

## SiC 填料对光伏封装用 EVA 导热复合胶膜的影响

鲁听, 劳梦斌, 鲁浩翔, 陈红央  
(宁波华丰包装有限公司, 宁波 315400)

**摘要:** **目的** 探讨乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 胶膜中加入晶须碳化硅 (SiC) 无机填料后, 对 EVA 胶膜交联度、力学性能及导热性能的影响。**方法** 通过将晶须 SiC 无机填料导入 EVA, 使得在整个体系内呈连续相的有机大分子与呈分散相的无机填料共混成一体, 再通过挤出流延成形得到厚度均一的胶膜。**结果** 随着晶须 SiC 含量的增加, EVA 复合胶膜的抗拉强度和断裂伸长率均有所下降。交联度随着 SiC 含量的增加而略微增大, 最终达到平衡, 剥离强度先增大后减小。使用不同的偶联剂对 SiC 表面进行处理, EVA 导热复合胶膜导热性能存在差异。使用同一种偶联剂对 SiC 表面进行处理, SiC 粒径尺寸的差异同样对 EVA 导热复合胶膜导热性能存在差异。**结论** 添加晶须 SiC 的尺寸规格、添加量、表面处理情况对 EVA 导热复合胶膜的力学性能、交联度影响较大。

**关键词:** 晶须 SiC; EVA; 交联度; 力学性能; 导热性能

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)09-0062-05

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.011

## Effect of SiC Filler on EVA Thermal Conductive Composite Film for Photovoltaic Encapsulation

LU Ting, LAO Meng-bin, LU Hao-xiang, CHEN Hong-yang  
(Ningbo Hua Feng Packaging Co., Ltd., Ningbo 315400, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the effect on the crosslinking degree, mechanical property and thermal conductivity of the EVA film after the addition of SiC inorganic filler into the ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer film. With the SiC inorganic filler added into EVA, the organic macromolecules of continuous phase in the whole system and the inorganic filler of dispersed phase were blended. Then, the films of uniform thickness were obtained by sion casting and forming. The tensile strength and elongation at break of EVA composite film decreased with the increase of SiC content. The crosslinking degree slightly increased with the increase of SiC content, and the balance was finally achieved. The peel strength increased first and then decreased. When SiC surface was treated by different coupling agents, the thermal conductivity of EVA thermal conductive composite films was different. When SiC surface was treated by one coupling agent, there was still difference between the SiC particle size and the thermal conductivity of EVA thermal conductive composite films. The size, additive amount and surface treatment of added SiC have great impact on mechanical property and crosslinking degree of EVA thermal conductive composite films.

**KEY WORDS:** whisker SiC; EVA; crosslinking degree; mechanical property; thermal conductivity

光伏组件 (也被称作太阳能电池板) 是太阳能发电系统的核心部分, 也是太阳能发电系统中最重要的部分。光伏组件的作用是将太阳能转化为电能, 并送往蓄电池中存储起来, 或推动负载工作。它由玻璃、

电池片、焊带、背板等部件构成。其中乙烯-醋酸乙烯酯聚合物 (EVA) 由于在密封性、粘着力、耐久性、光学特性等方面具有显著的优越性而成为光伏组件普遍采用的封装材料。现有的 EVA 胶膜多为热的不

良导体,光伏组件在使用过程中因太阳辐射、本身热阻等因素而产生的热量不能被及时地传导出去,电池片的输入功率呈现负温度系数,因此温度的升高会导致输出功率明显降低<sup>[1]</sup>,并易引起封装材料老化、分层等一系列问题。有研究显示,电池表面温度每升高 1℃,光电转化效率降低 0.4%~0.5%<sup>[2]</sup>。

