

一种光伏用 POE 胶膜交联度的测试方法

吴恒艳^{*}, 顾承越, 李 涛, 王 浩, 姚应妮

(凯盛光伏材料有限公司, 蚌埠 233000)

摘 要: 提出了一种光伏用 POE 胶膜交联度的测试方法, 即低温溶剂萃取法, 萃取时间为 7~10 h, 萃取温度为 40~80 °C, 烘干温度设置为 140 °C, 真空度 ≥ 0.08 MPa, 烘干时间为 2~5 h。研究表明, 采用该方法能快速且准确的测量出 POE 胶膜共聚物的含量, 可为光伏行业中光伏组件封装用 POE 胶膜的交联度或交联水平的测试提供一种科学实用的测试方法。

关键词: 光伏组件; POE 胶膜; 溶剂萃取法; 交联度; 测试方法

中图分类号: TK514

文献标志码: A

0 引言

太阳能是一种绿色无污染且用之不竭的清洁能源, 以其为代表的绿色新能源逐步代替石油、煤炭等传统能源是人类科技社会发展的必然趋势。太阳能具有普遍存在性和就地取用性, 因此在近十几年, 作为太阳能重要利用方式之一的光伏发电日益受到重视, 光伏产业也成为全球各个国家和地区发展的重点产业之一。由于太阳能电池不能直接暴露在空气、雨水等自然条件下, 但光伏组件的工作环境却主要是在户外, 因此需要对太阳能电池进行密封处理。目前, 主要是采用具有优异抗紫外性、优异耐老化性、粘接性能好、高透明性, 以及良好弹性的胶层对太阳能电池进行封装, 同时将其与上层保护材料(盖板)和下层保护材料(背板)粘合在一起, 再粘合接线盒和背轨, 组成完整的光伏组件, 以保证光伏组件 20~30 年的使用寿命^[1]。

封装时采用的胶膜的性能对光伏组件的质量和寿命至关重要。目前, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)胶膜是光伏市场中最常用的高分子封装胶膜^[2], 但其耐候性较差, 长期使用后易出

现降解并发生变色, 会降低胶膜的粘结性能和透光率, 进而降低光伏组件的光电转换效率; 而且 EVA 胶膜在长期使用后易分解并释放醋酸分子, 极易腐蚀铝合金边框等部件, 导致光伏组件的使用寿命缩短^[3]。

乙烯- α -烯烃共聚物(POE)胶膜是美国 DOW 化学公司以茂金属为催化剂研发的, 具有窄相对分子质量分布和窄共聚单体分布、结构可控的新型聚烯烃热塑性弹性体。分子结构的特殊性赋予了 POE 胶膜优异的耐紫外光性能、力学性能和流变性能, 其与聚烯烃具有较好的亲和性, 还具有低温韧性好和性价比高等优点; 此外, POE 胶膜还具有高透光性、高绝缘电阻率和高阻水性等特性, 被认为是极具潜力的光伏组件用封装材料^[4]。

交联度是用来表征胶膜交联程度的物理量, 其大小不仅决定了胶膜固化后的剥离强度和抗拉强度等力学特性, 还会影响光伏组件的环境老化性能, 对光伏组件的质量和寿命起着至关重要的作用^[5]。因此, 准确且快速地测量胶膜的交联度显得尤为重要。目前, 光伏行业中针对 EVA 胶

收稿日期: 2019-09-10

通信作者: 吴恒艳(1988—), 女, 本科、工程师, 主要从事光伏产品检测方面的工作。hdwuhengyan@163.com

膜交联度的测试方法已经很成熟，主要包括利用二甲苯萃取法和差示扫描量热 (DSC) 法^[6]，但对于 POE 胶膜的交联度测试方法尚不明确。因此，本文提出了一种光伏用 POE 胶膜交联度的测试方法，可为光伏行业中针对封装胶膜交联度的测试提供一种科学实用的方法。

1 实验原理

POE 胶膜的交联方式与 EVA 胶膜的类似，都属于高分子共聚物，其交联度测试同样可以利用有机高分子共聚溶解原理，采用溶剂萃取样品中未交联共聚物高分子链和各种非活性添加剂小分子，然后将样品烘干后称量剩下的高聚物，计算剩余高聚物在样品中的质量比，进而得出交联度结果^[7]。

