

Physikalische Charakterisierung des Vernetzungsgrades von EVA Einbettmaterialien für Solarzellen

Masterarbeit

von

Klemens Grabmayer

erstellt und durchgeführt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**

und an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH



Betreuung und Begutachtung:

ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot M. Wallner

Leoben, Dezember 2009

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, 23.12.2009

(Klemens Grabmayer, BSc.)

Masterarbeit

für Herrn Klemens Siegfried GRABMAYER, BSc

Thema: ***Physikalische Charakterisierung des Vernetzungsgrades von EVA Einbettmaterialien für Solarzellen***

Aufgabenstellung:

Für die Einbettung von Solarzellen werden derzeit vornehmlich chemisch-vernetzende Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) verwendet. Da die Qualität der Vernetzung einen signifikanten Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften und das Langzeitverhalten von Photovoltaik (PV)-Modulen ausübt, wird der Vernetzungsgrad im Rahmen der Qualitätssicherung von PV-Modulen bestimmt. Dies erfolgt derzeit mit einer zeitaufwändigen nasschemischen Methode. Physikalische Charakterisierungsmethoden wurden bis dato nicht systematisch eingesetzt.

Im Rahmen der Diplomarbeit soll das Potential von physikalischen Methoden zur effizienteren Bestimmung des Vernetzungszustandes von EVA-Einbettmaterialien ausgelotet und untersucht werden. Dazu sollen kommerziell verfügbare Einbettmaterialien durch Variation der Laminierzeit unterschiedlich stark vernetzt werden und mit physikalischen Methoden charakterisiert werden. Bei der Auslotung der Methoden sollen die Messparameter systematisch variiert werden und geeignete Kenngrößen zur Beschreibung des Vernetzungsgrades abgeleitet werden.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sind umfassend darzustellen und zu diskutieren.

Leoben, 02.05.2009



(Ao.Univ.-Prof. Dr. G. M. Wallner)

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn **o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang** für die Ermöglichung der Durchführung dieser Masterarbeit am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK) an der Montanuniversität Leoben und bei der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL).

Des Weiteren gilt mein Dank meinem Betreuer, Herrn **ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot M. Wallner** (IWPK), der mir über den gesamten Durchführungszeitraum mit Rat und Tat zur Seite stand und sich immer Zeit nahm, wenn aufgeworfene Fragen eine Diskussion erforderlich machten. Nur durch seine ausgezeichnete Betreuung konnte ich meine Arbeit zielgerichtet durchführen und durch seine Anregungen entscheidende Aspekte miteinfließen lassen. Außerdem danke ich ihm für die zeitaufwändige und zügige Korrektur und Begutachtung meiner Arbeit.

Ich möchte mich auch bei Herrn **Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot Oreski** für jegliche Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und Abfassung der Arbeit bedanken.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn **Dipl.-Ing. Peter Guttmann** und Herrn **Alexander Lovas** für die tolle Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und für die technische Beratung, falls eine Prüfmaschine nicht genau das tat, was von ihr erwartet wurde. Außerdem möchte ich allen Mitarbeitern des IWPK und des PCCL danken, die mir in Gesprächen Tipps und Anregungen, aber auch Erklärungen zu meiner Arbeit geliefert haben.

Die vorliegende Masterarbeit wurde am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben und teilweise im Rahmen des *Kplus*-Projekts „Special topics of polymer science and advanced characterization methods“ (Projekt-Nr.: II-S.05) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH unter Beteiligung der Firma AT&S durchgeführt und im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms *Kplus* des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie sowie mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS.....	II
KURZFASSUNG.....	III
ABSTRACT	IV
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN.....	3
2.1 Photovoltaik.....	3
2.2 Ethylvinylacetat	6
2.3 Modulherstellung.....	9
2.4 Vernetzungsgradbestimmung von EVA.....	10
2.4.1 Industriell eingesetzte Methoden	10
2.5 Polymerphysikalische Methoden zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von EVA.....	12
3 EXPERIMENTELLES.....	15
3.1 Werkstoffe.....	15
3.2 Charakterisierungs- und Prüfmethoden	16
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	18
4.1 Ergebnisse der Differentialthermoanalyse	18
4.1.1 Standard Cure Materialien – DSC unter Stickstoffatmosphäre.....	18
4.1.2 Fast Cure Materialien – DSC unter Stickstoffatmosphäre	25
4.1.3 Standard Cure Materialien– DSC unter Umgebungsluft.....	31
4.1.4 Fast Cure Materialien– DSC unter Umgebungsluft	35
4.2 Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse.....	38
4.2.1 Standard Cure Materialien – DMA im Schermodus.....	38
4.2.2 Fast Cure Materialien – DMA im Schermodus	45
4.2.3 Standard-Cure – DMA im Zugmodus.....	52
4.2.4 Fast-Cure – DMA im Zugmodus	56
4.3 Ergebnisse der Zugprüfung.....	59
4.3.1 Standard-Cure Materialien.....	59
4.3.2 Fast-Cure Materialien	65
4.4 Korrelationen.....	70
5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	73
6 LITERATURVERZEICHNIS	75
ANHANG	79
A.1 Korrelationen Material 1	79
A.2 Korrelationen Material 2	84
A.3 Korrelationen Material 3	88
A.4 Korrelationen Material 4	93

KURZFASSUNG

Zur Einbettung von Solarzellen werden vornehmlich chemisch vernetzende Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) eingesetzt. Als Vernetzer werden aliphatische Peroxide verwendet. Bei der Lamination der Photovoltaik (PV)-Module werden die Einbettmaterialien bei etwa 140°C thermisch vernetzt. Die Qualität der Vernetzung hat einen signifikanten Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften und die Lebensdauer von PV-Modulen. Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird derzeit eine zeitaufwändige nasschemische Methode (Gelanteilsbestimmung) eingesetzt. Physikalische Methoden wurden bis dato nicht systematisch untersucht und eingesetzt. Die Hauptzielsetzung der vorliegenden Masterarbeit besteht daher in der Auslotung von physikalischen Charakterisierungsmethoden zur Beschreibung des Vernetzungszustandes.

Im Rahmen der Arbeit wurden vier unterschiedliche, kommerzielle EVA-Einbettfolien (2 Standard-Cure und 2 Fast-Cure Typen) ausgewählt. Die unvernetzten EVA-Folien wurden zwischen 2 Trennfolien gelegt, mit einer Glasplatte abgedeckt und in einem handelsüblichen Laminator vernetzt. Zur Einstellung unterschiedlicher Vernetzungszustände wurden die Vernetzungszeiten systematisch variiert. Zur Charakterisierung der EVA-Folien kamen sowohl analytische (Differentialthermoanalyse (DSC), Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)) als auch technologische (Zugversuch) Methoden zum Einsatz. Dabei wurden die Messparameter variiert.

Die DSC-Untersuchungen ergaben bei Messung in Stickstoffatmosphäre einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Nachvernetzungsenthalpie und Vernetzungszeit. Im Gegensatz dazu waren in Luftatmosphäre keine konsistenten Trends feststellbar. Bei der DMA erwies sich insbesondere der Schermodus als zielführend. Als aussagekräftige Kennwerte für den Vernetzungsgrad wurden das Maximum des Verlustfaktors und der Schubmodul im Aufschmelzbereich ausgewertet. Im Zugversuch bei Raumtemperatur waren insbesondere bei hohen Dehnungen signifikante Unterschiede als Funktion der Vernetzungszeit ableitbar. Als sensitiver Kennwert für den Vernetzungszustand ergab sich der Elastizitätsmodul bei 500% Dehnung.

ABSTRACT

Currently ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) with peroxide cross-linkers are used for the embedding of photovoltaic (PV) cells. During the lamination of PV-modules the EVA embedding material is chemically cross-linked at about 140°C. The degree and quality of cross-linking has a significant impact on the service properties and the long-term performance of PV-modules. The degree of cross-linking of EVA is currently examined by a time-consuming wet-chemical method (gel content determination). Up to now physical characterization methods have not been investigated and applied systematically. Hence, the main objective of this diploma thesis is the evaluation of various physical methods for the determination of the degree of cross-linking of solar grade EVA.

Four different commercial EVA embedding films (2 Standard-Cure and 2 Fast-Cure grades) were selected for the investigations. The uncured EVA films were laminated with two release films and a glass pane and cured in a PV-module laminator. To obtain different degrees of cross-linking the lamination time was varied systematically. The EVA-films were characterized by various analytical (Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamical Mechanical Analysis (DMA)) and technological (tensile test) methods. To evaluate the physical methods used, the measurement parameters were varied.

The thermoanalytical investigations (DSC) under nitrogen atmosphere revealed a clear correlation between post-cross-linking enthalpy and lamination time. In contrast, no consistent trends were obtained in ambient air atmosphere. With regards to DMA the shear mode was much more sensitive compared to the tensile mode. As relevant values for the degree of cross-linking the maximum of the loss factor and the shear modulus in the melting regime were evaluated. The tensile tests at room temperature exhibited significant lamination time dependent differences in the stress-strain behaviour at high displacement levels. As sensitive value for the degree of cross linking the elastic modulus at a strain of 500% was deduced.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Zur Einbettung von Solarzellen aus kristallinem Silizium kommt überwiegend Ethylen-Vinylacetat (EVA) zum Einsatz. Es handelt sich dabei um ein statistisches Copolymer aus Ethylen (E) und Vinylacetat (VA). Der VA-Gehalt beträgt für Einbettmaterialien üblicherweise ca. 33%. Das Einbettungsmaterial hat die Aufgabe, die äußerst empfindlichen Solarzellen zu ummanteln, um sie vor Witterungseinflüssen und äußeren Belastungen zu schützen. Außerdem fungiert das es als Schmelzkleber, der den Modulverbund herstellt, indem es die einzelnen Schichten des laminatartigen Solarmoduls, bestehend aus Deckschicht, Rückschicht und den dazwischen eingebetteten Solarzellen, miteinander verklebt (Czanderna und Pern, 1996; Kempe et al., 2007; Oreski und Wallner, 2005; Pern, 1996; Plessing, 2003; Stollwerck et al., 2003).

Bei Erwärmung über 70°C geht EVA in den schmelzflüssigen Zustand über. Um die Funktionstüchtigkeit des Materials im Anwendungstemperaturbereich von -40°C bis +80°C zu gewährleisten, ist eine chemische Vernetzung des Einbettmaterials erforderlich. Dadurch wird verhindert, dass das Material im oberen Anwendungstemperaturbereich zu fließen oder kriechen beginnt. Als Vernetzer werden aliphatische Peroxide verwendet (Czanderna und Pern, 1996).

Die Qualität der Vernetzung wird durch den Vernetzungsgrad beschrieben und hat einen signifikanten Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften und die Langlebigkeit von Solarmodulen (Czanderna und Pern, 1996). In der Solarmodulproduktion ist daher die Ermittlung des Vernetzungsgrades für die Optimierung des Produktionsprozesses sowie für die Qualitätskontrolle unabdingbar (STR, 2009). Derzeit erfolgt die Bestimmung des Vernetzungsgrades über eine nasschemische Methode, der Gelanteilsbestimmung. Der Gelanteil stellt jenen Masseanteil des Materials dar, der sich aufgrund der Vernetzung in einem Lösungsmittel nicht lösen lässt und damit nicht extrahiert werden kann. In der Fachliteratur wird für EVA-Einbettmaterialien ein Gelanteil von über 80 % empfohlen (Czanderna und Pern, 1996; Etimex, 2009; Pern, 1997; STR, 2009). Der Nachteil der Gelanteilsbestimmung ist die lange Zeitdauer zur Durchführung. Alternative

Methoden zur schnelleren Bestimmung des Vernetzungsgrades würden eine wesentliche Verbesserung der Qualitätskontrolle darstellen.

Für EVA-basierende Einbettmaterialien finden sich in der Fachliteratur keine systematischen Untersuchungen bezüglich der Eignung physikalischer Methoden zur Charakterisierung des Vernetzungsgrades. Die Hauptzielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht daher in der Auslotung von physikalischen Charakterisierungsmethoden zur Beschreibung des Vernetzungszustandes von EVA-Einbettmaterialien. Dabei soll der Vernetzungsgrad verschiedener kommerzieller EVA-Solarfolien systematisch variiert und mittels unterschiedlichster Werkstoffprüfmethoden charakterisiert werden.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Photovoltaik

Unter dem Begriff Photovoltaik (PV) werden alle Technologien zur direkten Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie zusammengefasst. Die Aktive Komponente ist die halbleitende Solarzelle, in der sich die Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie vollzieht. Sie besteht üblicherweise aus kristallinem Silizium (mono- oder polykristallin, Marktanteil von ca. 90%) (Wyers, 2007). Da Solarzellen eine hohe Abhängigkeit von Umgebungsfaktoren aufweisen, ist die Herstellung von PV-Modulen (oder Solarmodulen) erforderlich. Die Module weisen einen schichtartigen Aufbau auf. Die elektrisch verschalteten Solarzellen sind einerseits in eine transparente Deckschicht und andererseits mit einer Rückseitenschicht eingehaust (Stollwerck et al., 2003).

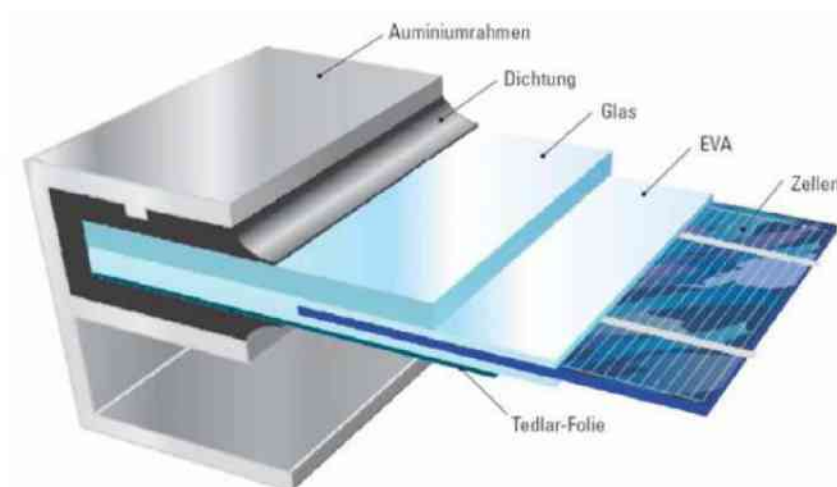


Abb. 2.1: Aufbau eines Solarmoduls (Bittmann et al., 2008).

Die Deckschicht bietet Schutz vor mechanischen und Witterungseinflüssen. Sie sorgt für die notwendige mechanische Steifigkeit und fungiert als Barriere gegen Feuchte und Sauerstoff. Im Spektralbereich von 350 nm bis 1150 nm muss die Deckschicht hochtransparent sein (Transmissionsgrad > 90%). Üblicherweise wird gehärtetes, eisenarmes Weißglas mit 3 bis 4 mm Dicke verwendet (Stollwerck et

al., 2003). Entwicklungen zielen auf den Einsatz von Deckschichten aus Polycarbonat ab (Hackmann et al., 2004; Stollwerck, 2003).

Die Rückseitenkonstruktion verhindert das Eintreten von Feuchte und Sauerstoff in das Innere des Laminats. Sie bietet mechanischen Schutz z.B. gegen Verkratzen bei der Montage und ist elektrisch isolierend. Neben Glas kommen in der Regel Verbundfolien wie beispielsweise PVF-PET-PVF- oder PVF-Aluminium-PVF-Verbunde zum Einsatz (Plessing, 2003; Oreski und Wallner, 2005).

80% aller heute hergestellten Solarmodule verwenden als Deck- bzw. Rückseitenschicht Glas bzw. Kunststoffverbundfolien; ca. 15% weisen Glas für Vorder- und Rückseitenabdeckung auf (Plessing, 2003).

In der Mittelschicht des Laminats zwischen Front- und Rückseitenabdeckung befinden sich die elektrisch verschalteten Solarzellen. Sie werden vom polymeren Einbettungsmaterial umgeben, welches eine kritische Komponente im PV-Modul darstellt. Das Einbettungsmaterial hat die Aufgabe den Modulverbund herzustellen sowie die äußerst empfindlichen spröden Solarzelleneinheiten zu ummanteln, um sie so vor Umwelteinflüssen und äußeren Belastungen zu schützen. Um diese Aufgaben zu erfüllen, muss das Einbettungsmaterial über hohe optische Transparenz, hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und thermischer Oxidation, niedrige solare Absorption und Permeabilität für Wasser und Sauerstoff, chemische Inertheit, gute optische Kopplung, elektrische Isolierfähigkeit sowie gute Dämpfungseigenschaften aufgrund der Bruchempfindlichkeit der c-Si-Solarzellen verfügen. Feuchte und Sauerstoff führen zu keiner Schädigung von kristallinen Si-Solarzellen, da c-Si in der Lage ist, schützende Oxide auszubilden (Kempe et al, 2007). Allerdings verursachen die Umgebungsfaktoren Feuchte und Sauerstoff Korrosion an den Metallkontakten (Stollwerck et al., 2003). Infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien innerhalb des Moduls (z.B. zwischen Glas und Solarzellen – lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur: $\alpha_{t\text{WEISSGLAS}} \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{t\text{Silizium}} \approx 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Münch, 2006)) muss das Einbettungsmaterial eine ausreichende Nachgiebigkeit besitzen, um die unterschiedlichen Ausdehnungen zu kompensieren und innere mechanische Spannungen zu verhindern. Abgesehen von technischen Anforderungen sollten

Einbettmaterialien auch kostengünstig und gut verarbeitbar sein (Czanderna und Pern, 1996; Grabmayer, 2009). In Tabelle 2.1 ist das von Czanderna und Pern, 1996 festgelegte Anforderungsprofil für Einbettungsmaterialien zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Anforderungen an Einbettungsmaterialien (Czanderna und Pern, 1996).

Anforderungen an Einbettungsmaterialien
Glasübergangstemperatur $T_g < -40^\circ\text{C}$
Totale hemisphärische Transmission $> 90\%$ durch einen Film von $500\ \mu\text{m}$ Dicke (integriert über einen Spektralbereich von $400\ \text{nm}$ bis $1100\ \text{nm}$)
Keine Hydrolyse bei 80°C , 100% RH
Wasseraufnahme $< 0,5\%$ bei 20°C / 100% RH
Stabilität gegenüber thermischer Oxidation bis 85°C
E-Modul $< 20,7\ \text{MPa}$ (unter $3000\ \text{psi}$) bei 25°C
Verarbeitungstemperatur $\leq 170^\circ\text{C}$ (für Laminierung oder Gießharzsystem)
Verarbeitungsdruck für über Laminierung verarbeitete Materialien $\leq 1\ \text{atm}$
Chemische Inertheit gegenüber Reaktionen mit eingebetteten Kupferleitungen bei 90°C
Kein Abbau unter UV-Bestrahlung bei Wellenlängen $> 350\ \text{nm}$
Keine Trübung bei 80°C , 100% RH
Mindestdicke der die Solarzelle umgebende Einbettungsschicht von $152\ \mu\text{m}$
Kein Geruch, keine Toxizität

Für das genannte Anforderungsprofil kommen Kunststoffe, hauptsächlich Elastomere, mit niedrigem E-Modul (unter $20\ \text{MPa}$) infrage (Czanderna und Pern, 1996). Die derzeit für die Einbettung eingesetzten Materialien sind zum einen Schmelzfolien aus EVA (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer), PVB (Polyvinylbutyral), TPU (Thermoplastisches Polyurethan) und Ionomer, zum anderen Gießharze auf Basis von Polyurethan-, Acrylat-, Epoxid- oder Silikonbindemitteln. Thermisch vernetzbares EVA ist derzeit der mit Abstand am häufigsten eingesetzte Einbettungswerkstoff (Bittmann et al., 2008; Ochs et al., 2007).

2.2 Ethylenvinylacetat

Ethylenvinylacetat (EVA) ist ein statistisches Copolymer aus Ethylen (E) und Vinylacetat (VA). Durch den statistischen Einbau des VA-Comonomers und der darin enthaltenen voluminösen polaren Acetatseitengruppe in das Polyethylenkettenmolekül wird die Kristallisation des Materials behindert. Somit ist über die Variierung des VA-Gehalts, der bei kommerziellen Typen zwischen 3 und 50 Gew.-% liegt, u.a. der Kristallinitätsgrad des Materials einstellbar. Ab einem VA-Gehalt von ca. 30 Gew.-% und darüber gilt EVA als amorph (Rodríguez-Vázquez et al., 2006; Allen et al., 2000; Kempe et al., 2007).

Für die photovoltaische Anwendung als Einbettungsmaterial wird üblicherweise EVA mit einem VA-Gehalt von 33 Gew.-% verwendet. Bei statistischem Einbau des VA-Comonomers ergibt sich damit ein molekularer Aufbau von $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{6,14}-(\text{CH}_2-\text{CHAc})-$, wobei Ac die Acetatseitengruppe $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ darstellt. EVA dieser Zusammensetzung (genauer: Elvax 150TM des Herstellers Dupont, Wilmington, USA) wurde Anfang der 1980er Jahre von den Forschungseinrichtungen Jet Propulsion Laboratories (JPL) und Springborn Laboratories, Inc. (beide USA) als geeignetes Einbettungsmaterial identifiziert. Es zeichnet sich durch einen guten Kompromiss bezüglich hoher optischer Transparenz im für Solarmodule auf c-Si-Basis entscheidenden Spektralbereich und den geforderten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig niedrigen Kosten aus (Czanderna und Pern, 1996; Klemchuk et al., 1996; Kempe et al., 2007).

Bei Erwärmung über 70°C erweicht EVA und geht in den schmelzflüssigen Zustand über. Da der Anwendungstemperaturbereich von Solarmodulen von -40°C bis +80°C reicht, ist zum Erhalt der Funktion stüchtigkeit über den Anwendungstemperaturbereich eine chemische Vernetzung des Materials erforderlich (Czanderna und Pern, 1996).

Wie bei Kunststoffen üblich zeigt auch EVA eine signifikante Abhängigkeit von Umgebungsfaktoren. Bei höheren Temperaturen neigt EVA zu thermischem Abbau, unter gleichzeitiger Einwirkung von UV-Strahlung zu photothermischem Abbau. Beim thermischen Abbau, der bereits bei der Verarbeitung stattfindet,

werden α,β -ungesättigte Carbonylgruppen ($-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ oder $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{CC}-$ oder $-(\text{C}=\text{C})_2-\text{CO}-$), gebildet. Diese ungesättigten Gruppen können von UV-Strahlung angeregt werden, wodurch die Photodegradation induziert wird. Die photothermischen Abbaureaktionen umfassen die Typen Norrish I und Norrish II. Deren Folgen sind zum einen die Abspaltung von Acetaldehyd sowie die Bildung von anderen volatilen Produkten wie CO , CO_2 und CH_4 , zum anderen die mehrfache Abspaltung von Essigsäure und die Bildung von Polyenen. Polyene sind polykonjugierte Strukturen von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Gemeinsam mit den α,β -ungesättigten Carbonylgruppen führen Polyene zur Vergilbung des Materials, indem sie die Absorption des Einbettungsmaterials vom UV- bis hinein in den sichtbaren Spektralbereich erhöhen. Die Abspaltungsprodukte Essigsäure und Acetaldehyd üben zusätzlich einen autokatalytischen Effekt auf den chemischen Abbau aus. Die Abbauprodukte induzieren Korrosion des Siliziums und der Metallkontaktierungen. Darüber hinaus führen die Abbaureaktionen sowohl zu Kettenspaltungs- als auch zu Vernetzungsreaktionen, wodurch die mechanischen Eigenschaften (z.B. Abnahme von ultimativen mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung, Versteifung durch Vernetzung) sowie die Permeabilität des Materials beeinflusst werden. In Summe führen die Veränderungen des Einbettungsmaterials durch den Abbau (i.e. verringerte Transmission, veränderte mechanische und Permeabilitätseigenschaften sowie Korrosionserscheinungen) zur Abnahme von Wirkungsgrad und Lebensdauer von PV-Modulen (Czanderna und Pern, 1996; Sultan und Sörvik, 1991; Rodríguez-Vázquez et al., 2006; Allen et al., 2000; Allen et al., 2001; Kempe et al., 2007; Pern, 1997).

Die chemische Instabilität von EVA macht eine Stabilisierung des Rohmaterials notwendig. War diese Anfang der 1990er Jahre noch unzureichend (Stichwort „EVA browning crisis“), führte gezielte Forschung zur Entwicklung neuer Formulierungen, deren Stabilität eine Lebensdauer von 20 bis 30 Jahren ohne signifikante Vergilbung erwarten lässt (Kempe et al., 2007). Die Formulierungen enthalten üblicherweise UV-Absorber (UVA), UV-Lichstabilisatoren (UVS) und Antioxidantien (AO). Deren Aufgabe ist es, die Abbaureaktionen zu inhibieren oder deren Reaktionsgeschwindigkeit zu vermindern. Für die erforderliche chemische Vernetzung von EVA erfolgt die Zugabe eines oder mehrerer Vernetzungsmittel (Pern, 1997).

UV-Absorber absorbieren UV-Strahlung und dissipieren die Strahlungsenergie in Hitze oder geben sie in Form langwelligerer Strahlung wieder ab. Als UV-Absorber fungieren u.a. Benzophenone, die über einen Keto-Enol-Tautomerismus UV-Strahlung absorbieren. UV-Stabilisatoren arbeiten als Radikalfänger und neutralisieren freie Radikale, die in der Polymermatrix an Aktivierungsstellen wie Verunreinigungen, durch UV-Strahlung anregbare Chromophoren (i.e. Polyene) oder Metallspuren oder -ionen gebildet werden. Als UV-Stabilisatoren werden z.B. sterisch gehinderte Amine (HALS – Hindered Amine Light Stabilizers) verwendet. Antioxidantien werden eingesetzt, um das Ausmaß thermischer Oxidation während der Verarbeitung zu begrenzen, indem sie gebildete Peroxide und Hydroperoxide zersetzen (Pern, 1996; Pern, 1997).

Als Vernetzungsmittel werden üblicherweise aliphatische organische Peroxide, die bei Temperaturen um 145°C in Radikale zerfallen. Die Vernetzung erfolgt hauptsächlich durch Abstraktion des Wasserstoffatoms des tertiären Kohlenstoffs der Acetatgruppe und der darauffolgenden Rekombination von EVA-Makroradikalen (Bianchi et al., 2008). Abhängig von der Dauer des Vernetzungsschrittes werden EVA-Typen in die Kategorien „Standard Cure“ (SC, normal vernetzend), „Fast Cure“ (FC, schnell vernetzend) und „Ultra Fast Cure“ (UFC, sehr schnell vernetzend) unterteilt. Die Vernetzungszeiten variieren je nach Hersteller und werden bei einer Vernetzungstemperatur von 150°C für SC mit 15 bis 25 min, für FC mit 8 bis 15 min und für UFC mit 7 bis 10 min angegeben (Etimex Solar, 2009; Pern, 1997; STR, 2009).

Die heutzutage verwendeten Vernetzungssysteme sind jenen zu Beginn der 1990er Jahre verwendeten langsam vernetzenden Systemen (Vernetzungszeiten von 40 bis 50 min), die zur starken Vergilbung führten, aus mehreren Gründen überlegen: Sie erhöhen die chemische Stabilität des EVA, da das Material durch die schnellere Verarbeitung weniger belastet wird. Das Material weist dadurch eine niedrigere Konzentration an verarbeitungsinduzierten α,β – Carbonylgruppen auf, welche zur Vergilbung führen und den weiteren Abbau begünstigen. Außerdem fördern die während der langen Vernetzungszeiten vorherrschenden Temperaturen die Abspaltung von Essigsäure (Kempe et al., 2007). Andererseits werden die heutzutage eingesetzten Peroxide während des Vernetzungsvorgangs

fast vollständig aufgebraucht. Die älteren langsam vernetzenden Systeme wurden bei weitem nicht vollständig umgesetzt. Die EVA-Typen wiesen nach der Vernetzung Restkonzentrationen an Vernetzer von bis zu 40% auf (Czanderna und Pern, 1996; Pern, 1996; Pern, 1997). Dabei stellt der Vernetzer das wichtigste Oxidationsmittel bei der Bildung von Chromophoren dar. Neben den Vorteilen, die sich aus der verbesserten chemischen Stabilität ergeben, ermöglichen die heute verwendeten Vernetzungssysteme kürzere Zykluszeiten und damit eine wirtschaftlichere Produktion von Solarmodulen (Czanderna und Pern, 1996; Pern, 1997).

Derzeit geht die Entwicklung in Richtung niedrigerer Vernetzungstemperaturen, wodurch die photochemische Stabilität sowie die Energieeffizienz bei der Herstellung verbessert werden können (Mei et al., 2001). Niedrigere Vernetzungstemperaturen hätten auch den Vorteil, dass neue Materialien im Modul einsetzbar wären. So wäre beispielsweise der Einsatz von Polycarbonat (PC) als Deckschicht möglich. Die maximale kurzzeitige Anwendungstemperatur von PC liegt bei 135°C (Ehrenstein, 1999), weshalb es in Kombination mit den derzeit etablierten EVA-Typen nicht verwendbar ist. Hackmann et al. zeigten allerdings unter Verwendung einer bei 100°C vernetzenden EVA-Type, dass der Einsatz von PC als Deckschicht in c-Si-Solarmodulen grundsätzlich möglich ist (Hackmann et al., 2004).

2.3 Modulherstellung

Das gängigste Verfahren zur Solarmodulherstellung ist das Vakuumlaminierverfahren. Die Solarzellen werden dabei vom aufgeschmolzenen EVA blasenfrei umschlossen und durch die anschließende Vernetzung des Einbettungsmaterials fixiert. Gleichzeitig werden die einzelnen Schichten des Moduls zu einem Laminat verklebt (STR, 2009).

Aufbau eines Laminators

Typische Laminatoren für die Herstellung von Solarmodulen bestehen aus zwei horizontalen Metallplatten, von denen die untere beheizt wird. Die beiden Platten werden durch eine Membran getrennt, die den Laminatorraum in zwei unabhängig

voneinander evakuierbare Kammern teilt. In die untere der beiden Kammern wird das Solarmodul gelegt und laminiert (STR, 2009).

Ablauf der Laminierung

Der zu Beginn noch unverklebte Schichtverbund wird in die untere Kammer des Laminators auf die beheizbare Metallplatte eingelegt und beide Kammern des Laminators evakuiert (Vakuum von ca. 1 Torr = 133 Pa). Anschließend wird der Modulaufbau auf die Vernetzungstemperatur erhitzt. Ab einer Temperatur von ca. 55°C-65°C kommt es zum Aufschmelzen des Einbettungsmaterials. Das Vakuum der oberen Kammer wird aufgehoben. Dadurch legt sich die Membran eng an den Modulverbund an und verpresst diesen. Der Modulverbund wird solange auf Temperatur und Druck gehalten, bis das Material ausreichend vernetzt ist (i.e. ca. 80% Gelanteil). Das fertige Modul wird nach abgeschlossener Vernetzung sofort entnommen; eine Kühlung ist nicht erforderlich. Alternativ zum Vakuumlaminierverfahren erfolgt die Modulherstellung auch über ein Vakuumsackverfahren oder ein Autoklavverfahren (STR, 2009).

2.4 Vernetzungsgradbestimmung von EVA

Entscheidend für die Langlebigkeit von Solarmodulen ist der Vernetzungsgrad des EVA. Dieser soll im Rahmen der Modulherstellung so eingestellt werden, dass das Material das Anforderungsprofil auch im oberen Anwendungstemperaturbereich (bis ca. 80°C) erfüllt und nicht zu kriechen oder fließen beginnt. In der Solarmodulproduktion ist daher die Ermittlung des Vernetzungsgrades für die Optimierung des Produktionsprozesses sowie für die Qualitätskontrolle unabdingbar. Der Vernetzungsgrad ist sowohl mit chemischen als auch mit physikalischen Methoden bestimmbar. Praxisrelevant sind derzeit vornehmlich chemische Messmethoden.

2.4.1 Industriell eingesetzte Methoden

Üblicherweise wird der Vernetzungsgrad von EVA durch den Gelanteil ausgedrückt. Dieser stellt jenen Masseanteil des Materials dar, der sich aufgrund der Vernetzung in einem Lösungsmittel (z.B. Toluol oder Tetrahydrofuran) nicht lösen lässt und damit nicht extrahiert werden kann. In der Literatur wird ein

anzustrebender Gelanteil von mindestens 60%, vorzugsweise aber über 80% empfohlen (Czanderna und Pern, 1996; Etimex, 2009; Pern, 1997; STR, 2009).

Die Bestimmung des Gelanteils von EVA erfolgt nach ASTM D 2765 oder ISO 10147:2004. Entsprechend einer Arbeitsanweisung der Firma Specialized Technology Resources, Inc. (STR) läuft die Gelanteilbestimmung wie folgt ab: Zuerst wird ein ca. 1 g schwerer Probenabschnitt aus dem Zentrum einer vernetzten EVA-Folie entnommen und abgewogen. Im Anschluss wird ein Glasbehälter mit 100 ml Toluol befüllt und 0,0865 g (entspricht 0,1 Gew.-%) des Antioxidans Butylhydroxytoluol (BHT) (z.B. „Ionol“, 2,6-di-Tert-Butyl-4-Methylphenol) hinzugegeben. Die entnommene EVA-Probe wird im folgenden dem Behälter mit der Mischung aus Toluol und BHT beigegeben und in einem auf 60°C vorgeheizten Ofen platziert. Dort wird das Behältnis 20 bis 24 Stunden aufbewahrt. Danach wird der Inhalt des Glasbehälters gefiltert und die Filtrerrückstände, die dem unlöslichen, vernetzten Material entsprechen, getrocknet. Der Gelanteil ergibt sich aus der Division der Masse der Filtrerrückstände bezogen auf die Masse der anfangs eingewogenen EVA-Probe (STR, 2009). Der große Nachteil der derzeit etablierten Gelanteilbestimmung ist die lange Zeitdauer zur Durchführung. Alternative Methoden zur schnelleren Bestimmung des Vernetzungsgrades würden in Produktionsbetrieben eine wesentliche Verbesserung der Qualitätskontrolle darstellen.

Eine qualitative Methode zur Überprüfung des Vernetzungsgrades ist der von STR propagierte Ofenkriechtest. Dabei werden EVA-Streifen mit einer Zugspannung beaufschlagt und in einem Ofen bei 95°C oder darüber ausgelagert. Die Längenänderung, die sich nach einer gegebenen Zeit (üblicherweise 10 min oder länger) einstellt, korreliert mit quantitativen Ergebnissen aus Gelanteilanalysen. Die Probenabmessungen betragen 1 Zoll quer mal 4 Zoll längs. Die Zugbeanspruchung wird üblicherweise längs über eine Zuggewicht hergestellt, dessen Masse ca. der dreifachen Masse des EVA-Streifens entspricht. Die Korrelation von qualitativen Ofenkriechtests mit quantitativen Gelanteilanalysen zeigt laut STR, dass bei einer 10-minütigen Auslagerung bei 95°C ohne Längenänderung des EVA-Probestreifens ein Gelanteil von mindestens 55% besteht. Dieser Gelanteil ist laut STR ausreichend, um dem im Gebrauch zu

vermeidenden Kriech- oder Fließverhalten infolge unzureichender Vernetzung bei hohen Temperaturen vorzubeugen. Um die Funktionalität im Anwendungstemperaturbereich sicherzustellen, empfiehlt STR allerdings einen Vernetzungsgrad von mindestens 80%. Es ist zu vermuten, dass über eine Anpassung der Prüfparameter des Ofenkriechtests (i.e. Zugbeanspruchung, Ofentemperatur und Belastungsdauer) eine Korrelation zur Bestimmung höherer Vernetzungsgrade möglich ist. In Anbetracht der Tatsache, dass der Test lediglich qualitative Ergebnisse liefert, ist die Aussagekraft der Methode jedoch grundsätzlich zu hinterfragen.

2.5 Polymerphysikalische Methoden zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von EVA

Die Vernetzung von polymeren Werkstoffen verändert ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ist die physikalische Detektierung einer Eigenschaftsveränderung infolge der chemischen Vernetzung quantifizierbar, ist eine korrelative Ermittlung des Vernetzungsgrades möglich.

Eine Standardmethode in der physikalischen Charakterisierung von Polymeren stellt die **Dynamische Differenzkalorimetrie** (= Differential Scanning Calorimetry, DSC) dar. Sie erlaubt über die Bestimmung von Wärmemengen, die bei physikalischen oder chemischen Umwandlungen einer Substanz aufzubringen sind oder freiwerden, die Ermittlung von Übergangstemperaturen sowie die Bestimmung von Phasenumwandlungs- und Reaktionsenthalpien. So lässt sich beispielsweise der Kristallinitätsgrad teilkristalliner Kunststoffe aus der Schmelzwärme bestimmen (ISO 11357). Mathematisch wird die Kinetik von Phasenübergängen und im Speziellen von Kristallisationsvorgängen bei Polymeren durch die Avrami-Gleichung (Glg. 1.1) beschrieben.

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (1.1)$$

Sie gilt unter isothermen Bedingungen und gibt den Grad der Phasenumwandlung $\alpha(t)$ an. Die Avrami-Konstante k hängt von Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallitenwachstumsrate ab, der Avrami-Exponent n ist von Prozessgrößen abhängig. Die Avrami-Gleichung wurde u.a. für nicht-isothermische Kristallisation

adaptiert (Jeziorny, 1978). Weitere Modelle zur Beschreibung von Kristallisationsvorgängen sind die Ozawa-Analyse, die Avrami-Ozawa-Analyse sowie die Flynn-Wall-Ozawa-Analyse (Bianchi et al., 2008).