文中通过将晶须碳化硅(SiC)无机填料导入 EVA,使得在整个体系内呈连续相的有机大分子与呈分散相的无机填料共混成一体<sup>[3-4]</sup>,再通过挤出流延成形得到厚度均一的胶膜,能够明显增加导热率,进而提高光伏组件的效率和输出功率<sup>[5]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料: EVA 粒子料,熔融指数为 32 g/(10 min),醋酸乙烯质量分数为 28%,牌号为 1633,韩华道达尔;甲苯、丙酮,纯度均为 99.99%,廊坊市兴达化工有限公司;硅烷偶联剂 KBM-503,纯度为 99.9%,交联剂 C90,纯度为 99.95%,助交联剂 S165,纯度为 99.9%,日本信越化工;钛酸酯偶联剂 ND-301S,纯度为 99.95%,光稳定剂 770DF,纯度为 99.8%,杜邦;晶须 SiC,纯度为 99.5%,晶须尺寸为 0.06, 1, 15 μm,美国卡博特公司。

主要仪器: 万能电子拉力试验机,济南兰光;电热套,河南爱博特科技;三口圆底烧瓶,冷凝管,分析天平,热导系数测定仪,高速搅拌机,烘箱,泰安泰美实验仪器有限公司;单螺杆挤出机,浙江新子光电有限公司;层压机,秦皇岛奥瑞特科技。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 剥离强度

利用万能电子拉力试验机,参照《胶粘剂 180°剥离强度试验方法》进行测试。计算公式:

$$\sigma = F/b_1$$

式中:  $\sigma$  为剥离强度(N/cm);  $F$  为平均剥离力(N);  $b_1$  为试样宽度(cm)。

#### 1.2.2 交联度

1) 将 TPT/胶膜/胶膜/玻璃叠合后,放入层压机中层压(层压温度为 140℃,加压时间为 12 min,抽真空时间为 6 min),按一次固化工艺固化交联,将已交联好的胶膜剪成小碎片待用。

2) 取 80 mm × 40 mm 铁丝网,对折成 40 mm 的正方形,两侧对折固定,制成顶端开口的包装袋,称量得到  $m_1$ 。

3) 取  $(0.5 \pm 0.01)$  g 试样,放入铁丝网网袋中,称量得到  $m_2$ 。

4) 用铁丝扎住铁丝网网袋口作为试样包,称量得到  $m_3$ 。将试样包放入烧瓶内,并加入 1/2 二甲苯溶剂至三口圆底烧瓶容量的 1/3~2/3 左右,140℃恒温加热 5 h,保持回流速度为每分钟 20~30 滴。

5) 取出试样包,悬挂除去溶剂液滴,然后放入真空烘箱内,温度控制在 140℃,真空度为 0.08 MPa,干燥 3 h,直到试样包表面无异味,可判定为溶剂已完全除去。

6) 将试样包从真空烘箱内取出,冷却后称量得到  $m_4$ ,精确到 0.01 g。

交联度  $C$  的计算为:

$$C = [1 - (m_3 - m_4) / (m_2 - m_1)] \times 100\%$$

#### 1.2.3 抗拉强度和断裂伸长率

利用万能电子拉力试验机,参照 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测试》进行测试。

抗拉强度  $T$  (MPa) 的计算为:

$$T = p/b_2d$$

式中:  $p$  为最大负荷(N);  $b_2$  为试样宽度(mm);  $d$  为试样厚度(mm)。

断裂伸长率  $\varepsilon$  (%) 的计算为:

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 \times 100\%$$

式中:  $L_0$  为试样原始标线的距离(mm);  $L$  为试样断裂时或屈服时标线间的距离(mm)。

### 1.3 EVA 导热复合胶膜的制备

1) 分别用钛酸酯偶联剂 ND-301S 和硅烷偶联剂 KBM-503 对 SiC 晶须进行表面处理。具体处理方法: 将偶联剂溶解于足量的丙酮溶液中,加入导热材料,并于 55℃水浴加热 3 h,充分磁力搅拌(搅拌速度为 1500 r/min)后于 100℃真空干燥 48 h。

2) 将 EVA 与交联剂、交联助剂、偶联剂、抗氧剂、光稳定剂按一定比例预混合,再添加经偶联剂处理的导热材料,在高速搅拌条件下(搅拌速度为 1500 r/min)混合均匀,混合物料通过单螺杆挤出机(设定单螺杆挤出机模头温度为 100℃,挤出机加料段温度为 50~55℃,压缩段温度为 65~75℃,计量段温度为 85~95℃)挤出成膜,膜厚为 0.4 mm<sup>[6-8]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 交联度

