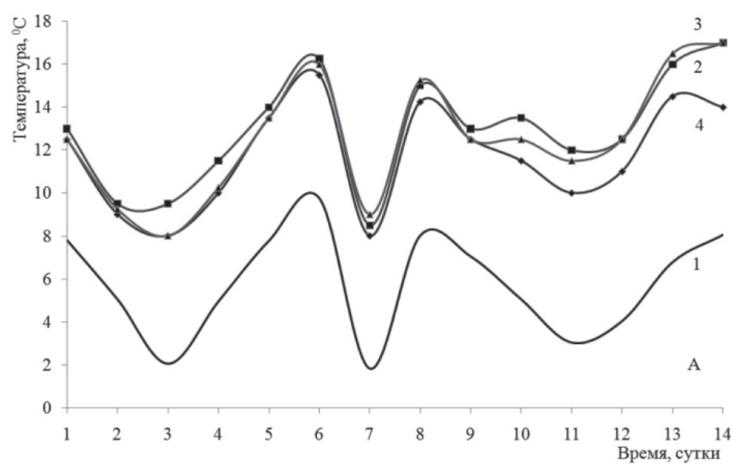
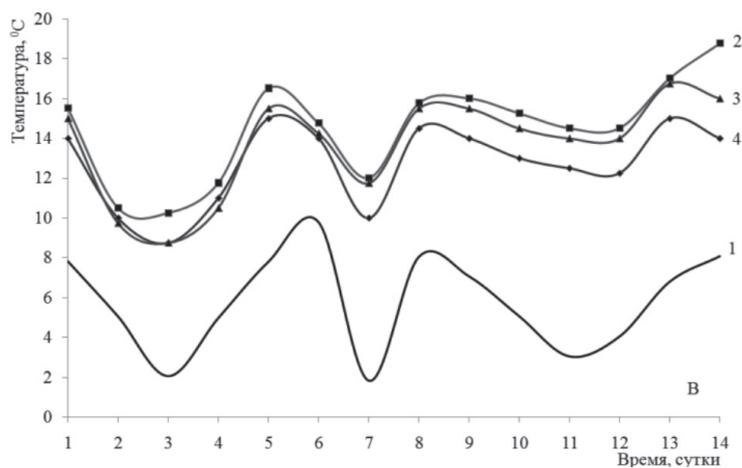


Рис. 2. График солнечной радиации (1) и облачности (2)



A



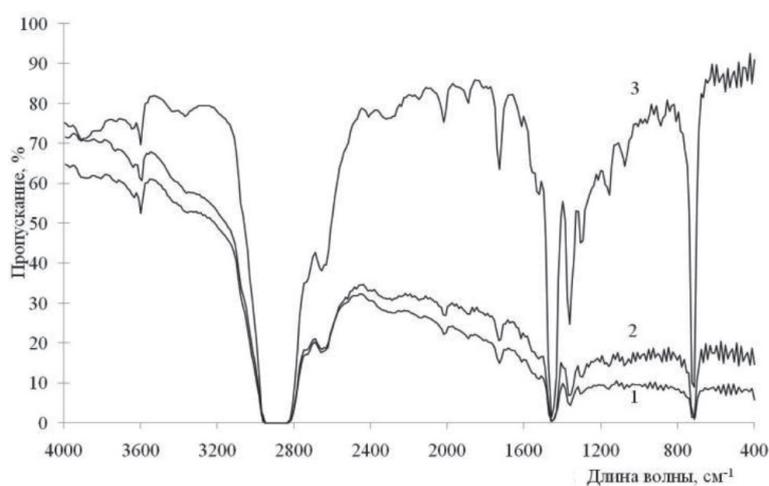
B

Рис. 3. Средненочная температура: А – воздуха, Б – почвы. Номерам на графике соответствуют: 1 – внешняя температура, 2 – температура в теплице с покрытием TF1, 3 – температура в теплице с покрытием TF2, 4 – температура в контрольной теплице