Der Kristallisationsgrad teilkristalliner Kunststoffe bestimmt die Höhe des entropieelastischen Plateaus des Speichermoduls. Dies hat zwei Gründe: Zum einen verhalten sich die kristallinen Bereiche ähnlich wie Phasen aus Füllstoffen, zum anderen wirken sie wie physikalische Vernetzungspunkte (Lu et al., 1998; Ioan et al., 2001). Über die Analogie der Betrachtung von kristallinen Bereichen als physikalische Vernetzungspunkte lässt sich die Anwendbarkeit von Modellen, die Kristallisationsvorgänge beschreiben, auf Vernetzungsvorgänge ausdehnen. Dabei werden infolge der Vernetzung hervorgerufenen Veränderungen des DSC-Thermogramms (z.B. Veränderung der Breite des Schmelzpeaks, Veränderung von Onsetzeiten und –temperaturen) mit den erwähnten Modellen verknüpft. Auf diese Weise entwickelten Kijchavengkul et al. anhand der Avrami-Gleichung eine Methode zur Ermittlung des Gelanteils von aromatischen Polyestern, indem sie die Veränderung der Onsetzeit des Schmelzpeaks mit der Avrami-Gleichung kombinierten (Kijchavengkul et al., 2008). Lu et al. zogen die Avrami-Gleichung heran, um den Vernetzungsgrad von ungesättigten Polyesterharzen über isotherme DSC-Analysen zu bestimmen (Lu et al., 1998). Desweiteren charakterisierten Lu et al. die Vernetzungskinetik von Epoxidharzen in dynamischen DSC-Analysen ebenfalls basierend auf der Theorie von Avrami (Lu et al., 1999). In beiden Fällen bezogen sie zur Bestimmung des Vernetzungsgrades die bis zu einem gewissen Zeitpunkt der Vernetzungsreaktion freiwerdende Vernetzungswärme auf die insgesamt freiwerdende Wärme der vollständig abgelaufenen Vernetzung. Auf Basis der Arbeiten von Lu et al. untersuchten Bianchi et al. unter Bezug auf die Modelle nach Avrami, Ozawa und Avrami-Ozawa die Vernetzungskinetik von EVA mit einem VA-Gehalt von 18 Gew.-% (Dicumylperoxid als Vernetzer) über dynamische DSC-Messungen (unter N₂-Atmosphäre), indem sie die im Temperaturbereich von 150°C bis 220°C freiwerdenden exothermen Enthalpien betrachteten (Bianchi et al., 2008). Hullihen entwickelte eine Methode zur Bestimmung des Gelanteils von vernetztem Polyethylen, indem sie die unterschiedlichen Onsetzeiten des Schmelzpeaks

verschieden stark vernetzter Proben mit dem Gelanteil der Proben korrelierten (Hullihen, 2006).

Vernetzungsreaktionen verändern die Molekularstruktur von Makromolekülen, wodurch sich das optische Absorptionsverhalten der Materialien speziell im infraroten Spektralbereich verändern kann. Kijchavengkul et al. charakterisierten unterschiedlich stark vernetzte aromatische Polyester (genauer: Polybutylenadipaterephthalat (PBAT)) über **IR-Spektroskopie**. Es gelang, die infolge der Vernetzung veränderte Intensität der Peaks bestimmter funktioneller Gruppen im IR-Absorptionsspektrum (z.B. von Estern und substituierten Benzenen) mit dem Gelanteil der Proben zu korrelieren (Kijchavengkul et al., 2008).

Mittels der **dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)** ist das viskoelastische Materialverhalten von Polymeren, das durch den Speichermodul E' sowie den Verlustmodul E'' ausgedrückt wird, detektierbar. Da sich diese viskoelastischen Materialkennwerte während Vernetzungsreaktionen stark ändern, ist die DMA zur Charakterisierung von Vernetzungsvorgängen geeignet (Frey et al., 1995; Stark et al., 2009). Desweiteren lassen sich Veränderungen der elektrischen Eigenschaften infolge der Vernetzungsreaktion (i.e. Veränderung der Ionenleitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstante) über eine **dielektrische Analyse (DEA)** aufzeichnen (Mangion und Johari, 1990; Frey, 1996; Núñez-Regueira, 2005;), die ähnlich der DMA das Antwortsignal auf eine oszillatorische Anregung misst, wobei diese im Falle der DEA ein elektrisches Wechselfeld darstellt (Menges, 2002). Da sich die chemische Vernetzung von Materialien auch auf die makroskopischen mechanischen Eigenschaften auswirkt, sind auch aus den im **Zugversuch** bestimmten mechanischen Kennwerten Aussagen über die Vernetzungscharakteristik von Polymeren ableitbar. Für EVA-basierende Einbettmaterialien finden sich in der Fachliteratur keine Arbeiten, die den Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad und den thermomechanischen, dielektrischen oder mechanischen Eigenschaften beschreiben und diskutieren.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoffe

Für die Untersuchungen wurden jeweils zwei handelsübliche Standard-Cure und Fast-Cure EVA-Typen herangezogen, die die Firma Austria Technologie und Systemtechnik AG (AT&S) zur Verfügung stellte. Die in Tabelle 3.1 angeführten Herstellerangaben wurden teilweise verschlüsselt.

Tabelle 3.1: Untersuchte Werkstoffe mit Angaben zur Kurzbezeichnung, zum Materialtyp und zur Foliendicke.

Kurzbezeichnung	Materialtyp	Dicke
M1	Standard Cure (SC)	300 µm
M2	Standard Cure (SC)	300 µm
M3	Fast Cure (FC)	450 µm
M4	Fast Cure (FC)	450 µm

Die Vernetzung der Materialien erfolgte an einem Icolam 18/11-Laminator (Meier Solar Solutions, Bocholt, D) bei der Firma AT&S am Firmenstandort Leoben-Hinterberg. Zur Sicherstellung von produktionsnahen Verarbeitungsbedingungen wurden die EVA-Probenhalbzeuge mit einer Fläche von 350 mm mal 300 mm zwischen zwei beidseitig Teflon-beschichteten Trennfolien auf einer Glasplatte liegend verarbeitet. Dies sollte den Laminatcharakter von herkömmlichen c-Si-Solarmodulen simulieren. Die Vernetzungstemperatur betrug 146°C.

Über die Variation der Vernetzungszeiten wurden gezielt unterschiedliche Vernetzungsgrade eingestellt. Für SC-Materialien, deren Vernetzungszeit bei ca. 15 min liegt, wurde eine Abstufung der Vernetzungszeiten in Intervallen zu je 5 min von 5 bis 25 min vorgenommen. Für FC-Typen, deren Vernetzungszeit bei ca. 8 bis 10 min liegt, wurde ein Abstufungsintervall von 2,5 min im Bereich von 5 bis 15 min gewählt (siehe Tabelle 3.2). Abbildung 3.1 zeigt den angewendeten Ablauf des Vakuumlaminiervorganges.

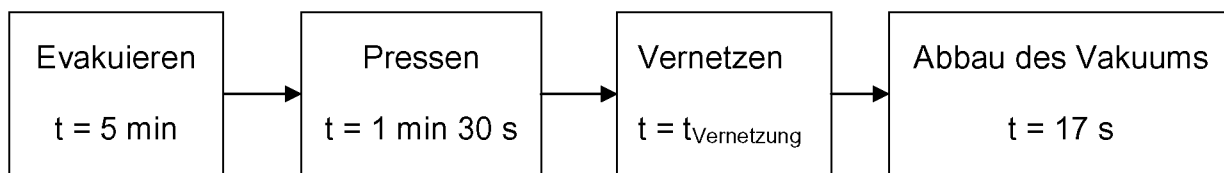


Abb. 3.1: Ablauf des Vakuumlaminierprozesses mit Angaben zur Dauer der Abschnittsintervalle

Tabelle 3.2: Abstufung der Dauer der Vernetzungsintervalle

Materialtyp	Vernetzungszeiten $t_{\text{VERNETZUNG}}$ [min]				
Standard Cure	5	10	15	20	25
Fast Cure	5	7,5	10	12,5	15

3.2 Charakterisierungs- und Prüfmethode

Die physikalische Charakterisierung der unterschiedlich lange vernetzten Materialien erfolgte mittels DSC, DMA und Zugprüfung. Die thermische Analyse wurde an einem Mettler DSC 821e Messinstrument (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) im Temperaturbereich von -60°C bis 300°C durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K min^{-1} . Die Messungen erfolgten in normaler Umgebungsatmosphäre sowie unter Stickstoffatmosphäre (50 ml min^{-1}). Die Auswertung erfolgte hinsichtlich Schmelzwärme und Nachvernetzungsenthalpie gemäß ISO 11357. Bei allfälligen Mehrfach-Nachvernetzungspeaks wurden die Einzelpeaks mit der Software PeakFit v4.12 (Systat Software, San José, CA, USA) über eine Gauß-Lorentz-Funktion gefittet und separat ausgewertet.

Die thermomechanische Charakterisierung mittels DMA erfolgte im Zugmodus an einem DMA 861e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH) in einem Temperaturbereich von -80°C bis 125°C . Weiters wurde n Messungen im Schermodus ebenfalls an einer DMA 861e im Temperaturbereich von -80°C bis 190°C durchgeführt. Die Heizrate und die Anregungsfrequenz lagen bei 3 K min^{-1} bzw. 1 Hz . Die Messergebnisse wurden bezüglich des Speichermoduls E' sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ gemäß ISO 6721 ausgewertet.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei monotoner Belastung wurden die zu untersuchenden Werkstoffe einer Zugprüfung unterzogen. Die Durchführung erfolgte an einer Zwick Z010 Allround Line (Zwick, Ulm, D). Der

Versuchsablauf inklusive der Probekörperherstellung erfolgte gemäß ISO 527. Die Prüfgeschwindigkeit betrug $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Probekörper wurden als Streifen von 100 mm Länge und 15 mm Breite in Extrusionsrichtung entnommen. Die Messkurven wurden bezüglich Elastizitätsmodul, Bruchspannung und Bruchdehnung ausgewertet. Desweiteren wurde der Elastizitätsmodul im Fließbereich bei 500 % Dehnung ermittelt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Ergebnisse der Differentialthermoanalyse

4.1.1 Standard Cure Materialien – DSC unter Stickstoffatmosphäre

Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zeigen die DSC-Messkurven von Material 1 und Material 2 unter Stickstoffatmosphäre. Die Kurven sind in drei Abschnitte unterteilbar: Zwischen ca. -40°C und 20°C ist der Glasübergangsbereich beobachtbar. Anschließend folgt der endotherme Schmelzbereich, der sich von ca. 30°C bis 80°C erstreckt. Charakteristisch ist zudem ein exothermer Übergang zwischen ca. 130°C und 210°C , der der Nachvernetzung zuzuordnen ist. In Tabelle 4.1 sind für Material 1 und Material 2 die ausgewerteten Schmelzenthalpien und Nachvernetzungsenthalpien sowie die zugehörigen Peaktemperaturen dargelegt. Die Peaktemperaturen des Nachvernetzungspeaks wurden mittels Peak-Fit bestimmt.

Bezüglich des Glasübergangs zeigen die unterschiedlich vernetzten Standard Cure EVA Materialien 1 und 2 keine signifikanten Unterschiede. Gegenüber dem unvernetzten Material ist für beide Typen eine etwas höhere Offset-Temperatur des Glasübergangsbereichs feststellbar. Diese Verschiebung des Glasübergangsbereichs ist vermutlich durch die vernetzungsinduzierte Heterogenität des Molekulargewichts zwischen den Vernetzungspunkten zu erklären (Nielsen und Landel, 1994). Aufgrund der weitmaschigen Vernetzung von EVA (entsprechend einem Gelanteil von ca. 80%) kommt es jedoch zu keiner signifikanten Erhöhung der Glasübergangstemperatur, da diese erst bei hohen Vernetzungsdichten infolge der erheblich behinderten Kettenbeweglichkeit ansteigt (Ebewele, 2000).

Bezüglich des Schmelzpeaks sind die Ergebnisse für die unterschiedlich vorvernetzten Materialien mit Vernetzungszeiten zwischen 5 und 25 min ähnlich. Die Schmelzpeaks reichen von ca. 30°C bis ca. 80°C . Die Schmelzenthalpien liegen für Material 1 und 2 bei etwa 23 und 24 J/g.. Der Kristallinitätsgrad wird durch die unterschiedliche Vernetzung nicht signifikant beeinflusst.

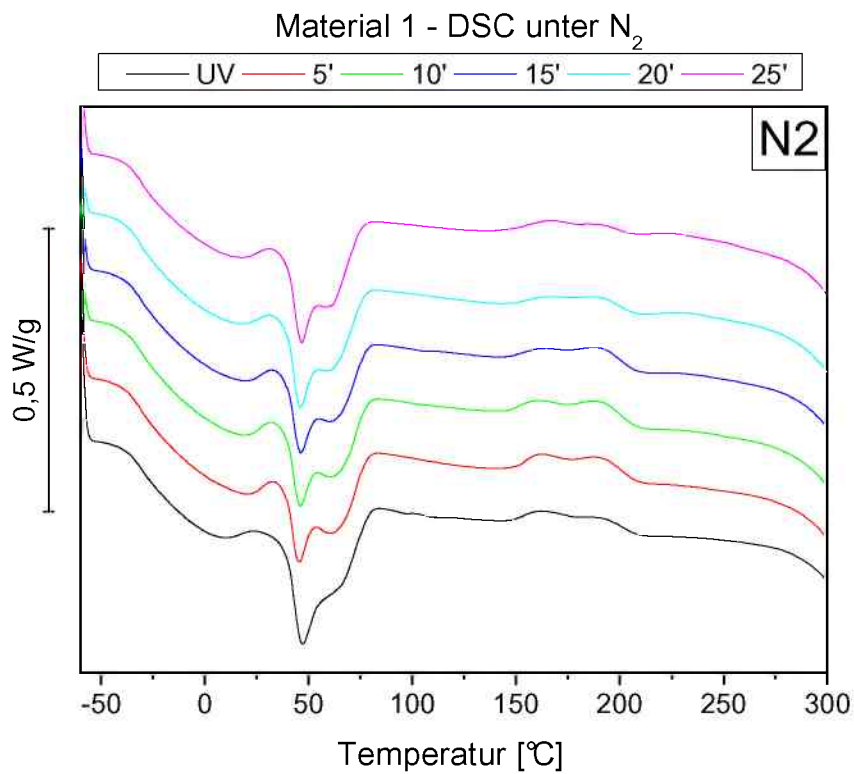


Abb. 4.1: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA Folien des Typs Standard Cure Material 1 unter N₂

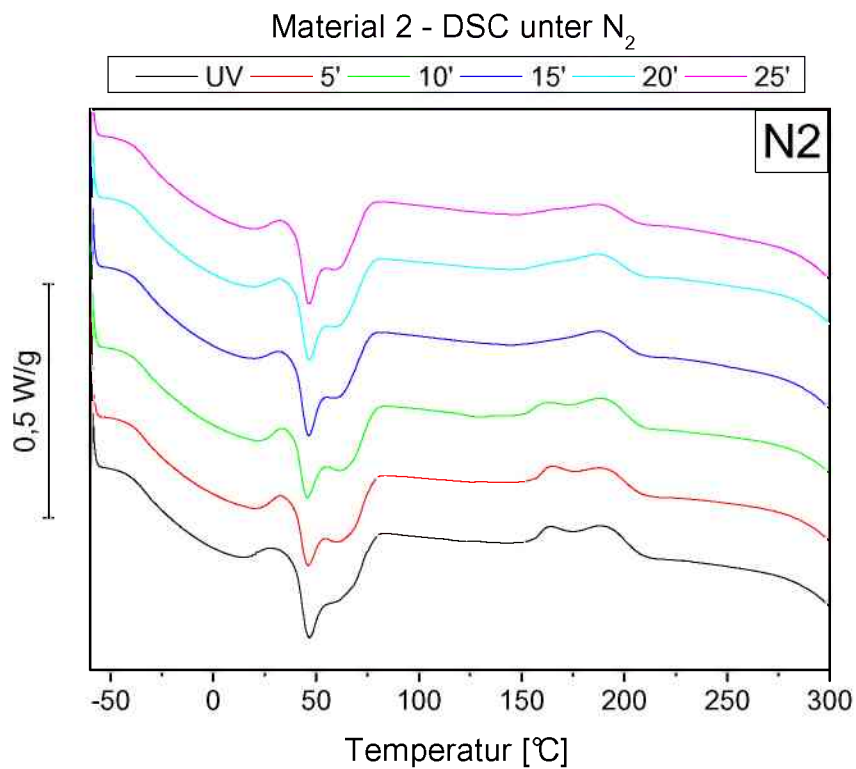


Abb. 4.2: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA Folien des Typs Standard Cure Material 2 unter N₂

Für beide EVA-Typen weist das unvernetzte Material breitere Schmelzpeaks, die von ca. 20°C bis 80°C (Material 1) bzw. ca. 25°C bis 80°C (Material 2) reichen, sowie stark erhöhte Schmelzenthalpien von 31 J/g (Material 1) und 28 J/g (Material 2) auf. Die breiteren Schmelzpeaks der unvernetzten Materialien sowie die vergleichsweise hohen Schmelzenthalpien sind durch die Existenz von Kristalliten im unvernetzten Material erklärbar, die infolge des Vernetzungsvorgangs beim Abkühlen auf Raumtemperatur nicht mehr rekristallisieren können.

Grundsätzlich weist die Breite aller Schmelzpeaks auf das Vorhandensein eines Spektrums von kristallinen Morphologien im jeweiligen Material hin (Bistac et al., 1997). Die Ausprägung der Schmelzenthalpien als Doppelpeaks zeigt, dass innerhalb dieses morphologischen Spektrums zwei unterschiedliche kristalline Phasen dominieren (Bistac et al., 1997; Agroui et al., 2006). Die Endotherme bei ca. 46°C entspricht dem Aufschmelzen von kleineren, weniger regelmäßigen Kristalliten, während der zweite Peak bei ca. 60°C aus dem Aufschmelzvorgang größerer Kristallite mit höherer Ordnung hervorgeht (Agroui et al., 2006). Laut Gospodinova et al. ist dem Schmelzpeak bei niedrigerer Temperatur das Aufschmelzen von Extended-Chain-Kristalliten zuordenbar, während der zweite

Tabelle 4.1: Thermoanalytische Kennwerte der unterschiedlich vernetzten Standard Cure Materialien M1 und M2

DSC N2	Schmelzen		Nachvernetzung		
	Enthalpie [J/g]	Temperatur [°C]	Enthalpie [J/g]	Temperatur 1 [°C]	Temperatur 2 [°C]
M1 Unvernetzt	-31,3	47	7,7	165	189
M1 5 min	-23,3	45	9,9	164	189
M1 10 min	-24,0	46	9,4	164	189
M1 15 min	-22,9	46	8,5	166	190
M1 20 min	-23,7	46	5,2	168	190
M1 25 min	-23,8	47	4,7	168	191
M2 Unvernetzt	-28,3	47	14,6	166	189
M2 5 min	-23,9	46	13,9	166	189
M2 10 min	-22,9	46	14,2	165	190
M2 15 min	-24,0	47	8,9	174	190
M2 20 min	-24,1	47	8,7	172	190
M2 25 min	-24,1	47	7,3	172	190

Peak bei höherer Temperatur durch das Aufschmelzen von Folded-Chain-Kristalliten entsteht (Gospodinova et al., 1998). Die Ausbildung dieser beiden Spezies von Kristalliten ist aufgrund einer inhomogenen Verteilung von Kettendefekten oder aufgrund der Existenz von Fraktionen unterschiedlicher Molmassen erklärbar, da die Kristallisation durch Kettenfaltung eine gewisse Kettenlänge voraussetzt und kürzere Ketten bei Kristallisation daher zur Extended-Chain-Kristallitmorphologie tendieren.

Der exotherme Bereich, der für beide EVA-Typen ca. zwischen 130°C und 210°C liegt, ist einer chemischen Nachvernetzung zuzuordnen. Die Ausprägung des exothermen Messsignals wird mit steigender Vernetzungsdauer schwächer. Dies ist zu erwarten, da für stärker vernetzte Systeme die Vernetzungsreaktion vor der DSC-Prüfung schon weiter fortgeschritten ist. Die Exotherme der Nachvernetzung zeigt die Form eines Doppelpeaks, dessen Natur aufgrund der unvollständigen Information über die Formulierung der Materialien nicht eindeutig aufzuklären ist. Möglicherweise ist der Doppelpeak nicht nur auf die Vernetzungsreaktion zurückzuführen, sondern beinhaltet auch die Wärmetönung, die beim Zerfall der im Vernetzungssystem enthaltenen organischen Peroxide frei wird. Die Dekompositionsreaktion organischer Peroxide ist mitunter stark exotherm; so wurde beispielsweise beim Zerfall von Benzoylperoxid in DSC-Messungen eine Exothermie von 400 J/g ermittelt (Martin, 1999). Bei einer üblichen Konzentration von 1 bis 2 Gew.-% an Vernetzer (Pern, 2000) wäre die Exothermie des Zerfalls im Falle von Benzoylperoxid nachweisbar.

Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 zeigen für Material 1 bzw. Material 2 die Verläufe der ermittelten Nachvernetzungsenthalpien in Abhängigkeit von der eingestellten Vorvernetzung. Für Material 1 sinkt die Nachvernetzungsenthalpie der vorvernetzten Materialien kontinuierlich von 5 min Vorvernetzungsdauer bis 25 min von 9,9 J/g auf 4,7 J/g. Dies ist phänomenologisch schlüssig. Das unvernetzte Material passt nicht in den Trend und weist mit 7,7 J/g eine niedrigere Nachvernetzungsenthalpie als die 5 min, 10 min und 15 min vernetzten. Ein derartiges Ergebnis ist nicht zu erwarten, da das Material 1 eine Standard Cure – Variante des Einbettmaterials darstellt und eine Vernetzungsdauer von ca. 15 min (prozessvariabel) für einen Gelanteil von 80% reichen sollte. Vor allem das 15 min

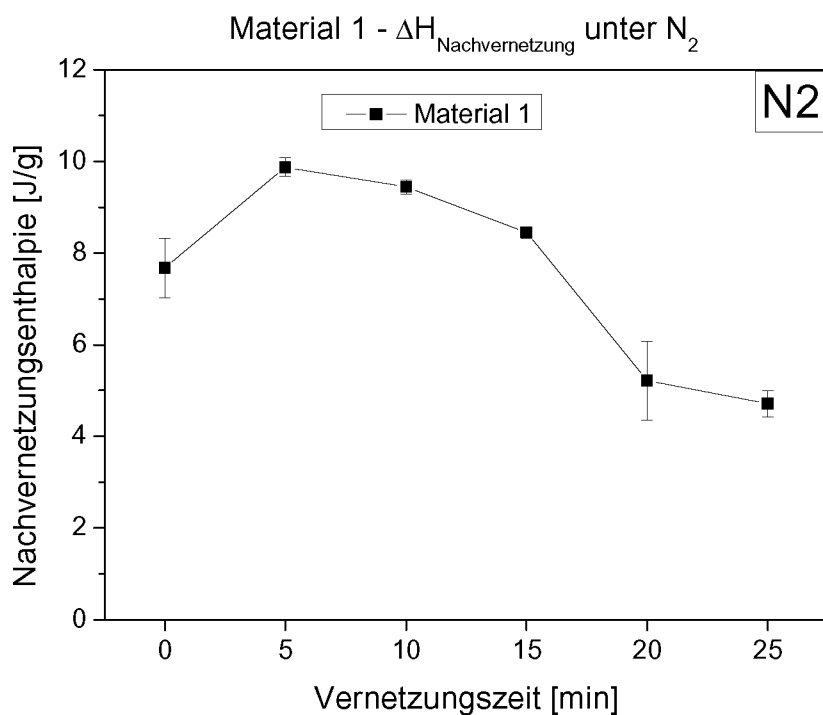


Abb. 4.3: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 1 unter N_2 als Funktion der Vernetzungszeit

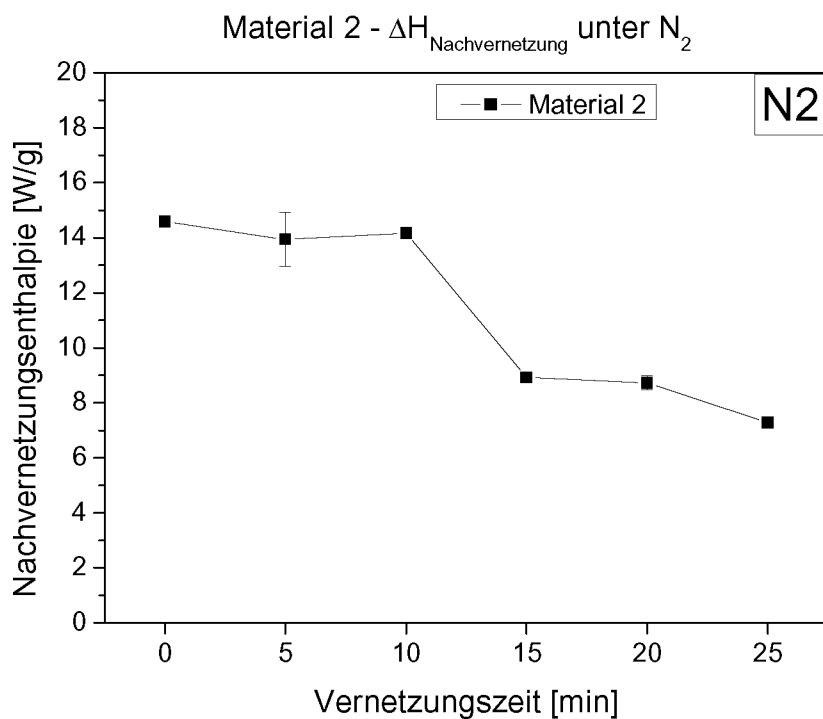


Abb. 4.4: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 2 unter N_2 als Funktion der Vernetzungszeit

vorvernetztes Material müsste demnach eine geringere Nachvernetzungsenthalpie als das unvernetzte aufweisen. Damit ist die Vernetzungsenthalpie des unvernetzten Materials deutlich zu niedrig. Vor dem Hintergrund der unbekanntenen Formulierung und der unbekanntenen Reaktionskinetik ist dies nicht eindeutig zu begründen. Der Abfall der Nachvernetzungsenthalpie von 5 min bis 25 min Vernetzungszeit ist jedoch signifikant und stellt einen möglichen Ansatzpunkt zur Ermittlung des Vernetzungsgrades über Korrelation mit Gelanteilanalysen dar.

Der in Abbildung 4.4 dargestellte Verlauf der Nachvernetzungsenthalpie in Abhängigkeit von der Vorvernetzung für Material 2 zeigt die Ausbildung zweier Plateaus. Das unvernetzte Material 2 sowie die 5- und 10-minütige Vorvernetzungsstufe befinden sich in einer Hochlage, die Enthalpien liegen zwischen 14,0 J/g (M2 – 5 min) und 14,6 J/g (M2 – unvernetzt). Die restlichen drei Vorvernetzungsstufen von 15, 20 und 25 Minuten Vernetzungszeit beschreiben eine Tieflage, deren Enthalpiewerte von 8,9 J/g (M2 – 15 min) auf 7,3 J/g (M2 – 25 min) geringfügig sinken.

Abbildung 4.5 und Abb. 4.6 zeigen die Ergebnisse der Peak-Fit-Berechnung für beide Standard-Cure-Typen. Dabei wurde der Doppelpeak in zwei Einzelpeaks aufgesplittet. Peak 1 entspricht dem Peak bei niedrigerer Temperatur, Peak 2 jenem bei höherer. Für Material 1 weist die unvernetzte Type auch bei der Aufspaltung in Einzelpeaks für beide Peaks eine auffallend niedrige Enthalpie auf. Die Enthalpie von Peak 1 steigt vom unvernetzten Zustand von 4,1 J/g bis zum 10 Minuten vernetzten auf 4,6 J/g an und fällt anschließend erst leicht, dann stark bis zum 20 Minuten vernetzten Zustand auf 2,7 J/g ab. Der darauffolgende Anstieg auf 3,3 J/g ist phänomenologisch nicht schlüssig, kann aber als Folge der Peak-Fitting-Methodik künstlich erzeugt worden sein. Als Fitting-Modell wurde eine symmetrische Gauss-Lorentz-Funktion herangezogen, die voraussetzt, dass die einander überlagernden Reaktionsvorgänge ebenfalls eine symmetrische Enthalpiefreisetzung bewirken, was nicht verifiziert wurde. Die Enthalpie von Peak 2 zeigt für die vernetzten Materialien einen monoton abfallenden Verlauf, der für die ersten drei Vernetzungsstufen leicht (von 5,2 J/g auf 4,4 J/g), dann stark ausgeprägt ist (4,4 J/g auf 1,4 J/g).

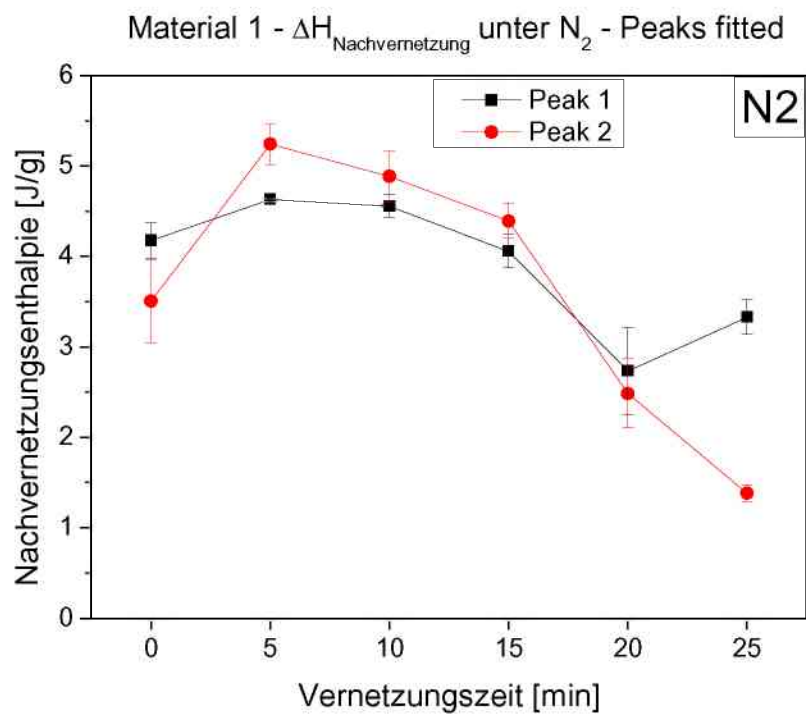


Abb. 4.5: Enthalpie der gefitteten Nachvernetzungspeaks für Material 1 als Funktion der Vernetzungszeit

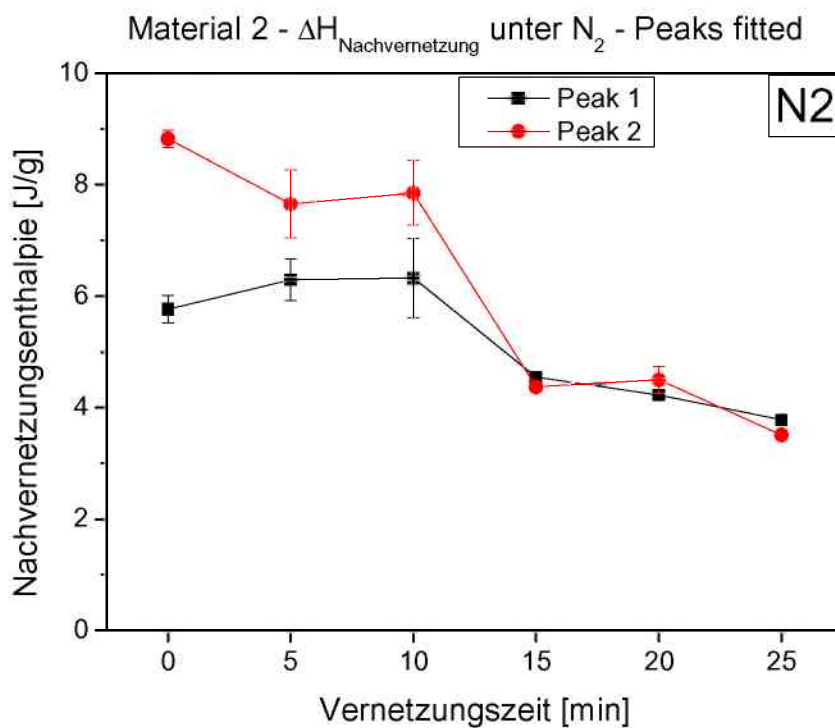


Abb. 4.6: Enthalpie der gefitteten Nachvernetzungspeaks für Material 2 als Funktion der Vernetzungszeit

Für Material 2 zeigt das Peak-Fitting (Abb. 4.6), dass sich die Einzelpeaks ähnlich dem Verlauf der Gesamtenthalpie verhalten. Sie unterscheiden sich in der Hochlage, wo das Niveau von Peak 2 (ca. 8 J/g) signifikant über jenem von Peak 1 (ca. 6 J/g) liegt. In der Tieflage verlaufen sie leicht ähnlich um ca. 4 J/g.

Die in Tabelle 4.1 angeführten Temperaturen der beiden Nachvernetzungspeaks, machen deutlich, dass Peak 2 relativ konstant auf ca. 190°C bleibt, während die Werte für Peak 1 leicht ansteigen (M1 - Unvernetzt 165° gegenüber 168°C für M1 – 25 min; M2 – Unvernetzt 166°C gegenüber 172°C für M2 – 25 min).

4.1.2 Fast Cure Materialien – DSC unter Stickstoffatmosphäre

Die DSC-Kurven der Fast Cure Materialien 3 und 4 sind in Abb. 4.7 bzw. Abb. 4.8 angeführt. Die Kurven zeigen die gleichen Abschnitte und die gleichen Charakteristika wie bei Material 1 und Material 2. Der Glasübergangsbereich verläuft von ca. -40°C bis + 20°C, der Schmelzbereich von ca. 30°C bis 80°C und der Nachvernetzungsbereich von ca. 115°C bis 190°C. Tabelle 4.2 gibt für

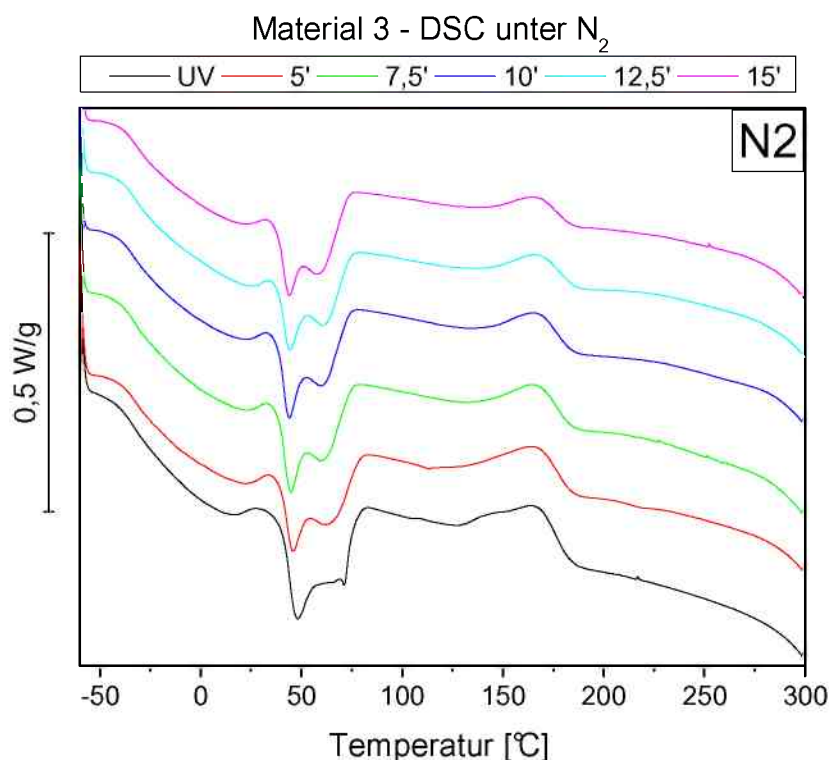


Abb. 4.7: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA Folien des Typs Fast Cure Material 3 unter N₂

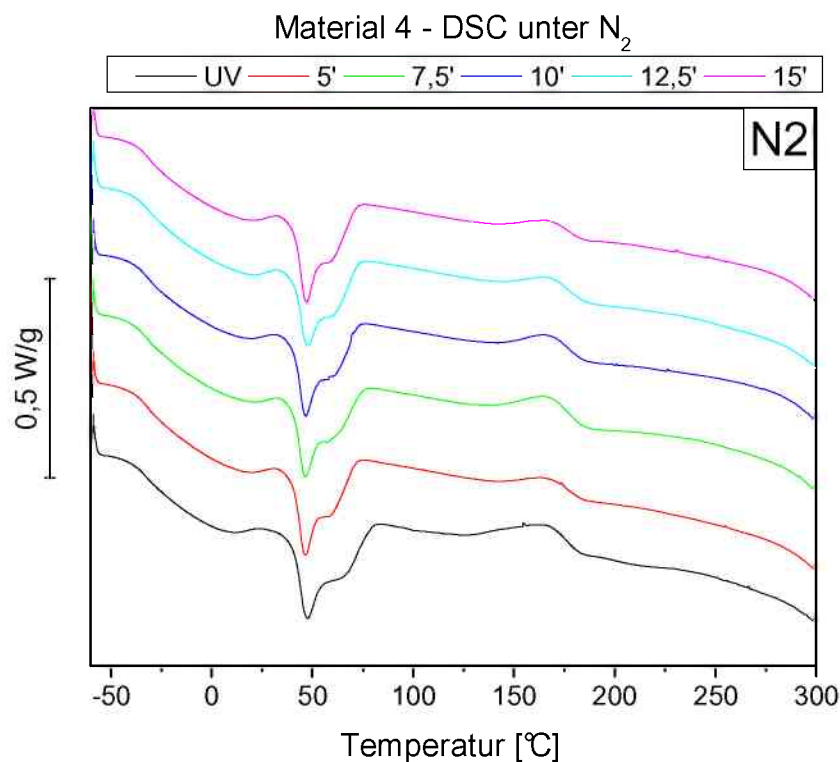


Abb. 4.8: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA Folien des Typs Fast Cure Material 4 unter N_2

Material 3 und Material 4 die Werte von Schmelzenthalpie und Nachvernetzungsenthalpie sowie die zugehörigen Peaktemperaturen wieder. Die Peaktemperaturen der Nachvernetzungsenthalpie entstammen wiederum einer Peak-Fitting-Analyse.