根据溶解原理，影响测试结果的主要因素包括溶剂对未交联共聚物高分子链和各种非活性添加剂小分子的溶解性能、测试时间和测试温度等。

2 实验方法与结果

2.1 溶剂的选择及使用量的确定

2.1.1 溶剂的选择

POE 胶膜为线型分子结构，当 POE 胶膜经过一定时间和温度的热层压后，交联剂会分解产生大量自由基，使 POE 胶膜的线型分子结构生成三维网状结构，产生交联固化现象。利用已交联的 POE 胶膜不溶于二甲苯溶剂的特性，采用该溶剂对样品中未发生交联的 POE 线型分子进行萃取，剩下的就是已交联的 POE 胶膜，最后通过计算此部分占原样品的质量比，可以得出交联度结果。

为了避免使用传统的溶剂回流法萃取样品所带来的安全隐患，采用本次测试专用的样品瓶(每个样品瓶放 1 个样品)进行测试。为了确定每次样品瓶中溶剂的具体量，在室温条件下，可随机选取尺寸为 5 cm×5 cm 的未层压的 POE 胶膜样品，然后将样品切成适当大小(方便用镊子从样品瓶中取出即可)。

2.1.2 溶剂使用量的确定

对 7 个质量为 1 g 的样品添加不同量的二甲苯溶剂，静置一定时间后，观察到样品 1~ 样品 5 未完全溶解，样品 6 和样品 7 完全溶解，如表 1 所示。然后向样品 1~ 样品 5 中分别加入 50、40、30、20、10 mL 二甲苯溶剂，观察到这些样品均完全溶解。

表 1 溶剂使用量

Table 1 Usage amount of solvent

编号	体积	10/ mL	20/ mL	30/ mL	40/ mL	50/ mL	60/ mL	70/ mL
样品 1		-						
样品 2			-					
样品 3				-				
样品 4					-			
样品 5						-		
样品 6							+	
样品 7								+

注：“-”代表未完全溶解；“+”代表完全溶解

综上，为了保证测试样品中未交联的物质能够完全溶解且节约溶剂，设定测试 1 个样品的溶剂量为 80 mL。

2.1.3 测试步骤

本测试方法的测试步骤具体如下：

1) 使用电子天平称取抗氧化剂 1.758±0.01 g，将称量好的抗氧化剂倒入 2 L 的容量瓶中，然后在容量瓶中加入二甲苯溶剂，将定容后的溶剂放置在通风柜中备用。

2) 选取 3 个尺寸为 5 cm×5 cm 的样品，称量单个样品的质量 W_1 (精确到 0.1 mg)；将样品切成适当大小，放置到测试专用的样品瓶中，向样品瓶中加入 80 mL 的溶剂；将样品瓶盖盖紧，放入鼓风干燥箱内加热萃取，萃取温度设置为 40~80 °C，萃取时间为 7~10 h。

3) 加热溶解结束后将样品取出，放置在表面皿上，然后放入真空烘箱内烘干，烘干温度设置为 140 °C，真空度≥0.08 MPa，烘干时间为 2~5 h。样品烘干后称量单个样品的质量 W_2 (精确到 0.1 mg)。

4) 对样品的交联度进行计算。计算式为:

$$D = \frac{W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为交联度, %; W_1 为样品萃取前的质量, g; W_2 为样品萃取后的质量, g。

2.2 萃取温度的确定

为了探究萃取温度对交联度测试结果的影响, 在室温条件下, 随机选取 3 个未层压的 POE 胶膜样品进行实验。实验设定不同溶解温度, 然后记录样品完全溶解的时间。

样品溶解温度与溶解时间的关系曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, 3 个样品在每个溶解温度的测试结果一致, 随着温度的逐渐升高, 样品完全溶解的速率越来越快。