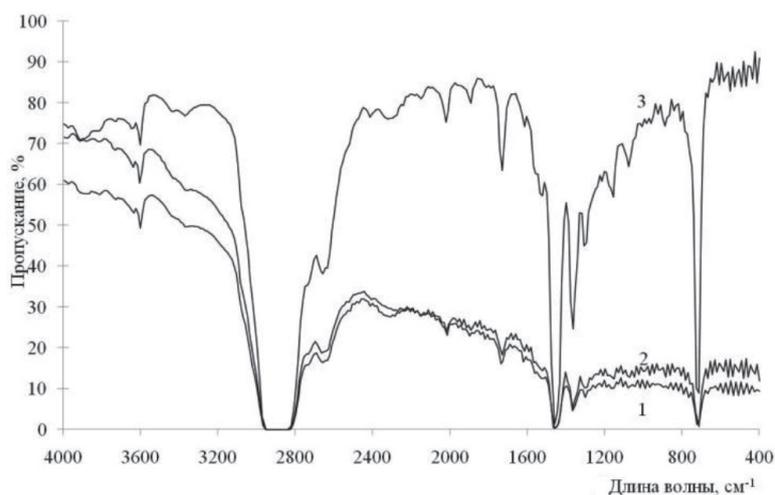
В период проведения эксперимента были получены данные по солнечной радиации и облачности (рис. 2). Первые 14 суток характеризуются умеренной интенсивностью солнечной радиации с пиком на 4 сутки и высокой облачностью в 9–10 баллов (2–14 сутки). Температура внутри теплиц связана одновременно с солнечной радиацией и облачностью, так, например, максимум солнечной активности и 10 баллов облачности на 4 сутки соответствует росту значения температуры во всех теплицах и ее максимуму на 5 сутки вследствие аккумулярующего действия теплиц.

В ночные периоды температура в экспериментальных теплицах на 1–2° выше, чем в контрольной, вследствие удержания ИК излучения от почвы (рис. 3). При этом температура почвы в теплицах выше, чем температура воздуха, что связано с более длительным ее остыванием.

Для определения оптических свойств пленок были получены спектры пропускания электромагнитного излучения различных областей спектра: УФ, видимого и ИК диапазонов как со стороны нанесения модифицирующего покрытия (внешний слой), так и с обратной стороны (внутренний слой).



А



Б

Рис. 4. Спектры пропускания ИК излучения пленками на начало эксперимента (А – наружный слой с нанесенным покрытием, Б – внутренний слой пленки): 1 – TF1; 2 – TF2; 3 – контроль (пленка ПЭВД)

Интегральное светопропускание пленок по областям

Область (нм)	Пропускание, %		
	Контрольная пленка (ПЭВД)	Пленка TF1	Пленка TF2
290–315 (УФ-В)	77,6 ± 3,20	28,3 ± 2,51	59,0 ± 4,94
315–400 (УФ-А)	84,5 ± 1,85	43,4 ± 5,75	61,2 ± 2,50
380–710 (ФАР)	89,0 ± 1,03	62,0 ± 7,26	69,8 ± 3,07

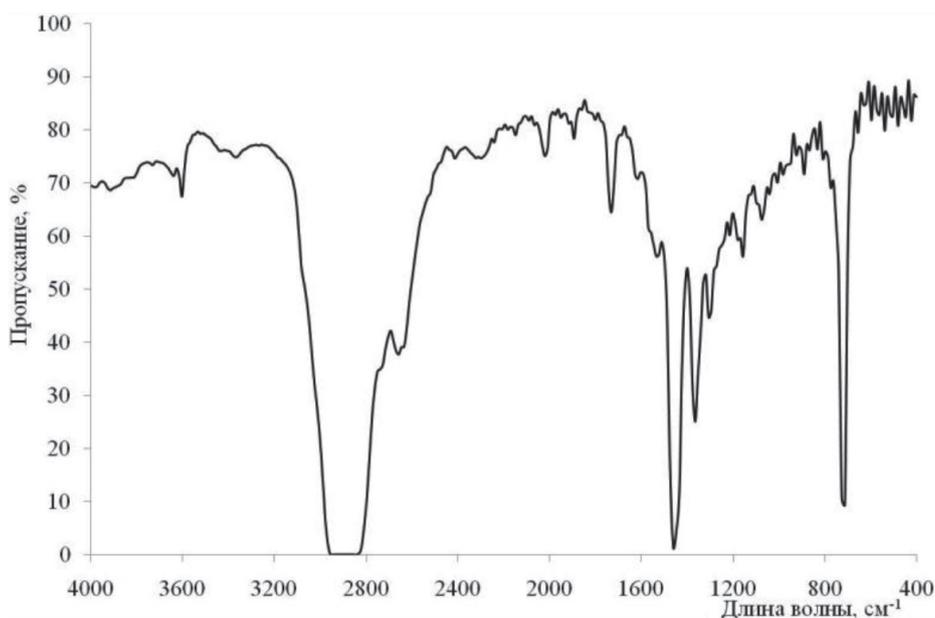


Рис. 5. Спектр пропускания ИК излучения экспериментальными пленками TF1 и TF2 на конец эксперимента