Die vernetzten Materialien weisen gegenüber den jeweiligen unvernetzten Typen einen geringfügig breiteren Glasübergangsbereich auf (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Schmelzwärme der vorvernetzten Typen von Material 3 liegt zwischen 19 J/g und 22 J/g. Die Schmelzenthalpien der vorvernetzten Typen von Material 4 betragen etwa 22 J/g bis 23 J/g. Der Kristallinitätsgrad der unterschiedlich stark vernetzten Typen ändert sich demnach nicht wesentlich. Die Schmelzenthalpien der unvernetzten Materialtypen von M3 und M4 sind signifikant erhöht. Sie betragen 29 J/g für M3 und 31 J/g für M4, was auf die Erniedrigung des Kristallinitätsgrades infolge der Vorvernetzung hinweist. Alle Schmelzpeaks zeigen wie die Standard-Cure-Typen die Form eines breiten Doppelpeaks. Dies ist wiederum durch das Vorhandensein eines Spektrums von kristallinen Morphologien erklärbar. Die Temperatur des scharf ausgeprägten Schmelzpeaks nimmt für Material 3

kontinuierlich von 48°C (M3 – Unvernetzt) auf 44°C (M3 – 15 min) ab. Für Material 4 bleibt der Peak bei ca. 47°C.

Der exotherme Bereich der Nachvernetzung erstreckt sich von etwa 115°C bis 190°C. Die Fast-Cure EVA-Typen vernetzen bei deutlich niedrigeren Temperaturen als die Standard-Cure Typen (Unterschied der Peak-Temperaturen 10 – 20°C). Die Ausprägung des exothermen Messsignals erfolgt als Doppelpeak, der mit steigender Vernetzungsdauer schwächer wird und in einen Einzelpeak überzugehen scheint.

Tabelle 4.2: Thermoanalytische Kennwerte der unterschiedlich vernetzten Standard Cure Materialien M3 und M4

DSC N2	Schmelzen		Nachvernetzung		
	Enthalpie [J/g]	Temperatur [°C]	Enthalpie [J/g]	Temperatur 1 [°C]	Temperatur 2 [°C]
M3 Unvernetzt	-29,2	48	19,6	150	168
M3 5 min	-21,9	46	14,9	153	168
M3 7,5 min	-22,0	45	10,9	155	168
M3 10 min	-20,9	45	9,3	156	169
M3 12,5 min	-19,3	44	7,9	157	169
M3 15 min	-19,7	44	6,8	156	169
M4 Unvernetzt	-30,9	48	13,3	152	168
M4 5 min	-23,1	46	12,9	153	168
M4 7,5 min	-22,4	46	9,8	156	169
M4 10 min	-23,5	47	8,3	156	168
M4 12,5 min	-22,7	47	7,4	156	169
M4 15 min	-23,4	47	5,6	159	170

Abbildung 4.9 und Abb. 4.10 zeigen die Nachvernetzungsenthalpien für Material 3 und 4 in Abhängigkeit von der Vorvernetzung. Für Material 3 fällt die Nachvernetzungsenthalpie streng monoton vom unvernetzten Zustand zum 15 min vernetzten Zustand von 19,6 J/g auf 6,9 J/g ab. Im Falle von Material 4 bleibt die Nachvernetzungsenthalpie für die unvernetzte und die 5 min vernetzte Stufe zuerst annähernd konstant (13,3 J/g bzw. 12,9 J/g), sinkt dann aber ebenfalls kontinuierlich auf 5,6 J/g nach 15 min Vernetzungsdauer.

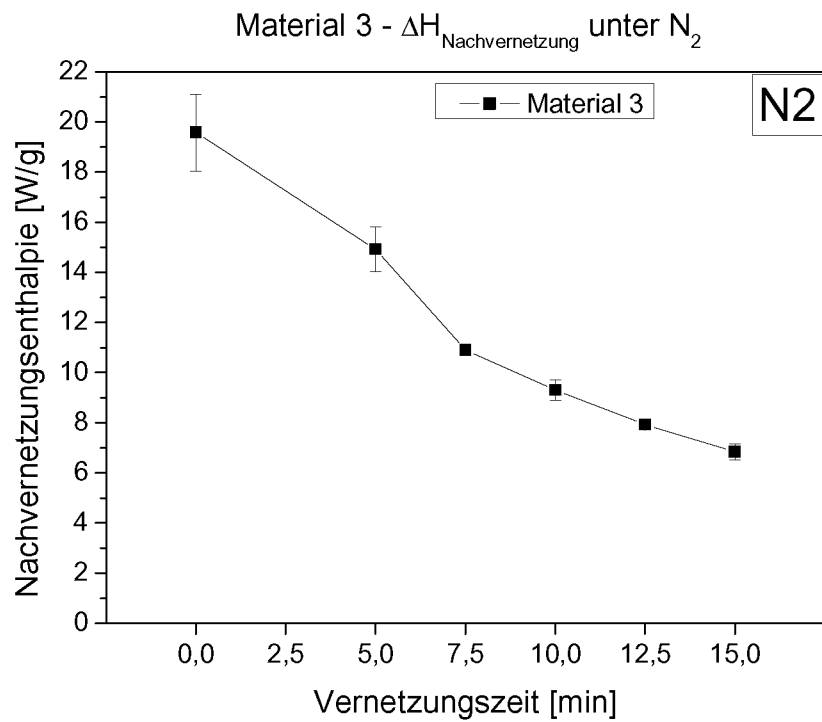


Abb. 4.9: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 3 unter N_2 als Funktion der Vernetzungszeit

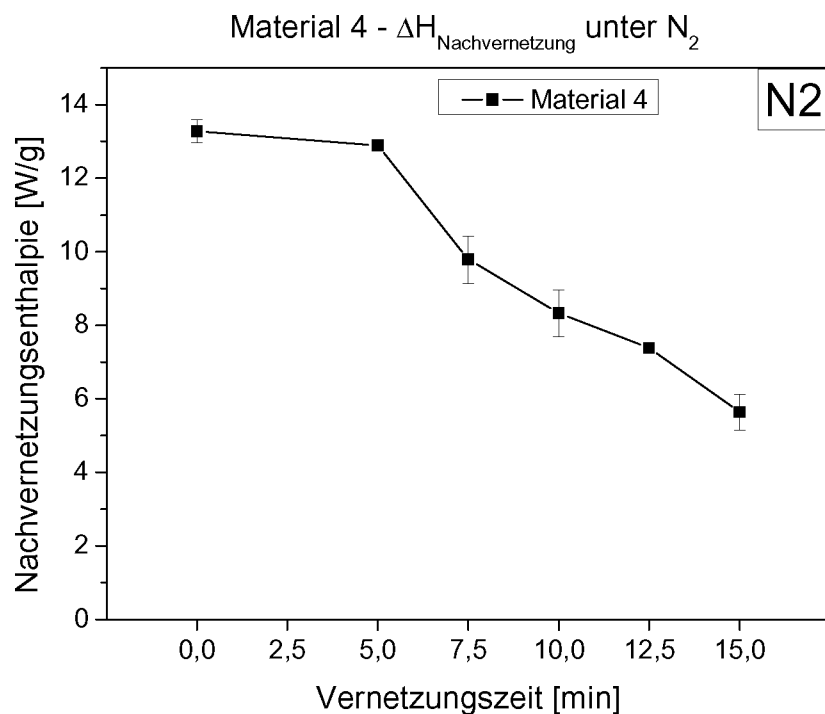


Abb. 4.10: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 4 unter N_2 als Funktion der Vernetzungszeit

Abbildung 4.11 und Abb. 4.12 zeigen die Ergebnisse der Peak-Fit-Analyse des Nachvernetzungsdoublepeaks für die Fast-Cure-Typen. Für Material 3 nehmen beide Peakenthalpien kontinuierlich ab (Peak 1: Unvernetzt 11,6 J/g, 15 min vernetzt 3,7 J/g; Peak 2: Unvernetzt 8 J/g, 15 min vernetzt 3,1 J/g). Peak 1 verzeichnet zwischen 5 min und 7,5 min Vernetzungsdauer einen verstärkten Abfall von 9,2 J/g auf 6 J/g. Da für Fast-Cure EVA-Typen die Vernetzungsdauer, um einen Gelanteil von 80 % zu erreichen, ca. 8 bis 10 min beträgt, weist der Abfall darauf hin, dass im Bereich von 5 bis 7,5 min die Vernetzungsreaktion verstärkt abläuft.

Die in Abb. 4.12 angeführten Verläufe der Einzelpeaks der Nachvernetzungsenthalpie von Material 4 zeigen für Peak 1 einen ähnlichen Verlauf wie bei Material 3. Nach einem nur leichten Abfall zwischen 0 und 5 min Vorvernetzungszeit von 8,6 J/g auf 8,3 J/g erfolgt bei Erhöhung der Vernetzungsdauer auf 7,5 min ein signifikanter Abfall der Enthalpie auf 5,5 J/g. Im Anschluss sinkt sie kontinuierlich von 4,5 J/g für 10 min Vorvernetzung auf 3,7 J/g für die 15 min vernetzte Vernetzungsstufe. Die Enthalpie von Peak 2 ist einer geringeren Änderung unterworfen. Sie bleibt für 0 bis 5 min Vernetzungsdauer ebenfalls konstant auf 4,6 J/g und fällt dann bis 12,5 min auf 3,4 J/g ab. Von 12,5 min auf 15 min (2 J/g) ist die Abnahme ausgeprägter.

Die in Tabelle 4.2 angeführten Temperaturen der beiden Nachvernetzungspeaks zeigen, dass Peak 2 relativ konstant auf ca. 169°C bleibt, während die Werte für Peak 1 leicht ansteigen (M3 - Unvernetzt 151°C gegenüber 157°C für M1 – 20 min; M2 – Unvernetzt 152°C gegenüber 159°C für M4 – 25 min).

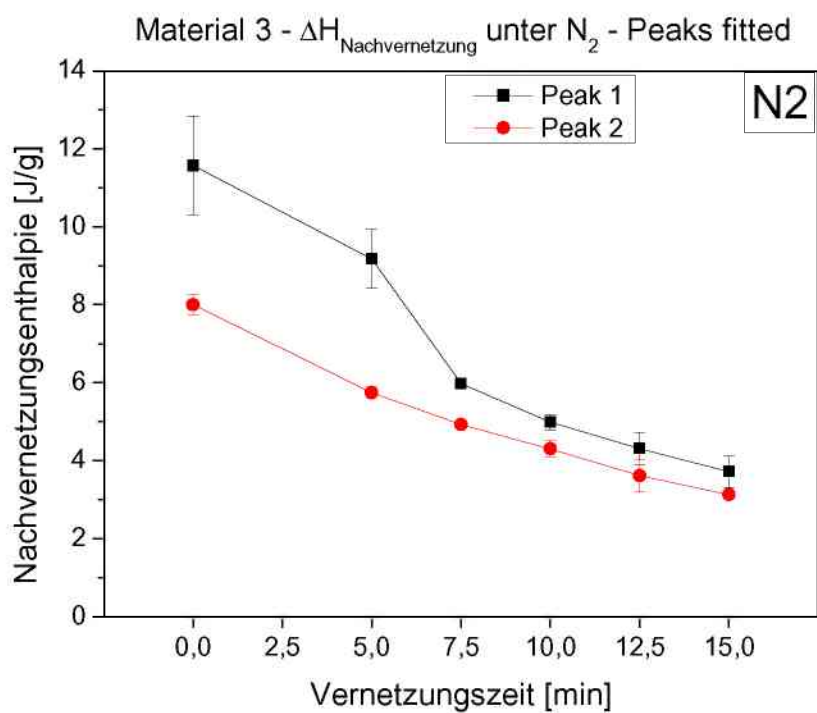


Abb. 4.11: Peak-Fit der Nachvernetzungsenthalpien von Material 3 unter N_2 in Abhängigkeit von der Vorvernetzungsdauer

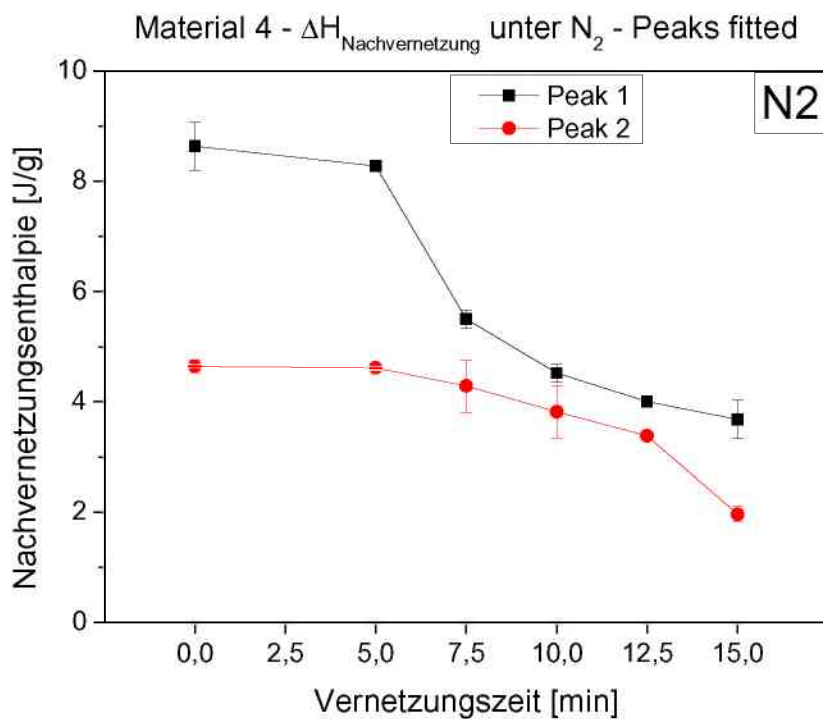


Abb. 4.12: Peak-Fit der Nachvernetzungsenthalpien von Material 4 unter N_2 in Abhängigkeit von der Vorvernetzungsdauer

4.1.3 Standard Cure Materialien– DSC unter Umgebungsluft

Abbildung 4.13 und 4.14 zeigen die Messkurven von Material 1 und Material 2 aus DSC-Messungen unter Umgebungsluft. Die Messkurven weisen neben dem Glasübergang von ca. -40°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, den als Doppe lpeaks ausgeprägten Bereichen des Schmelzvorganges (von ca. 30°C bis 80°C) und der Nachvernetzung von ca. 150°C bis 210°C einen stark exothermen Oxidationsbereich über 200°C auf. Tabelle 4.3 zeigt die in den DSC-Messungen unter Umgebungsluft ermittelten Kennwerte für Schmelzenthalpie, Schmelzpeaktemperatur und Nachvernetzungsenthalpie der beiden Standard-Cure EVA-Typen

Der Glasübergang der vorvernetzten Stufen beider EVA-Typen ist infolge der Vernetzung gegenüber den unvernetzten Werkstoffen leicht verbreitert. Die Schmelzenthalpien aller vernetzten Materialien liegen bei ca. 21 J/g . Die unvernetzten Werkstoffe zeigen aufgrund eines höheren Kristallinitätsgrades höhere Schmelzwärmen ($27,5\text{ J/g}$ für Material 1; $25,2\text{ J/g}$ für Material 2). Die Temperaturen des Schmelzpeaks für die verschiedenen Vernetzungsstufen beider EVA-Typen unterscheiden sich nicht signifikant. Sie liegen für Material 1 zwischen ca. 48°C und 50°C , für Material 2 zwischen ca. 47°C und 48°C . Die Nachvernetzungsenthalpien betragen für Material 1 $6,7\text{ J/g}$ (M1 – 5 min vernetzt) bis $10,7\text{ J/g}$ (M1 – 15 min vernetzt). Für Material 2 liegen die ermittelten Nachvernetzungsenthalpien zwischen $10,20\text{ J/g}$ (M2 – 25 min vernetzt) und $15,89\text{ J/g}$ (M2 – 15 min vernetzt).

Die Abbildungen 4.15 und 4.16 stellen die Verläufe der Nachvernetzungsenthalpien aus DSC-Messungen unter Luft für Material 1 und Material 2 dar. Aus den Diagrammen lässt sich kein signifikanter Trend einer kontinuierlichen Veränderung der Nachvernetzungsenthalpien ableiten. Die kürzer vernetzten Materialien weisen gegenüber den länger vernetzten keine höhere Wärmetönung auf. Im Gegenteil werden die Maxima der Enthalpien für längere Vernetzungszeiten gemessen (M1 – 15 und 20 min vernetzt; M2 – 15 min vernetzt). Dies ist phänomenologisch nicht schlüssig. Weiters ist die Streuung der Ergebnisse groß, sodass lediglich für Material 2 und 15 min Vernetzungsdauer eine signifikant erhöhte Enthalpie abzuleiten ist.

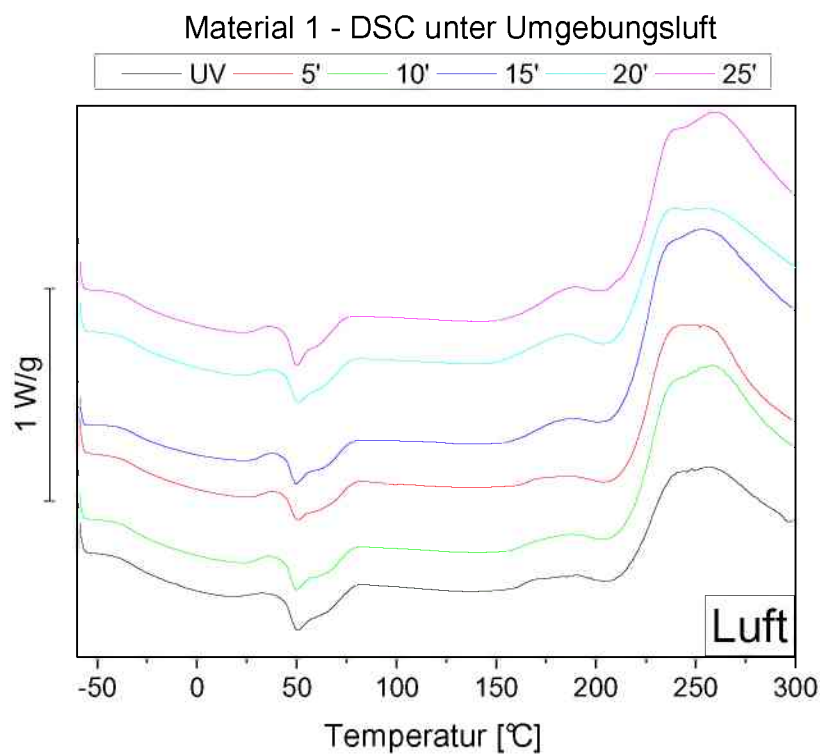


Abb. 4.13: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard Cure Material 1 unter Umgebungsluft

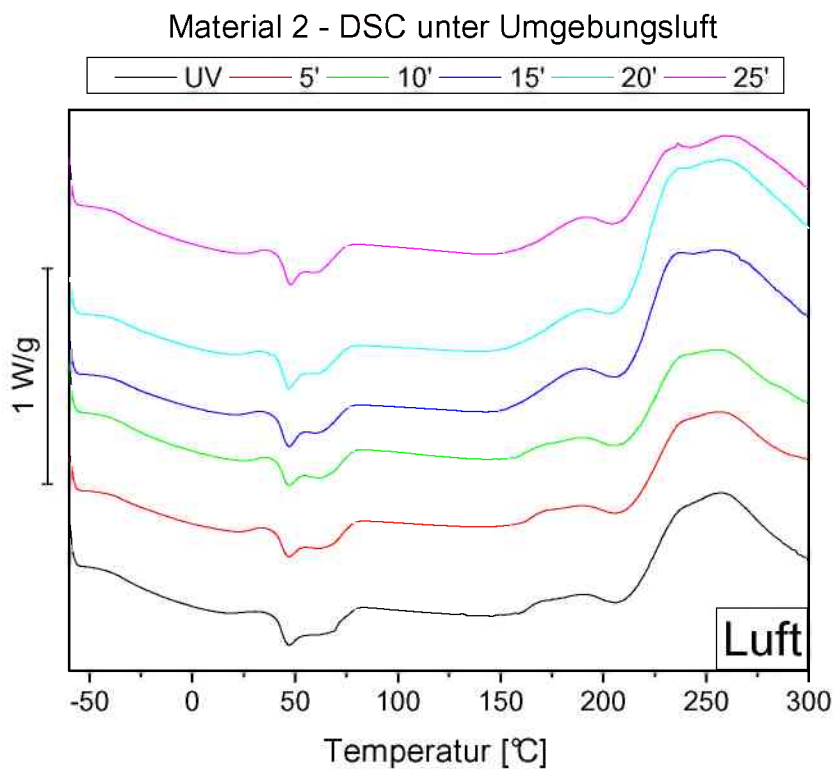


Abb. 4.14: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard Cure Material 2 unter Umgebungsluft

Tabelle 4.3: Ergebnisse aus DSC-Messungen an Luft für M1 und M2

DSC Luft	Schmelzen		Nachvernetzungs- enthalpie [J/g]
	Enthalpie [J/g]	Temperatur [°C]	
M1 Unvernetzt	-27,5	50	6,8
M1 5 min	-20,8	47	6,7
M1 10 min	-21,8	48	7,6
M1 15 min	-20,6	48	10,7
M1 20 min	-21,7	49	10,6
M1 25 min	-21,2	49	7,2
M2 Unvernetzt	-25,2	48	11,7
M2 5 min	-21,7	47	10,8
M2 10 min	-21,0	47	11,5
M2 15 min	-21,3	47	15,9
M2 20 min	-21,6	47	11,4
M2 25 min	-21,1	48	10,2

Die fehlende Aussagekraft der Messergebnisse ist aufgrund der an Umgebungsluft durchgeführten Messungen erklärbar. Die radikalische Vernetzungsreaktion kann aufgrund von Sauerstoff gehemmt werden, da Radikale mit Sauerstoff Peroxiradikale bilden, die sehr langsam weiterreagieren (Cramer et al., 2008). Dies behindert die Enthalpiefreisetzung, weshalb die kürzer vernetzten Materialien während der DSC-Messung keine erhöhten Wärmemengen produzieren. Ein weiterer Grund ist durch Betrachtung der Veränderung der Basislinie der Messkurven in Abb. 4.13 und 4.14 ersichtlich: Der exotherme Nachvernetzbereich geht für beide Materialien direkt in den stark exothermen Oxidationsbereich über. Aus dem Drift der Basislinie kann geschlossen werden, dass die Peaks ineinander übergehen. Der Nachvernetzungspeak ist daher nicht vollständig zu isolieren. Die Messung unter Umgebungsluft ist deswegen zur Charakterisierung des Vernetzungsgrades nicht anwendbar.

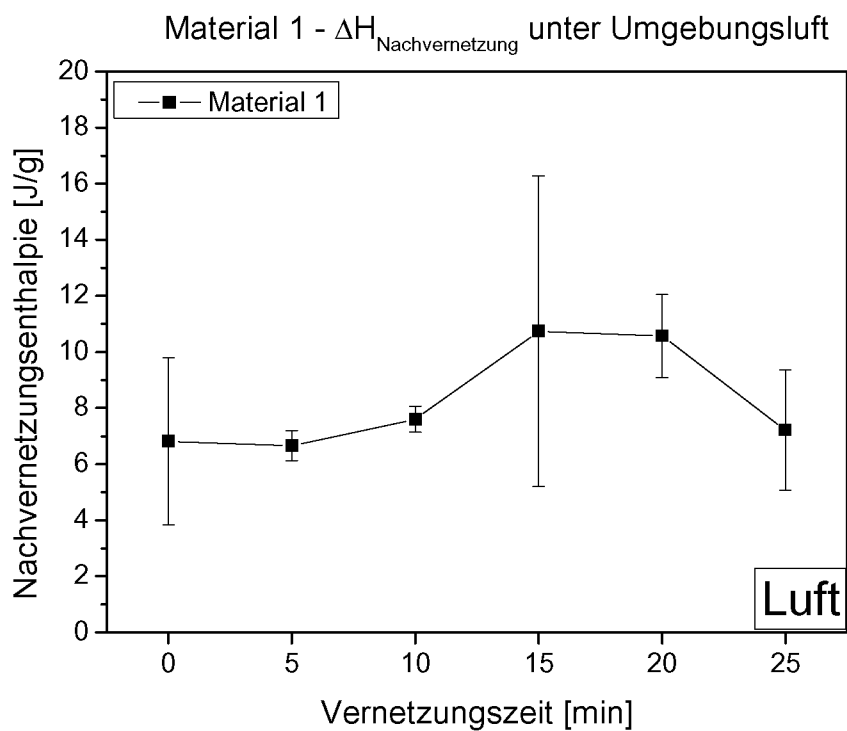


Abb. 4.15: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 1 unter Umgebungsluft als Funktion der Vernetzungszeit

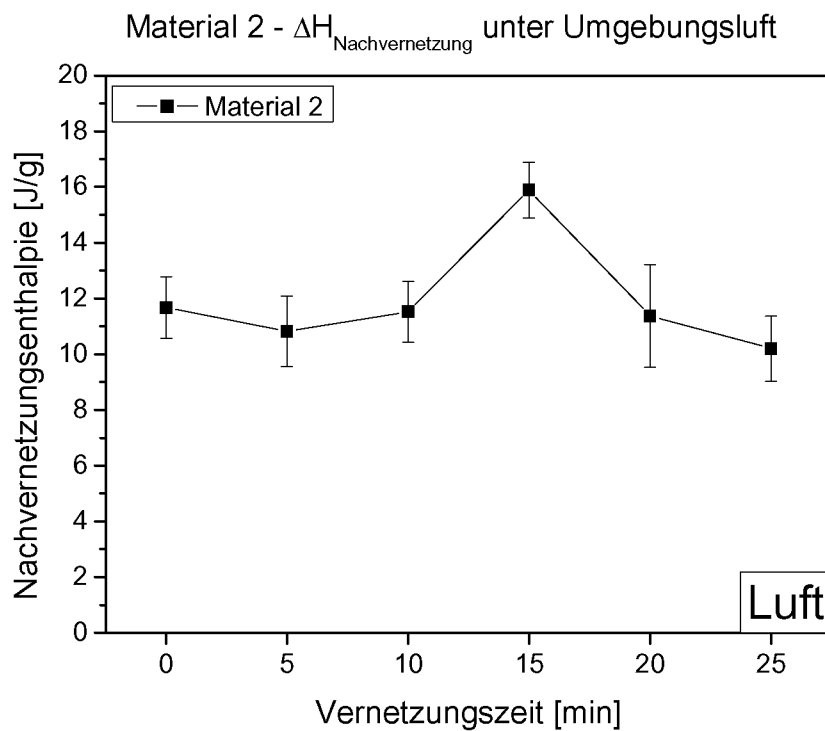


Abb. 4.16: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 2 unter Umgebungsluft als Funktion der Vernetzungszeit

4.1.4 Fast Cure Materialien– DSC unter Umgebungsluft

Abbildung 4.17 und 4.18 zeigen die Messkurven von Material 3 und Material 4 aus DSC-Messungen unter Umgebungsluft. Analog zu den Messergebnissen der Standard-Cure Materialien weisen die Messkurven neben dem Glasübergang von ca. -40°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, den Doppelpeaks des Schmelzvorgangs (von ca. 30°C bis 80°C) und der Nachvernetzung von ca. 130°C bis 190°C einen stark exothermen Oxidationsbereich über 200°C auf. Tabelle 4.4 zeigt die in den DSC-Messungen unter Umgebungsluft ermittelten Kennwerte für Schmelzenthalpie, Schmelzpeaktemperatur und Nachvernetzungsenthalpie der beiden Fast-Cure EVA-Typen.

Wiederum ist eine leichte Verbreiterung des Glasübergangs der vernetzten Materialien erkennbar. Die Schmelzenthalpien aller vernetzten Materialien liegen bei ca. 19 bis 20 J/g. Der höhere Kristallinitätsgrad der unvernetzten Werkstoffe schlägt sich in den höheren Schmelzwärmen nieder (22,9 J/g für Material 3; 24,6 J/g für Material 4). Die Temperaturen des Schmelzpeaks für die verschiedenen Vernetzungsstufen beider EVA-Typen unterscheiden sich nicht signifikant. Sie liegen bei ca. 52°C .

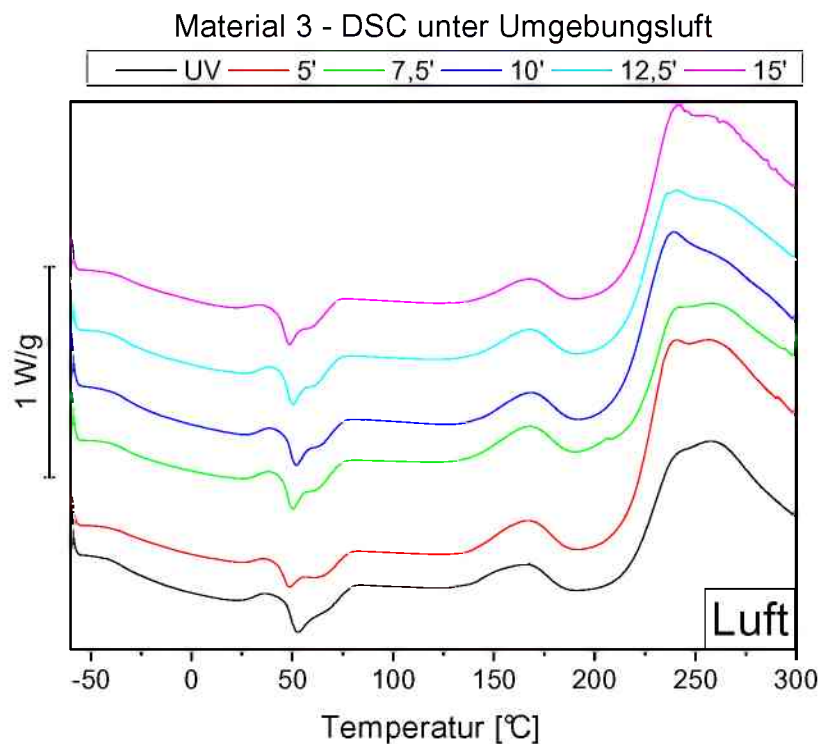


Abb. 4.17: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast Cure Material 3 unter Umgebungsluft

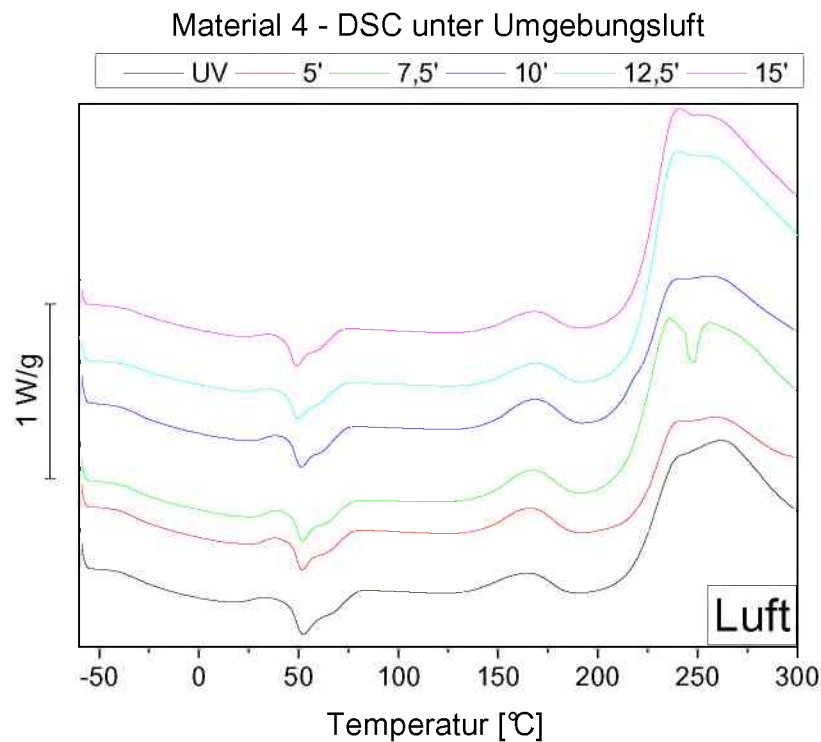


Abb. 4.18: DSC-Messkurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast Cure Material 4 unter Umgebungsluft

Tabelle 4.4: Ergebnisse aus DSC-Messungen an Luft für M3 und M4

DSC Luft	Schmelzen		Nach- vernetzungs- enthalpie [J/g]
	Enthalpie [J/g]	Temperatur [°C]	
M3 Unvernetzt	-22,9	51	21,4
M3 5 min	-20,0	50	24,9
M3 7,5 min	-18,3	50	23,6
M3 10 min	-18,6	50	22,4
M3 12,5 min	-18,4	50	18,3
M3 15 min	-19,8	50	17,3
<hr/>			
M4 Unvernetzt	-24,6	52	18,4
M4 5 min	-20,1	51	24,0
M4 7,5 min	-19,2	51	25,9
M4 10 min	-19,4	51	22,9
M4 12,5 min	-19,0	51	19,5
M4 15 min	-19,4	50	17,6

Abbildung 4.19 zeigt den Verlauf der Nachvernetzungsenthalpie für Material 3. Die Nachvernetzungsenthalpie steigt vom unvernetzten Material (21,4 J/g) zur 5 min vernetzten Stufe auf 24,9 J/g und sinkt dann kontinuierlich auf 17,3 J/g (M3 – 15

min vernetzt). Auffallend sind die im Vergleich zu den Messwerten in N₂-Atmosphäre deutlich höheren Nachvernetzungsenthalpien für die Fast-Cure Materialien. Der Abfall der Nachvernetzungsenthalpie ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Messungen unter Stickstoffatmosphäre.

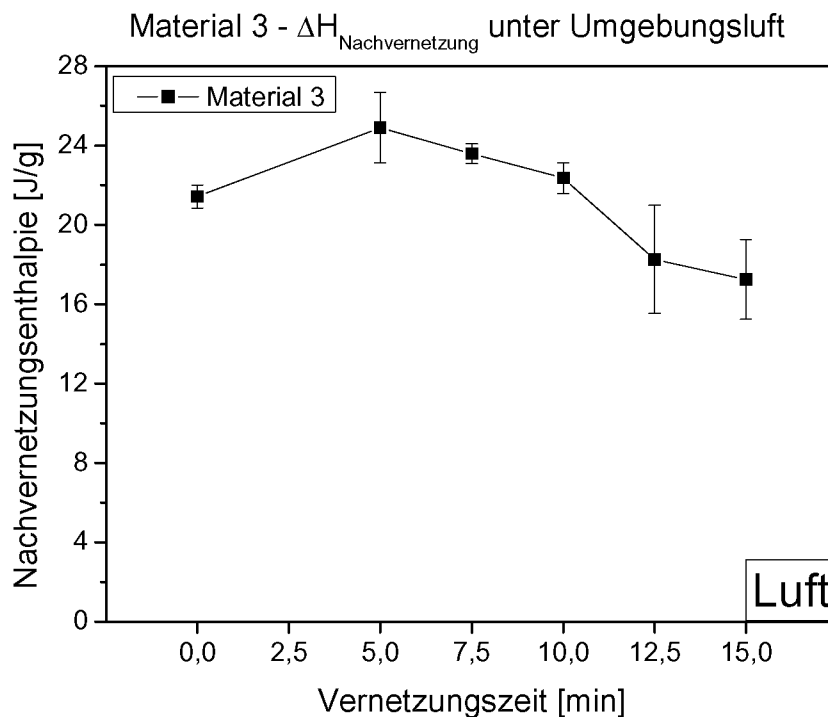


Abb. 4.19: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 3 unter Umgebungsluft als Funktion der Vernetzungszeit

Für Material 4 ist der Verlauf der Nachvernetzungsenthalpie in Abb. 4.20 dargestellt. Die Enthalpie steigt vom unvernetzten Material bis zum 7,5 min vernetzten von 18,4 J/g auf 25,9 J/g und sinkt dann kontinuierlich bis auf 17,6 J/g für das 15 vernetzte Material.

Die Verläufe der Nachvernetzungsenthalpien aus den Messungen unter Umgebungsluft zeigen für Material 3 verglichen mit den Messungen unter Stickstoffatmosphäre einen schwächer ausgeprägten Trend. Für Material 4 lässt der Kurvenverlauf der Nachvernetzungsenthalpie durch das Maximum bei 7,5 min keinen Zusammenhang zwischen Vernetzungszeit und Nachvernetzungsenthalpie erkennen. Die DSC-Messungen unter Umgebungsluft sind daher in Anbetracht der schlüssigen Ergebnisse der Messungen unter Stickstoffatmosphäre zu vernachlässigen.

