

# 硅烷偶联剂对 EVA 太阳能电池封装膜/玻璃粘接性能的影响

陈亦峰<sup>1</sup>, 鲁听<sup>1</sup>, 陈红央<sup>2</sup>

(1. 宁波华丰包装有限公司, 宁波 315480; 2. 浙江大学, 杭州 310027)

**摘要:** 研究了硅烷偶联剂类型以及层压温度对 EVA 太阳能电池封装膜/玻璃剥离强度的影响。发现含双键的硅烷偶联剂直接加入 EVA 胶膜可以有效提高剥离强度, 但是剥离强度较低, 对层压温度比较敏感, 随着层压温度的提高而降低。然后采用底涂方法, 即预先将玻璃表面用不同类型的偶联剂处理, 再与不含硅烷偶联剂的 EVA 太阳能电池胶膜进行热压复合的方法, 研究了硅烷偶联剂类型对剥离强度的影响。实验结果表明, 含双键的硅烷偶联剂 KH-570 和 Z-6032 能非常有效地提高 EVA 胶膜与玻璃之间的剥离强度, 而且其效果要明显好于未经硅烷偶联剂处理的玻璃与含硅烷偶联剂的 EVA 胶膜之间的剥离强度。同时发现, KH570 等疏水性较好的硅烷偶联剂, 能够有效地提高湿热老化(双 85 实验)条件下, EVA 胶膜与玻璃之间的剥离强度。

**关键词:** EVA; 太阳能电池; 湿热老化; 剥离强度

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0092-04

## Effect of Silane Coupling Agent on Peeling Strength between Glass and EVA Encapsulation Film

CHEN Yi-feng<sup>1</sup>, LU Ting<sup>1</sup>, CHEN Hong-yang<sup>2</sup>

(1. Ningbo Huafeng Package Co., Ltd., Ningbo 315480, China; 2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The influence of the type of silane coupling agent and lamination temperature on the peeling strength between EVA encapsulation film and glass was investigated. It was found that double bond containing silane coupling agent can effectively improve the peeling strength. However, the peeling strength is still not satisfactory at relatively high curing temperature. Glasses treated with different type of silane coupling agents were adhered with EVA encapsulation films that do not contain silane coupling agents for photovoltaic modules. The peeling strength was found to be determined by the type of silane coupling agent used as the primer of glass. KH570 and Z-6032, which contains methacrylate and vinyl groups, respectively, are the most effective silane coupling agents for the improvement of peeling strength. It was found that the peeling strength between the non-primed glasses and silane coupling agent containing EVA encapsulation films is relatively lower than primed glass and EVA films without silane coupling agent. Several primer formulations, especially hydrophobic silane KH570, were found in damp-heat test to be able to remarkably improve the EVA peeling strength in damp-heat conditions.

**Key words:** EVA; photovoltaic module; damp-heat aging; peeling strength

综合安全、成本、环境等因素考虑, 太阳能发电将成为未来全球主要的能源生产方式。

在太阳能电池中, 封装胶膜是非常重要的组成部分, 其作用在于固定、密封和保护太阳能电池, 特别是免受氧气、水汽的破坏, 对于保持太阳能电池光电转换效率、延长使用寿命至关重要。目前, 太阳能电池封装胶膜主要有乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、锌离

子型离聚物、聚氨酯等。尽管离聚物和聚氨酯封装胶膜力学性能和耐老化性要好一些, 但是由于价格昂贵, 只有个别国外公司采用, 而 EVA 封装胶膜目前仍是主流产品。随着光伏市场的快速发展, EVA 封装胶膜需求迅速增长, 业内人士预测该行业全球年需求量将以 30% ~ 40% 的速度增长。EVA 太阳能电池封装胶膜主要由以下材料组成: (1) 基础树脂为醋酸乙烯

收稿日期: 2012-11-08

基金项目: 宁波市重大专项项目(超快固化节能型高性能 EVA 太阳能电池封装胶膜的新配方及工艺)