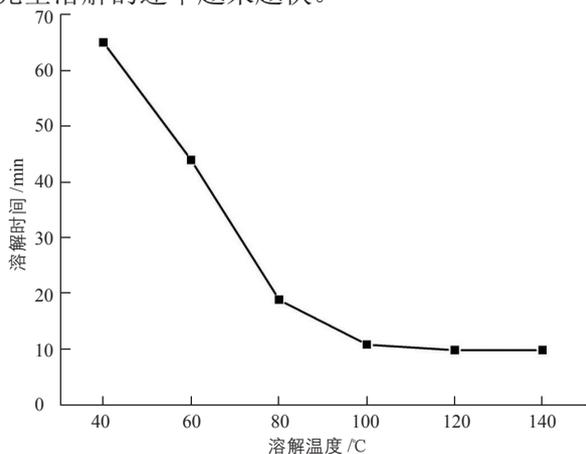


图 1 溶解温度与溶解时间的关系曲线图

Fig. 1 The relation curve of dissolving temperature and dissolving time

为了探究测试过程中高温萃取是否会使测试样品产生二次交联现象, 从而导致测试结果比真实值偏大, 设计如下实验: 在室温条件下, 按相邻顺序选取 9 个相同的层压后的 POE 胶膜样品, 设定不同萃取温度; 然后通过式 (1) 计算出每个样品的交联度值。

不同的萃取温度会对交联度产生不同的影响, 具体如表 2 所示。

经过测试发现, 当萃取温度达到 100 °C 以上时, POE 胶膜即可发生交联反应。从表 2 可以看出, 高温萃取 (120 °C、140 °C) 使样品交联度值比萃取温度为 60 °C 时的上升了 1.14% ~ 3.59%。

因此, 为防止在萃取过程中因持续高温产生二次交联现象进而影响测试结果, 将萃取温度设定为 40 ~ 80 °C。

表 2 萃取温度对交联度的影响

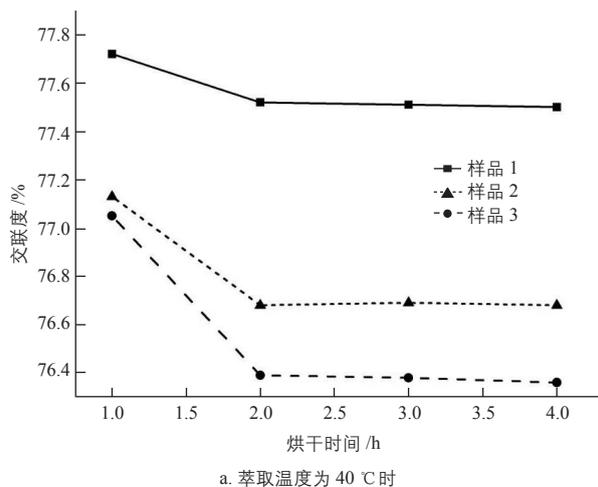
Table 2 Effect of extraction temperature on cross-linking degree

萃取温度 / °C	样品编号	交联度 / %
60	样品 1	78.43
	样品 2	78.86
	样品 3	79.01
120	样品 4	79.57
	样品 5	80.11
	样品 6	79.92
140	样品 7	82.02
	样品 8	81.94
	样品 9	81.68

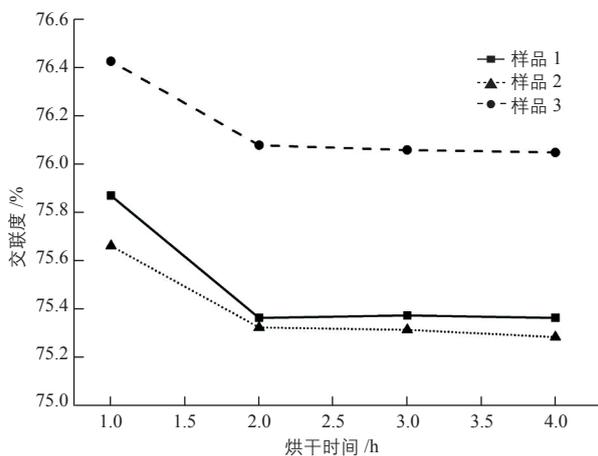
2.3 烘干时间的确定

在室温条件下, 随机选取 3 个相同的层压后的 POE 胶膜样品, 设定萃取温度分别为 40 °C 和 60 °C, 萃取时间为 20 h (保证萃取完全)。将样品放置在表面皿上, 然后放入真空烘干箱内烘干, 设定烘干温度为 140 °C, 真空度 ≥ 0.08 MPa。每隔 1 h 取出样品, 冷却至室温后进行称重, 然后通过式 (1) 计算样品的交联度值, 再放入烘干箱中继续进行烘干, 总计烘干时间为 4 h。