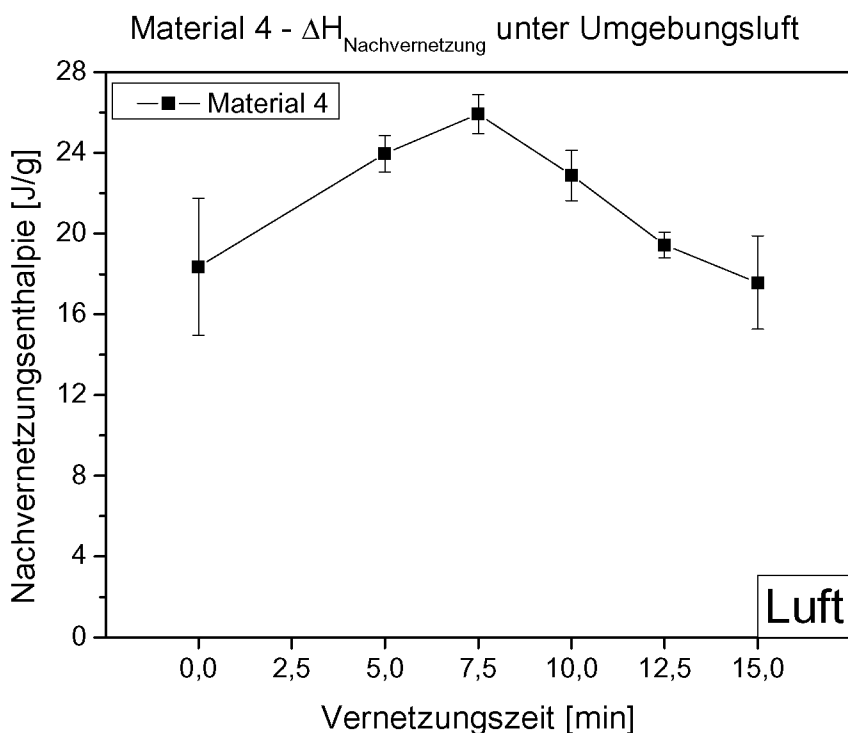


Abb. 4.20: Nachvernetzungsenthalpie der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 4 unter Umgebungsluft als Funktion der Vernetzungszeit

4.2 Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse

4.2.1 Standard Cure Materialien – DMA im Schermodus

Die Abbildungen 4.21 bis 4.24 zeigen für beide Standard-Cure Materialien die Verläufe von Speichermodul und Verlustfaktor aus DMA-Messungen im Schermodus. Wie in der Differentialthermoanalyse sind auch in den Messkurven der dynamisch-mechanischen Analyse der Glasübergangsbereich, der Schmelzbereich und der Nachvernetzungsbereich identifizierbar. Die unterschiedlichen Anfangswerte des Speichermoduls bei Temperaturen unter -30°C sind auf Einspannungseffekte zurückzuführen, die auch am verrauschten Messsignal des Verlustfaktors im niederen Temperaturbereich erkennbar sind. Die Kurven für Speichermodul und Verlustfaktor der Standard-Cure Materialien verlaufen bis ca. 50°C annähernd deckungsgleich. Lediglich das unvernetztes Material 2 zeigt im Verlauf des Speichermoduls im Bereich bis ca. 40°C leicht erhöhte Werte, die durch den höheren Kristallinitätsgrad des unvernetztes Materials erklärbar sind. Der Glasübergangsbereich reicht für beide Standard-

Cure Typen von ca. -30°C bis -10°C . Die Peakwerte des Verlustfaktors, dargestellt in Tabelle 4.5, liegen zwischen 0,42 und 0,47, die Peaktemperaturen betragen ca. -20°C . Ab ca. 50°C beginnen die Materialien aufzuschmelzen und in den Fließbereich überzugehen. Dies ist aus dem Abfall des Speichermoduls G' und dem gleichzeitig erfolgenden Anstieg des Verlustfaktors $\tan \delta$ ersichtlich. Mit dem Beginn des Aufschmelzvorganges erfolgt eine Aufspaltung der Kurven. Die weniger stark vernetzten Materialien zeigen gegenüber den stärker vernetzten eine größere Eigenschaftsänderung, der Abfall des Speichermoduls bzw. der Anstieg des Verlustfaktors fällt für die schwächer vernetzten Materialien stärker aus. Dies liegt daran, dass im Schmelzbereich die mechanischen Eigenschaften der Materialien von der Molmasse und damit von den kovalenten Vernetzungspunkten bestimmt werden (Sperling, 2006). Der Speichermodul des unvernetzten Material 1 fällt im Bereich von 50°C bis 75°C von 1,1 MPa auf 0,05 MPa ab, während das 20 min vernetzte Material 1 den schwächsten Abfall von 1,06 MPa auf 0,18 MPa verzeichnet. Der Speichermodul des unvernetzten Materials 2 nimmt in diesem Bereich von 0,86 MPa auf 0,03 MPa ab, während der

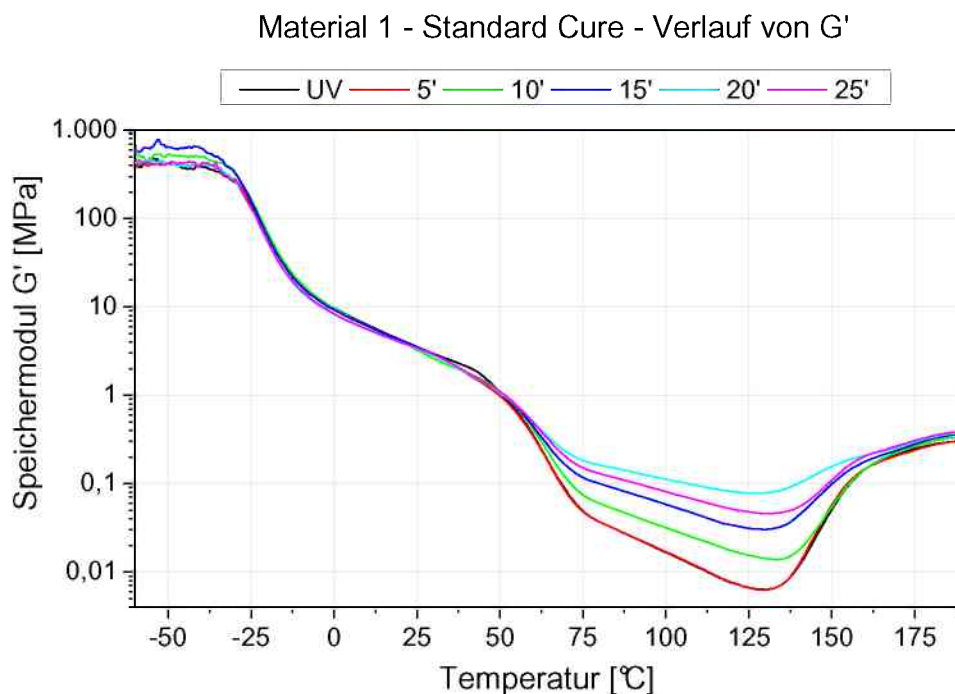


Abb. 4.21: Verlauf des Speichermoduls G' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 1

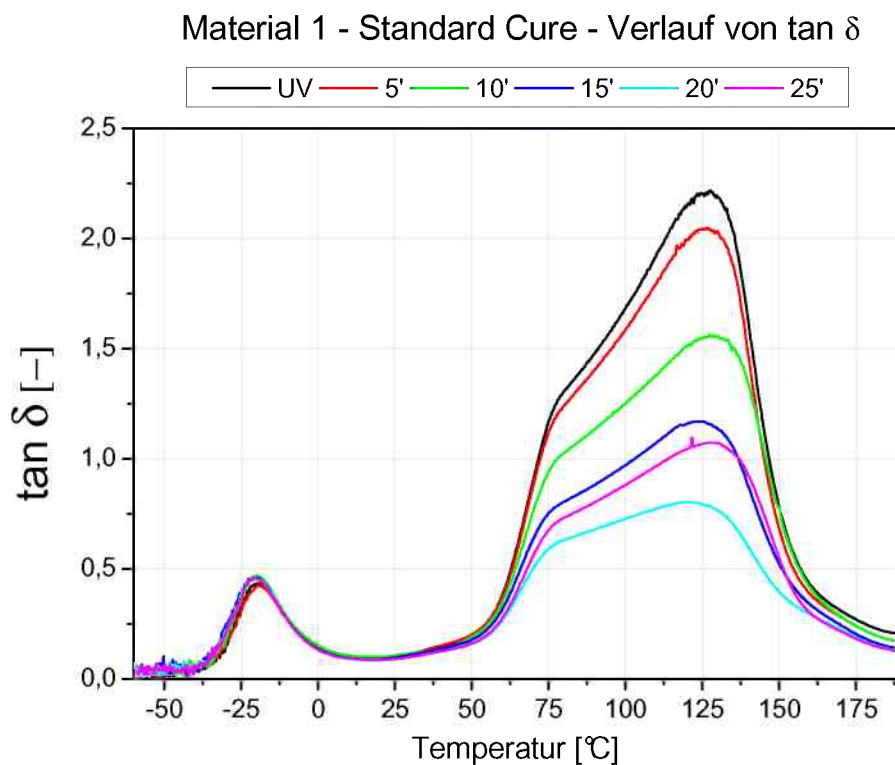


Abb. 4.22: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 1

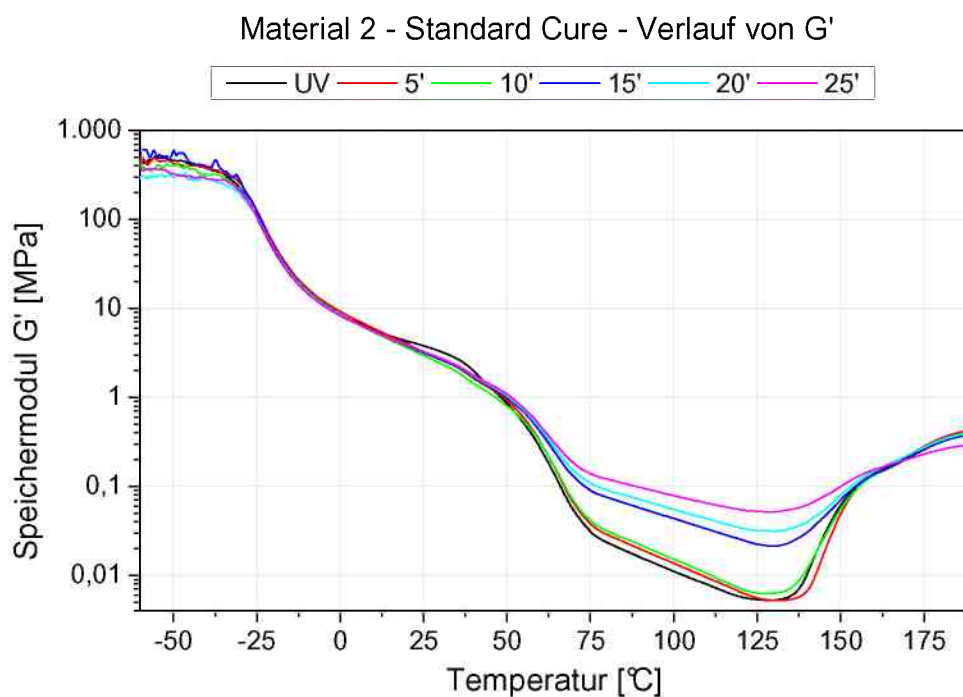


Abb. 4.23: Verlauf des Speichermoduls G' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 2

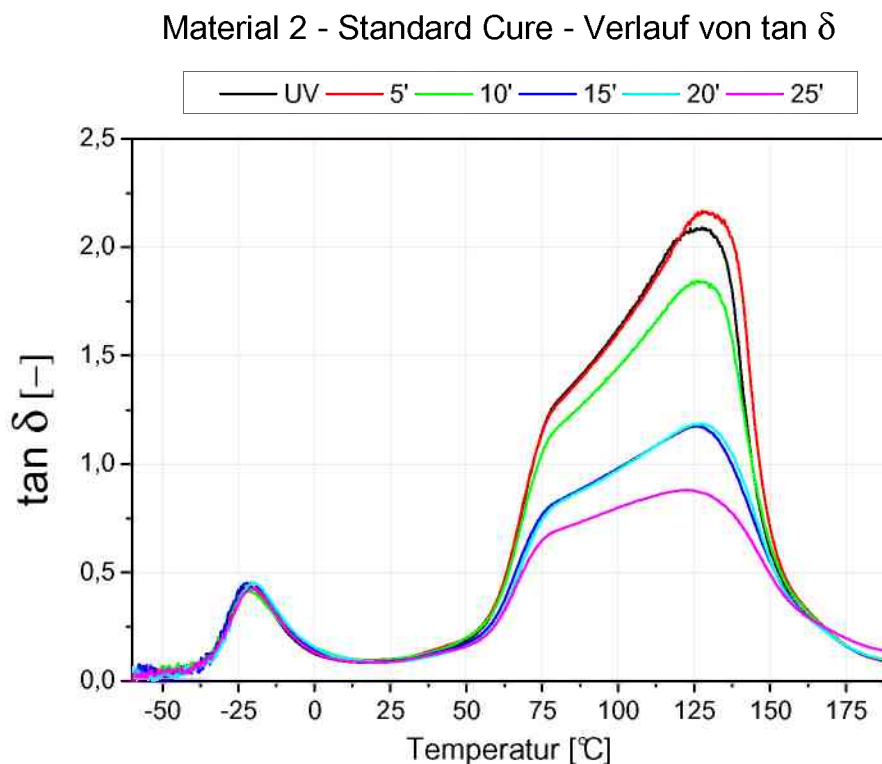


Abb. 4.24: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 2

schwächste Abfall von 1,09 MPa auf 0,14 MPa am 25 min vernetzten Material 2 gemessen wurde. Ab ca. 75°C nimmt die Steigung der Messkurven für Speichermodul und Verlustfaktor ab. Die Materialien sind nun vollkommen aufgeschmolzen. Die Speichermoduli fallen in diesem Bereich bis 130°C weniger stark ab, während analog dazu die Verlustfaktoren weniger stark ansteigen. Bei ca. 130°C erreichen die Kurven von Speichermodul und Verlustfaktor ihre Extremwerte. Anschließend setzt vermutlich der Nachvernetzungsprozess ein, der bis ca. 160°C mit einem starken Anstieg des Speichermoduls sowie einem starken Abfall des Verlustfaktors einhergeht. Über 175°C verlaufen die Speichermodulkurven auf einem annähernd gleichem Niveau von ca. 0,3 bis 0,4 MPa, was darauf hindeutet, dass die Materialien am Ende der DMA-Messung ähnliche Vernetzungsgrade aufweisen.

In den Abbildungen 4.21 und 4.22 fällt auf, dass sich das unvernetzte und das 5 min vernetzte Material 1 auch im Fließbereich nicht wesentlich unterscheiden. Es ist anzunehmen, dass die 5 min dauernde Vorvernetzung nicht ausreicht um ein

Netzwerk auszubilden, das sich auf die rheologischen Eigenschaften im Fließbereich auswirkt. Für Material 1 ist erst ab einer Vernetzungszeit von 10 min und darüber eine merkliche Eigenschaftsänderung im Fließbereich infolge der Vernetzung feststellbar. In Abbildung 4.25 sind die Werte von G'_{MIN} sowie $\tan \delta_{\text{MAX}}$ von Material 1 als Funktion der Vernetzungszeit dargestellt (s. Tabelle 4.6). Während G'_{MIN} einen kontinuierlichen Anstieg von 0,006 MPa (unvernetzt) auf 0,08 MPa (25 min vernetzt) verzeichnet, sinkt $\tan \delta_{\text{MAX}}$ von 2,22 (unvernetzt) auf 0,94 (25 min vernetzt). Die Peaktemperaturen von G'_{MIN} liegen bei ca. 130°C und unterscheiden sich nicht signifikant; die Peaktemperaturen von $\tan \delta_{\text{MAX}}$ zeigen eine leicht fallende Tendenz (M1 - Unvernetzt: 128°C; M1 – 25 min vernetzt: 121°C). Material 1 weist für die 20 min und 25 min vernetzten Materialien große Streuungen im Fließbereich auf (s. Tabelle 4.6). Die Ursache dieser Streuungen ist nicht eindeutig erklärbar. Möglicherweise ist das Auftreten der Streuungen auf eine inhomogene Vernetzung der Materialien zurückzuführen. Womöglich spielen auch Einspannungseffekte bei den nur 300 µm dicken Probekörpern eine Rolle.

Für Material 2 ist in Abbildung 4.23 ersichtlich, dass drei Typen, die unvernetzte, die 5 min und die 10 min vernetzte Variante von Material 2, im Fließbereich einen ähnlichen Verlauf des Speichermoduls G' aufweisen und erst die 15 min vernetzte Variante einen signifikant höheren Wert von G'_{MIN} aufweist. Abbildung 4.26 zeigt die Werte von G'_{MIN} sowie $\tan \delta_{\text{MAX}}$ für Material 2 (s. Tabelle 4.7). G'_{MIN} steigt für Material 2 von 0,005 (unvernetzt) auf 0,59 (25 min vernetzt). Auffällig sind die sprunghaften Anstiege von G'_{MIN} zwischen 10 min und 15 min sowie zwischen 20 min und 25 min. $\tan \delta_{\text{MAX}}$ sinkt im gleichen Bereich von 2,25 auf 0,82. Der Verlauf von $\tan \delta_{\text{MAX}}$ erfährt zwischen 10 min und 15 min Vernetzungsdauer die größte Änderung und ähnelt mit seiner Hoch- und Tieflage jenem der Nachvernetzungsenthalpie. Grund hierfür ist die Kinetik der Vernetzungsreaktion, die offenbar zwischen 10 min und 15 min einen hohen Umsatz verursacht, was sowohl in den thermischen Eigenschaften über DSC- als auch in den thermomechanischen Eigenschaften über DMA-Messungen detektierbar ist. Die Peaktemperaturen von G'_{MIN} und $\tan \delta_{\text{MAX}}$ von Material 2 liegen bei ca. 130°C bzw. 125°C und weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

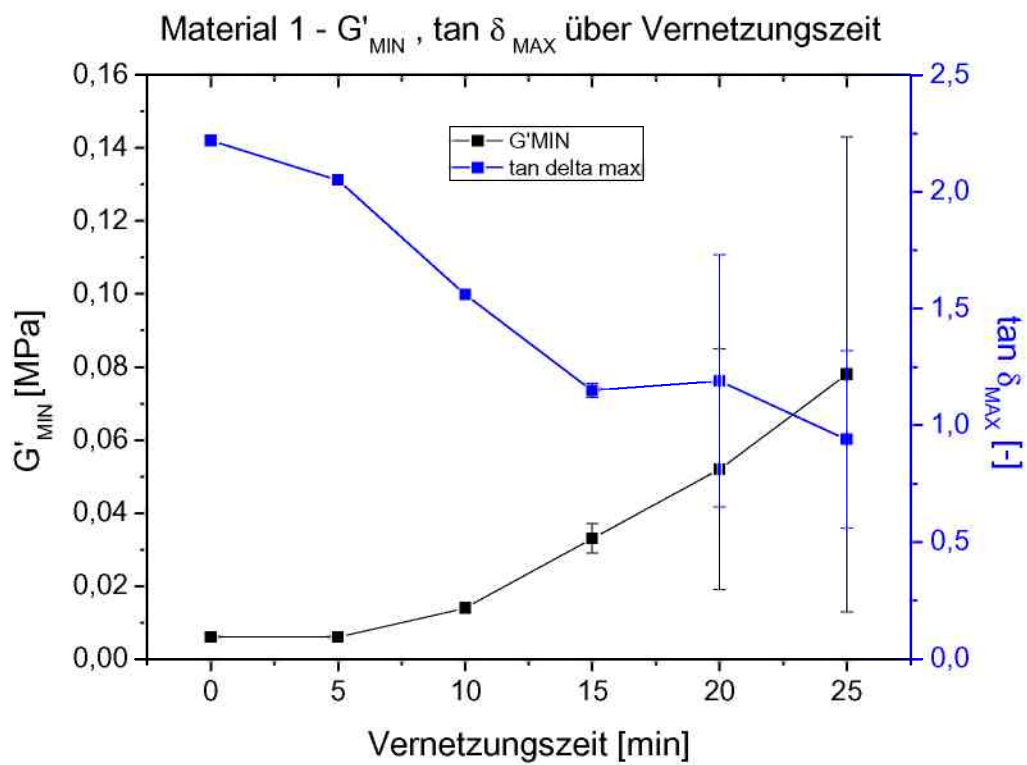


Abb. 4.25: G'_{MIN} und $\tan \delta_{\text{MAX}}$ der unterschiedlich vernetzten Materialien 1 als Funktion der Vernetzungszeit

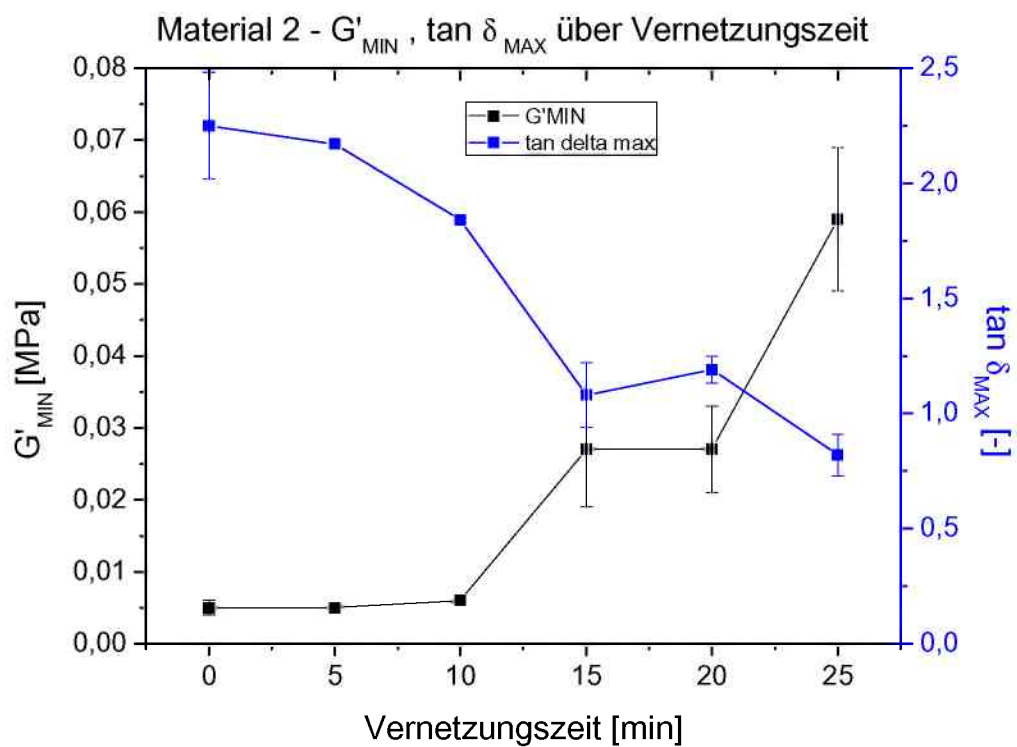


Abb. 4.26: G'_{MIN} und $\tan \delta_{\text{MAX}}$ der unterschiedlich vernetzten Materialien 2 als Funktion der Vernetzungszeit

Tabelle 4.5: Maximalwert des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich für M1 und M2

M1	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$		M2	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$	
	t_v [min]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]		Temperatur [°C]	t_v [min]
0	0,43 ± -	-19,5 ± -	0	0,44 ± 0,01	-20,8 ± 0,5
5	0,42 ± -	-19,6 ± -	5	0,44 ± 0,01	-20,6 ± 0,1
10	0,47 ± -	-20,1 ± -	10	0,43 ± 0,01	-21,0 ± 0,7
15	0,45 ± 0,01	-19,9 ± 0,0	15	0,46 ± 0,00	-20,5 ± 0,3
20	0,44 ± 0,02	-19,8 ± 1,3	20	0,43 ± 0,03	-20,6 ± 0,0
25	0,46 ± 0,01	-20,3 ± 0,4	25	0,45 ± 0,04	-20,6 ± 0,9

Tabelle 4.6: Minimalwert des Speichermoduls und Maximalwert des Verlustfaktors im Fließbereich für M1

M1	Fließbereich			
	Speichermodul G'		Verlustfaktor $\tan \delta$	
t_v [min]	G'_{MIN} [MPa]	Temperatur [°C]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]
0	0,006 ± -	129,8 ± -	2,22 ± -	127,6 ± -
5	0,006 ± -	129,9 ± -	2,05 ± -	126,5 ± -
10	0,014 ± -	133,3 ± -	1,56 ± -	127,4 ± -
15	0,033 ± 0,004	129,2 ± 0,5	1,15 ± 0,03	124,4 ± 0,5
20	0,052 ± 0,033	129,8 ± 2,7	1,19 ± 0,54	124,3 ± 3,2
25	0,078 ± 0,065	132,2 ± 3,0	0,94 ± 0,38	120,9 ± 3,8

Tabelle 4.7: Minimalwert des Speichermoduls und Maximalwert des Verlustfaktors im Fließbereich für M2

M2	Fließbereich			
	Speichermodul G'		Verlustfaktor $\tan \delta$	
t_v [min]	G'_{MIN} [MPa]	Temperatur [°C]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]
0	0,005 ± 0,001	130,4 ± 2,5	2,25 ± 0,23	125,1 ± 3,6
5	0,005 ± 0,000	130,5 ± 0,8	2,17 ± 0,00	129,8 ± 3,2
10	0,006 ± 0,000	127,7 ± 1,8	1,84 ± 0,01	126,2 ± 0,8
15	0,027 ± 0,008	129,2 ± 0,4	1,08 ± 0,14	123,1 ± 3,5
20	0,027 ± 0,006	130,7 ± 0,1	1,19 ± 0,06	124,9 ± 1,3
25	0,059 ± 0,010	128,3 ± 0,1	0,82 ± 0,09	124,1 ± 1,5

4.2.2 Fast Cure Materialien – DMA im Schermodus

In den Abbildungen 4.27 bis 4.30 sind die Verläufe des Speichermoduls G' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der beiden Fast-Cure Materialien aus DMA-Messungen im Schermodus dargestellt. Bei Temperaturen unter -30°C zeigen sich aufgrund von Einspannungseffekten unterschiedliche Anfangswerte des Speichermoduls in der Hochlage, die sich auch in einem verrauschten Messsignal des Verlustfaktors manifestieren. Der Glasübergangsbereich der beiden Fast-Cure Materialien erstreckt sich ca. von -30°C bis -10°C . Die Peakwerte des $\tan \delta$ – Maximums im Glasübergang betragen für Material 3 0,41 (M3 – unvernetzt) bis 0,47 (M3 -12,5 min vernetzt), für Material 4 0,44 (M4 – unvernetzt) bis 0,47 (M4 – 15 min vernetzt) (s. Tabelle 4.6). Die Peaktemperaturen betragen für Material 3 ca. -21°C und für Material 4 ca. -20°C . In Abbildung 4.27 ist ersichtlich, dass die unvernetzte sowie die 5 min vernetzte Variante von Material 3 bis ca. 35°C höhere Werte für den Speichermodul als die restlichen Materialien 3 aufweisen. Für das unvernetzte Material 3 sind die höheren Modulwerte durch den in den DSC-Messungen festgestellten höheren Kristallinitätsgrad erklärbar. Ein weiteres Indiz für

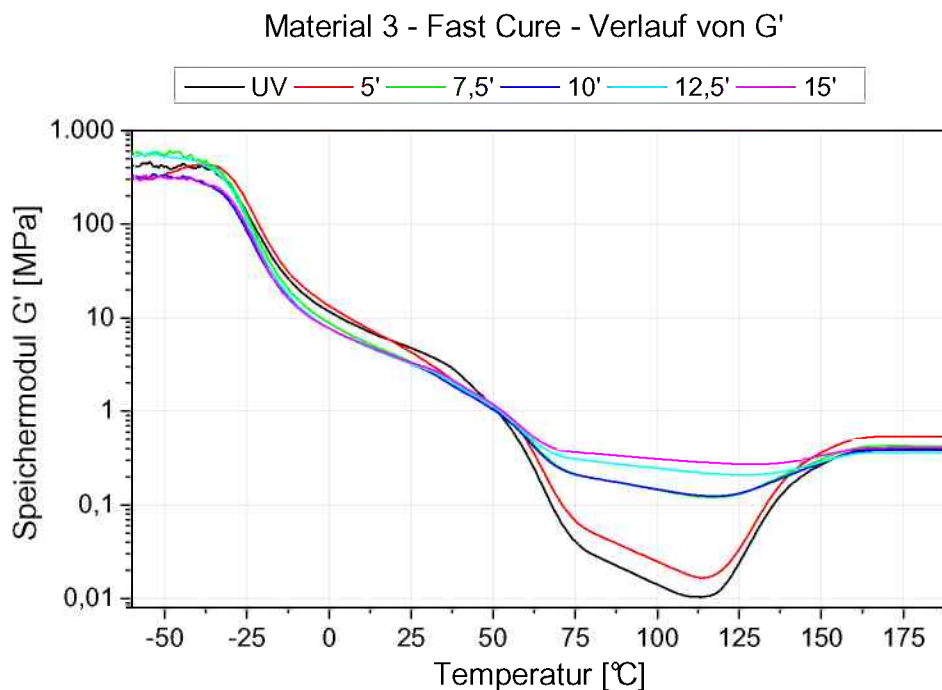


Abb. 4.27: Verlauf des Speichermoduls G' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 3

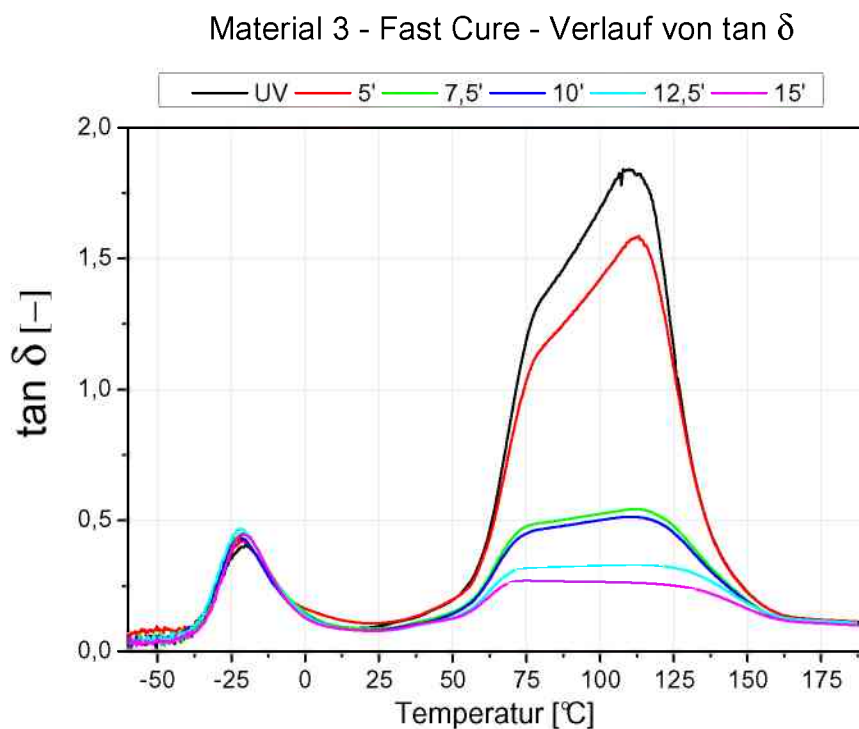


Abb. 4.28: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 3

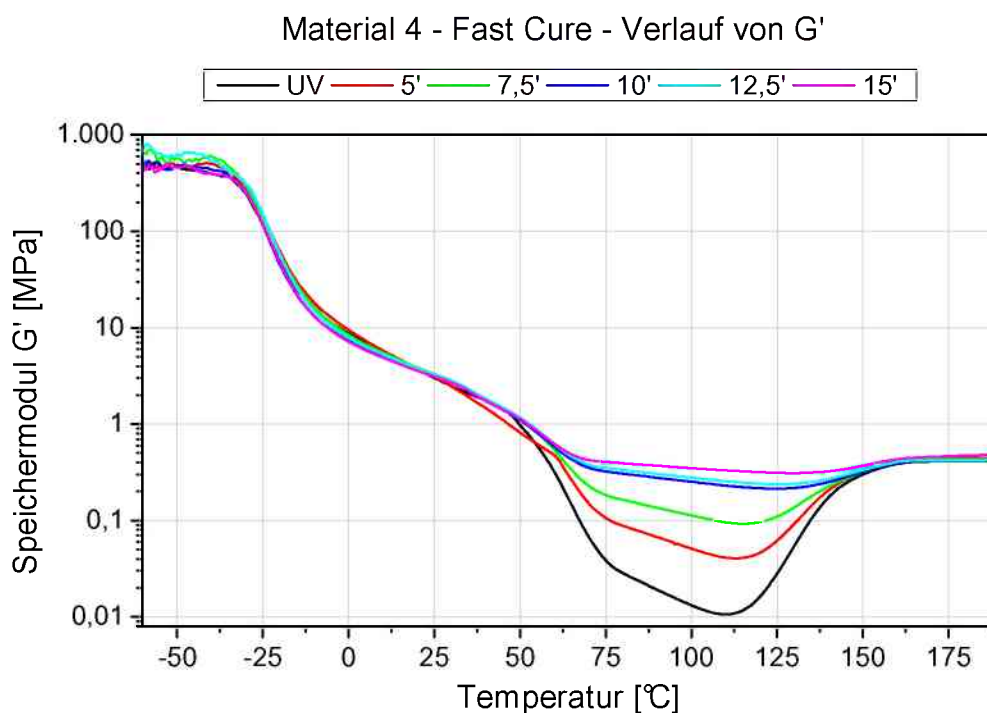


Abb. 4.29: Verlauf des Speichermoduls G' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 4

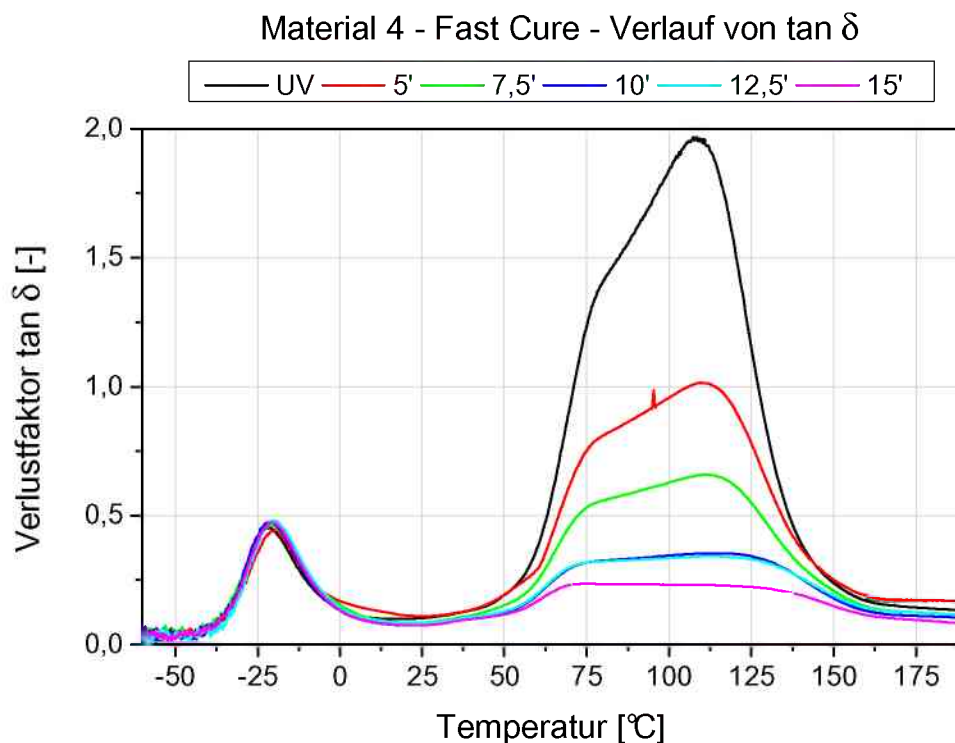


Abb. 4.30: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 4

Morphologieunterschiede sind die in Tabelle 4.6 angeführten Werte für das $\tan \delta$ -Maximum und die Peaktemperatur im Glasübergang, die für das unvernetzte Material 3 mit 0,41 und $-19,3 \text{ }^\circ\text{C}$ am niedrigsten sind. Laut Sung et al. (2005) schlägt sich der vernetzungsinduzierte Anstieg der amorphen Phase in höheren $\tan \delta$ – Werten im Glasübergang nieder. Zudem ist je nach Werkstoff bei steigendem Vernetzungsgrad ein Anstieg der Glasübergangstemperatur beobachtbar (Ebewele, 2000). Für das 5 min vernetzte Material 3 ist der von den länger vernetzten Materialien 3 abweichende Verlauf des Speichermoduls aufgrund der DSC-Schmelzenthalpien nicht durch die höhere Kristallinität zu begründen. Möglicherweise ist für das 5 min vernetzte Material 3 der abweichende Kurvenverlauf auf Spannungseffekte zurückzuführen.

Ab ca. 50°C gehen die Fast-Cure Materialien in den Schmelzbereich über, was sich in einem verstärkten Abfall des Speichermoduls sowie in einem Anstieg des Verlustfaktors äußert. Wie bei den Standard-Cure Materialien nimmt die Steigung der Kurven ab etwa 75°C ab, was darauf hindeutet, dass hier der Aufschmelzvorgang abgeschlossen ist und sich die Materialien im Fließbereich

befinden. Ab 115°C setzt der Nachvernetzungsprozess ein (vgl. Standard-Cure: ca. 130°C). Speichermodul und Verlustfaktor durchlaufen ihre Extrema (s. Tabellen 4.9 und 4.10). Die Nachvernetzung äußert sich in einem starken Anstieg des Speichermoduls, sowie in einem starken Abfall des Verlustfaktors, deren Werte für Materialien ab ca. 160°C wieder annähernd gleich sind. Der Nachvernetzungsprozess ist damit ab 160°C vermutlich abgeschlossen.

Abbildung 4.31 zeigt die Werte von G'_{MIN} sowie $\tan \delta_{\text{MAX}}$ von Material 3 als Funktion der Vernetzungszeit (s. Tabelle 4.9). Der Speichermodul G'_{MIN} befindet sich für das unvernetzte sowie das 5 min vernetzte Material in einer Tieflage (0,01 bzw. 0,02 MPa) und steigt sprunghaft auf ca. 0,12 MPa für das 7,5 min und 10 min vernetzte Material an. Mit zunehmender Vernetzungsdauer erfolgt ein weiterer Anstieg auf 0,27 MPa für das 15 min vernetzte Material 3. Die Maximalwerte des Verlustfaktors im Fließbereich befinden sich für das unvernetzte sowie das 5 min vernetzte Material in einer Hochlage (1,85 bzw. 1,59). Mit dem 7,5 min vernetzten Material 3 erfolgt ein signifikanter Abfall des $\tan \delta_{\text{MAX}}$ auf 0,54. Der Abfall setzt sich abgeschwächt bis zum 15 min vernetzten Material 3 mit einem $\tan \delta_{\text{MAX}}$ -Wert von 0,27 fort. Die starke Anstieg von G'_{MIN} sowie die starke Abnahme von $\tan \delta$ zwischen 5 und 7,5 min zeigen, dass sich die durch die Reaktionskinetik bestimmte Veränderung der thermomechanischen Eigenschaften in dem genannten Zeitintervall verstärkt vollzieht. Auffallend ist die ansteigende Temperatur für das Minimum des Speichermoduls G'_{MIN} , die v.a. für die 12,5 min und 15 min vernetzten Materialien 3 mit ca. 126 bzw. 128°C signifikant über den weniger stark vernetzten Materialien 3 liegen (ca. 113°C bis 116°C, s. Tabelle 4.9). Vermutlich ist der Vernetzungsgrad der 12,5 min und 15 min vernetzten Materialien 3 nach der Vorvernetzung bereits so hoch, dass im Temperaturbereich über 90°C das kovalent verbundene Netzwerk weniger Kriechneigung zeigt. Deshalb ist der Abfall des Speichermoduls G' nur mehr ganz schwach ausgeprägt. Die einsetzende Nachvernetzung wirkt sich aufgrund des bereits vorliegenden hohen Vernetzungsgrads anfangs nicht auf die thermomechanischen Eigenschaften des Materials aus. Erst mit der fortschreitenden Nachvernetzung kommt es zu einer signifikanten Erhöhung des Vernetzungsgrades, sodass G' schließlich nach dem Durchlaufen des Minimums wieder ansteigt. Diese Interpretation der Messergebnisse ist auch auf den Verlauf des Verlustfaktors

$\tan \delta$ anwendbar, für den das 15 min vernetzte Material einen stark erniedrigten Wert für das Maximum verzeichnet (ca. 75°C gegenüber ca. 110°C für die restlichen Materialien, s. Tabelle 4.9). Der nach der Vorvernetzung vorliegende hohe Vernetzungsgrad des 15 min vernetzten Material 3 führt bei einer Temperaturerhöhung über 80°C vermutlich zu entropieelastischen Effekten, die die dämpfenden Eigenschaften des Materials mindern und einen frühen Abfall des Verlustfaktors $\tan \delta$ bei niedrigeren Temperaturen bewirken.