在 EVA 预混料中添加已表面处理的 SiC, SiC 粒径为 1.0 μm,添加 SiC 的质量占混合料总质量的 30% 时,与原 EVA 胶膜相比,交联度提高了 4.6%。可见 SiC 对 EVA 交联反应具有活化作用,而超过一定阈值后,继续增加 SiC 含量,交联度无明显区别<sup>[9-12]</sup>,见表 1。

表 1 不同 SiC/EVA 复合胶膜的交联度  
Tab.1 Crosslinking degree of different SiC/EVA composite films

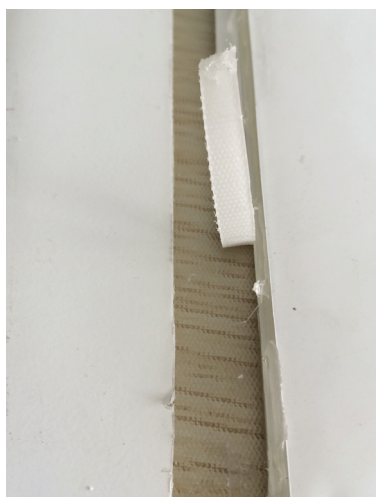
| 试样               | 交联度/% |
|------------------|-------|
| EVA              | 89    |
| EVA+SiC ( 10% )  | 91.4  |
| EVA+ SiC ( 20% ) | 92.5  |
| EVA+ SiC ( 30% ) | 93.6  |
| EVA+SiC ( 40% )  | 93.6  |
| EVA+ SiC ( 50% ) | 93.7  |
| EVA+ SiC ( 60% ) | 93.8  |
| EVA+ SiC ( 70% ) | 93.5  |

## 2.2 力学性能

不同 SiC/EVA 复合胶膜的力学性能见表 2, 随着 SiC ( 粒径为  $1.0\ \mu\text{m}$  ) 晶须添加量的增加, EVA 复合胶膜的抗拉强度和断裂伸长率均有所下降。EVA 胶膜的剥离强度随着 SiC 晶须含量的增加先增大后减小。这可能是因为 SiC 晶须的加入, 对 EVA 交联反应具有活化作用, SiC 成为交联活性点, 从而增加了 EVA 与玻璃和 TPT 之间的粘接面积, 剥离强度变大<sup>[13]</sup>。分析的剥离界面情况为 EVA 和玻璃或 TPT 之间的界面剥离, 见图 1a。当 SiC 晶须含量超过一定阈值时, EVA 基体连续性遭到破坏, 基体变脆, 剥离强度下降。分析剥离界面情况为 EVA 本体材料间内聚剥离, 见图 1b。

表 2 不同 SiC/EVA 复合胶膜的力学性能  
Tab.2 Mechanical property of different SiC/EVA composite films

| 试样               | 抗拉强度/MPa | 断裂伸长率/% | 剥离强度/( $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------|----------|---------|----------------------------------------|
| EVA              | 6.12     | 356     | 90                                     |
| EVA+SiC ( 10% )  | 6.03     | 336     | 93                                     |
| EVA+ SiC ( 20% ) | 5.94     | 298     | 100                                    |
| EVA+ SiC ( 30% ) | 4.22     | 276     | 110                                    |
| EVA+SiC ( 40% )  | 4.12     | 255     | 70                                     |
| EVA+ SiC ( 50% ) | 4.05     | 232     | 65                                     |
| EVA+ SiC ( 60% ) | 4.03     | 221     | 42                                     |
| EVA+ SiC ( 70% ) | 3.98     | 180     | 36                                     |



a EVA+SiC ( 10% )



b EVA+SiC ( 40% )