图 2 为萃取温度为 40 °C 和 60 °C 时, 3 个样品的烘干时间与交联度的关系曲线图。



a. 萃取温度为 40 °C 时



b. 萃取温度为 60 °C 时

图 2 烘干时间与交联度的关系曲线图

Fig. 2 Change of cross-linking degree with drying time

当萃取温度设定为 40 °C 时 (萃取时间设定为 20 h, 保证样品完全萃取), 3 个样品的烘干时间与交联度的关系曲线如图 2a 所示。从图中可以看出, 当烘干时间 ≥ 2 h 时, 3 个样品的交联度值几乎达到恒定。

当萃取温度设定为 60 °C 时 (萃取时间设定为 20 h, 保证样品完全萃取), 3 个样品的烘干时间与交联度的关系曲线如图 2b 所示。从图中可以看出, 当烘干时间 ≥ 2 h 时, 3 个样品的交联度值也几乎达到恒定。

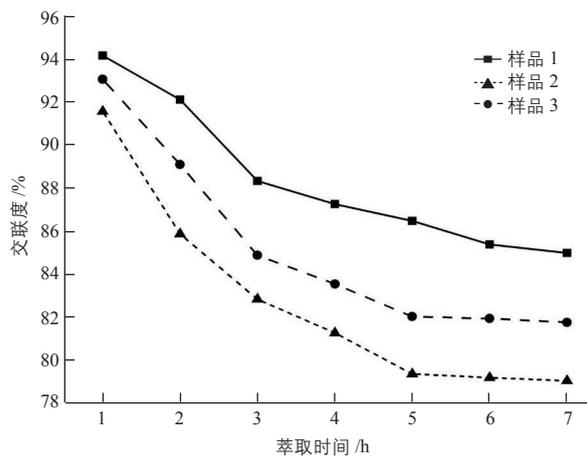
从图 2 中可以看出, 当萃取温度在 40~60 °C、烘干时间 ≥ 2 h 时, 3 个样品的交联度值都几乎达到恒定。因此, 为保证样品完全烘干, 可将烘干时间设定为 2~5 h。

2.4 萃取时间的确定

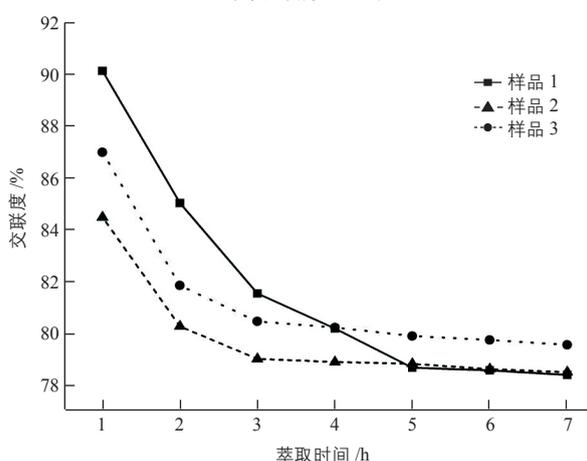
在室温条件下, 随机选取 3 个相同的经层压后的 POE 胶膜样品, 设定萃取温度分别为 40 °C 和 60 °C, 每隔 1 h 后取出样品。设定烘干温度为 140 °C, 真空度 ≥ 0.08 MPa, 烘干时间为 3 h。通过式 (1) 计算出样品的交联度值, 再将样品放入样品瓶中进行萃取, 总计萃取时间为 7 h。