In Abbildung 4.32 sind die Werte von G'_{MIN} sowie $\tan \delta_{\text{MAX}}$ von Material 4 als Funktion der Vernetzungszeit dargestellt (s. Tabelle 4.10). G'_{MIN} verzeichnet nach einem anfänglich leichten Anstieg von 0,01 MPa (M4 – unvernetzt) auf 0,08 MPa (M4 – 7,5 min vernetzt) eine starke Zunahme auf 0,23 MPa für das 10 min vernetzte Material 4 und steigt in der Folge auf 0,30 MPa für das 15 min vernetzte Material 4. Das Maximum des Verlustfaktors sinkt für die ersten vier unterschiedlichen Vernetzungsstufen von 2,00 (M4 – unvernetzt) auf 0,35 (M4 – 10 min vernetzt) und fällt in der Folge nur mehr leicht auf 0,26 für das 15 min vernetzte Material 4. Für den in Tabelle 4.10 angeführten deutlichen Anstieg der Temperatur von G'_{MIN} (für M4 – 10 min, 12,5 min und 15 min vernetzt: 125°C bis 130°C gegenüber 112°C bis 118°C) sowie die signifikant niedrigere Temperatur von $\tan \delta_{\text{MAX}}$ (M4 – 15 min vernetzt: ca. 99°C gegenüber ca. 109°C bis 114°C) sind die für Material 3 angeführten Gründe in Zusammenhang mit dem bereits nach der Vorvernetzung vorherrschenden hohen Vernetzungsgrad der Materialien ausschlaggebend.

Tabelle 4.8: Maximalwert des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich für M3 und M4

M3	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$		M4	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$		
	t_v [min]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]		Temperatur [°C]	t_v [min]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]
	0	0,41 ± 0,01	-19,3 ± 1,2	0	0,44 ± 0,02	-20,4 ± 1,0
	5	0,42 ± -	-21,05 ± -	5	0,44 ± 0,01	-19,8 ± 0,2
	7,5	0,45 ± -	-21,0 ± -	7,5	0,44 ± 0,04	-20,9 ± 0,4
	10	0,43 ± -	-22,4 ± -	10	0,47 ± 0,01	-20,1 ± 1,4
	12,5	0,47 ± 0,00	-22,8 ± 0,6	12,5	0,46 ± 0,03	-20,3 ± 0,2
	15	0,46 ± 0,01	-21,2 ± 0,1	15	0,47 ± 0,01	-20,2 ± 0,6

Tabelle 4.9: Minimalwert des Speichermoduls und Maximalwert des Verlustfaktors im Fließbereich für M3

M3	Fließbereich			
	Speichermodul G'		Verlustfaktor $\tan \delta$	
t_v [min]	G'_{MIN} [MPa]	Temperatur [°C]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]
0	0,011 ± 0,001	113,5 ± 0,0	1,85 ± 0,01	109,0 ± 1,6
5	0,017 ± -	113,2 ± -	1,59 ± -	113,1 ± -
7,5	0,121 ± -	116,8 ± -	0,54 ± -	111,5 ± -
10	0,125 ± -	117,3 ± -	0,51 ± -	110,2 ± -
12,5	0,210 ± 0,001	126,3 ± 0,2	0,33 ± 0,00	110,4 ± 0,6
15	0,272 ± 0,002	128,4 ± 0,7	0,27 ± 0,01	74,6 ± 0,8

Tabelle 4.10: Minimalwert des Speichermoduls und Maximalwert des Verlustfaktors im Fließbereich für M4

M4	Fließbereich			
	Speichermodul G'		Verlustfaktor $\tan \delta$	
t_v [min]	G'_{MIN} [MPa]	Temperatur [°C]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]
0	0,010 ± 0,001	112,1 ± 1,9	2,00 ± 0,04	108,6 ± 1,9
5	0,039 ± 0,002	113,4 ± 1,2	1,01 ± 0,00	111,1 ± 1,5
7,5	0,079 ± 0,027	115,4 ± 1,9	0,82 ± 0,18	112,5 ± 2,5
10	0,226 ± 0,011	125,1 ± 1,7	0,35 ± 0,02	113,2 ± 3,6
12,5	0,260 ± 0,030	127,1 ± 2,7	0,32 ± 0,03	113,8 ± 1,9
15	0,303 ± 0,026	130,9 ± 1,9	0,26 ± 0,02	98,9 ± 16,3

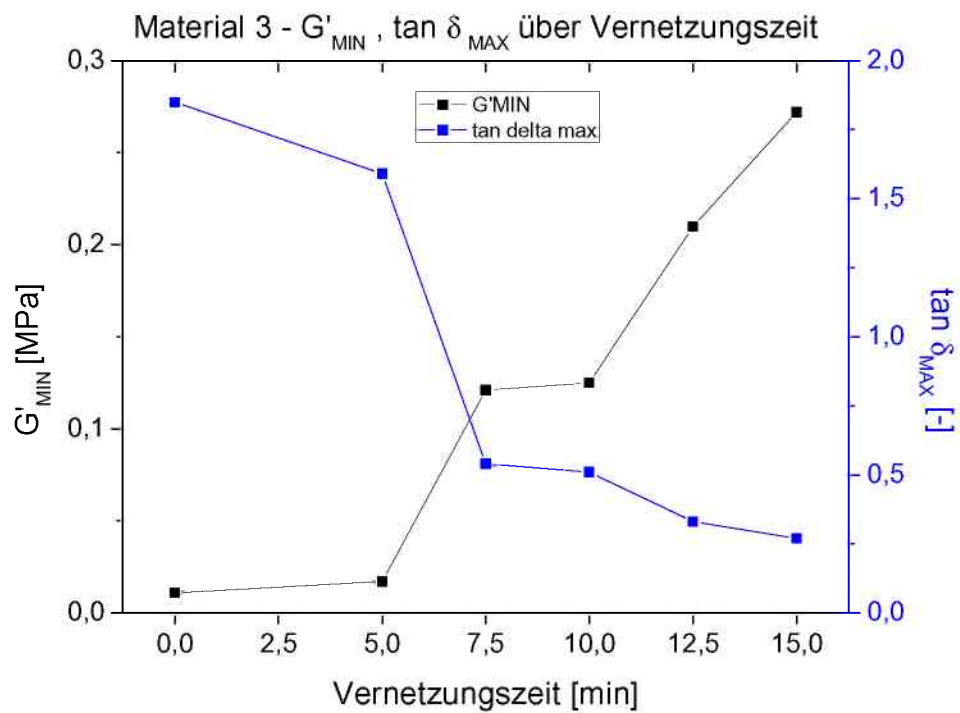


Abb. 4.31: G'_{MIN} und $\tan \delta_{\text{MAX}}$ der unterschiedlich vernetzten Materialien 3 als Funktion der Vernetzungszeit

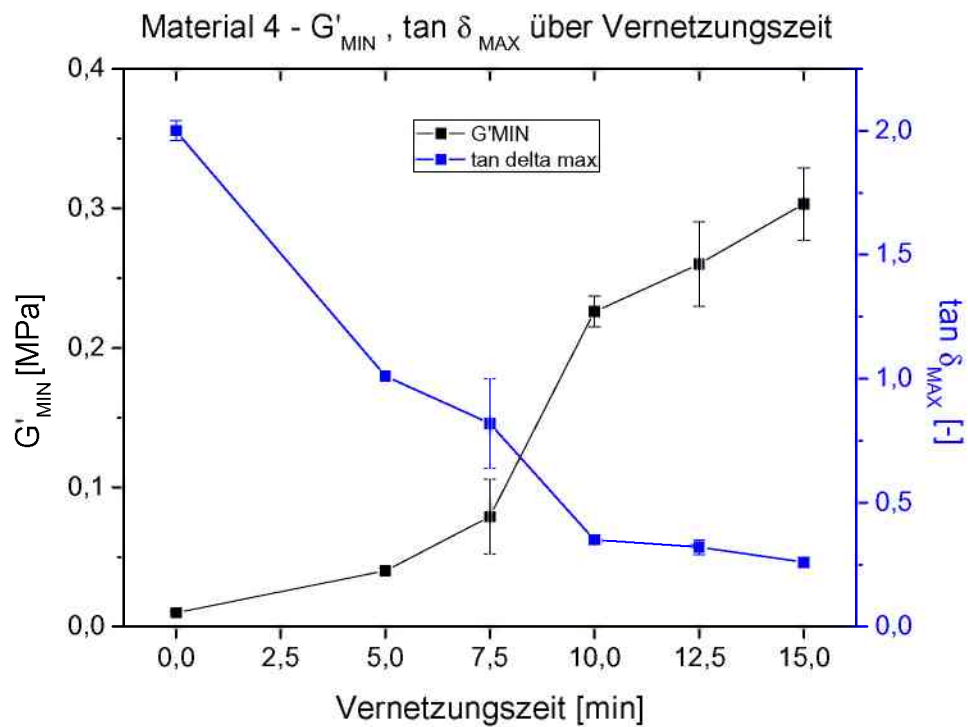


Abb. 4.32: G'_{MIN} und $\tan \delta_{\text{MAX}}$ der unterschiedlich vernetzten Materialien 4 als Funktion der Vernetzungszeit

4.2.3 Standard-Cure – DMA im Zugmodus

Die Abbildungen 4.33 bis 4.36 zeigen für die untersuchten EVA-Materialien die Verläufe des Speichermoduls E' sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ aus DMA-Messungen im Zugmodus. Wie in den Diagrammen ersichtlich, waren die Messungen nicht über den gleichen Temperaturbereich wie im Schermodus zuverlässig durchführbar. Der Messbereich wurde im Falle der weniger stark vernetzten Materialien durch den Übergang in den Fließzustand begrenzt, in dem es vor allem in den Messungen des Verlustfaktors $\tan \delta$ zu einem stark verrauschten Messsignal mit großen Ausschlägen kam, denen keine physikalische Aussagekraft zuordenbar ist. Der Nachvernetzungsbereich ist daher in der DMA im Zugmodus nicht aufzeichnenbar. Die Messkurven im Zugmodus zeigen aber auch für die stärker vernetzten Materialien ein verrauschtes Messsignal. Grundsätzlich ist erkennbar, dass die Güte der DMA-Messung im Zugmodus geringer als im Schermodus ist. Im Schermodus führt ein Aufschmelzen der Materialien im Scherspalt zu keiner Verschlechterung des Messsignals. Deswegen ist die DMA-Messung im Schermodus zuverlässiger.

Die unterschiedlich vernetzten Materialien 1 zeigen einen Glasübergangsbereich von ca. -40°C bis -10°C (s. Abb. 4.33). Die Maxima des Verlustfaktors $\tan \delta$ sowie die Werte des Speichermoduls bei 60°C sind in Tabelle 4.11 angeführt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ beträgt 0,43 (M1 – unvernetzt) bis 0,48 (M1 – 25 min vernetzt). Für das unvernetzte Material liegt das Maximum von $\tan \delta$ bei ca. -28°C , für die vernetzten Varianten liegt es zwischen -25°C (M1 – 15 min vernetzt) und -22°C (M1 – 25 min vernetzt). Im Vergleich zu den Messergebnissen aus dem DMA-Scherversuch fällt auf, dass die Absolutwerte des $\tan \delta$ - Maximums näherungsweise vergleichbar sind. Im Gegensatz dazu liegen die im Zugmodus bestimmten Glasübergangstemperaturen (aus dem Maximum des $\tan \delta$) durchwegs höher und zeigen zudem keine signifikante Abhängigkeit von der Vernetzungsdauer. Demzufolge ist die Glasübergangstemperaturabhängigkeit bei der DMA-Messung im Zugmodus nicht notwendigerweise durch werkstoffliche Einflussgrößen bedingt.

Während im Glasübergangsbereich die Kurven des Speichermoduls E' annähernd gleich verlaufen, setzt ab ca. 0°C eine leichte Auspaltung der Kurven ein. Die

weniger stark vernetzten Materialien zeigen einen etwas stärkeren Abfall als die stärker vernetzten Materialien. Mit dem Übergang in den Schmelzbereich ab ca. 50°C erfahren die ersten drei Materialtypen eine starke Abnahme, die schließlich zum Messabbruch führte. Die drei stärker vernetzten Materialtypen gehen hingegen in ein Plateau über. Die Werte des Speichermoduls bei 60°C (s. Tabelle 4.11) betragen für Material 1 0,27 MPa (M1 – unvernetzt) bis 0,86 MPa (M1 – 25 min vernetzt). Bei 100°C betragen die Werte von E' für das 15 min vernetzte Material ca. 0,17 MPa, für das 20 min vernetzte Material ca. 0,32 MPa und für das 25 min vernetzte Material ca. 0,48 MPa. Die in Abb. 4.34 dargestellten Verläufe des Verlustfaktors zeigen qualitativ die Auswirkung der Vernetzungsdauer auf die thermomechanischen Eigenschaften. Für die drei weniger stark vernetzten Materialien verlässt das Messsignal ab ca. 50°C aufgrund des Aufschmelzvorgangs stark. Die länger vernetzten Materialien zeigen ein weniger verrauschtes Signal, die Messkurven gehen ähnlich dem Schubmodul in ein Plateau über, dessen Höhe mit der Vernetzungsdauer abnimmt. Aufgrund des starken Rauschens wird von einer Quantifizierung der Messgrößen abgesehen.

Die Messkurven von Material 2 sind in den Abbildungen 4.35 und 4.36 dargestellt. Sie zeigen dieselben Charakteristika wie bei Material 1. Der Glasübergang erstreckt sich von ca. -40°C bis -10°C. Die Maxima von $\tan \delta$ (siehe Tabelle 4.11) liegen zwischen 0,41 (M2 – unvernetzt) und 0,46 (M2 – 20 min vernetzt). Die Temperaturen des Maximums betragen für das unvernetzte Material 2 ca. -31°C; für die restlichen Materialien 2 liegen sie bei ca. 27°C bis 28°C. Mit dem Übergang in den Fließbereich ab ca. 50°C beginnt wie bei Material 1 der Abfall der Messkurven des Speichermoduls E' , der für die weniger stark vernetzten Materialien ausgeprägter ist. Die Werte des Speichermoduls E' bei 60°C (s. Tabelle 4.11) betragen für Material 2 0,13 MPa (M2 – unvernetzt) bis 0,81 MPa (M2 – 25 min vernetzt). Aufgrund des starken Abfalls der Speichermoduli infolge des Aufschmelzvorgangs und damit einhergehender Verrauschung des Messsignals wurde die Messung für die vier weniger stark vernetzten Materialien 2 früher abgebrochen. Die Messkurven der 20 min und 25 min vernetzten Materialien gehen hingegen wieder in ein Plateau über; die Messwerte von E' bei 100°C betragen ca. 0,17 MPa bzw. 0,32 MPa. Die Messkurven des Verlustfaktors zeigen im Fließbereich qualitativ die Vernetzungscharakteristik der Materialien mit

Messwerten für den Verlustfaktor, die für die stärker vernetzten Typen niedriger ausfallen.

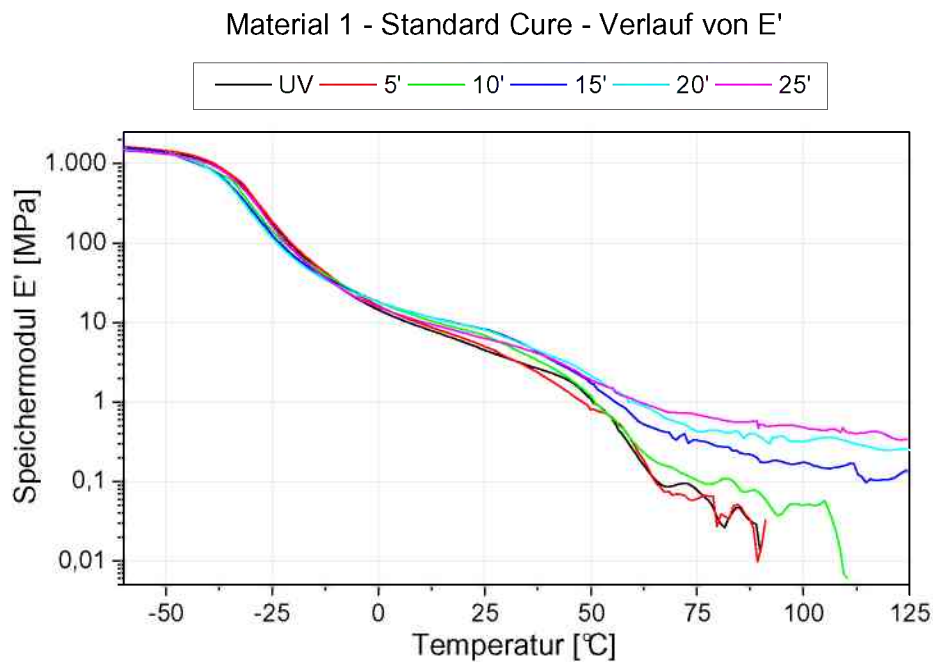


Abb. 4.33: Verlauf des Speichermoduls E' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 1

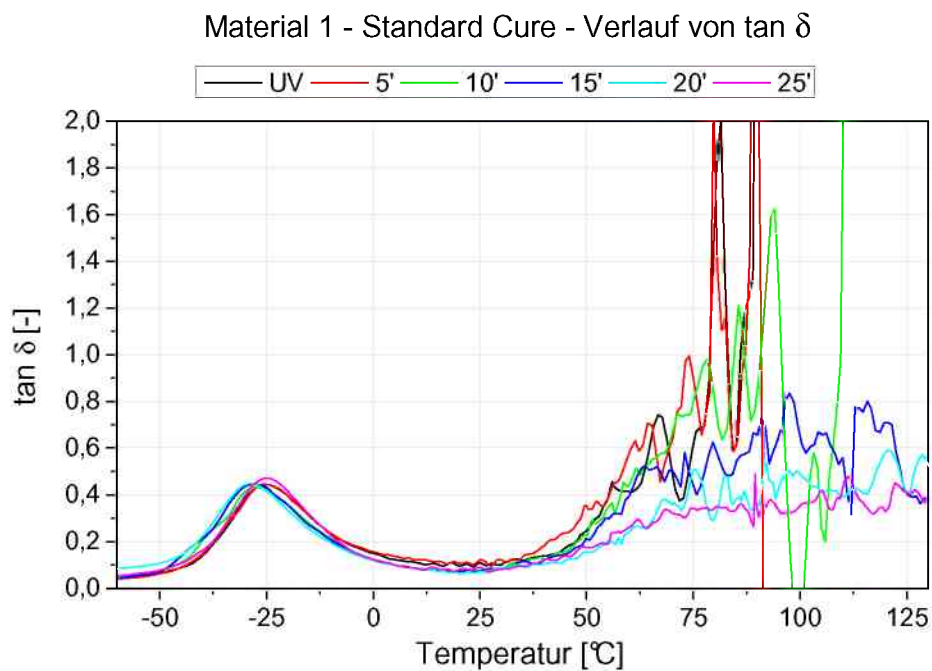


Abb. 4.34: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 1

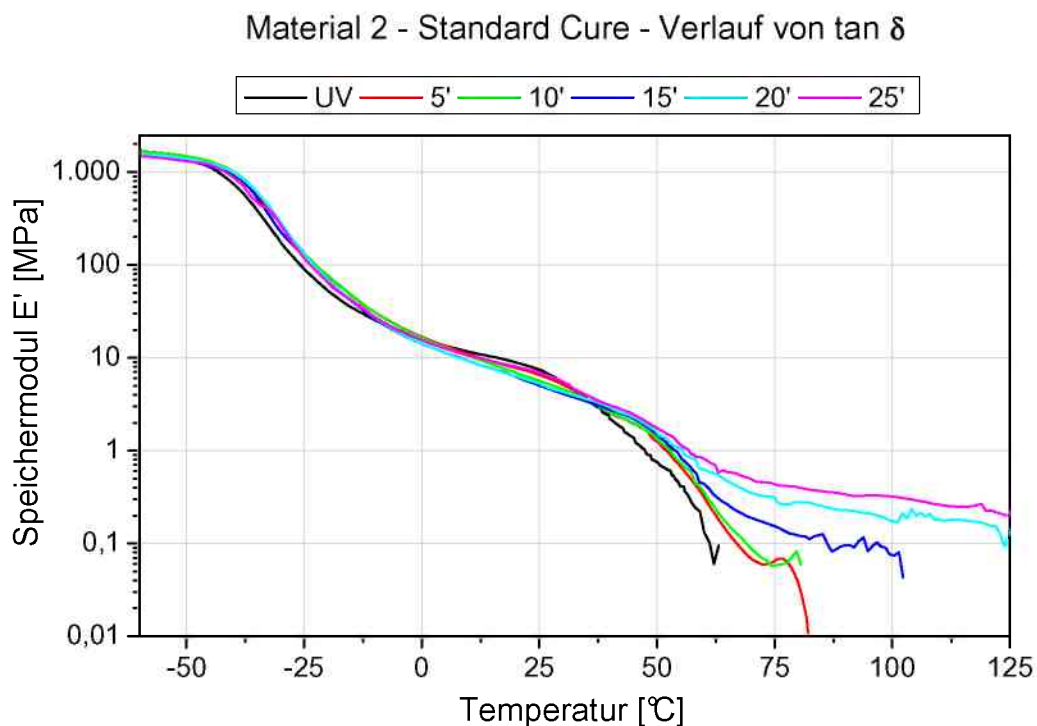


Abb. 4.35: Verlauf des Speichermoduls E' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 2

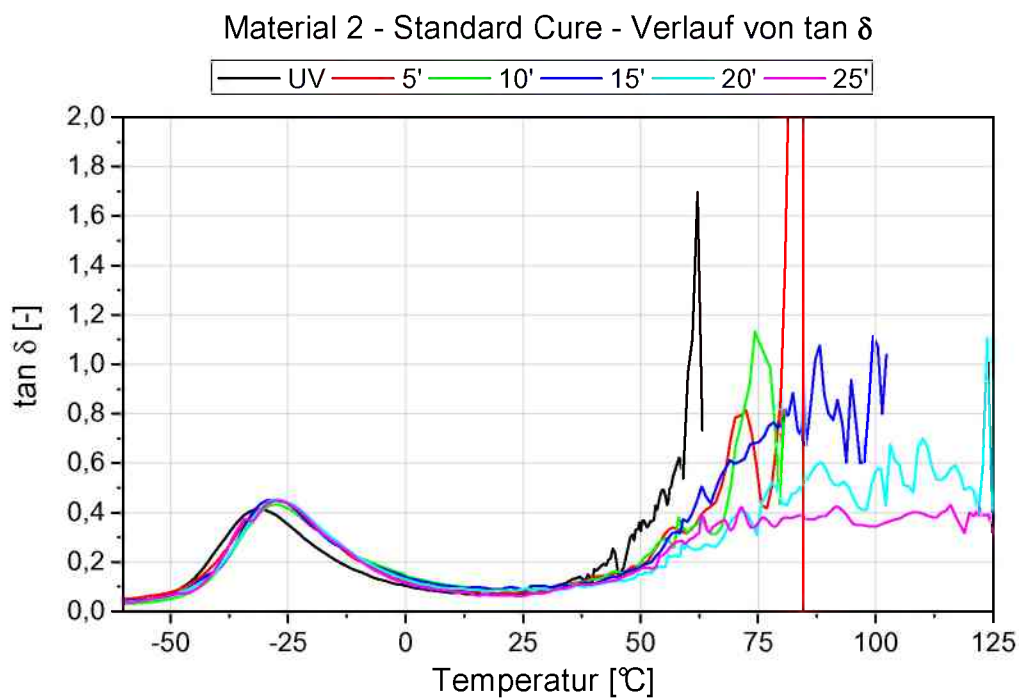


Abb. 4.36: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 2

Tabelle 4.11: Maximalwert des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich sowie Speichermodul bei 60°C für M1 und M2

M1	Glasübergang		E'(60°C)	M2	Glasübergang		E'(60°C)
	Verlustfaktor $\tan \delta$	Temperatur			Verlustfaktor $\tan \delta$	Temperatur	
t_v [min]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]	[MPa]	t_v [min]	$\tan \delta_{MAX}$ [-]	Temperatur [°C]	[MPa]
0	0,43	-28,5	0,27	0	0,41	-31,1	0,13
5	0,45	-23,6	0,23	5	0,43	-27,4	0,33
10	0,45	-24,9	0,29	10	0,43	-27,9	0,37
15	0,47	-24,9	0,69	15	0,45	-28,7	0,44
20	0,45	-22,4	0,81	20	0,45	-27,3	0,62
25	0,48	-22,4	0,86	25	0,45	-27,3	0,81

4.2.4 Fast-Cure – DMA im Zugmodus

In den Abbildungen 4.37 bis 4.40 sind die Verläufe des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ für die beiden Fast-Cure Materialien dargestellt. Der Glasübergangsbereich liegt für beide EVA-Typen zwischen ca. -40°C bis -10°C. Die Werte des Maximums des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich sowie des Speichermoduls bei 60°C sind für die Fast-Cure Typen in Tabelle 4.12 dargestellt. Sie betragen für den Verlustfaktor für Material 3 0,39 (M3 – unvernetzt) bis 0,47 (M3 – 15 min vernetzt) und für Material 4 0,44 (M4 – 5 min vernetzt) bis 0,48 (M4 – 15 min vernetzt). Das Maximum des Verlustfaktors liegt für das unvernetzte Material 3 bei ca. -34°C, für die restlichen Materialien 3 zwischen -26°C (M3 – 5 min vernetzt) und -30°C (M3 – 12,5 min vernetzt). Für Material 4 liegt das Maximum von $\tan \delta$ bei ca. -27°C; lediglich das 15 min vernetzte Material 4 zeigt mit ca. -24°C einen signifikant niedrigeren Messwert. Die Werte des Speichermoduls bei 60°C steigen für Material 3 von 0,2 MPa (M3 – unvernetzt) auf ca. 1,2 MPa (M3 – 15 min vernetzt) und für Material 4 von 0,3 MPa (M4 – unvernetzt) auf ca. 1,5 MPa (M4 – 15 min vernetzt).

Mit dem Übergang in den Schmelzbereich fallen die beiden weniger stark vernetzten Materialien 3 ab ca. 45°C stark ab. Die restlichen Materialien 3 gehen wiederum in eine konstante Tieflage über. Bei 100°C liegen die Messwerte des Speichermoduls E' für die vier stärker vernetzten Materialien 3 (7,5 min, 10 min, 12,5 min und 15 min) bei 0,3 MPa, 0,4 MPa, 0,5 MPa und 0,7 MPa. Material 4 zeigt wie Material 3 für die unvernetzte und 5 min vernetzte Materialvariante ab ca. 50°C einen starken Abfall des Speichermoduls. Die länger vernetzten Materialien

4 gehen in eine Tieflage über. Die Messwerte für den Speichermodul E' bei 100°C betragen ca. 0,3 MPa (M4 – 7,5 min), 0,5 MPa (M4 -10 min), 0,7 MPa (M4 – 12,5 min) und 0,8 MPa (M4 – 15 min).

Für beide Fast-Cure Materialien fällt auf, dass die Messkurven verglichen mit den Standard-Cure Typen ab der dritten Stufe der Vernetzungszeit (i.e. 7,5 min für FC und 10 min für SC) weniger stark verrauscht sind.

Tabelle 4.12: Maximalwert des Verlustfaktors im Glasübergangsbereich sowie Speichermodul bei 60°C für M3 und M4

M3	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$		$E'(60^\circ\text{C})$ [MPa]	M4	Glasübergang Verlustfaktor $\tan \delta$		$E'(60^\circ\text{C})$ [MPa]
	t_v [min]	$\tan \delta_{\text{MAX}}$ [-]			Temperatur [$^\circ\text{C}$]	t_v [min]	
0	0,39	-34,2	0,20	0	0,47	-28,2	0,26
5	0,43	-25,9	0,51	5	0,44	-28,0	0,62
7,5	0,46	-26,1	0,77	7,5	0,45	-27,5	1,01
10	0,45	-27,0	0,99	10	0,46	-27,3	1,08
12,5	0,44	-30,5	1,16	12,5	0,45	-27,2	1,12
15	0,47	-28,6	1,15	15	0,48	-24,1	1,51

Material 3 - Fast Cure - Verlauf von E'

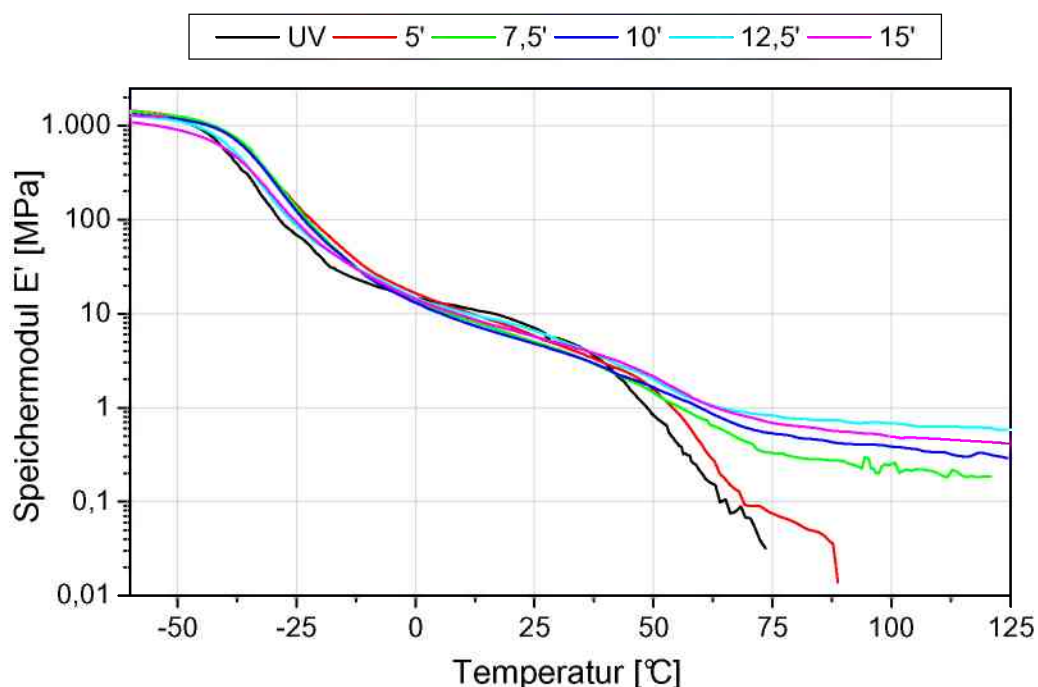


Abb. 4.37: Verlauf des Speichermoduls E' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 3

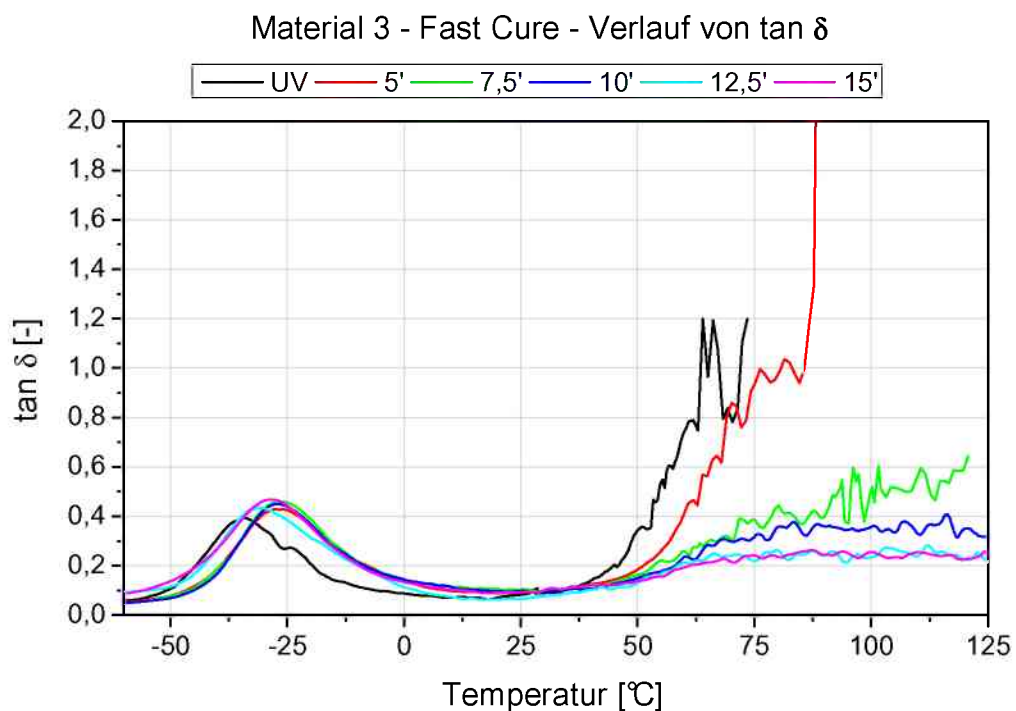


Abb. 4.38: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 3

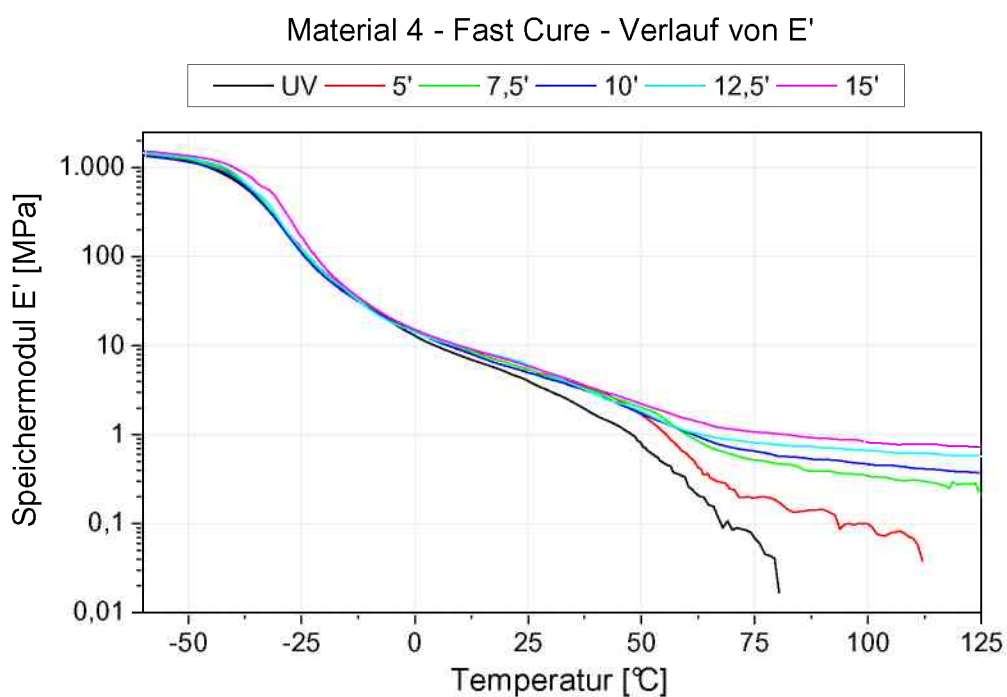


Abb. 4.39: Verlauf des Speichermoduls E' für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 4

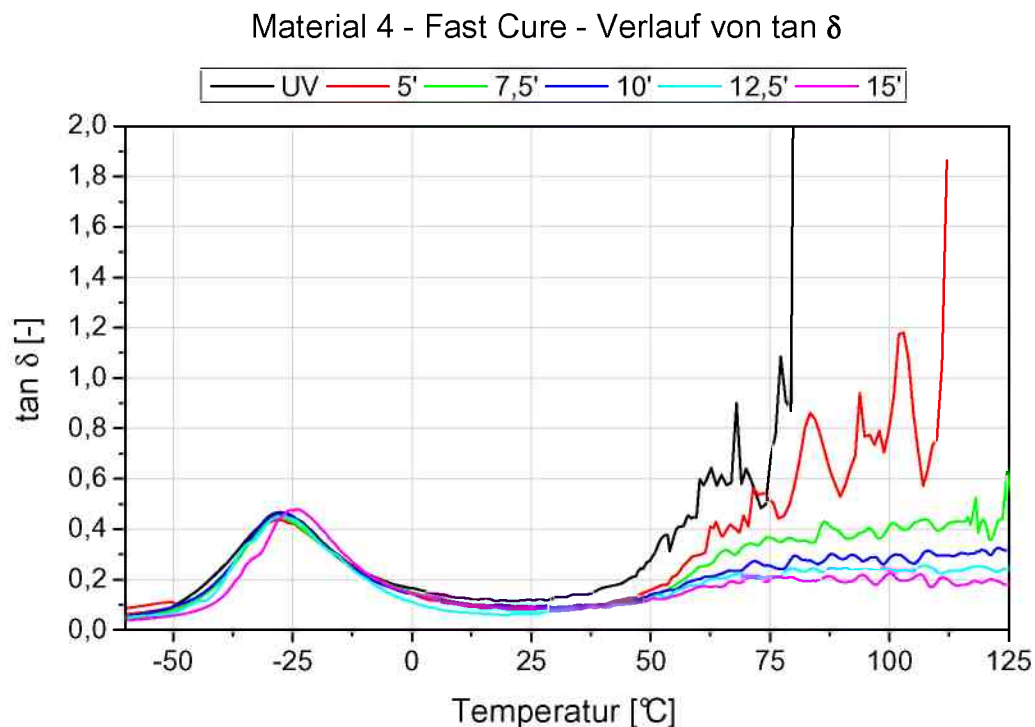


Abb. 4.40: Verlauf des Verlustfaktors $\tan \delta$ für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Fast-Cure Material 4

4.3 Ergebnisse der Zugprüfung

4.3.1 Standard-Cure Materialien

Abbildungen 4.40 und 4.41 zeigen die Spannungs-Dehnungs-Kurven der unterschiedlich vernetzten Materialien 1 und 2. In den Tabellen 4.12 und 4.13 sind der E-Modul E_t , die Bruchspannung σ_B und die Bruchdehnung ε_B angeführt. Die Verläufe der Spannungs-Dehnungs-Kurven lassen sich in drei Abschnitte unterteilen. Nach einem anfänglich steilen Anstieg der Spannungswerte bis ca. 25 % Dehnung gehen die Zugkurven in einen zweiten, weniger linearen Bereich über, in dem es trotz hohen Dehnungswerten zu einer vergleichsweise geringen Spannungszunahme kommt. Im dritten Abschnitt kommt es zu einem überproportionalen Anstieg der Spannung. Ähnliche Verläufe werden von Li et al., 2003 und Sperling, 2006 für unterschiedliche Polymerwerkstoffe beschrieben, wobei der dritte Bereich als Dehnungsverfestigung (Strain-Hardening) bezeichnet wird.

