

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.019

老化时间对太阳能电池封装膜微观结构与力学性能的影响

莫海彬, 李顺

(中交四航工程研究院有限公司, 中交集团建筑材料重点实验室, 广州 510230)

摘要:以乙烯-1-辛烯共聚物(POE)为基体材料,叔丁基过氧化碳酸-2-乙基己酯(TBEC)和四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)为辅助材料,采用高温热压和常温冷压工艺来制备太阳能电池封装膜,考察了老化时间对POE胶膜凝胶含量、结晶度、交联度等微观结构和力学性能的影响,分析了POE胶膜微观结构与宏观力学性能之间的关系。结果表明,老化过程中,胶膜的拉伸强度呈先升高后降低趋势,与凝胶含量、结晶度和交联度等微观结构的变化规律一致,断裂伸长率则随着老化时间的延长而逐渐减小;对于胶膜的老化,前期(1500 h以前)以交联和结晶为主,后期(1500 h以后)则以分子链的断链为主。

关键词:太阳能电池;老化;封装膜

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0091-04

Effects of Aging Time on Microstructure and Mechanical Properties of Solar Cell Encapsulation Film

Mo Haibin, Li Shun

(Key Laboratory of Building Material of China Communications Construction Company, Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd.,
Guangzhou 510230, China)

Abstract: Solar cell encapsulation films were prepared by using poly(ethylene-co-1-octene)(POE) matrix and two auxiliary materials of tert-butylperoxy-2-ethylhexyl carbonate (TBEC) and pentaerythritol tetrakis[β -(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (antioxidant 1010), and by adopting the technology of hot pressing at high temperature combined with cold pressing at normal temperature. The influences of aging time on microcosmic parameters of film such as gel content, crystalline and degree of crosslinking, as well as its mechanical properties were investigated. The relationship between microcosmic parameters and mechanical properties was also analyzed. The results show that the tensile strength of film tend to increase first and then decrease in the process of aging, which is similar to the variation regularity of microcosmic parameters including gel content, crystalline and degree of crosslinking. However, the elongation at break of film is always declined during the aging process. As far as the aging of film is concerned, it is mainly due to the crosslink and crystalline in the early stage of before 1500 hours while due to the break of molecular chain after 1500 hours.

Keywords: solar cell; aging; encapsulation film

能源问题严重制约着当今社会的发展,煤炭、石油、天然气等不可再生资源在未来将会越来越短缺。为了社会的可持续发展,人们必须重视对可再生资源——太阳能、风能、地热能等的开发与利用,这是解决当今能源短缺问题的关键^[1-2]。在众多的可再生资源当中,太阳能在我国应用范围最广,其应用的覆盖面已经超越美国^[3]。太阳能用于光伏发电能解决我国电能短缺这一影响经济发展的“瓶颈”^[4-6]。为此,高等院校、科研院所、企业逐渐开始重视光伏组件的研发,其中光伏组件中用于保护硅电池片的封装膜研究得到了众多学者的普遍关注。

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)作为封装膜材料已经得到广泛应用^[7-9],但是EVAC吸收太阳

能后会生成生色基团,影响太阳能芯片的光电转换效率^[10-11]。目前,以陶氏为主导的化工龙头企业推出以乙烯-1-辛烯共聚物(POE)作为基体的光伏封装材料,该材料不易黄变,可见光透过率高,具有良好的加工性和易操作性,能更好地起到保护太阳能电池芯片的作用^[12-14]。多数文献以研究POE交联为主,并未提及材料在老化过程中微观结构的变化规律。笔者以POE作为封装材料的基材,通过加入交联剂与抗氧剂,研究了交联POE胶膜在热氧体系下的老化机理,阐明了老化过程中凝胶含量、结晶度、交联度以及力学性能的变化规律及其相互关系。

联系人: 李顺, 博士, 副研究员, 主要从事新型建筑材料研究和开发

收稿日期: 2017-01-17

1 实验部分

1.1 原材料

POE: Engage 8480, 熔体流动速率为 1 g/10 min, 美国陶氏公司;

叔丁基过氧化碳酸-2-乙基己酯 (TBEC): 化学纯, 市售;

四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂 1010): 化学纯, 市售;

二甲苯: 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

哈克转矩流变仪: Polylab QC 型, 赛默飞世尔(科技)上海有限公司;

开放式炼胶(塑)机: X(S)K-160 型, 上海橡胶机械一厂;

平板硫化仪: QLB-D 型, 上海第一橡胶机械厂;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: PE Diamond 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

冲压机: CP-25 型, 上海化工机械四厂。

1.3 试样制备

(1) 将哈克转矩流变仪升温到 90℃, 转速调为 75 r/min, 加入 50 g POE, 密炼 5 min 后加入 2% 的交联剂, 再密炼 2 min 后加入 0.1 g 抗氧剂 1010, 混合 1 min 后出料;