图 1 EVA 和玻璃或 TPT 之间的剥离强度

Fig.1 Peel strength between EVA and glass or TPT

## 2.3 导热性能

采用不同偶联剂处理 EVA, 复合 EVA 胶膜导热系数有差异, 究其原因因为偶联剂对 SiC 和 EVA 界面的结合作用影响不一。采用相同剂量的硅烷偶联剂

KBM-503 处理的复合 EVA 胶膜的导热系数比钛酸偶联剂处理的 EVA 胶膜提高了 6%, 可见硅烷偶联剂在表面能形成更加致密的“贴合层”。在 SiC 表面处理时, 偶联剂的质量分数增加, 复合 EVA 胶膜导热系数呈先增加后减小的情况, 当偶联剂质量分数为 10%

时,导热系数达到最大值。当 SiC 颗粒尺寸从 0.06 μm 增加到 0.1 μm 时,导热系数基本一致。这可能是因为导热点数目已足以与形成的桥联相匹配,粒度增大对传导没有影响。当粒径增大到 1.5 μm 时,可能因为导热点数目的减少,未能形成有效的导热通路,导热系数减小<sup>[14—15]</sup>,见表 3。

表 3 不同偶联剂处理、偶联剂质量分数、SiC 粒径对导热性能的影响  
Tab.3 Effect of treatment by different coupling agents, mass fraction of coupling agent, SiC particle size on thermal conductivity

| 试样      | SiC 质量分数/% | 偶联剂     | 偶联剂质量分数/% | SiC 粒径/μm | 导热系数/(W·m <sup>-1</sup> ·k <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------|---------|-----------|-----------|--------------------------------------------|
| EVA     | 0          | 无       | 0         | 无         | 0.44                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 5         | 0.06      | 1.62                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 10        | 0.06      | 1.83                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 15        | 0.06      | 1.58                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 5         | 0.1       | 1.64                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 10        | 0.1       | 1.85                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 15        | 0.1       | 1.56                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 5         | 1.5       | 0.52                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 10        | 1.5       | 0.68                                       |
| EVA+SiC | 30         | KBM-503 | 15        | 1.5       | 0.44                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 5         | 0.06      | 1.33                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 10        | 0.06      | 1.38                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 15        | 0.06      | 1.26                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 5         | 0.1       | 1.36                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 10        | 0.1       | 1.42                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 15        | 0.1       | 1.18                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 5         | 1.5       | 0.46                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 10        | 1.5       | 0.58                                       |
| EVA+SiC | 30         | ND-301S | 15        | 1.5       | 0.46                                       |

3 结语

随着晶须 SiC 含量的增加, EVA 复合胶膜的抗拉强度和断裂伸长率均有所下降,交联度随着 SiC 含量的增加而略微增加,最终达到平衡,剥离强度则先增大后减小。采用不同的偶联剂、不同的偶联剂浓度、不同的 SiC 粒径时其导热性能均有差异。在实际的 EVA 复合胶膜生产过程中,建议采用偶联剂 KBM-503 处理的 SiC ( SiC 粒径为 0.1 μm,偶联剂质量分数为 10% ), SiC 的质量分数为 30%,以达到最优的导热性能和力学性能。

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(3): 34—35.  
YU Peng, LI Wei-bo, TANG Fang-cheng, et al. Research Progress of Encapsulants for Solar Cells[J]. Guangzhou Chemicals, 2011(3): 34—35.

[2] 陈亦锋,鲁昕,陈红央. 硅烷偶联剂对 EVA 太阳能电池封装膜/玻璃粘接性能的影响[J]. 包装工程, 2013, 34(3): 92—94.

CHEN Yi-feng, LU Ting, CHEN Hong-yang. Effect of Silane Coupling Agent on Peeling Strength between Glass and EVA Encapsulation Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 92—94.

[3] 申明霞,李红香,何辉. 光伏组件用密封剂研究进展[J]. 粘结, 2008(7): 29—32.  
SHEN Ming-xia, LI Hong-xiang, HE Hui, et al. Research of Encapsulants for Solar Cells[J]. Binder, 2008(7): 29—32.

[4] 普鲁特曼. 硅烷和钛酸酯偶联剂的应用[D]. 上海: 上海科技文献出版社, 1987.  
PLUEDDEMANN E P. The Application of Silane and Titanate Coupling Agent[D]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Press, 1987.