Im ersten Abschnitt der Spannungs-Dehnungs-Kurven weicht das unvernetzte Material 1 von den restlichen Materialien 1 ab. Wie in der DSC-Analyse festgestellt, weist es einen höheren Kristallinitätsgrad auf, der zu einem höheren Elastizitätsmodul von ca. 14 MPa gegenüber ca. 11 MPa für die vernetzten Materialien führt. Durch den höheren Kristallinitätsgrad zeigt das unvernetzte Material 1 auch einen höheren Spannungswert beim Übergang vom ersten in den zweiten Bereich als die vernetzten Materialien, deren Kristallinitätsgrad entsprechend den DSC-Ergebnissen gleich ist. Die vernetzten Materialien 1 verlaufen bis zum Übergang praktisch deckungsgleich. Das unvernetzte Material 2 weist infolge des höheren Kristallinitätsgrades mit ca. 11 MPa ebenfalls einen signifikant höheren E-Modul als die vernetzten Materialien 2 (ca. 8 MPa) auf. Die vernetzten Materialien 2 streuen beim Übergang in den nicht-linearen Bereich stärker als die Materialien 1.

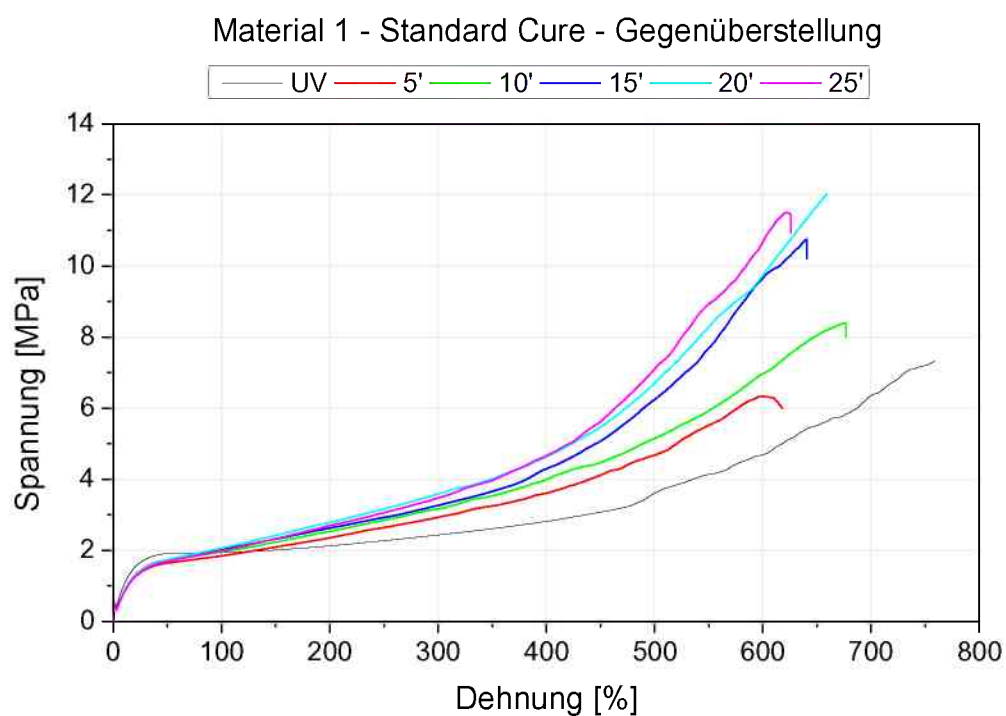


Abb. 4.41: Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 1

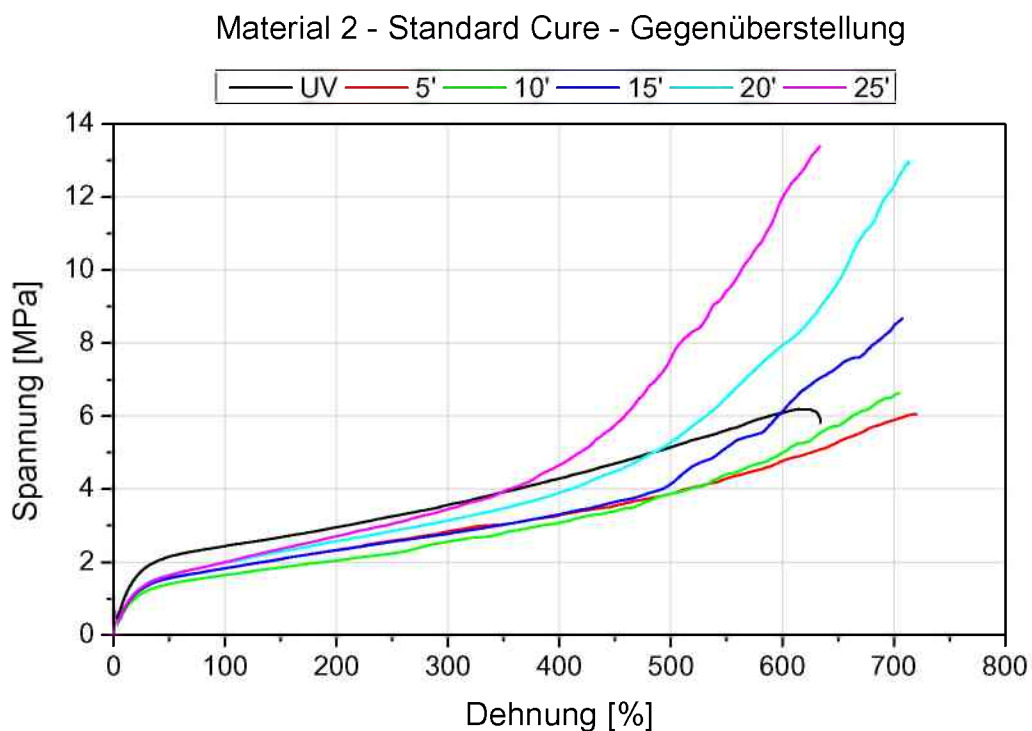


Abb. 4.42: Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven für unterschiedlich vernetzte EVA-Folien des Typs Standard-Cure Material 2

Tabelle 4.13: E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 1

t_v [min]	E_t [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
0	14,1 ± 0,2	6,9 ± 0,5	729 ± 64
5	10,8 ± 0,4	6,8 ± 0,5	666 ± 34
10	10,5 ± 0,4	8,0 ± 1,1	693 ± 34
15	10,8 ± 0,3	11,2 ± 2,3	633 ± 37
20	10,9 ± 0,3	12,1 ± 1,9	656 ± 28
25	10,7 ± 0,2	10,6 ± 2,0	621 ± 35

Tabelle 4.14: E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 2

t_v [min]	E_t [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
0	11,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	617 ± 50
5	8,0 ± 0,3	5,7 ± 0,6	703 ± 47
10	7,8 ± 0,3	6,5 ± 0,7	710 ± 25
15	7,7 ± 0,5	8,7 ± 1,2	681 ± 38
20	8,5 ± 0,2	12,4 ± 1,1	710 ± 13
25	8,7 ± 0,2	12,7 ± 1,4	654 ± 29

Im zweiten Bereich, der ca. bis 350 % Dehnung reicht, weist das unvernetzte Material 1 eine deutlich geringere Steigung der Zugkurve auf als die vernetzten Materialien 1. Die Steigung der Zugkurven der vernetzten Materialien 1 verhält sich im zweiten Bereich proportional zur Vernetzungsdauer. Vermutlich wirken die Vernetzungspunkte verformungsbehindernd, wodurch die Materialien versteifen. Ab ca. 125 % Dehnung liegen die Spannungsniveaus der vernetzten Materialien 1 über jenem des unvernetzten. Auch für Material 2 zeigt sich der stärkere Anstieg der Spannungswerte für die stärker vernetzten Materialien. Aufgrund des hohen Anfangsniveaus und der nicht signifikant geringeren Steigung des unvernetzten Material 2 bleibt es im Kurvenverlauf über den restlichen Kurven.

Ab ca. 350 % bis 400% Dehnung setzt die Dehnungsverfestigung ein, in deren Verlauf es zu einem progressiven Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurven kommt. Dieser progressive Anstieg fällt proportional zur Vernetzungsdauer ausgeprägter aus. Tabelle 4.15 sowie Abb. 4.43 und 4.44 zeigen für die beiden Standard-Cure Materialien den Verlauf der Steigung bei 500 % Dehnung. Die drei weniger stark vernetzten Materialien 1 weisen mit ca. 1 MPa bis 1,3 MPa eine deutlich geringere Steigung auf als die drei stärker vernetzten Materialien, deren Steigung etwa 2,8 MPa beträgt. Material 2 verzeichnet für die vernetzten Typen eine kontinuierliche Zunahme der Steigung bei 500 % von 0,7 MPa für das 5 min vernetzte Material auf 2,91 MPa für die 15 min vernetzte Material. Interessant ist, dass das unvernetzte Material 2 mit ca. 1 MPa höhere Werte als die beiden folgenden Vernetzungsstufen aufweist. Allerdings war keine Dehnungsverfestigung feststellbar.

Tabelle 4.15: E-Modul bei 500 % Dehnung für beide Standard-Cure Materialien

	M1	M2
t_v [min]	E_t (ε = 500 %) [MPa]	E_t (ε = 500 %) [MPa]
0	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,3
5	1,2 ± 0,2	0,7 ± 0,2
10	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,2
15	2,8 ± 0,4	1,8 ± 0,5
20	2,7 ± 0,3	2,2 ± 0,3
25	2,8 ± 0,4	2,9 ± 0,5

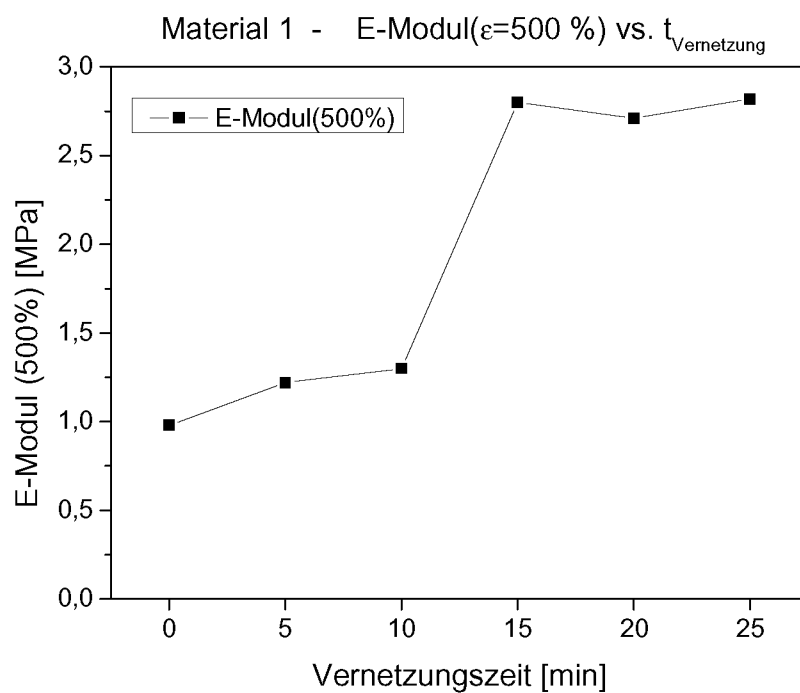


Abb. 4.43: E-Modul bei 500 % Dehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 1 als Funktion der Vernetzungszeit

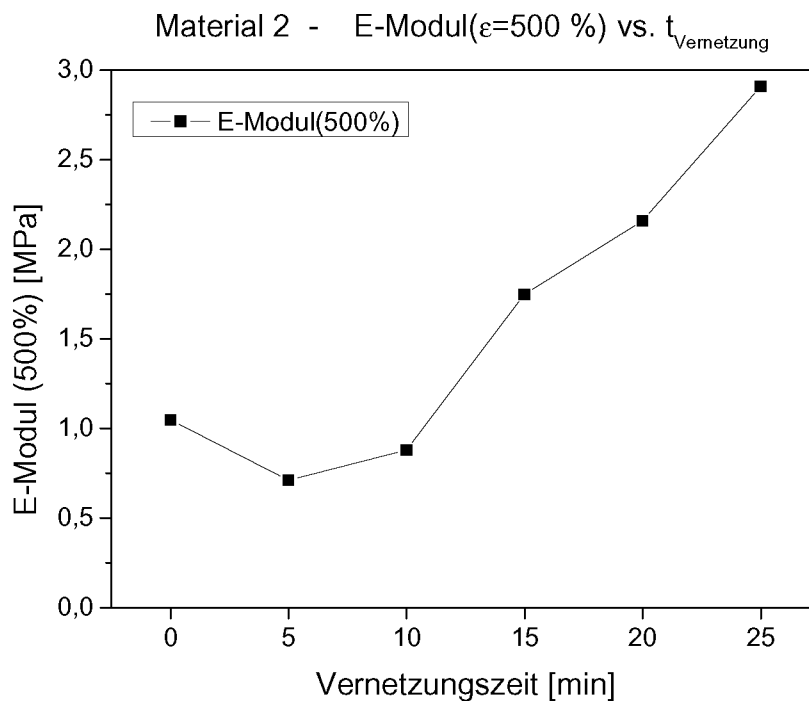


Abb. 4.44: E-Modul bei 500 % Dehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 2 als Funktion der Vernetzungszeit

Das unvernetzte und das 5 min vernetzte Material 1 weisen eine Bruchspannung von ca. 7 MPa auf. Mit steigender Vernetzungsdauer erreicht die Bruchspannung für die drei am stärksten vernetzten Materialien mit ca. 11 – 12 MPa eine Hochlage. Die Bruchdehnung zeigt mit steigender Vernetzungsdauer einen abnehmenden Trend von ca. 730 % (M1 – unvernetzt) auf ca. 620 % (M1 – 25 min vernetzt). Für Material 2 steigt die Bruchspannung von ca. 6 MPa für die unvernetzte und die 5 min vernetzte Variante auf ca. 13 MPa für das 25 min vernetzte Material kontinuierlich an. Der Verlauf der Bruchdehnung zeigt keine ausgeprägte Tendenz. Nach einem starken Anstieg von ca. 620 % (M2 – unvernetzt) auf ca. 670 % (M2 – 5 min vernetzt) schwanken die Dehnungswerte zu stark, um einen signifikanten Trend bestimmen zu können. Abbildungen 4.45 und 4.46 zeigen die Verläufe der Bruchspannung der Standard-Cure Materialien als Funktion der Vernetzungszeit.

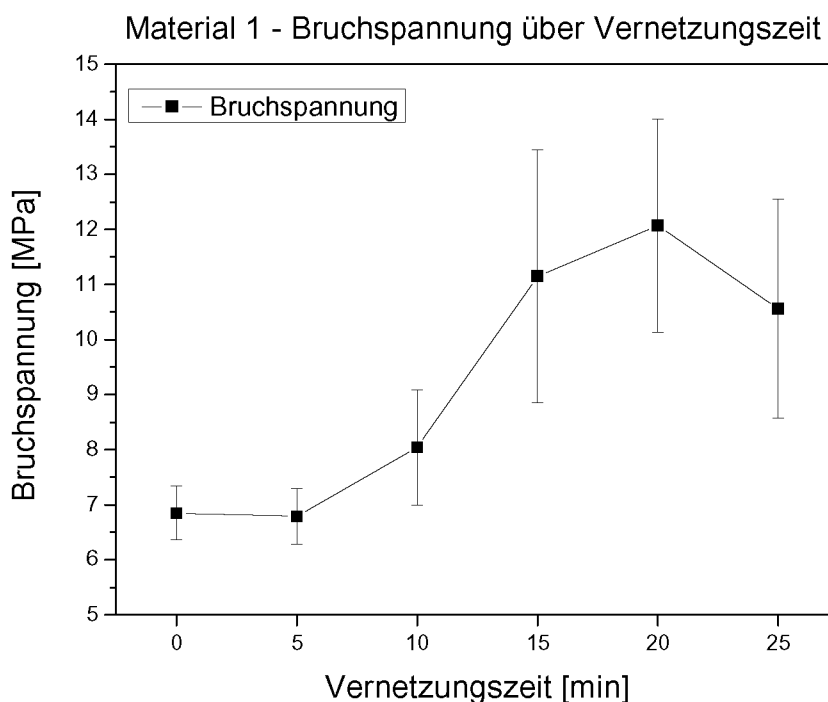


Abb. 4.45: Bruchspannung der unterschiedlich vernetzten Materialien 1 als Funktion der Vernetzungszeit

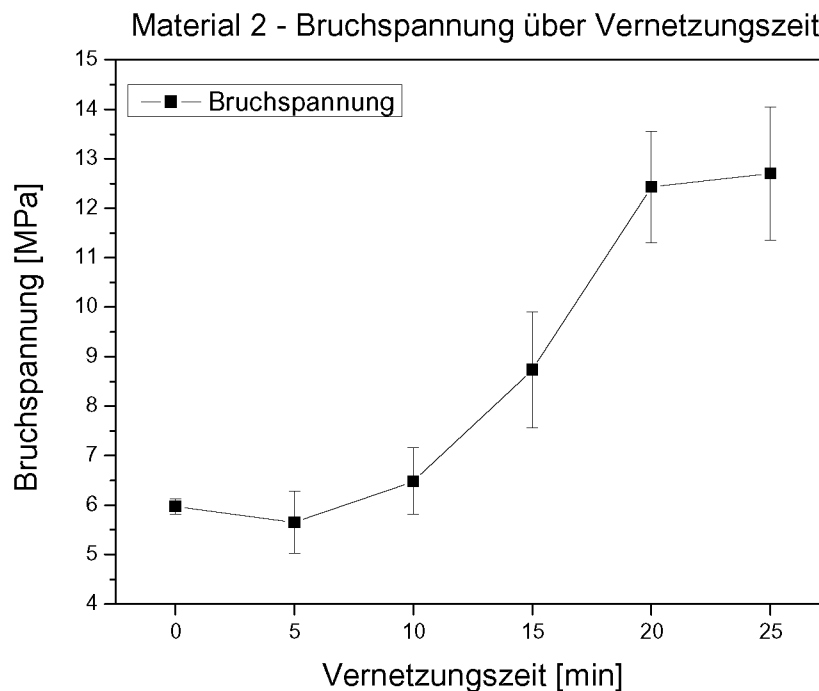


Abb. 4.46: Bruchspannung der unterschiedlich vernetzten Materialien 2 als Funktion der Vernetzungszeit

4.3.2 Fast-Cure Materialien

Die Abbildungen 4.47 und 4.48 stellen die Spannungs-Dehnungs-Kurven der unterschiedlich vernetzten Fast-Cure Materialien dar, deren Charakteristika den Standard-Cure Materialien entsprechen. In den Tabellen 4.12 und 4.13 sind die ausgewerteten Ergebnisse der Zugprüfung für E-Modul E_t , Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ε_B angeführt.

Aufgrund des höheren Kristallinitätsgrades der unvernetzten Materialien 3 und 4 weisen sie mit ca. 15 MPa einen höheren Elastizitätsmodul als die vernetzten Materialien auf (ca. 11 MPa). Die unvernetzten Materialien zeigen infolge des erhöhten Kristallinitätsgrades eine höhere Fließspannung als die vernetzten Materialien. Im nicht-linearen Bereich ab ca. 25 % Dehnung kommt es zu einer Aufspaltung der Kurvenverläufe. Je stärker die Materialien vernetzt sind, desto steiler ist die Steigung der Zugkurve in diesem Abschnitt. Im Dehnungsbereich zwischen 300 % und 400 % setzt die Dehnungsverfestigung ein, in deren Folge es zu einem progressiven Anstieg der Spannungswerte kommt, der sich proportional zur Vernetzungszeit verhält. Für das unvernetzte Material 3 ist der progressive

Verlauf der Zugkurve nur schwach ausgeprägt. Die Zugkurven der beiden am stärksten vernetzten Materialien 4 verlaufen fast deckungsgleich, woraus eine ähnliche Vernetzungscharakteristik ableitbar ist. Tabelle 4.18 sowie Abb. 4.49 und 4.50 zeigen für die beiden Fast-Cure Materialien den Verlauf der Steigung (= Modul) bei 500 % Dehnung. Für das unvernetzte und das 5 min vernetzte Material 3 beträgt die Steigung ca. 1 MPa. Sie nimmt bis zum 12,5 min vernetzten Material 3 auf ca. 6 MPa zu und fällt für das 15 min vernetzte Material wieder leicht auf ca. 5 MPa. Für Material 4 erfolgt eine kontinuierliche Zunahme der Steigung von ca. 1 MPa für das unvernetzte Material 4 auf 8 MPa für das 12,5 und 15 min vernetzte Material 4.

Die Verläufe der Bruchspannungen der Fast-Cure Materialien sind in den Abb. 4.51 und 4.52. dargestellt. Sie liegen für Material 3 bei ca. 6-7 MPa für die unvernetzte und die 5 min vernetzte Variante und steigen dann bis auf 17 MPa und 16 MPa für das 12,5 min bzw. das 15 min vernetzte Material 3. Das 10 min vernetzte Material weist eine starke Streuung der Messergebnisse auf. Die Bruchdehnungswerte zeigen für die vernetzten Material 3 eine fallende Tendenz von ca. 650 % bzw. 690 % Dehnung (M3 – unvernetzt bzw. 5 min vernetzt) auf 570 % bzw. 590 % (M4 – 12,5 min vernetzt bzw. 15 min vernetzt). Die Bruchspannungen von Material 4 steigen vom unvernetzten Material 4 mit ca. 6 MPa auf ca. 22 MPa bis 23 MPa für die drei am längsten vernetzten Materialien 4.

Tabelle 4.16: E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 3

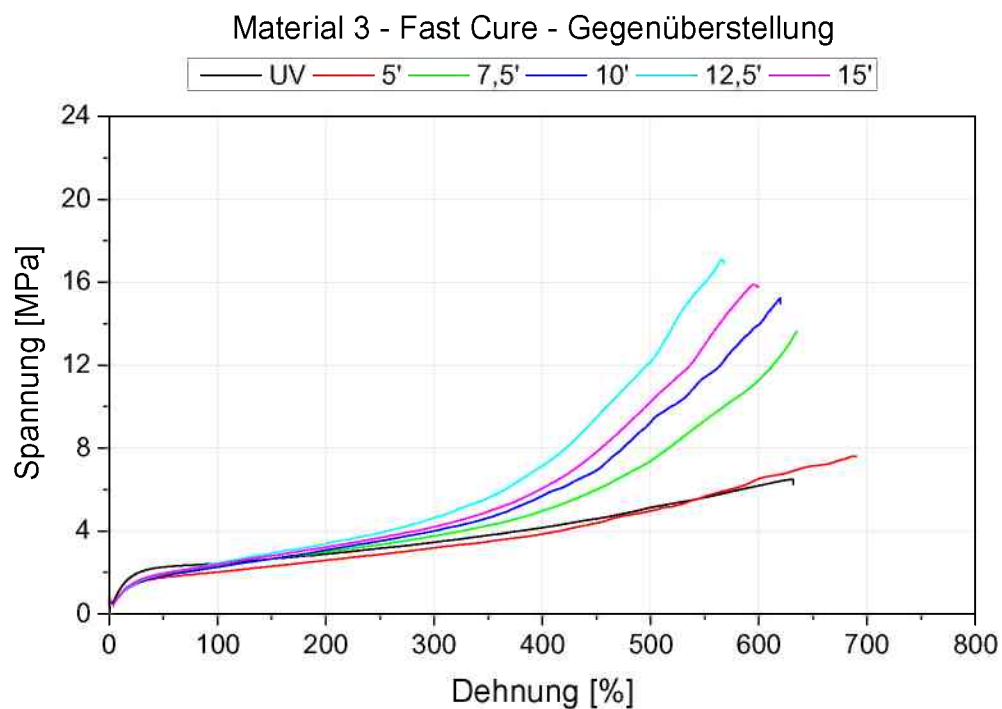
t_v [min]	E_t [MPa]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]
0	15,3 ± 0,3	6,4 ± 0,5	650 ± 25
5	11,3 ± 0,2	7,2 ± 1,5	687 ± 25
7,5	11,3 ± 0,2	13,7 ± 2,0	631 ± 37
10	11,3 ± 0,2	13,1 ± 4,6	583 ± 83
12,5	11,4 ± 0,2	16,8 ± 1,4	574 ± 18
15	11,7 ± 0,3	15,6 ± 1,3	593 ± 33

Tabelle 4.17: E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 4

t_v [min]	E_t [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]
0	14,7 ± 0,2	6,0 ± 0,5	704 ± 28
5	10,6 ± 0,1	12,9 ± 1,8	766 ± 8
7,5	10,5 ± 0,4	16,1 ± 3,4	684 ± 25
10	11,2 ± 0,2	22,8 ± 2,4	659 ± 34
12,5	11,1 ± 0,3	22,0 ± 2,2	608 ± 17
15	11,0 ± 0,3	22,1 ± 2,0	601 ± 35

Tabelle 4.18: E-Modul bei 500 % Dehnung für beide Fast-Cure Materialien

t_v [min]	M3	M4
	$E_t (\varepsilon = 500 \%)$ [MPa]	$E_t (\varepsilon = 500 \%)$ [MPa]
0	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2
5	1,2 ± 0,5	2,1 ± 0,5
7,5	3,5 ± 0,7	3,5 ± 0,7
10	4,3 ± 0,7	6,0 ± 1,0
12,5	6,3 ± 0,7	7,7 ± 0,8
15	5,4 ± 0,9	8,0 ± 1,4

**Abb. 4.47:** Spannungs-Dehnungs-Kurven der unterschiedlich vernetzten Materialien 3

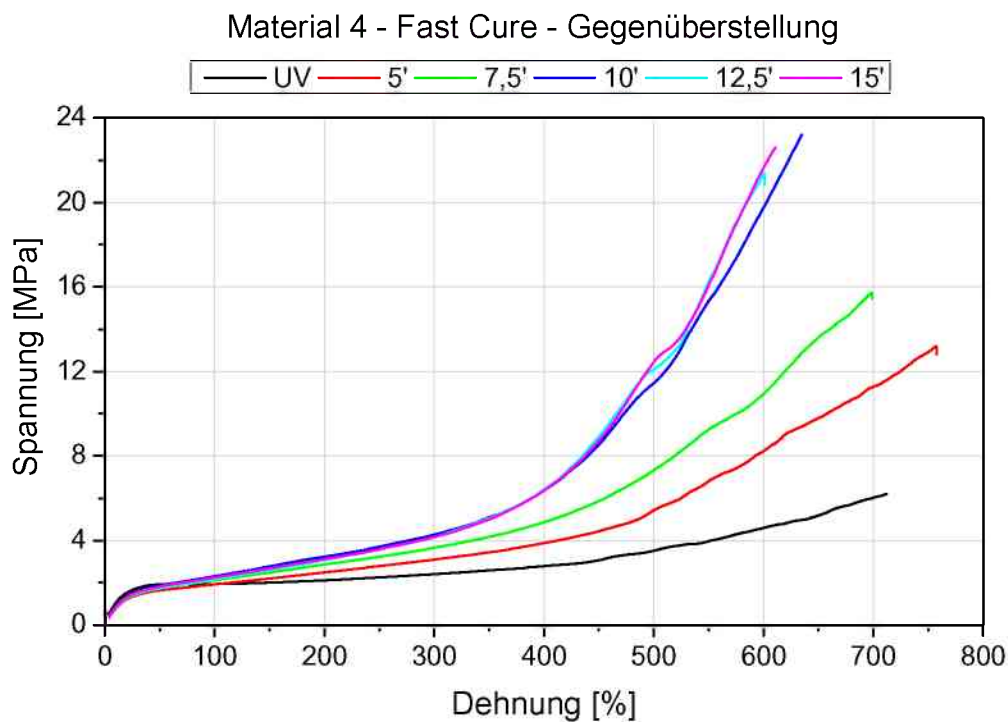


Abb. 4.48: Spannungs-Dehnungs-Kurven der unterschiedlich vernetzten Materialien 4

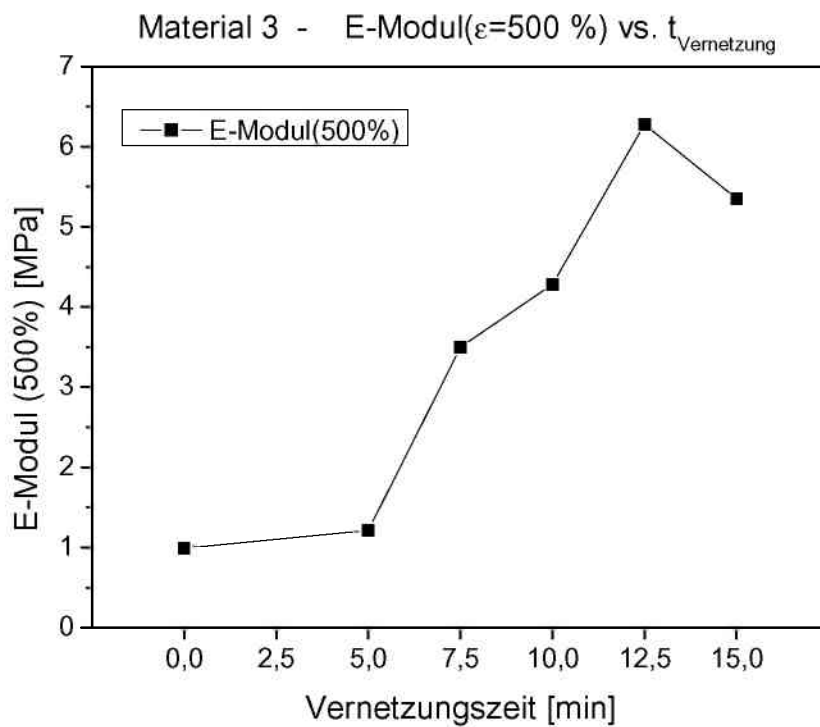


Abb. 4.49: E-Modul bei 500 % Dehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 3 als Funktion der Vernetzungszeit

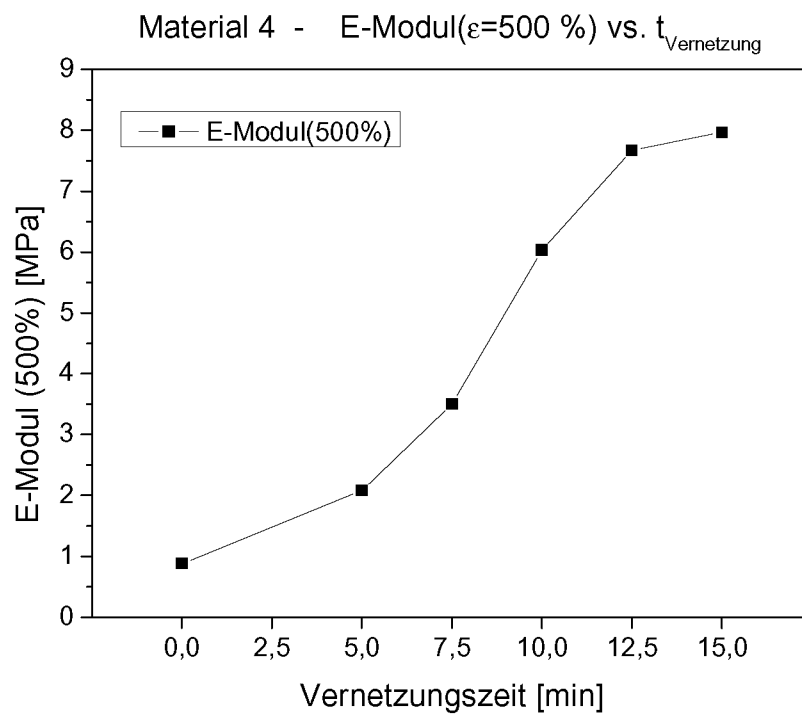


Abb. 4.50: E-Modul bei 500 % Dehnung der unterschiedlich vernetzten Materialien 4 als Funktion der Vernetzungszeit

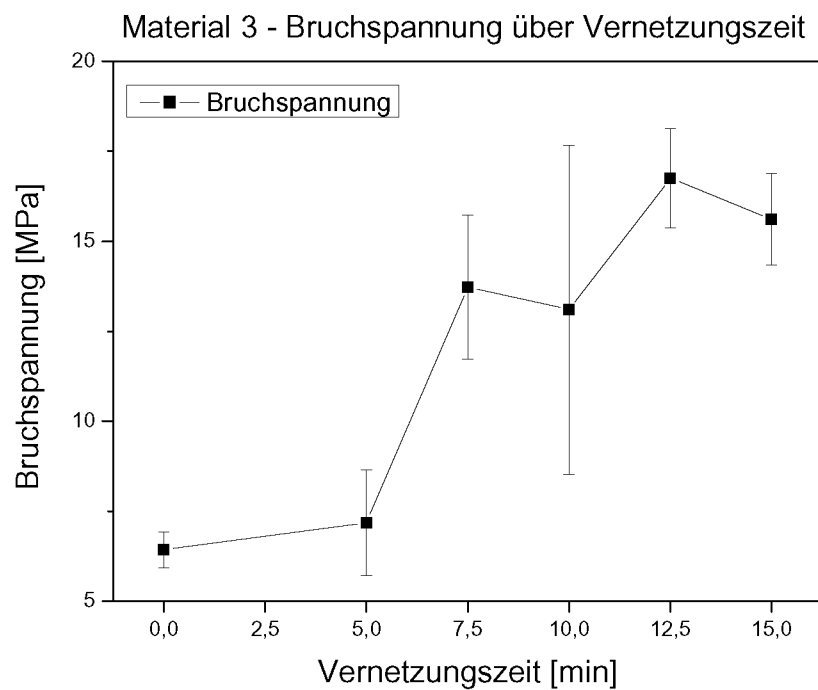


Abb. 4.51: Bruchspannung der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 3 als Funktion der Vernetzungszeit

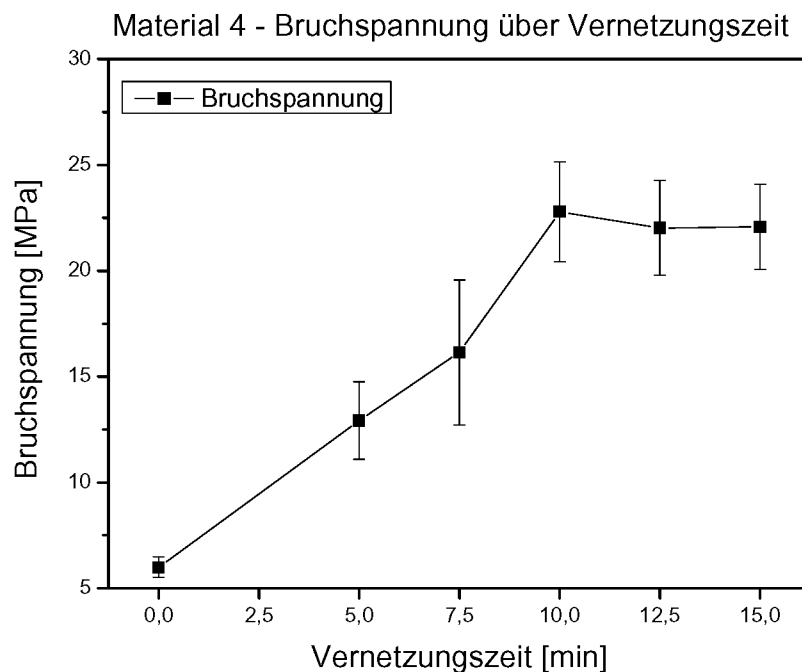


Abb. 4.52: Bruchspannung der unterschiedlich stark vernetzten Materialien 4 als Funktion der Vernetzungszeit

4.4 Korrelationen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der vorangegangenen Messungen miteinander verglichen und einander gegenübergestellt. Dazu wurde pro Material für jede Messmethode zumindest ein charakteristischer Messwert identifiziert. Jeweils 2 charakteristische Werte zweier verschiedener Methoden wurden einander in jeweils einem Diagramm gegenüber gestellt. Über eine lineare Regression wurde ermittelt, in wie weit die Messwerte aus unterschiedlichen Methoden korrelieren. Als Korrelationsparameter wurde der korrigierte R-Quadrat-Wert ausgewählt, der die Güte der Regression beschreibt. Je genauer die Regression, desto höher ist der korrigierte R-Quadrat-Wert (maximal 1). Als charakteristische Vergleichswerte wurden für die DSC-Messungen die Nachvernetzungsenthalpie ΔH_{NV} , für die DMA im Schermodus der Speichermodul G' bei 100°C sowie der maximale Verlustfaktor $\tan \delta_{MAX}$, für die DMA im Zugmodus der Speichermodul E' bei 60°C und für die Zugprüfung der E-Modul bei 500% Dehnung ausgewählt. Der Ergebnisvergleich der Messmethoden wird im Anhang sowie in Tabelle 4.19, die die korrigierten R^2 -Werte der einzelnen Regressionen auflistet, tabellarisch dargestellt.