(2) 在常温下用开放式炼胶(塑)机开炼 POE 块状物, 薄通出片;

(3) 将平板硫化仪升温到 145℃, 加入 POE 后预热 1~2 min, 热压 25 min, 冷压 10 min, 制备成标准样条;

(4) 将标准样放入烘箱, 在温度 85℃、湿度 85% 下分别放置 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 h, 到规定时间后取出测试。

1.4 性能测试

凝胶含量测定: 按 JB/T 10437-2004 测定, 取 (0.300 ± 0.015) g 交联 POE 胶膜, 用 0.12 mm 孔宽的不锈钢丝网包好, 二甲苯中抽提 12 h, 在 150℃ 的真空烘箱中干燥 6 h。按式 (1) 计算凝胶含量。

$$G = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: G ——凝胶含量, %;

W_1 ——不锈钢丝网袋质量, g;

W_2 ——试样和网袋质量, g;

W_3 ——萃取和干燥后试样和网袋质量, g。

DSC 测定: N_2 气氛, 升温速率 10℃/min, 升温范围 40~130℃, 结晶度按式 (2) 计算。

$$x = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (2)$$

式中: x ——结晶度, %;

ΔH_f ——样品的熔融焓, 为 DSC 曲线上主吸热熔融峰的峰面积, J/g;

ΔH_f^* ——完全结晶熔融焓, 290 J/g^[15]。

拉伸性能按 GB/T 1040.3-2006 测试, 拉伸速率 500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 POE 胶膜的凝胶含量

图 1 给出了 POE 胶膜在老化过程中凝胶含量的变化情况。由图 1 可见, 随着老化时间延长, 胶膜的凝胶含量先增加后减少的趋势。这是因为, 在成型过程中有少量交联剂 TBEC 残留在胶膜里, 老化前期 (1500 h 以前), TBEC 吸收热量后分解形成自由基, 使胶膜的非晶部分和未交联部分的分子链进一步形成凝胶结构; 老化后期 (1500 h 以后), 由于结晶部分和交联部分存在分子链断链或降解, 胶膜中的凝胶结构受到破坏, 相应凝胶含量逐渐下降。

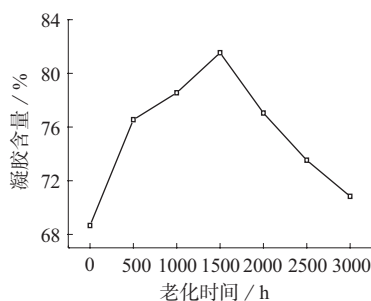


图 1 老化过程中的胶膜凝胶含量

胶膜凝胶含量的微观变化将直接影响其老化过程中的力学性能。老化前期 (1500 h 以前), 由于交联点和结晶部分在拉伸过程当中承载了更多的应力, 胶膜的拉伸强度随老化时间延长逐渐升高; 老化后期 (1500 h 以后), 随着分子链的断链或降解, POE 胶膜中承载应力的结构变少, 相应胶膜的拉伸强度随老化时间延长逐渐降低。

2.2 POE 胶膜的结晶度

图 2 为不同老化时间下 POE 胶膜的 DSC 曲线。由图 2 可见, 在 95℃ 附近出现一主吸热峰, 为胶膜晶体结构的吸热熔融峰。在 65~75℃ 之间存在一弱吸热峰, 为胶膜的不稳定晶体结构吸热熔融峰, 该

不稳定晶体结构的形成源于两方面的因素:(1)在热和氧的作用下,胶膜中的部分分子链进行有序排列;(2)胶膜中的交联点充当了大分子的“晶核”,使链段围绕其堆积而形成晶粒。随着老化时间的延长,在热和氧的作用下,以分子链缠结和交联点为“晶核”堆积形成的晶体结构被破坏,相应该弱吸热峰向低温方向偏移。

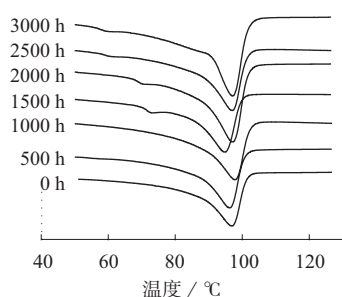


图2 不同老化时间 POE 胶膜的 DSC 曲线

图3显示了老化过程中 POE 胶膜结晶度的变化情况。由图3可见,随着老化时间的延长,胶膜的结晶度呈现先增加后减小的趋势,最大值为 22.7% (老化时间为 1500 h)。主要原因在于:胶膜在 85℃下老化的同时,相当于进行热处理;老化前期(1500 h 以前),随老化时间延长,玻璃化转变温度逐渐降低,且老化温度高于玻璃化转变温度,部分非晶区的分子链有充足的时间和空间进行有序排列,形成不稳定晶区;老化后期(1500 h 以后),随着老化时间延长,所形成的不稳定晶区被破坏,结晶度逐渐下降。