作者简介: 陈亦峰(1962-), 男, 浙江人, 宁波市华丰包装有限公司总经理, 主要从事包装材料研究、工艺配方的优化及生产管理等。

质量分数为 28% ~ 33% 的 EVA 树脂; (2) 过氧化物引发剂, 用于将 EVA 胶膜交联固化; (3) 抗氧剂, 用于提高 EVA 胶膜的耐湿热氧化的能力; (4) 紫外光稳定剂, 用于减少紫外光对 EVA 大分子链的破坏作用; (5) 粘接促进剂, 用于提高 EVA 胶膜对玻璃的粘接强度。需要强调的是, 在封装完好的前提下, 太阳能电池硅晶片本身具有 30 年以上的使用寿命, 但目前封装胶膜的寿命却比硅片的寿命要短。随着使用时间的延长, 在热、氧、水汽、紫外光等作用下, 封装胶膜出现透明度下降、黄变甚至开裂、脱胶等现象, 导致光电转换效率明显下降。抗氧剂、紫外光稳定剂的性能以及残留的过氧化物引发剂, 对 EVA 胶膜的耐老化性起决定性作用。同时, EVA 胶膜对玻璃、背板的粘接强度是影响太阳能电池长效稳定性以及可靠性的关键因素, 特别在湿热老化(即双 85 实验: 85 °C, 85% 湿度)条件下, 封装失效引起多晶硅以及金属线路的氧化、腐蚀等, 都会对太阳能电池的性能产生破坏性的影响<sup>[1-3]</sup>。

目前, 为了提高太阳能电池封装用 EVA 胶膜与玻璃面板之间的粘接力, 通常在绝大多数 EVA 胶膜中加入硅烷偶联剂(粘接促进剂), 以使 EVA 膜与玻璃之间形成共价连接键, 但是, 随着太阳能电池封装技术的发展, 层压速度越来越快, 层压温度越来越低, 这样往往造成粘接性能降低, 难以满足要求, 表现为初始剥离强度偏低。另外, 在湿热老化过程中, 水蒸汽会在 EVA 与玻璃板之间的界面上扩散, 导致界面处 EVA 或硅烷偶联剂与玻璃之间的共价键水解或者使 EVA 溶胀, 最后表现为剥离强度的下降<sup>[4]</sup>。为了获得更好的初始剥离强度, 同时保证湿热老化条件下的粘接性能的可靠性, 笔者首先研究硅烷偶联剂类型以及层压温度对 EVA 太阳能电池封装膜/玻璃剥离强度的影响, 然后探索先将玻璃表面用硅烷偶联剂进行底涂处理, 然后再与不含硅烷偶联剂的 EVA 胶膜进行层压, 研究其界面粘接性能, 并与添加硅烷偶联剂的 EVA 胶膜进行对比。

## 1 实验

### 1.1 材料

EVA: 乙酸乙烯酯的质量分数为 33%, Dupont 150; 乙醇, 分析纯, 上海国药股份有限公司; 交联剂过氧化碳酸叔丁基异丙酯(TBEC), 交联助剂三烯丙基

三聚氰酸酯(TAIC), 南京友好助剂化工有限公司; 抗氧剂, 南京盛瑞化工有限公司; 光稳定剂, 烟台市裕盛化工有限公司; 硅烷偶联剂 KH550, KH560, KH570(杭州杰西卡化工有限公司偶联剂), 硅烷偶联剂 KH792(南京翔飞化学研究所), 硅烷偶联剂 Z-6032(Dow Corning), 玻璃为厚度 3.2 mm 普通市售平板玻璃。

### 1.2 样品制备

将 EVA 粒料、少量溶剂、引发剂、交联剂、抗氧剂、光稳定剂、紫外光吸收剂、偶联剂初步混合, 然后加入到 Haake 转矩流变仪(ThermoHaake, 德国)的密炼室, 在转速 60 r/min, 混炼时间 10 min 的条件下混合均匀。然后将样品取出并在平板硫化仪(XLB25-D, 浙江双力湖州星力橡胶机械制造有限公司)上, 100 °C 热压 5 min 成膜, 厚度为 1 mm。