Tabelle 4.19: Aufstellung der korrigierten R-Quadrat-Werte der durchgeführten linearen Regressionen für die untersuchten Materialien M1 bis M4

Kennwertevergleich		M1	M2	M3	M4
DSC vs. DMA-Scherung	ΔH_{NV} vs. $G'(100^\circ\text{C})$	0,661	0,884	0,804	0,909
	ΔH_{NV} vs. $\tan \delta_{MAX}$	0,236	0,936	0,927	0,71
DSC vs. DMA-Zug	ΔH_{NV} vs. $E'(60^\circ\text{C})$	0,616	0,732	0,957	0,903
DSC vs. Zugversuch	ΔH_{NV} vs. $E(\epsilon=500\%)$	0,329	0,857	0,832	0,932
DMA-Scherung vs. DMA-Zug	$G'(100^\circ\text{C})$ vs. $E'(60^\circ\text{C})$	0,888	0,788	0,858	0,752
	$\tan \delta_{MAX}$ vs. $E'(60^\circ\text{C})$	0,787	0,75	0,929	0,823
DMA-Scherung vs. Zugversuch	$G'(100^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$	0,763	0,945	0,857	0,977
	$\tan \delta_{MAX}$ vs. $E(\epsilon=500\%)$	0,844	0,794	0,862	0,777
DMA-Zug vs. Zugversuch	$E'(60^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$	0,932	0,752	0,944	0,802

Die Regressionen der charakteristischen Kennwerte zeigen für Material 1 die geringsten korrigierten R^2 -Werte. Die korrigierten R^2 -Werte für die Kennwertevergleiche zwischen DSC, DMA-Scherung und DMA-Zug sowie dem Zugversuch liegen zwischen 0,236 und 0,661. Damit werden die vier kleinsten korrigierten R^2 -Werte aller Regressionen an Material 1 gefunden. Zwischen ΔH_{NV} (DSC) und $\tan \delta_{MAX}$ (DMA-Scherung) sowie dem Elastizitätsmodul bei 500 % Dehnung besteht mit korrigierten R^2 -Werten von 0,236 bzw. 0,329 kein linearer Zusammenhang. Ein guter linearer Zusammenhang zeigt sich bei der Gegenüberstellung von E' (DMA-Zug) und E bei 500 % Dehnung (Zugversuch) mit einem Wert von 0,932. Es ist davon auszugehen, dass die teilweise sehr große Schwankungsbreite der Messergebnisse von Material 1 für die schlechte Regressionsgüte verantwortlich ist. Die Schwankungen der Messergebnisse haben einen großen Einfluss bei der Bildung der Mittelwerte, die für die Regression als Datenmaterial herangezogen wurden.

Für Material 2 weisen die Regressionen signifikant höhere korrigierte R^2 -Werte auf. Die minimalen Werte liegen um 0,75 (ΔH_{NV} (DSC) gegenüber $E'(60^\circ\text{C})$ (DMA-Zug), $G'(100^\circ\text{C})$ (DMA-Scherung) gegenüber $E'(60^\circ\text{C})$ (DMA-Zug), $\tan \delta_{MAX}$ (DMA-

Scherung) vs. $E'(60^\circ\text{C})$ (DMA-Zug)). Die größten R^2 -Werte mit ca. 0,94 ergaben sich für ΔH_{NV} vs $\tan \delta_{\text{MAX}}$ bzw. $G'(100^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$ ermittelt.

Für Material 3 war die beste Regressionsgüte feststellbar. Alle Werte liegen über 0,8; für ΔH_{NV} vs $\tan \delta_{\text{MAX}}$, ΔH_{NV} vs. $E'(60^\circ\text{C})$, $\tan \delta_{\text{MAX}}$ vs. $E'(60^\circ\text{C})$ und $E'(60^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$ wurden Werte über 0,9 ermittelt, was auf einen ausgeprägten linearen Zusammenhang schließen lässt.

Für Material 4 liegt der niedrigste Wert der Regressionsgüte bei 0,71 für die Gegenüberstellung von ΔH_{NV} vs $\tan \delta_{\text{MAX}}$. Für ΔH_{NV} vs $G'(100^\circ\text{C})$, ΔH_{NV} vs. $E'(60^\circ\text{C})$, ΔH_{NV} vs. $E(\epsilon=500\%)$ liegen die korrigierten R^2 -Werte über 0,9. $G'(100^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$ weist mit 0,977 aus allen durchgeführten Regressionen den höchsten Wert auf.

Der Vergleich der korrigierten R^2 -Werte der verschiedenen Materialien zeigt die höchsten Werte für die Regression $G'(100^\circ\text{C})$ vs. $E(\epsilon=500\%)$. Die R^2 -Werte betragen durchschnittlich ca. 0,89, wobei die Werte für M2 und M4 über 0,94 liegen. Die Kennwerte $G'(100^\circ\text{C})$ und $E(\epsilon=500\%)$ dürften demzufolge voneinander abhängig sein. Die niedrigsten Werte sind für die Gegenüberstellung von ΔH_{NV} vs. $\tan \delta_{\text{MAX}}$ mit ca. 0,70 feststellbar. Der niedrige Wert kommt vor allem durch den geringen korrigierten R^2 -Wert von Material 1 zustande.

Die Regressionen zeigen, dass zwischen den thermischen, den thermomechanischen sowie den mechanischen Kennwerten der unterschiedlich vernetzten Materialien nachweislich lineare Zusammenhänge bestehen. Demzufolge haben die in den Korrelationen gegenübergestellten Kennwerte eine signifikante Aussagekraft über den Vernetzungszustand der untersuchten Materialien.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Auslotung physikalischer Messmethoden zur Charakterisierung des Vernetzungsgrades von EVA-Einbettmaterialien für Solarmodule. Für die Untersuchungen wurden 4 unterschiedliche, kommerzielle EVA-Solarfolien ausgewählt, wobei 2 Folien vom Typ Standard-Cure und 2 Folien vom Typ Fast-Cure herangezogen wurden. Die Materialien wurden in einem handelsüblichen Laminator zwischen 2 Trennfolien auf einer Glasplatte liegend vernetzt. Über die systematische Variierung der Vernetzungszeiten wurden gezielt unterschiedliche Vernetzungszustände eingestellt. Die Charakterisierung erfolgte mittels analytischer (DSC, DMA) sowie technologischer (Zugversuch) Messmethoden. Für jede Messmethode wurde zumindest ein charakteristischer Kennwert ausgewählt. Die Kennwerte der unterschiedlichen Messmethoden wurden einander gegenübergestellt. Über eine Regression wurde überprüft, ob lineare Zusammenhänge zwischen den Messergebnissen bestehen.

Die DSC-Messungen wurden sowohl an Luft als auch unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In den Messungen an Luft ergaben sich keine konsistenten Trends, was auf den inhibierenden Einfluss des Luftsauerstoffs auf die radikalisch ablaufende Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. In den DSC-Messungen unter Stickstoffatmosphäre war ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Nachvernetzungsenthalpie und der Vernetzungszeit feststellbar. Mit zunehmender Vernetzungszeit kam es zu einer Abnahme der Nachvernetzungsenthalpie, die vor allem für die Fast-Cure Materialien stetig und stark ausgeprägt verlief.

Die DMA-Messungen erfolgten im Schermodus sowie im Zugmodus. Der Schermodus erwies sich als vorteilhaft, da die Messungen über den Schmelz- und den Nachvernetzungsbereich hinaus durchführbar waren. Weil die unterschiedlichen Vernetzungsgrade vor allem zu Veränderungen im Fließbereich führen, waren die Materialien anhand der DMA-Messungen im Schermodus sehr gut charakterisierbar. Als charakteristische Kennwerte der unterschiedlich vernetzten Materialien wurden der Speichermodul G' bei 100°C sowie der

maximale Verlustfaktor $\tan \delta_{\text{MAX}}$ im Schmelzbereich herangezogen. Während für Material 1 teilweise große Schwankungen zu verzeichnen waren, zeigten die Materialien 2, 3 und 4 geringe Schwankungsbreiten der Messergebnisse. Der Speichermodul G' bei 100°C zeigte mit steigender Vernetzungsdauer einen signifikanten Anstieg, während $\tan \delta_{\text{MAX}}$ mit zunehmender Vernetzung signifikant abnahm. Die DMA-Messungen im Zugmodus mussten aufgrund des Aufschmelzens der weniger stark vernetzten Materialien bei ca. 90°C abgebrochen werden. Darüber hinaus kam es im Aufschmelzbereich zu einer teilweise sehr starken Verrauschung des Messsignals, weshalb als charakteristischer Vergleichswert lediglich der Speichermodul E' bei 60°C herangezogen wurde. Dieser verlief für alle Materialien analog zum Speichermodul G' mit steigender Vernetzungsdauer signifikant ansteigend.

In der Zugprüfung war die vernetzungsinduzierte Veränderung der makroskopischen mechanischen Eigenschaften beobachtbar. Die Bruchspannung sowie der Elastizitätsmodul bei 500 % Dehnung zeigten mit längerer Vernetzungsdauer einen signifikant ansteigenden Trend. Der Elastizitätsmodul bei 500 % Dehnung wurde als charakteristischer Kennwert ausgewählt.

Die Gegenüberstellung der charakteristischen Kennwert und die anschließende Überprüfung des linearen Zusammenhangs der Messergebnisse ergab einen teilweise sehr hohen Linearitätsgrad. Beispielsweise ergab die Gegenüberstellung des Speichermoduls G' bei 100°C und des Elastizitätsmoduls E bei 500 % Dehnung für die Materialien 2,3 und 4 durchwegs korrigierte R^2 -Werte von 0,86 (M3) bis 0,98 (M4). Für Material 3 lagen alle korrigierten R^2 -Werte der Regressionen über 0,80.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Charakterisierung des Vernetzungsgrades von EVA-Einbettmaterialien für Solarmodule über die angewendeten physikalischen Messmethoden möglich ist. Aus der Arbeit gehen die DSC unter Stickstoffatmosphäre, die DMA im Schermodus sowie die Zugprüfung als geeignete Methoden hervor. In weiterführenden Arbeiten sollten über nasschemische Methoden die Gelanteile der unterschiedlich vernetzten EVA-Folien bestimmt und den physikalisch ermittelten Kennwerten gegenübergestellt werden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

Agroui, K., Maallem, A., Boumaour, M., Collins, G., Salama, M. (2006). *Solar Energy and Materials* **90**, 2509.

Allen, N.S., Edge, M., Rodriguez, M., Liauw, C.M., Fontan, E. (2000). *Polymer Degradation and Stability* **68**, 363.

Allen, N.S., Edge, M., Rodriguez, M., Liauw, C.M., Fontan, E. (2001). *Polymer Degradation and Stability* **71**, 1.

Bianchi, O., Oliveira, R.V.B., Fiorio, R., Martins, J. De N., Zattera, A.J., Canto, L.B. (2008). *Polymer Testing* **27**, 722.

Bistac, S., Kunemann, P., Schultz, J. (1998). *Polymer* **39**, 4875.

Bittmann, E., Mayer, O., Zettl, M., Stern, O. (2008). In Proc. „23. Symposium Photovoltaische Solarenergie“, (Ostbayrisches Technologie-Transfer-Institut, Hrsg.), pp. 381-384, Ostbayrisches Technologie-Transfer-Institut, Regensburg, D.

Cramer, N.B., O'Brien, C.P., Bowman, C.N. (2008). *Polymer* **49**, 4756.

Czanderna, A.W., Pern, F.J. (1996). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43**, 101.

Ebewele, R.O. (2000). „Polymer Science and Technology“, Crc Press Inc., Boca Raton, Florida.

Ehrenstein, G.W. (1999). „Polymer-Werkstoffe – Struktur, Eigenschaften, Anwendung“, Carl Hanser Verlag, München.

Etimex Solar (2009). <http://www.etimex-solar.com>

Frey, T., Große-Brinkhaus, K.-H., Röckrath, U. (1996). *Progress in Organic Coatings* **27**, 59.

Gospodinova, N., Zlatkov, T., Terlemezyan, L. (1998). *Polymer* **39**, 2583.

Grabmayer, K. (2009). „Basischarakterisierung von thermoplastischen Silikon-Elastomeren“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

- Hackmann, M.M., Meuwissen, M.H.H., Bots, T.L., Buijs, J.A.H.M., Breuk, K.M., Kinderman, R., Tanck, O.B.F., Schuurmans, F.M. (2004). *Solar Energy Materials & Solar Cells* **84**, 105.
- Hullihen, K. (2006). *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45**, 6095.
- Ioan, S., Grigorescu, G., Stanciu, A. (2001). *Polymer* **42**, 3633.
- Jeziorny, A. (1978). *Polymer* **19**, 1142.
- Kempe, M.D., Jorgensen, G.J., Terwilliger, K.M., McMahon, T.J., Kennedy, C.E., Borek, T.T. (2007). *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 315.
- Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M. (2008). *Polymer Testing* **27**, 55.
- Klemchuk, P., Ezrin, M., Lavigne, G., Holley, W., Galica, J., Agro, S. (1997). *Polymer Degradation and Stability* **55**, 347.
- Li, D.S., Garmestani, H., Alamo, R.G., Kalidindi, S.R. (2003). *Polymer* **44**, 5355.
- Lu, M.G., Shim, M.J., Kim, S.W. (1998). *Thermochimica Acta* **323**, 37.
- Lu, M.G., Shim, M.J., Kim, S.W. (1999). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **58**, 701.
- Mangion, M.B.M., Johari, G.P. (1990). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **28**, 1621.
- Martín, J.L. (1999). *Polymer* **40**, 3451.
- Mei, Z., Pern, F.J., Glick, S.H. (2001). NREL/CP-520-31027, NREL, Golden, Colorado, USA.
- Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E. (2002). „Werkstoffkunde Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag, München.
- Münch, M. (2006). “Photovoltaic crystalline solar module“, EP 1798775, SOLARWATT AG, Dresden, D.
- Nielsen, L.E., Landel, R.F. (1994). „Mechanical Properties of Polymers and Composites“, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Núñez-Regueira, L., Gracia-Fernández, C.A., Gómez-Barreiro, S. (2005). *Polymer* **46**, 5979.

Ochs, C., Hiemeyer, R., Schäfer, O. (2007). „Lamine mit thermoplastischen Polysiloxan-Harnstoff-Copolymeren“, WO 2008/043749, Wacker Chemie AG, München, D.

Oreski, G., Wallner, G.M. (2005). *Solar Energy* **79**, 612.

Pern, F.J. (1996). *Solar Energy Materials & Solar Cells* **41/42**, 587.

Pern, F.J. (1997). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **252**, 195.

Pern, F.J. (2000). „Composition and Method for Encapsulating Photovoltaic Devices“, US006093757, Midwest Research Institute, Kansas City, USA.

Plessing, A.K. (2003). In Proc. „1.Leobener Symposium POLYMERIC SOLAR MATERIALS“, (Wallner, G.M. und Lang, R.W., Hrsg), pp. XII1-XII8, Polymer Competence Center Leoben, A.

Rodríguez-Vázquez, M., Liauw, C.M., Allen, N.S., Edge, M., Fontan, E. (2006). *Polymer Degradation and Stability* **91**, 154.

Sperling, L.H. (2006). „Introduction to Physical Polymer Science“, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Stark, W., Goering, H., Michel, U., Bayerl, H. (2008). *Polymer Testing* **28**, 561.

Stollwerck, G. (2003). In Proc. „1.Leobener Symposium POLYMERIC SOLAR MATERIALS“, (Wallner, G.M. und Lang, R.W., Hrsg), pp. XIII1-XIII7, Polymer Competence Center Leoben, A.

Stollwerck, G., Haessler, C., Foltin, E., Opelka, G., Post, B., Haettig, J. (2003). „Photovoltaic modules with a thermoplastic adhesive layer and method for fabricating the same“, EP1302988, Bayer AG, Leverkusen, D.

STR (2009). <http://www.strsolar.com>

Sultan, B. Å., Sörvik, E. (1991). *Journal of Applied Polymer Science* **43**, 1737.

Sultan, B. Å., Sörvik, E. (1991). *Journal of Applied Polymer Science* **43**, 1747.

Sultan, B. Å., Sörvik, E. (1991). *Journal of Applied Polymer Science* **43**, 1761.

Sung, Y.T., Kum, C.K., Lee, H.S., Kim, J.S., Yoon, H.G., Kim, W.N. (2005). *Polymer* **46**, 11844.

Wyers, P. (2007), In Proc. „Glass Performance Days 2007 - Proceedings of the 10th International conference“, (Glassfiles.com/GPD, Hrsg.), Chapter "Solar Energy" pp. 1-3, Glassfiles.com/GPD, Tampere, Finland

ANHANG

A.1 Korrelationen Material 1

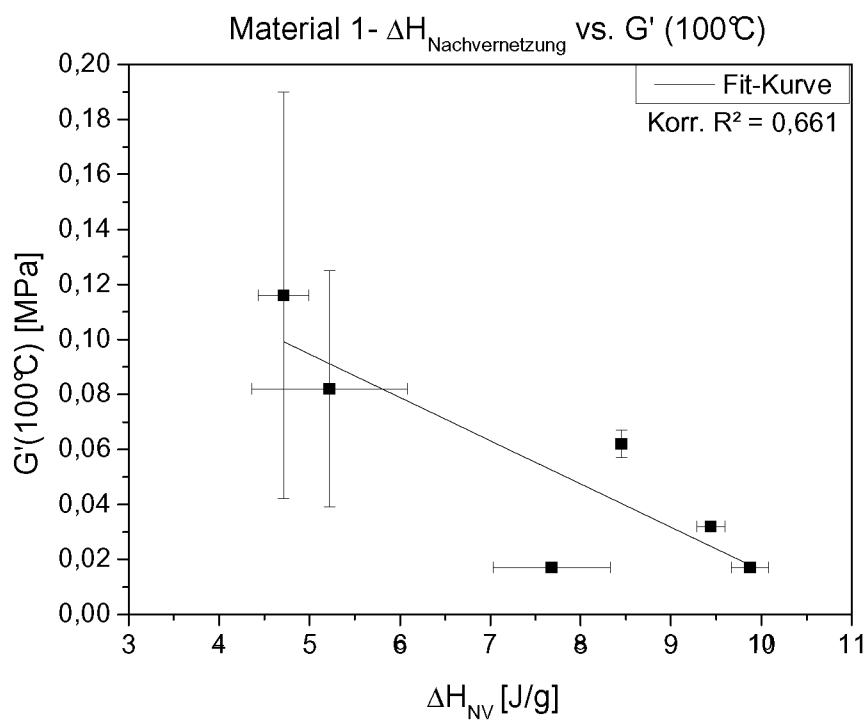


Abb. A.1: Material 1 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus)

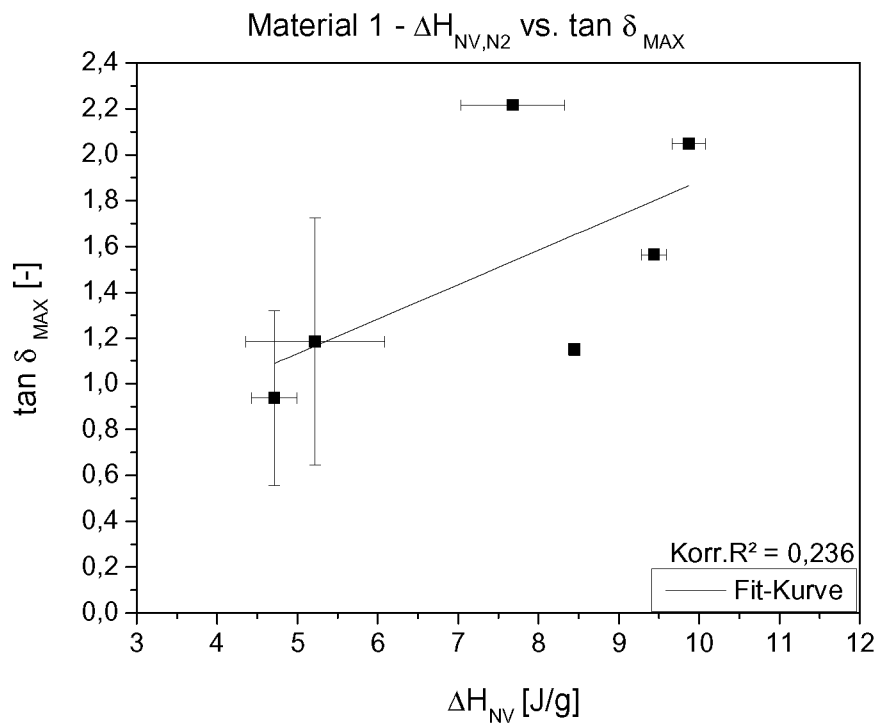


Abb. A.2: Material 1 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus)

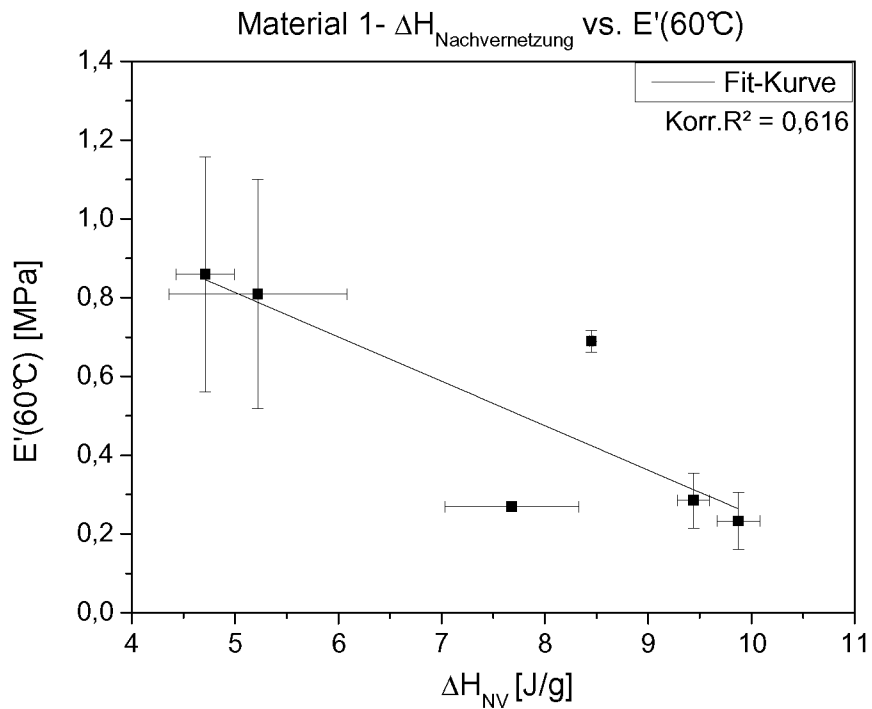


Abb. A.3: Material 1 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichmodul bei $60^\circ C$ (DMA-Zugmodus)

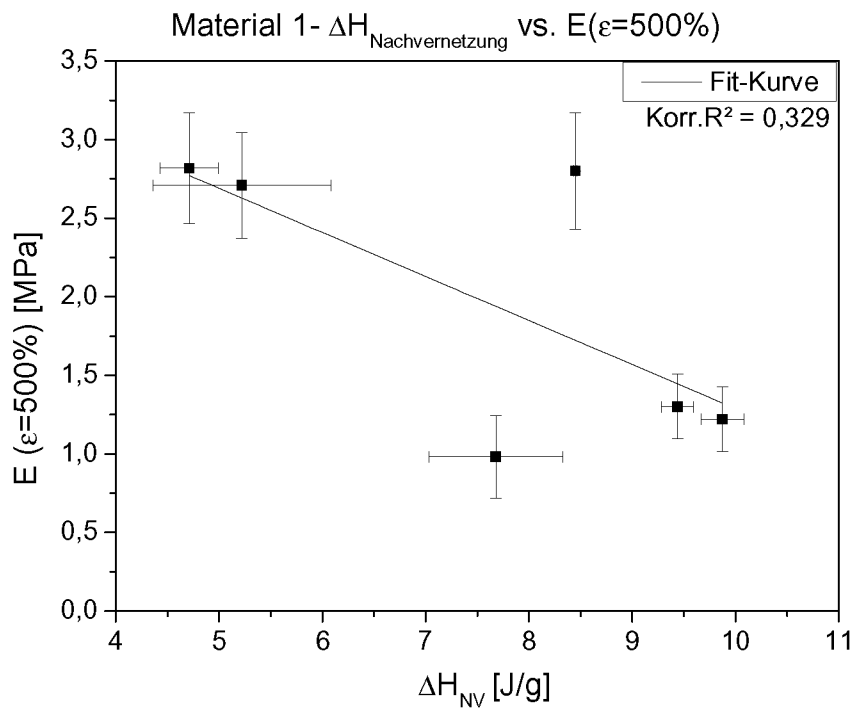


Abb. A.4: Material 1 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N₂) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

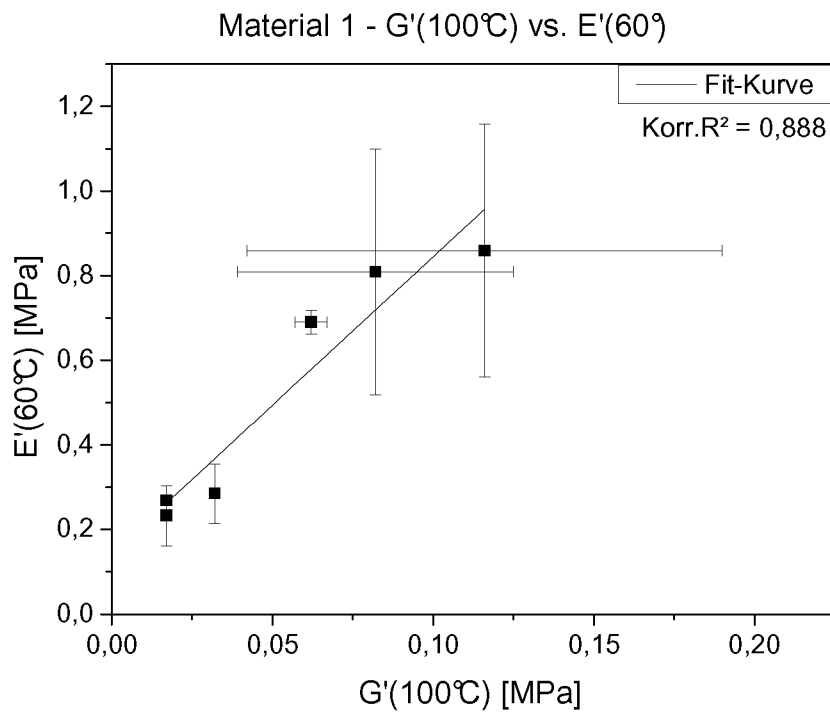


Abb. A.5: Material 1 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

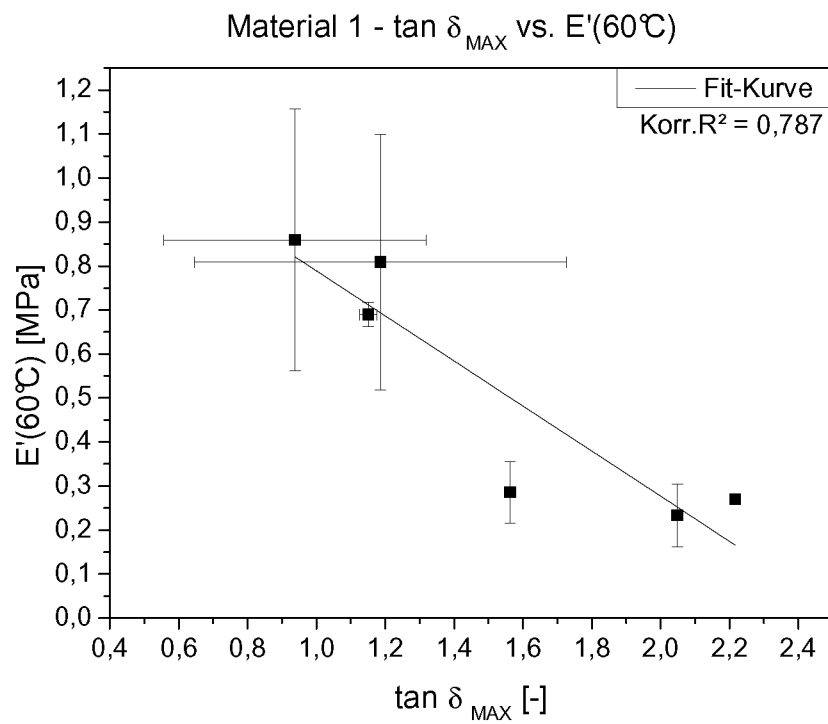


Abb. A.6: Material 1 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

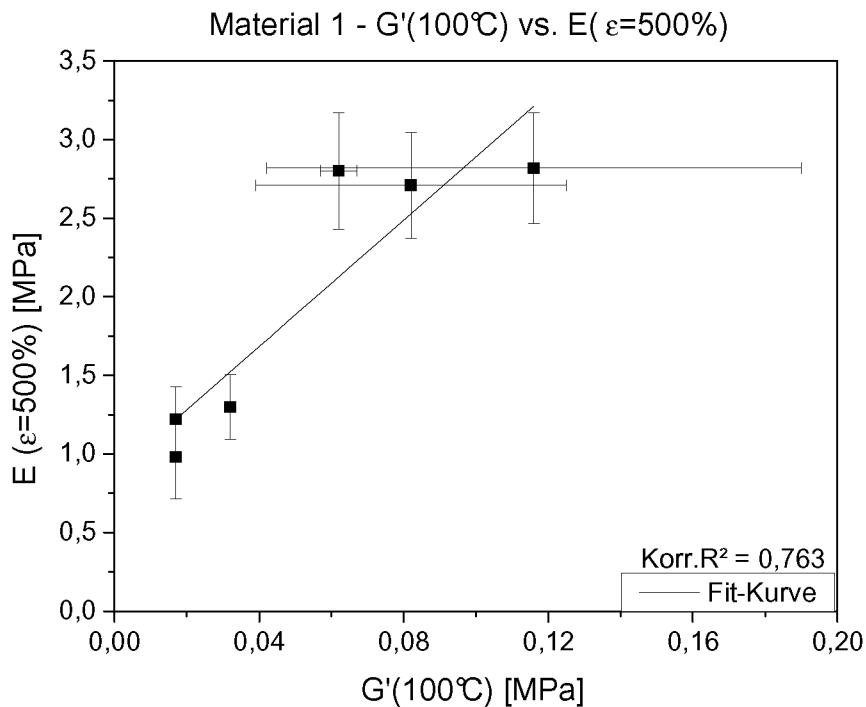


Abb. A.7: Material 1 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

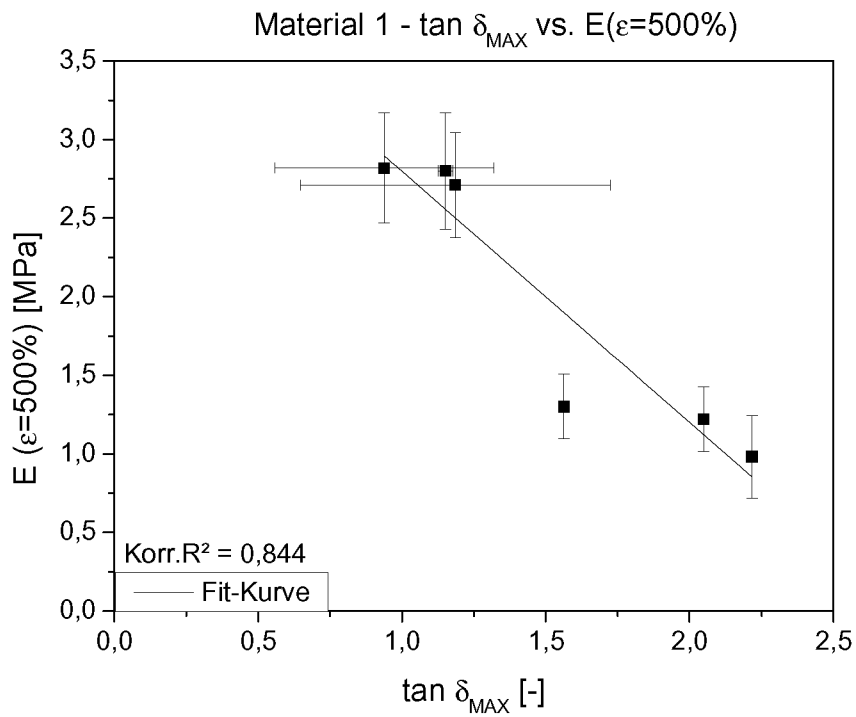


Abb. A.8: Material 1 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

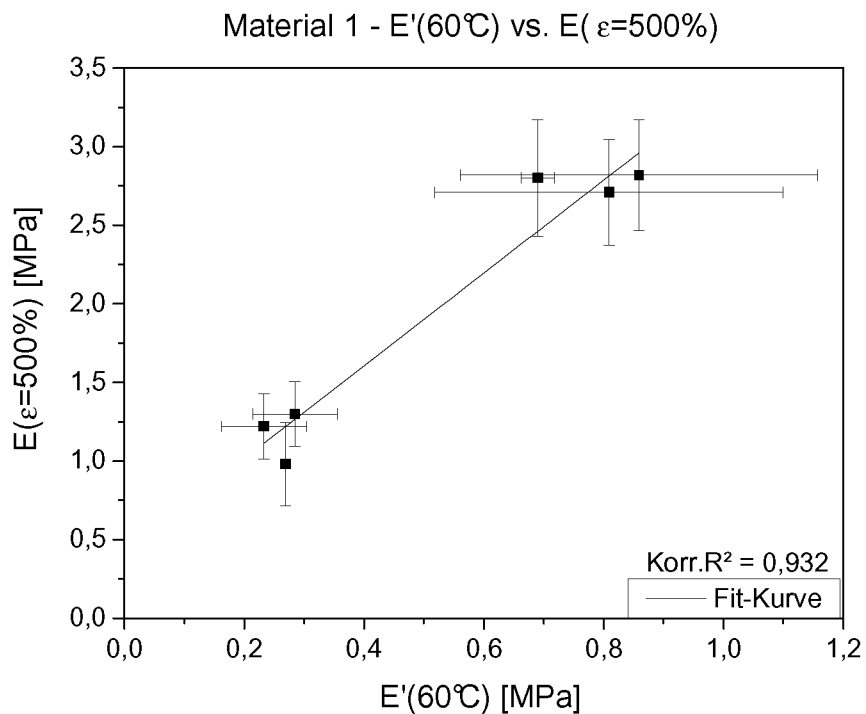


Abb. A.9: Material 1 – Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

A.2 Korrelationen Material 2

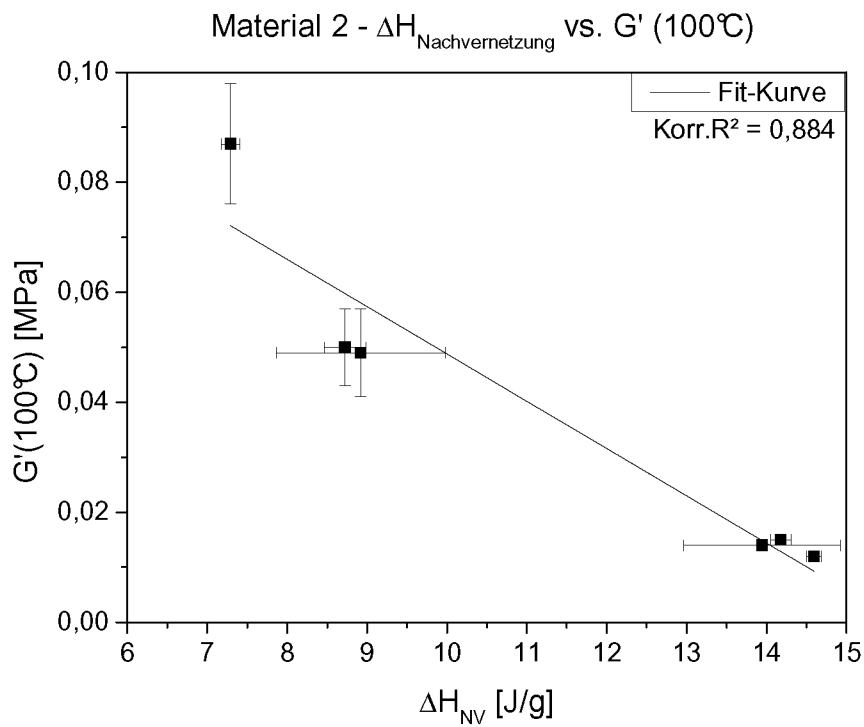


Abb. A.10: Material 2 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus)

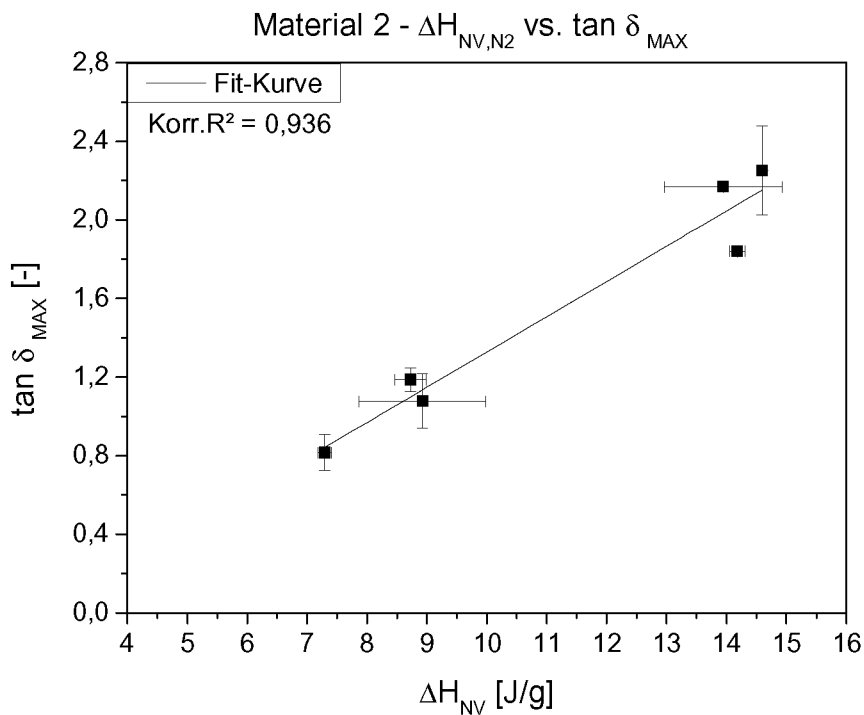


Abb. A.11: Material 2 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus)