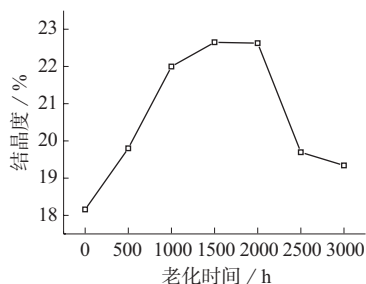


图3 老化过程中 POE 胶膜的结晶度

胶膜结晶度的微观变化将直接影响其老化过程中的力学性能。老化前期(1500 h 以前),结晶度的增加有利于胶膜强度的进一步提高,这是因为在拉伸过程当中,胶膜需要吸收更多的断链能才能打破分子链之间的有序排列。老化后期(1500 h 以后),原来的部分晶体结构被破坏,微观结构上出现了缺陷,胶膜的强度相应降低。同时,胶膜在结晶过程中所形成的晶体结构降低了其韧性,从而向脆性转变,因此胶膜的断裂伸长率在整个老化过程中逐

渐下降。

2.3 POE 胶膜的交联度

图4给出了老化过程中 POE 胶膜的交联度变化情况。由图4可以发现,POE 的交联度与其对应的凝胶含量、结晶度呈现一致的变化规律,均是先增大后减小。由未老化时的 52% 提高到老化 1500 h 后的 60%,再下降到老化 3000 h 后的 50%。这是因为,老化前期(1500 h 以前),胶膜中残留的 TBEC 在热的作用下继续分解形成自由基,使未交联的 POE 分子链不断形成三维网状结构,故交联度有所提高;老化后期(1500 h 以后),交联结构在自由基的作用下受到破坏,降解为小分子。由此可见,胶膜的老化在前期以交联为主,后期则以网状结构的断链或降解为主。

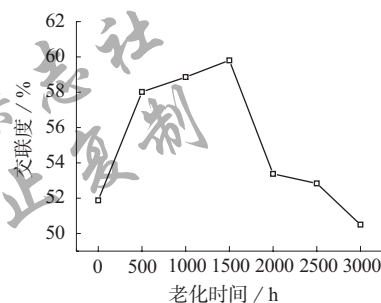


图4 老化过程中 POE 胶膜的交联度

胶膜交联度的微观变化将直接影响其老化过程中力学性能的变化。老化前期(1500 h 以前),胶膜所形成的三维网状结构能承载更多的应力,在宏观上表现为拉伸强度增加;但是,老化后期(1500 h 以后)网状结构受到破坏,部分 POE 分子链发生断链或降解,胶膜的拉伸强度下降。在老化过程中,胶膜所形成的交联结构不利于分子链在应力作用下松弛,所以宏观上表现为脆性,断裂伸长率逐渐下降。

2.4 POE 胶膜的力学性能

图5给出了老化过程中 POE 胶膜拉伸性能的变化情况。由图5可见,老化前期(1500 h 以前),

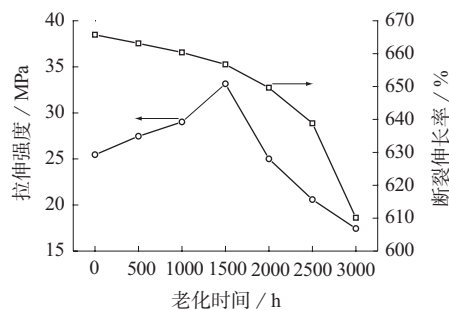


图5 老化过程中 POE 胶膜的拉伸性能

胶膜的拉伸强度逐渐增加。在这一阶段,交联和晶体结构所构成的凝胶部分仍然能够抵抗应力的作用,相应胶膜的拉伸强度逐渐提高。老化后期(1 500 h以后),由于热和氧的作用,胶膜的凝胶含量、结晶度和交联度均逐步降低(见图1、图3、图4),交联结构开始断链或降解,晶体结构被破坏,导致胶膜出现缺陷,最终使胶膜拉伸强度下降。

随着老化时间延长,胶膜的断裂伸长率逐渐下降。老化前期(1 500 h以前),断裂伸长率缓慢下降;老化后期(1 500 h以后),断裂伸长率急剧下降。这是因为在老化前期(1 500 h以前),POE继续交联、结晶,分子链在拉伸过程中来不及松弛,链段的自由运动因没有足够空穴而受阻,从而使伸长率缓慢下降;老化后期(1 500 h以后),胶膜出现缺陷并导致应力集中,薄弱环节受到应力后瞬间发生断裂。