对比样品(即添加型样品)中 EVA 封装胶膜中加入 0.8% KH-570, 其他组成及用量与前面的样品一致。

### 1.3 玻璃表面处理及层压

将玻璃板用普通市售洗洁精清洗一遍, 用去离子水清洗 3 遍, 在 60 °C 干燥 2 h。把质量分数 2% 的硅烷偶联剂溶解在乙醇中, 然后加入 5% 去离子水。滴入少量醋酸使溶液的 pH 在 5 ~ 6 之间。将上述硅烷偶联剂溶液喷涂在玻璃表面, 使玻璃表面形成均匀的液膜。然后将玻璃板放入 70 °C 的烘箱中加热干燥至乙醇完全挥发, 随后将温度提高到 140 °C 并加热 30 min。将处理好的玻璃板取出, 在室温条件下放置过夜。硅烷偶联剂类型与样品编号见表 1。

将不含硅烷偶联剂的 EVA 封装胶膜平放在玻璃板表面, 放入 145 °C 层压机中, 抽真空 3 min 后加压, 保压 15 min 后, 除真空, 取出冷却后用于剥离强度的测试。

对比样品(即添加型样品 S-10)使用未经硅烷偶联剂处理的玻璃板, 清洗方法与前面相同, 同时, 层压方法及工艺条件也完全相同。

### 1.4 测试与表征

EVA 封装胶膜与玻璃之间的剥离强度按照 GB/T 2790—1995《胶粘剂 180°剥离强度试验方法》, 用万能电子拉力试验机(深圳瑞格尔仪器有限公司)进行测试。计算公式如下:

$$\sigma_{180^\circ} = F/B$$

式中:  $\sigma_{180^\circ}$  为 180°粘接强度(N/cm);  $F$  为平均粘接力(N);  $B$  为试样宽度(cm)。

表 1 玻璃表面处理的硅烷偶联剂类型及样品代号  
Tab.1 Sample code and the type of silane coupling agent used for the treatment of glass

| 样品号       | 偶联剂 1  | 偶联剂 2  | 偶联剂官能团类型       | 初始剥离强度<br>/(N·cm <sup>-1</sup> ) | 剥离强度(老化 200 h)<br>/(N·cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--------|--------|----------------|----------------------------------|------------------------------------------|
| S-1       | KH550  | /      | 氨基             | 45                               | ~ 10                                     |
| S-2       | KH560  | /      | 环氧基            | 48                               | 20                                       |
| S-3       | KH792  | /      | 伯氨基、仲氨基        | 44                               | ~ 10                                     |
| S-4       | Z-6032 | /      | 乙烯基、仲氨基        | 120                              | 65                                       |
| S-5       | KH570  | /      | 甲基丙烯酸基         | 109                              | 102                                      |
| S-6       | KH570  | KH550  | 甲基丙烯酸基、氨基      | 100                              | 70                                       |
| S-7       | KH570  | KH560  | 甲基丙烯酸基、环氧基     | 95                               | 88                                       |
| S-8       | KH570  | KH792  | 甲基丙烯酸基、伯氨基、仲氨基 | 102                              | 58                                       |
| S-9       | KH570  | Z-6032 | 甲基丙烯酸基、乙烯基、仲氨基 | 110                              | 85                                       |
| S-10(添加型) | KH570  | /      | 甲基丙烯酸基         | 63                               | 46                                       |

老化试验: EVA 封装膜样品在相对湿度 85% 和温度 85 ℃ 条件下老化 200 h, 然后在相同条件下测试老化之后的剥离强度。

2 结果与讨论

不使用硅烷偶联剂时, EVA 胶膜与玻璃之间的剥离强度很低, 完全无法满足太阳能电池封装的需要。KH570(对应 DowCoring 的牌号 Z-6030) 是目前普遍使用的 EVA 胶膜增粘剂, 可以显著提高 EVA 胶膜与玻璃之间的粘接力, 提高耐湿热老化性能。KH570 中的—Si—OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 基团水解后与玻璃表面的—Si—OH 发生缩合反应, 形成 Si—O—Si 共价键, 同时, KH570 中的甲基丙烯酸基团在层压过程中, 参与 EVA 以及助交联剂 TAIC 的交联反应, 从而使玻璃表面与 EVA 聚合物通过化学键结合起来<sup>[3]</sup>。