[5] 曾作祥,余四龙,冯更,等. 一种填充型太阳能电池封装用 EVA 导热复合胶膜的制备方法: 中国, 103342856A[P]. 2013-10-09.  
ZENG Zuo-xiang, YU Si-long, FENG Geng, et al. A Filling Type Solar Cell Encapsulation with EVA Thermal Conductive Composite Film Preparation Method: China, 103342856A[P]. 2013-10-09.

- [6] 刘佳, 李顺祥, 谢发, 等. EVA/纳米  $\text{TiO}_2$  复合材料的性能及其数值模拟[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 69—71.  
LIU Jia, LI Shun-xiang, XIE Fa, et al. EVA/Nano  $\text{TiO}_2$  Composite Material Properties and Numerical Simulation[J]. Chemical New Materials, 2010, 38(10): 69—71.
- [7] 陈元芳, 宫敬禹. EVA 改性 PP/杨木粉复合材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 104—107.  
CHEN Yuan-fang, GONG Jing-yu. The Modified PP/EVA Cypress Wood Powder Preparation and Properties of Composite Materials Research[J]. Material Review, 2010, 24(16): 104—107.
- [8] 邱凡珠. 含锌、银离子以及稀有金属氧化物的抗菌发泡 EVA 的研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2008.  
QIU Fan-zhu. The Research of Antibacterial Foam EVA Zinc with Silver Ions and Rare Metal Oxide[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2008.
- [9] 黄宏海, 田明, 梁文利, 等. 硬脂酸改性  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的机理及对 EVA 性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2006, 33(2): 50—54.  
HUANG Hong-hai, TIAN Ming, LIANG Wen-li, et al. Mechanistic Studies of the Effect of Stearic Acid Coated  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on Properties of EVA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Composites[J]. Journal of Beijing Chemical University (Natural Science Edition), 2006, 33(2): 50—54.
- [10] 姜洪丽, 林晓辉. PE-HD/木粉复合材料的加工流变性能[J]. 塑料, 2011, 40(2): 41—42.  
JIANG Hong-li, LIN Xiao-hui. Rheological Properties of PE-HD/Woodflour Composite[J]. Plastic, 2011, 40(2): 41—42.
- [11] 许文娇, 陆书玉, 罗丽娟, 等. 废 EMC 粉/PVC 复合材料的结构与动态性能[J]. 塑料, 2011, 40(1): 73—75.  
XU Wen-jiao, LU Shu-yu, LUO Li-juan, et al. Study on Structure and Property of PVC/Modified Waste EMC Powder Composites[J]. Plastic, 2011, 40(1): 73—75.
- [12] 赵玉文. 光伏产业发展现状、趋势及思考[J]. 太阳能, 2011(18): 34—39.  
ZHAO Yu-wen. The Present Situation, Trending and Thinking of Photovoltaic Industry Development[J]. The Solar Energy, 2011(18): 34—39.
- [13] 冯晖, 李光吉, 王瞻, 等. EVA/ATO 透明隔热中间膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(1): 11—15.  
FENG Hui, LI Guang-ji, WANG Zhan, et al. Study on the Preparation and Properties of Transparent and Heat-insulation EVA/ATO Interlayers[J]. The Plastics Industry, 2010, 38(1): 11—15.
- [14] 张祯华, 李光吉, 冯晖, 等. EVA/Nano- $\text{SiO}_2$  隔热复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(12): 98—103.  
ZHANG Zhen-hua, LI Guang-ji, FENG Hui, et al. Study on the Preparation and Properties of Heat-insulating EVA/Nano- $\text{SiO}_2$  Composites[J]. The Plastics Industry, 2011, 39(12): 98—103.
- [15] 黄丽, 马赞喆. 玻璃微珠改性高分子量聚乙烯的耐热性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(2): 49—53.  
HUANG Li, MA Yun-zhe. Heat Resistance of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites Modified by Hollow Glass Bead[J]. Journal of Beijing Chemical University (Natural Science Edition), 2010, 37(2): 49—53.