Полученные спектры пропускания ИК излучения пленками представлены на рис. 4. Данные по значениям интегрального пропускания УФ и ФАР области сведены в таблицу. Контрольная полиэтиленовая пленка (3, рис. 4) во всем измеренном диапазоне имеет близкие значения пропускания излучения для ИК-А ($81,1 \pm 1,6$) и ИК-В ($80,5 \pm 6,0$) областей как для внутреннего, так и для внешнего слоя, то есть пленка обладает высокой прозрачностью. Также контрольная пленка обладает высокой проницаемостью в области УФ-А, УФ-В излучения и ФАР (таблица). Экспериментальные пленки за счет нанесенного слоя ИК добавки имеют меньшую проницаемость для тех же областей ИК излучения относительно контроля. Так, для пропускания излучения со стороны нанесения добавки области ИК-А меньше в 2,2 раз (TF1), 6,6 раз (TF2), для ИК-В в 1,95 раз (TF1), 5,5 раз (TF2), то есть внешний слой таких пленок отражает ИК излучение

солнца. Однако пропускание ИК излучения внутренним слоем пленок на 2–4% меньше, чем пропускание со стороны нанесенной добавки, что говорит об эффекте отражения (экранирования) пленкой прошедшего ИК излучения внутрь теплицы.

Для экспериментальных пленок также наблюдается снижение пропускания УФ излучения А и В областей относительно контрольной пленки в 2 раза (TF1), в 1,3 раза (TF2). Также величины пропускания такими пленками ФАР соответствуют значениям, предъявляемым к пленкам сельскохозяйственного назначения.

Таким образом, нанесенные модифицирующие добавки обладают способностью не только пропускать ИК излучение внутрь теплицы, но и частично его там удерживать за счет внутреннего отражения от поверхности пленок. При этом модифицирующие добавки не препятствуют пропусканию достаточного количества излучения области ФАР, что делает такие

пленки пригодными для использования в качестве укрывного материала для сооружений защищенного грунта при выращивании под ними растений.

В конце первого месяца проведения исследования нами обнаружено разрушение слоя нанесенных модифицирующих добавок под действием влаги (дождь, роса). Вследствие низкой адгезии и инертности носителя (полиэтилен) слой добавок вымывался с поверхности пленки, при этом изменяя оптические и теплоудерживающие свойства экспериментальных пленок. На конец эксперимента (октябрь месяц) спектр пропускания ИК излучения экспериментальных пленок стал аналогичным спектру контрольной пленки (рис. 5).

Таким образом, модифицирование полиэтиленовых пленок методом магнетронного распыления металлосодержащими добавками придает теплоудерживающие свойства и экранирование ИК излучения на срок не более одного сельскохозяйственного сезона [8].

Заключение

В результате проведенного исследования в условиях эксплуатации полимерных материалов, модифицированных методом магнетронного распыления, установлены значения оптических и теплоудерживающих свойств. Показано, что к концу эксперимента значения таких свойств испытуемых материалов, а также спектральные характеристики и внешний вид приблизились к значениям контрольной пленки (ПЭВД) вследствие естественного удаления нанесенных покрытий, что связано с низкой адгезией добавок и инертностью основы (полиэтиленовой пленки).

Таким образом, срок эксплуатации исследуемых модифицированных пленок не превышает одного сельскохозяйственного сезона.

Вместе с тем такие пленки на начальном этапе при выращивании под ними растений оказывают положительный эффект на их рост и развитие. Такие пленки можно рекомендовать к использованию в регионе с экстремальным земледелием в ранневесенний или позднесенний периоды, что позволит снизить энергозатраты при выращивании растений в защищенном грунте.

Список литературы

1. Max J.F.J., Schurr U., Tantau H.J., Mutwiwa U.N., Hofmann T., Ulbrich A. Greenhouse Cover Technology // Horticultural Reviews. – 2012. – Vol. 40. № 1. – P. 259–396. DOI: 10.1002/9781118351871.ch7.