初始剥离强度决定于硅烷偶联剂的用量以及层压的工艺。不同含量的 KH570 对 EVA 与玻璃之间的初始剥离强度的影响见图 1。可以看到, 随着 KH570 质量分数的增加, 剥离强度显著增加, 但是, 当达到

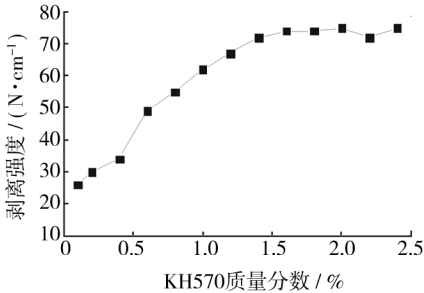


图 1 硅烷偶联剂 KH570 含量对剥离强度的影响  
Fig.1 Influence of the content of KH570 on peeling strength

2.0% 以上时, 剥离强度不再继续增加。这是因为界面处硅烷偶联剂的含量达到了饱和。另外, 当硅烷偶联剂用量较大时, EVA 胶膜容易产生气泡, 这是因为硅烷偶联剂水解后释放出了乙醇。硅烷偶联剂用量越大则乙醇释放量越多, 因此硅烷偶联剂用量不能过多。

另一方面, 在实验中发现 EVA 胶膜与玻璃的初始剥离强度与层压温度有关。初始剥离强度与层压温度的关系见图 2。可见层压温度较高时, 初始剥离

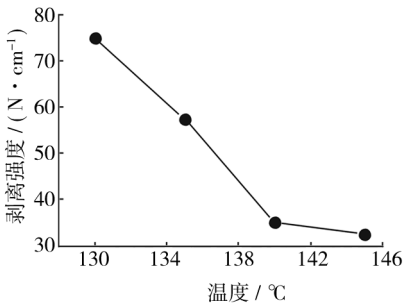


图 2 层压温度对剥离强度的影响  
Fig.2 Influence of lamination temperature on peeling strength

强度显著下降。这一现象应与 EVA 交联反应与硅烷偶联剂/玻璃界面偶联反应之间的竞争有关。在层压温度比较高时, EVA 的交联反应速度较高, 因此黏度迅速增加, 这样就不利于 EVA 胶对玻璃的浸润, 同时也限制了 KH570 向玻璃和 EVA 胶界面上的扩散和偶联反应的发生。初始粘接强度对层压温度的敏感性使 EVA 胶膜产品难以适应不同厂家及不同产品的层压工艺, 因此需要加以克服。

为进一步提高 EVA 胶膜与玻璃之间的初始粘接力, 采用了底涂方法, 即先将玻璃表面用硅烷偶联剂处理, 然后再与 EVA 胶膜层压的方法。由于玻璃表

面已经覆盖一层硅烷偶联剂,因此,理论上 EVA 胶膜中不再需要添加偶联剂也能够层压之后获得高的剥离强度。初始剥离强度以及老化 200 h 后的剥离强度见图 3。可以看出,使用不含双键的硅烷偶联剂