图 3 为萃取温度为 40 °C 和 60 °C 时, 3 个样品的萃取时间与交联度的关系曲线图。

当萃取温度设定为 40 °C 时, 3 个样品的萃取时间与交联度的关系曲线如图 3a 所示。从图



a. 萃取温度为 40 °C 时



b. 萃取温度为 60 °C 时

图 3 萃取时间与交联度的关系曲线图

Fig. 3 Change of cross-linking degree with the extraction time

中可以看出, 当萃取时间 ≥ 7 h 时, 样品的交联度值基本不再变化。

当萃取温度设定为 60 °C 时, 3 个样品的萃取时间与交联度的关系曲线如图 3b 所示。从图中可以看出, 当萃取时间 ≥ 7 h 时, 样品的交联度值也基本不再变化。

从图 3 可以看出, 当萃取温度在 40~60 °C, 萃取时间 ≥ 7 h 时, 样品的交联度值基本不再改变。因此, 为保证样品完全萃取, 可将萃取时间设定为 7~10 h。

3 实验结果讨论

POE 胶膜性能的好坏会直接影响光伏组件的使用寿命, 而交联度能直接说明 POE 胶膜性

能的优劣。本测试方法属于溶剂萃取法,该测试方法的优点如下:

1) 用样品瓶代替传统 EVA 交联度测试所用的回流装置,降低了实验设备方面的高投资,并降低了实验过程的危险性,有利于光伏组件封装胶膜交联度测试技术的工业化普及应用。

2) 相对于传统 EVA 交联度测试技术,本测试方法的萃取过程采用低温萃取技术,萃取温度为 40~80 °C,避免了高温萃取引发的二次交联现象,进而降低了测试结果的偏差,提高了测试结果的准确性。

3) 相较于传统方法需要将样品裁剪成 1 mm 大小均匀的小块并放入到网袋中进行萃取,本测试方法可以提高工作效率。

4) 萃取过程在封闭的样品瓶中进行,减少了二甲苯溶剂的溢散。

4 结论

本文提出了一种光伏用 POE 胶膜交联度的

测试方法,该方法利用样品瓶代替传统网袋,采用低温溶剂萃取法,萃取时间为 7~10 h,萃取温度为 40~80 °C;烘干温度设置为 140 °C,真空度 ≥ 0.08 MPa,烘干时间为 2~5 h。该测试方法能快速且准确的测量出 POE 胶膜的共聚物的含量,进而得到 POE 胶膜的交联度或交联水平。

【参考文献】

- [1] 余鹏,李伟博,唐躬成,等. 太阳能电池封装材料研究进展[J]. 广州化工,2011(3): 34-35.
- [2] 柳阳,黄楚云,吕辉,等. 太阳能电池用 EVA 胶膜的市场及研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2016,33(5): 92-94.
- [3] 李海波,戚嵘嵘,冯杰,等. 太阳能电池用 EVA 封装胶膜的性能研究[J]. 中国胶粘剂,2016(4): 22-25.
- [4] 洪利杰,程斌君,张祥洲,等. 太阳能电池组件用 POE 封装胶膜的研制[J]. 中国胶粘剂,2017(5): 30-33.
- [5] 徐雪青,沈辉,邓润坤,等. 若干太阳能电池封装用粘接剂的耐老化性能评价[J]. 太阳能学报,2004,25(4): 438-442.
- [6] 杨天峰,周盛永,王仕鹏,等. 关于 EVA 交联度测试方法的介绍及异同分析[J]. 太阳能,2016(5): 19-22.
- [7] 杨杰,周盛永,王仕鹏,等. EVA 交联度化学法测试误差及影响因素探讨[J]. 太阳能,2016(11): 56-59.

A TEST METHOD FOR CROSS-LINKING DEGREE OF PV POE FILM

Wu Hengyan, Gu Chengyue, Li Tao, Wang Hao, Yao Yingni

(Triumph Photovoltaic Materials Co., Ltd., Bengbu 233000, China)

Abstract: A test of cross-linking degree of POE film is proposed by means of low temperature solvent extraction. The extraction time is 7~10 h and the extraction temperature is 40~80 °C. The drying temperature is set at 140 °C and the drying time is 2~5 h with the vacuum degree is more than 0.08 MPa. This method can quickly and accurately measure the content of the copolymer of POE film and the cross-linking degree, which provides a scientific and practical way to test cross-linking degree in PV industry.

Keywords: PV module; POE film; solvent extraction; cross-linking degree; testing method