3 结论

(1) 老化过程中,胶膜的微观结构参数变化有一定规律。老化前期(1 500 h以前),胶膜的凝胶含量、结晶度和交联度均随老化时间延长而增加;老化后期(1 500 h以后),三者均随老化时间延长而减小。

(2) 对于胶膜的老化,前期(1 500 h以前)以交联和结晶为主,而后期(1 500 h以后)则以分子链的断链或降解为主。

(3) 老化过程中,胶膜的拉伸强度呈先升高后降低趋势,与凝胶含量、结晶度和交联度等微观结构参数的变化规律一致;而断裂伸长率则随着老化时间的延长而逐渐降低。

参考文献

- [1] 贾要勤,杨仲庆,曹秉刚. 分布式可再生能源发电系统研究[J]. 电力电子技术,2005,39(4):1-4.
Jia Yaoqin, Yang Zhongqing, Cao Binggang. Research on distributed renewable energy power system[J]. Power Electronics, 2005,39(4):1-4.
- [2] 张维清,程亮. 太阳能电的发展现状与展望[J]. 科技创新与生产力,2011(8):26-28.
Zhang Weiqing, Cheng Liang. Current situation and prospect of solar battery[J]. Sci-tech Innovation & Productivity, 2011(8):26-28.
- [3] 赵玉文. 太阳能利用的发展概况和未来趋势[J]. 中国电力,2003,36(9):63-68.
Zhao Yuwen. Development status and prospect of solar energy application technology[J]. Electric Power, 2003,36(9):63-68.
- [4] 李雷,杨春. 我国光伏产业发展对策探讨[J]. 中外能源,2011,16(7):30-36.
Li Lei, Yang Chun. Some thoughts on the development strategy of China's photovoltaic industry[J]. Sino-global Energy, 2011,16(7):30-36.
- [5] 李雷,郭焱. 中国光伏产业发展现状及若干问题的思考[J]. 中外能源,2010,15(9):38-42.
Li Lei, Guo Yan. China's photovoltaic industry and some problems to be resolved[J]. Sino-global Energy, 2010,15(9):38-42.
- [6] 马胜红,李斌,陈东兵,等. 中国光伏发电成本、价格及技术进步作用的分析[J]. 太阳能,2010(4):6-13.
Ma Shenghong, Li Bin, Chen Dongbin, et al. Analysis on the cost, price and technical progress of photovoltaic power generation in China[J]. Solar Energy, 2010(4):6-13.
- [7] 周先国,韩继昌. EVA封装胶膜研究进展与发展趋势[J]. 太阳能,2012(9):16-19.
Zhou Xianguo, Han Jichang. Research progress and development trend of EVA packaging film[J]. Solar Energy, 2012(9):16-19.
- [8] 余漠鑫,戴子林,陈少纯,等. 太阳能电池封装技术[J]. 材料研究与应用,2010,4(1):1-4.
Yu Moxin, Dai Zilin, Chen Shaochun, et al. Encapsulation technology of photovoltaic module[J]. Material Research and Application, 2010,4(1):1-4.
- [9] 曹豫新. 光伏产业封装膜开发应用探析[J]. 河南化工,2011,28(13):30-32.
Cao Yuxin. Explore and analysis of development and application of package film[J]. Henan Chemical Industry, 2011,28(13):30-32.
- [10] McIntosh K R, Powell N E, Norris A W, et al. The effect of damp-heat and UV aging tests on the optical properties of silicon and EVA encapsulants[J]. Progress in Photovoltaics Research & Applications, 2011,19(7):294-300.
- [11] 唐景,彭丽霞,张增明,等. 太阳能封装胶膜EVA变色分析[J]. 合成材料老化与应用,2011,40(6):30-38.
Tang Jing, Peng Lixia, Zhang Zengming, et al. Discoloration analysis on photovoltaic EVA[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011,40(6):30-38.
- [12] 任鹤,付义,赵增辉. 乙烯/1-辛烯共聚物的研发和产业化进展[J]. 高分子通报,2012(4):91-96.
Ren He, Fu Yi, Zhao Zenghui. Advance in research and development of ethylene/1-octyne copolymer and resin production[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2012(4):91-96.
- [13] 彭学成,杜邦陶氏 Engage 弹性体 POEs 及其应用[J]. 橡胶工业,2003,50(8):501-504.
Peng Xuecheng. Du Pont Dow Engage POEs elastomer and its application[J]. China Rubber Industry, 2003,50(8):501-504.
- [14] 刘丛丛,伍社毛,张立群等. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 中国橡胶,2009,25(8):17-21.
Liu Congcong, Wu Shemao, Zhang Liqun, et al. Recent development for thermoplastic elastomer[J]. China Rubber, 2009,25(8):17-21.
- [15] Park J S, Cho I H, Gwon S J, et al. Preparation of a high-density polyethylene (HDPE) film with a nucleating agent during a stretching process[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009,78(7):501-503.