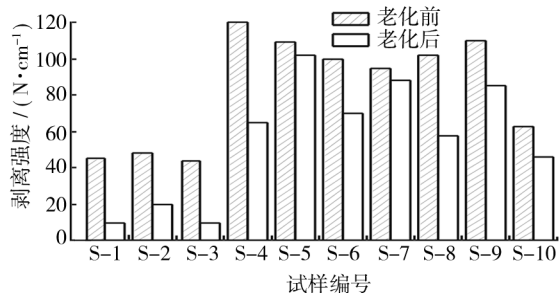


图3 湿热老化 200 h 前后剥离强度的变化

Fig. 3 The peeling strengths before and after damp-heat test for 200 hrs

(KH550, KH560, KH792)中的样品,无论是初始剥离强度还是老化 200 h 后的剥离强度都比较低。这是因为不含双键的硅烷偶联剂难以通过共价键接枝到 EVA 胶膜上,玻璃和 EVA 主要通过物理吸附结合在一起。特别是氨基类硅烷偶联剂的亲水性较好,湿热老化之后剥离强度急剧下降。

当使用含双键的硅烷偶联剂(KH570, Z-6032)处理玻璃表面时,初始剥离强度显著增加,而且耐湿热老化性显著改善。同时发现,当含有氨基的硅烷偶联剂时,湿热老化实验后剥离强度下降更加明显。这同样是因为氨基使 EVA/玻璃界面的亲水性提高,因此在湿热老化试验中,水分容易在界面上扩散,造成溶胀、水解等问题。需要强调的是,实验中的湿热老化时间为 200 h,如果按照 1000 h 进行实验,上述样品之间的差别将更加明显,见图 4。

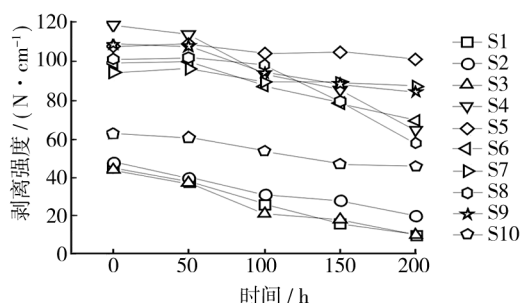


图4 剥离强度随湿热老化时间的变化

Fig. 4 Evolution of the peeling strength with the time of damp-heat aging

### 3 结论

将含双键的硅烷偶联剂直接加入 EVA 胶膜可以有效提高剥离强度,但是剥离强度较低,对层压温度也比较敏感,随着层压温度的提高而降低。采用底涂技术,将玻璃表面用不同类型的偶联剂处理,然后与不含硅烷偶联剂的 EVA 太阳能电池胶膜进行热压复合,发现含双键的硅烷偶联剂 KH570 和 Z-6032,能非常有效地提高 EVA 胶膜与玻璃之间的剥离强度,而且其效果要明显好于未经硅烷偶联剂处理的玻璃与含硅烷偶联剂的 EVA 胶膜之间的剥离强度。同时发现, KH570 等疏水性较好的硅烷偶联剂能够有效地提高湿热老化条件下 EVA 胶膜与玻璃之间的剥离强度。

### 参考文献:

- [1] 余鹏,李伟博,唐舫成,等. 太阳能电池封装材料研究进展[J]. 广州化工,2011,39(3):35-58.
- [2] 李国雄,许妍,郑智晶,等. 太阳电池封装用胶膜的研制[J]. 杭州化工,1991(4):35-37.
- [3] 申明霞,李红香,何辉. 光伏组件用密封剂研究进展[J]. 粘接,2008(7):29-32.
- [4] PLUEDDEMANN E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 梁发思,谢世杰,译. 上海:上海科学技术文献出版社,1987.
- [5] PERN J, JORGENSEN G J. Enhanced Adhesion of EVA Laminates to Primed Glass Substrates Subjected to Damp Heat Exposure, Prepared for the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition, Lake Buena Vista, Florida.
- [6] MEYER E L, Van DYK E E. Assessing the Reliability and Degradation of Photovoltaic Module Performance Parameters [J]. IEEE Trans Reliability, 2004, 53: 83-92.
- [7] McMAHON T J. Accelerated Testing and Failure of Thin Film PV Modules [J]. Prog Photovolt Res Appl, 2004, 12: 235-248.
- [8] PERN F J, GLICK S H. Adhesion Strength Study of EVA Encapsulants on Glass Substrates [C]. Proceedings of NCPV and Solar Program Review Meeting, March 24-26, 2003.