2. Brown R.P. Polymers in agriculture and horticulture // Rapra Review Reports. – 2004. – Vol. 15. № 2. – P. 1–92.

3. Van Aken L.A.C.M. Evaluation of Infra-Red thermal additives for greenhouse film // Acta Hort. – 2014. – Vol. 1015. – P. 209–216. DOI: 10.17660/ActaHortic.2014.1015.23.

4. Semida W., Hadley P., Sobeih W., El-Sawah N., Barakat M. The influence of thermic plastic films on vegetative and reproductive growth of iceberg lettuce «Dublin» // International Journal of Agricultural, Biosystems Science and Engineering. – 2013. – Vol. 7. – P. 129–134.

5. Mutwiwa U.N., Tantau H.J., Murunga S.I., Elsner B., Max J.F.J. Effects of a near infrared-reflecting greenhouse roof cover on microclimate and production of tomato in the tropics // Agricultural Engineering International: CIGR Journal. – 2017. – Vol. 19. № 3. – P. 70–79.

6. Zakharov A.N., Kovsharov N.F., Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Solovyev A.A., Sochugov N.S. Properties of low-emission coatings based on Ag and Cu deposited on polymer film by magnetron sputtering // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. № 5. – P. 433–439.

7. Magnani G., Nesti E. Valutazione agronomicadei «film termici» di polietileneimpiegatisuortive in colturaprotetta // Colt. Prot. – 1986. – Vol. 7. – P. 57–66.

8. Minich A.S., Minich I.B., Chursina N.L., Ivanitskiy A.E., Butsenko E.S., Rozhdestvenskiy E.A. Morphogenesis and productivity of Cucumis sativus L. hybrids under the thermic polyethylene films modified by coating of metals by magnetron sputtering // Hort. Sci. 2016. – Vol. 43. – № 2. – P. 59–66.

9. ООО «Расписание погоды», архив данных гидрометеостанции. URL: https://rp5.ru/Архив_погоды_в_Томске (дата обращения: 20.03.2018).

References

1. Max J.F.J., Schurr U., Tantau H.-J., Mutwiwa U.N., Hofmann T., Ulbrich A. Greenhouse Cover Technology. Horticultural Reviews, 2012, vol. 1, no. 40, pp. 259–396. DOI: 10.1002/9781118351871.ch7.

2. Brown R.P. Polymers in agriculture and horticulture. Rapra Review Reports, 2004, vol. 2, no. 15, pp. 1–92.

3. Van Aken L.A.C.M. Evaluation of Infra-Red thermal additives for greenhouse film. Acta Hort., 2014, no. 1015, pp. 209–216. DOI: 10.17660/ActaHortic.2014.1015.23.

4. Semida W., Hadley P., Sobeih W., El-Sawah N., Barakat M. The influence of thermic plastic films on vegetative and reproductive growth of iceberg lettuce «Dublin». International Journal of Agricultural, Biosystems Science and Engineering, 2013, no. 7, pp. 129–134.

5. Mutwiwa U.N., Tantau H.J., Murunga S.I., Elsner B., Max J.F.J. Effects of a near infrared-reflecting greenhouse roof cover on microclimate and production of tomato in the tropics. Agricultural Engineering International: CIGR Journal, 2017, vol. 3, no. 19, pp. 70–79.

6. Zakharov A.N., Kovsharov N.F., Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Solovyev A.A., Sochugov N.S. Properties of low-emission coatings based on Ag and Cu deposited on polymer film by magnetron sputtering. Inorganic Materials: Applied Research, 2012, vol. 5, no. 3, pp. 433–439.

7. Magnani G., Nesti E. Valutazione agronomicadei «film termici» di polietileneimpiegatisuortive in colturaprotetta. Colt. Prot., 1986, no. 7, pp. 55–66.

8. Minich A.S., Minich I.B., Chursina N.L., Ivanitskiy A.E., Butsenko E.S., Rozhdestvenskiy E.A. Morphogenesis and productivity of Cucumis sativus L. hybrids under the thermic polyethylene films modified by coating of metals by magnetron sputtering. Horticultural Science, 2016, vol. 2, no. 43, pp. 59–66.

9. Veb ООО «Расписание погоды», arkhiv dannyykh gidrometeostantsii [LLC «Weather schedule», data archive of hydrometeorological station]. Available at: https://rp5.ru/Архив_погоды_в_Томске (accessed 20.03.2018).