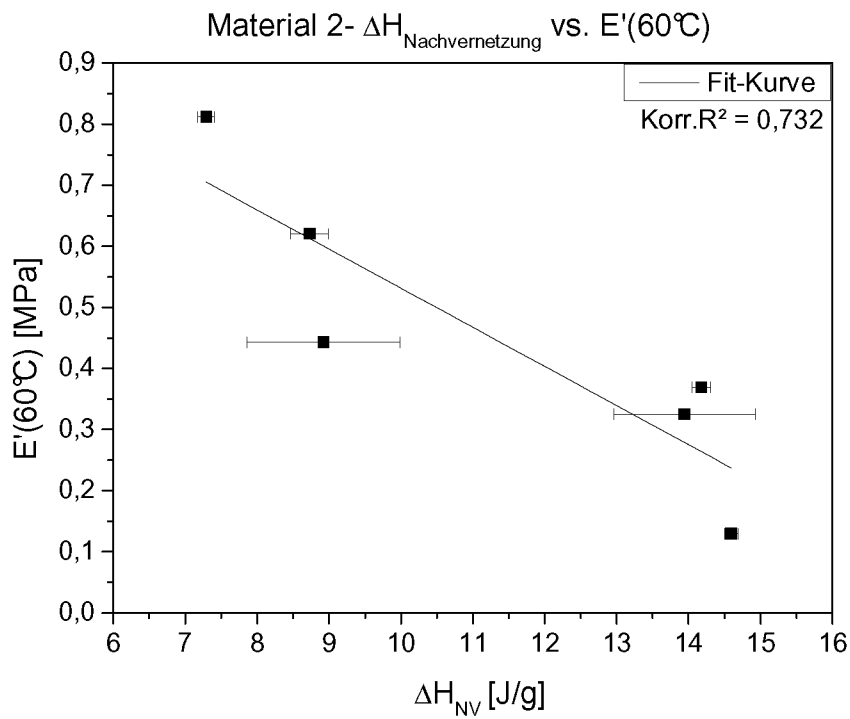


Abb. A.12: Material 2 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichmodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

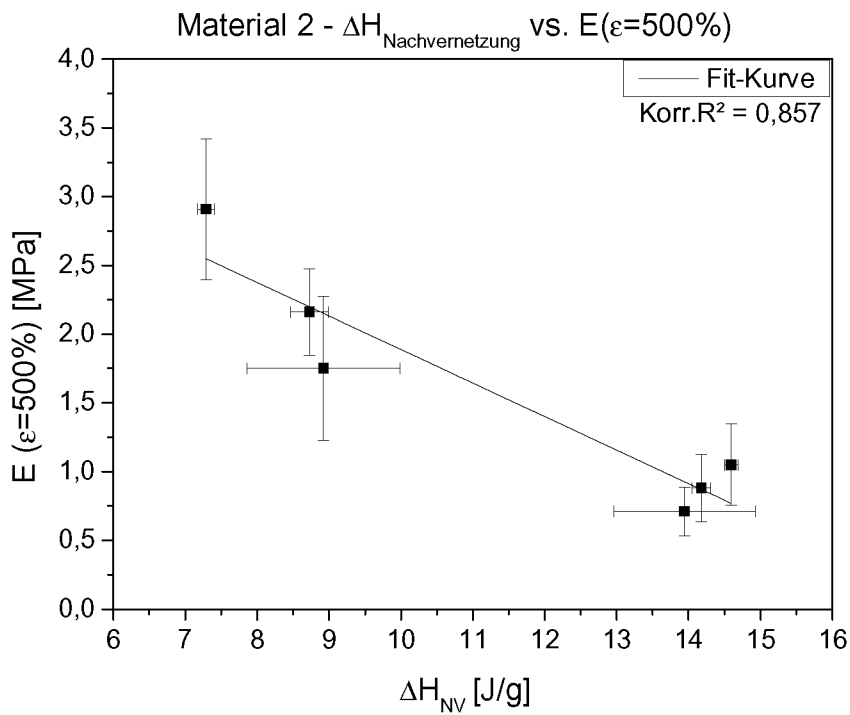


Abb. A.13: Material 2 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

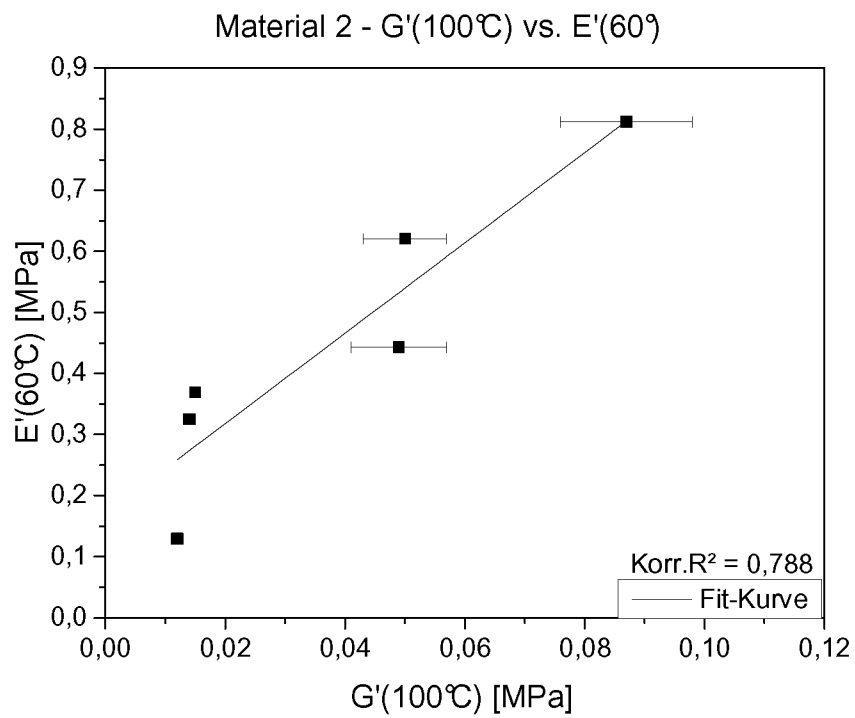


Abb. A.14: Material 2 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

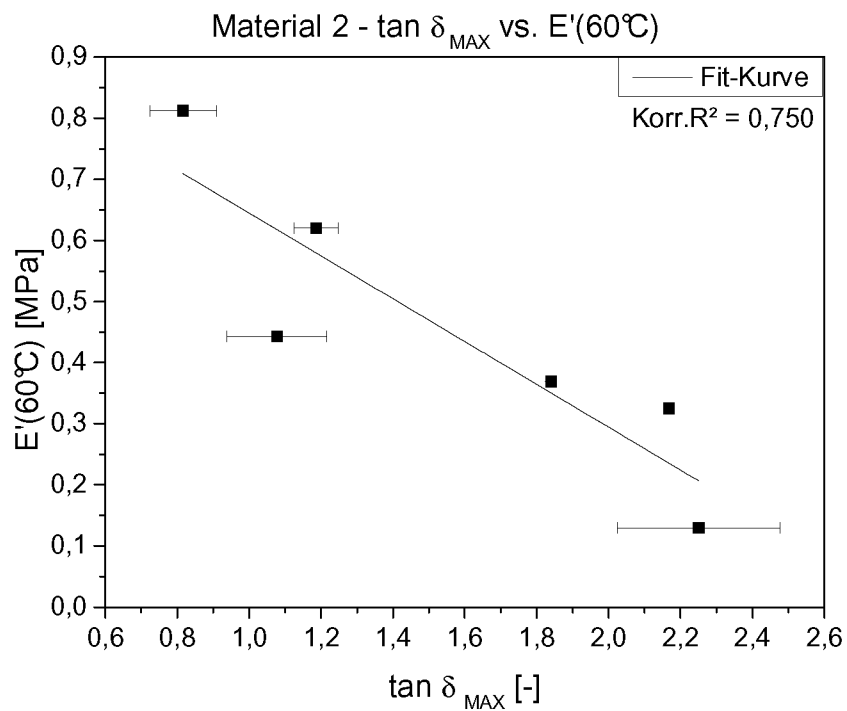


Abb. A.15: Material 2 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

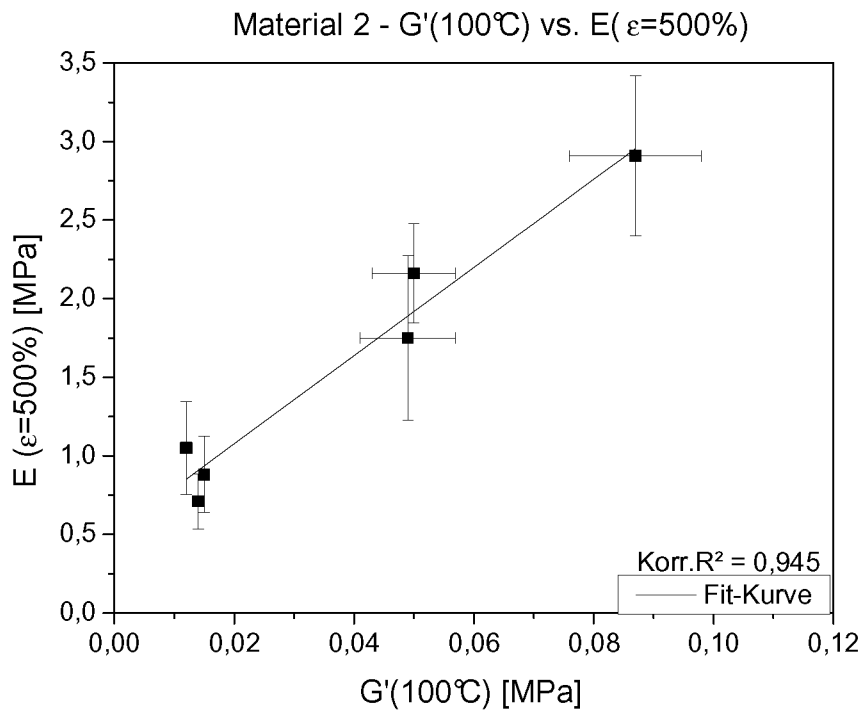


Abb. A.16: Material 2 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodulus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

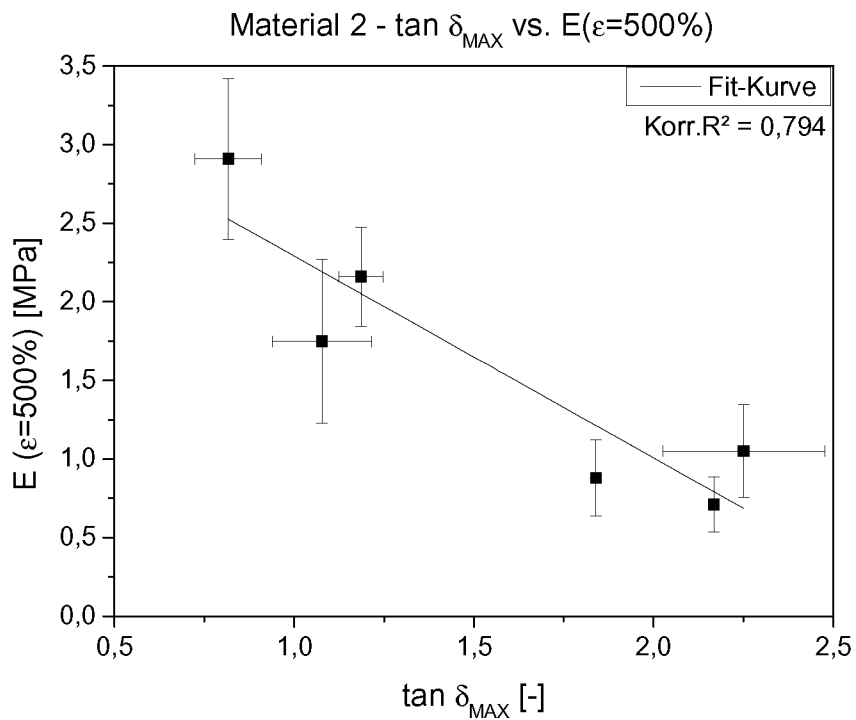


Abb. A.17: Material 2 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodulus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

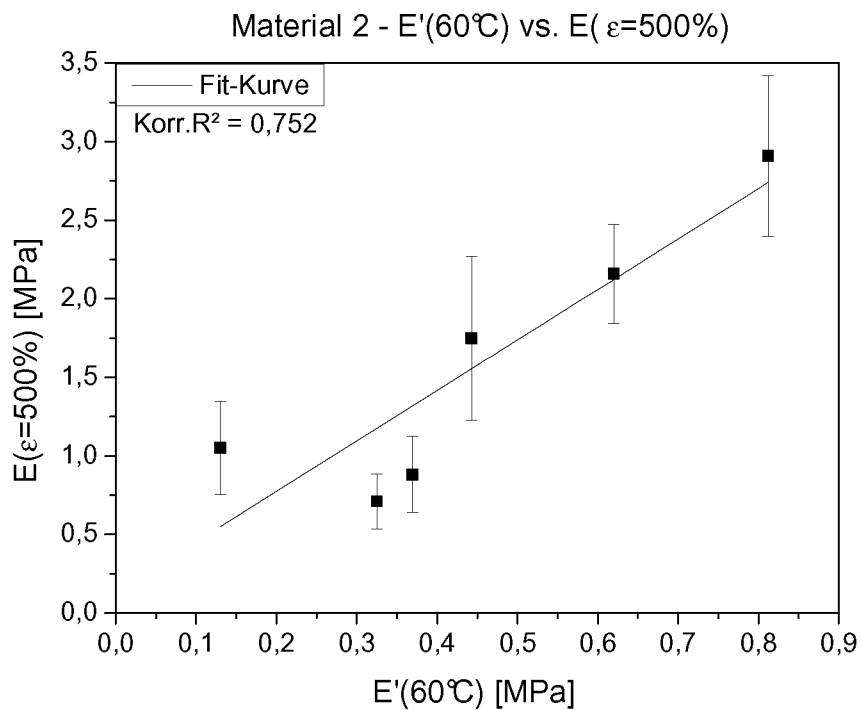


Abb. A.18: Material 2 – Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

A.3 Korrelationen Material 3

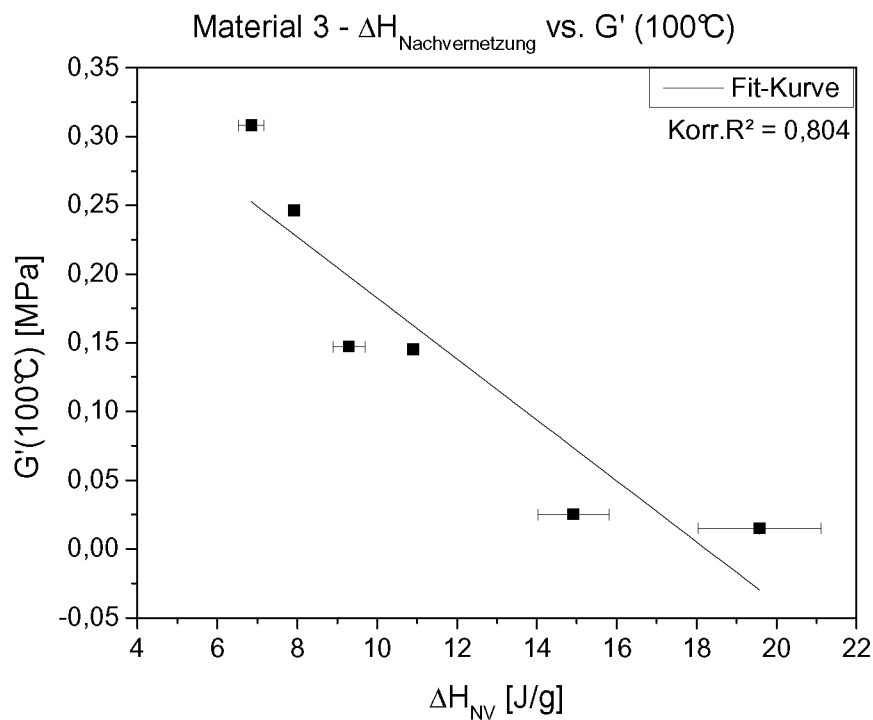


Abb. A.19: Material 3 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus)

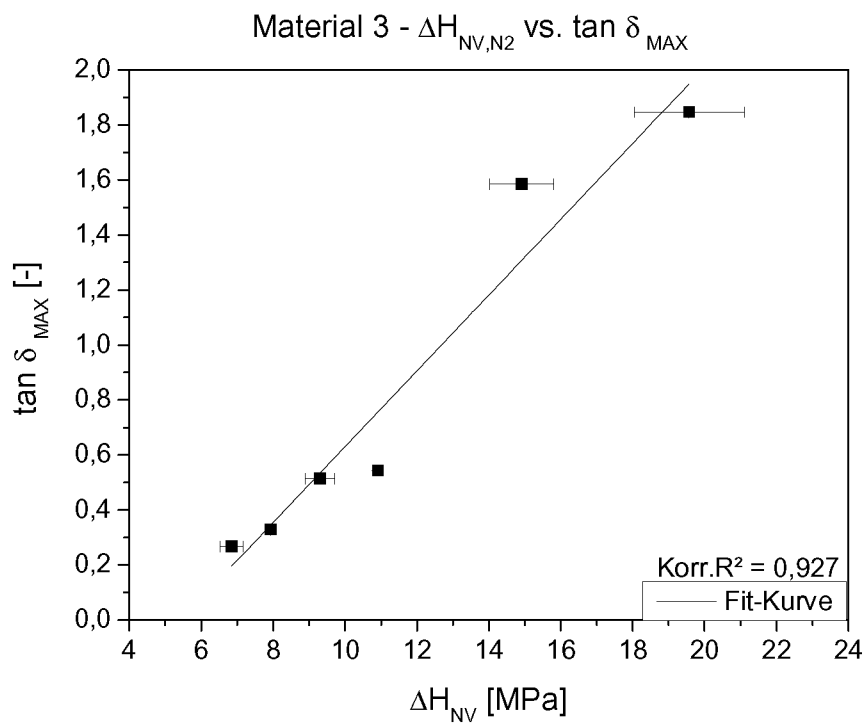


Abb. A.20: Material 3 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus)

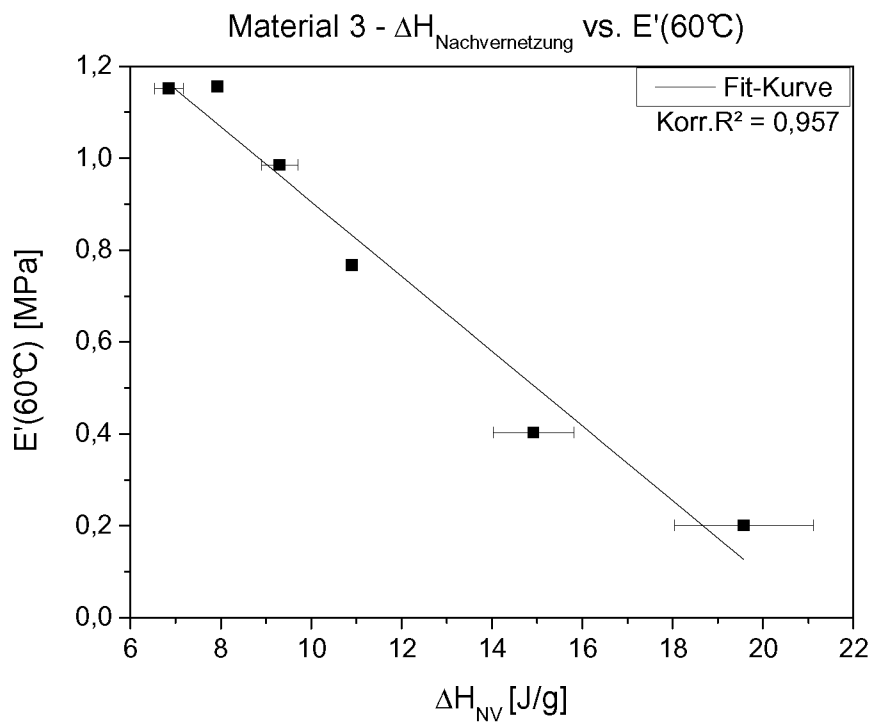


Abb. A.21: Material 3 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichmodul bei $60^\circ C$ (DMA-Zugmodus)

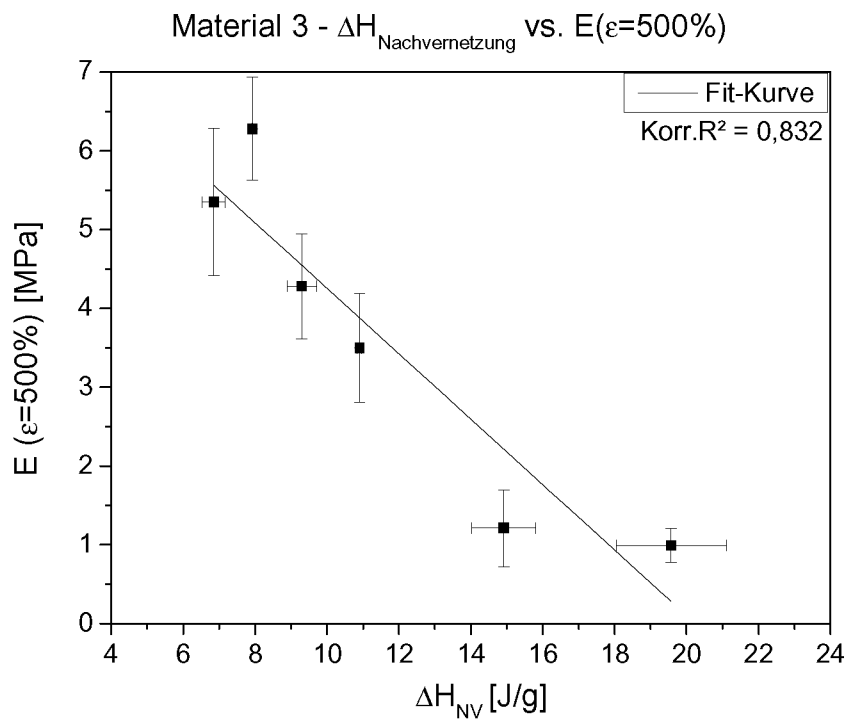


Abb. A.22: Material 3 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N₂) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

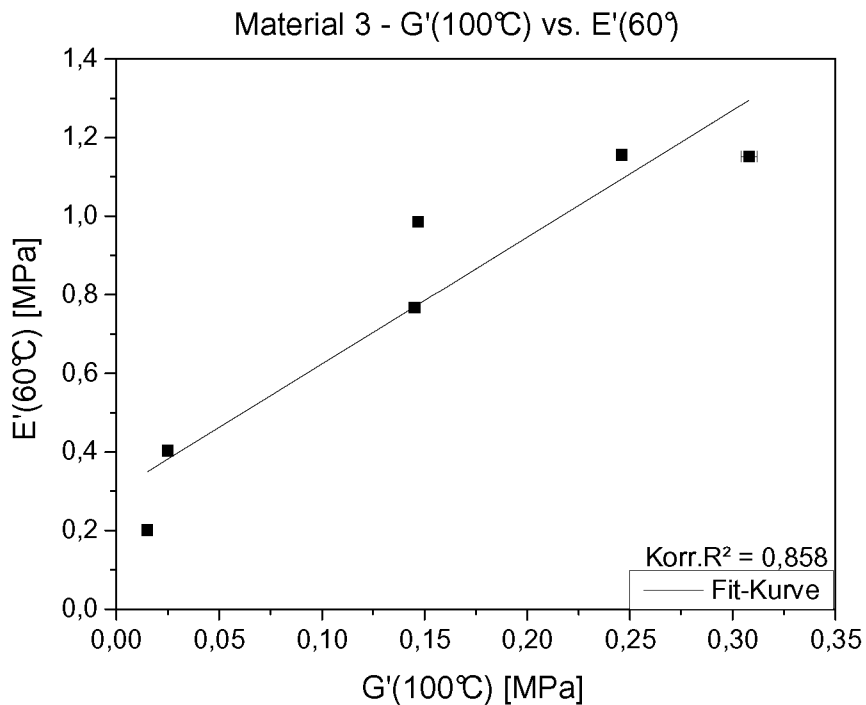


Abb. A.23: Material 3 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

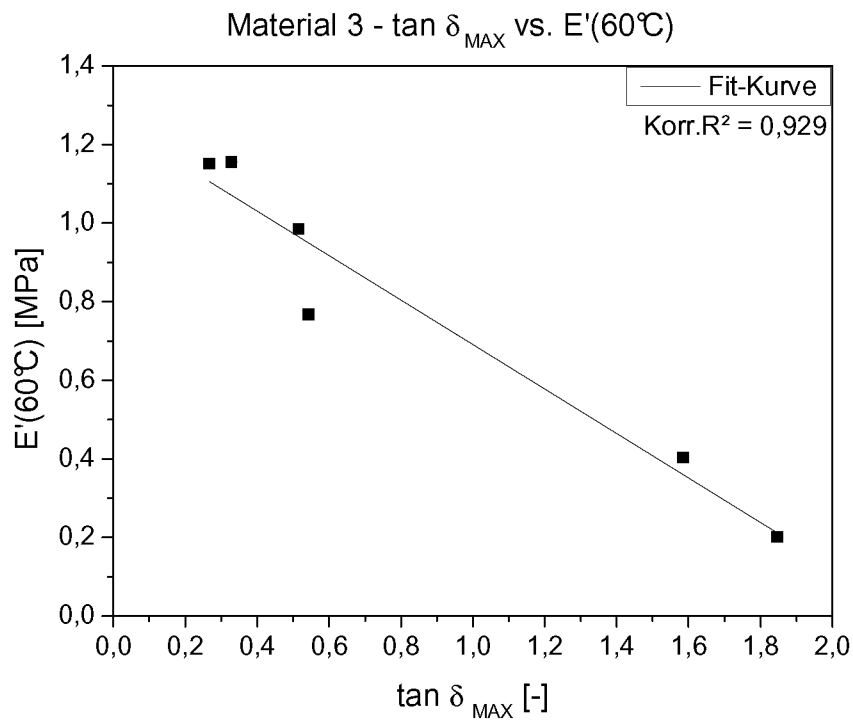


Abb. A.24: Material 3 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

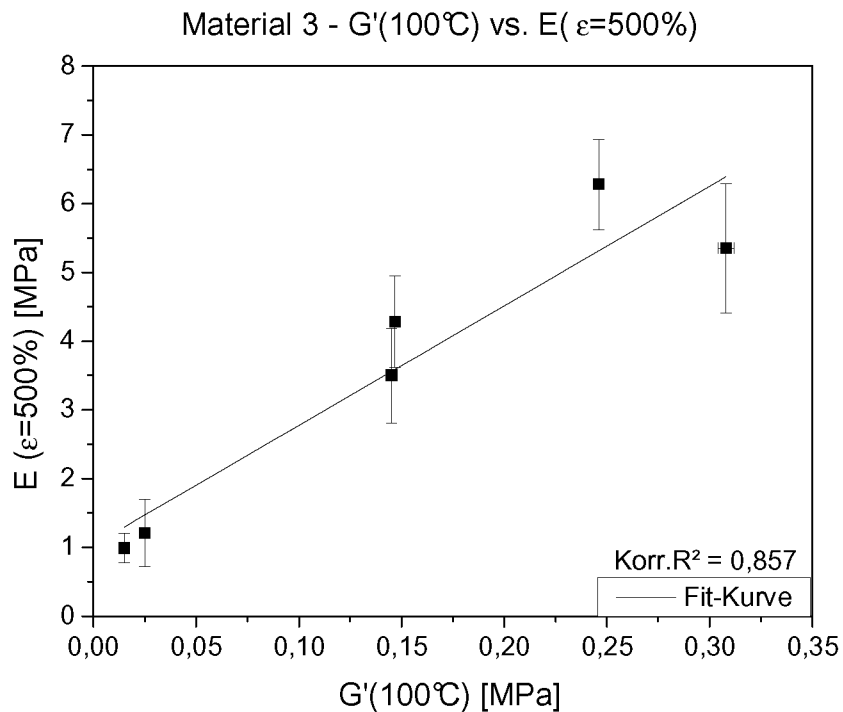


Abb. A.25: Material 3 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

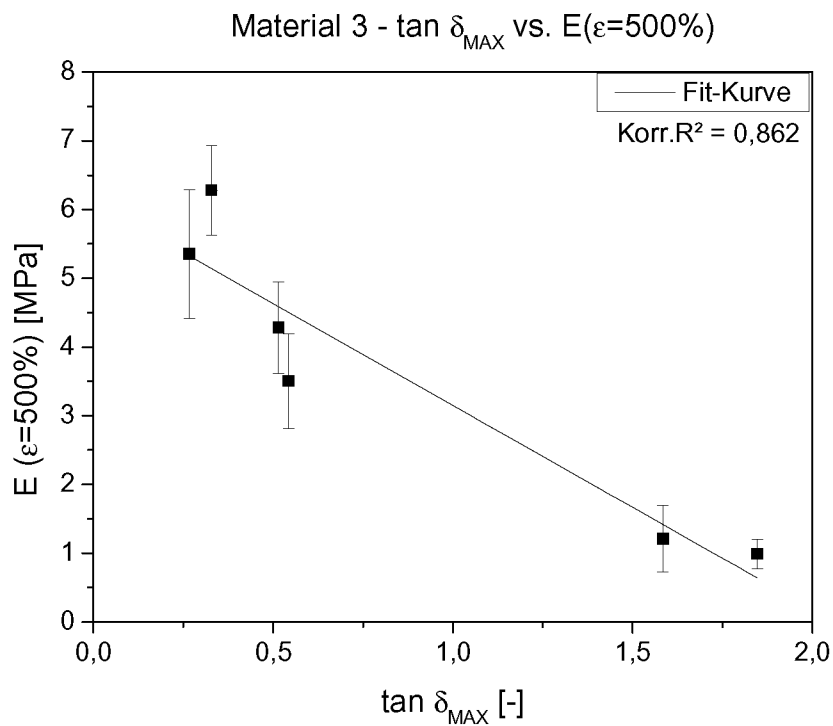


Abb. A.26: Material 3 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

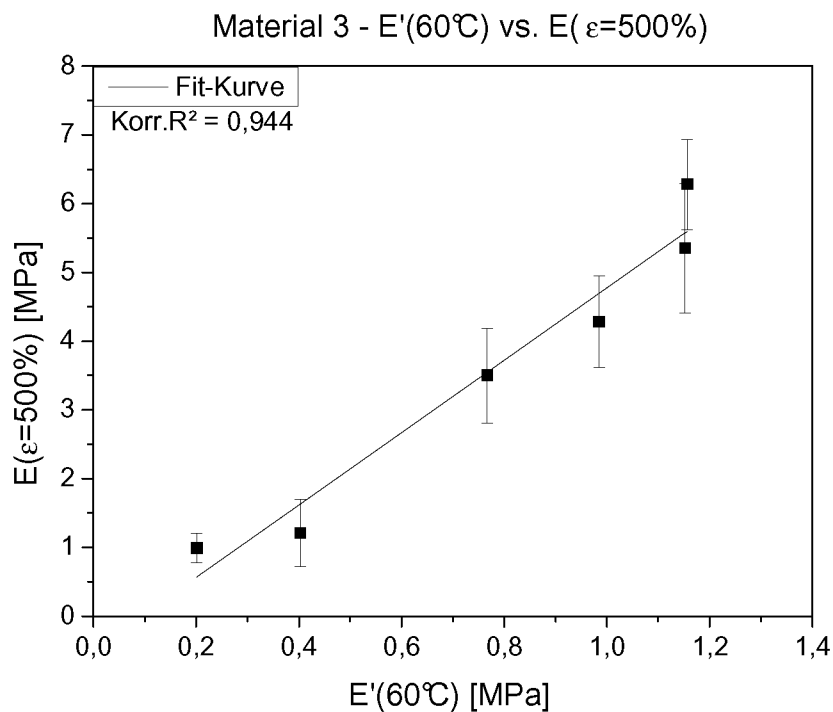


Abb. A.27: Material 3 – Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

A.4 Korrelationen Material 4

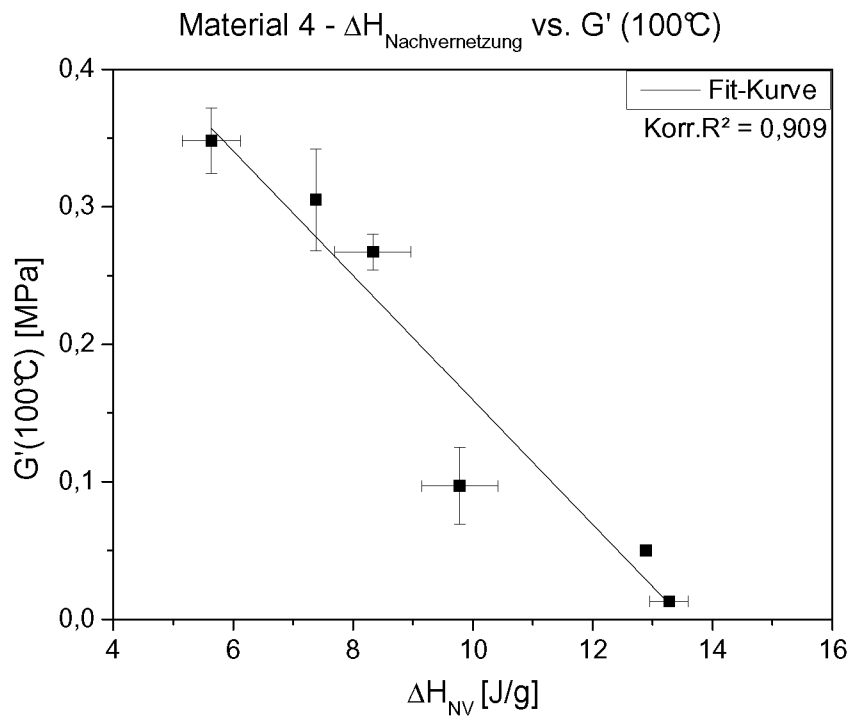


Abb. A.28: Material 4 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus)

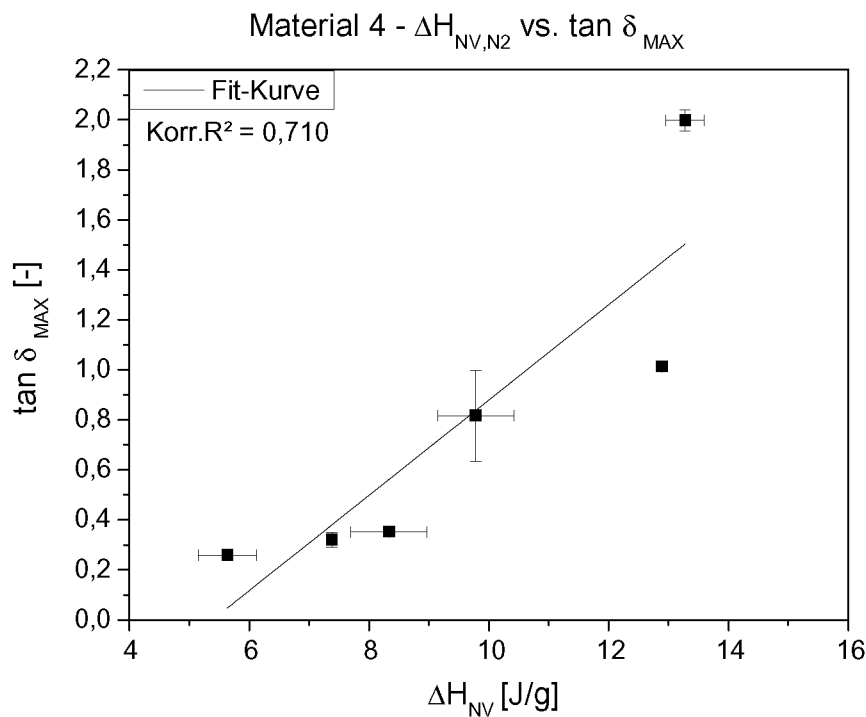


Abb. A.29: Material 4 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N_2) vs. Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus)

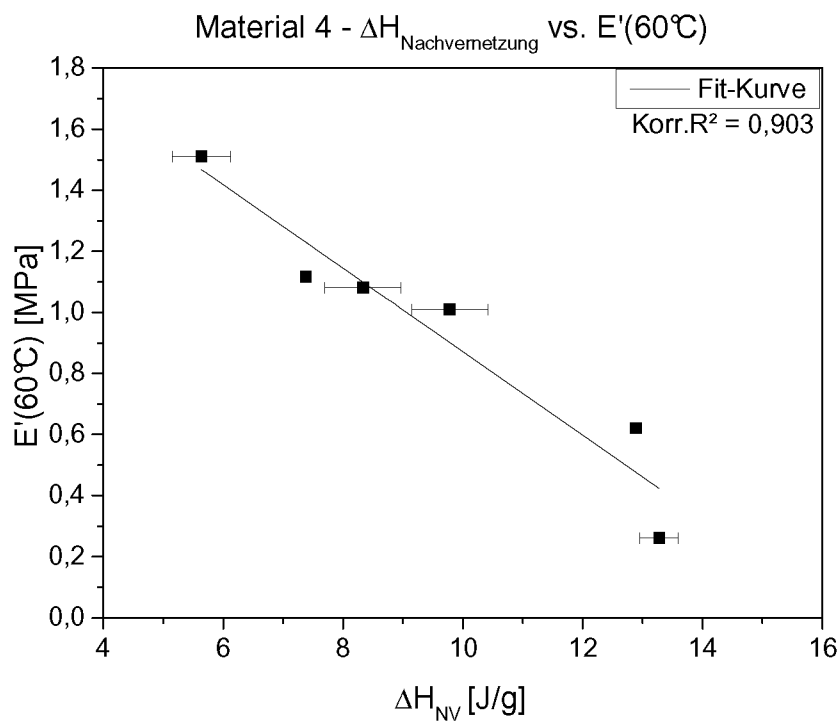


Abb. A.30: Material 4 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N₂) vs. Speichmodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

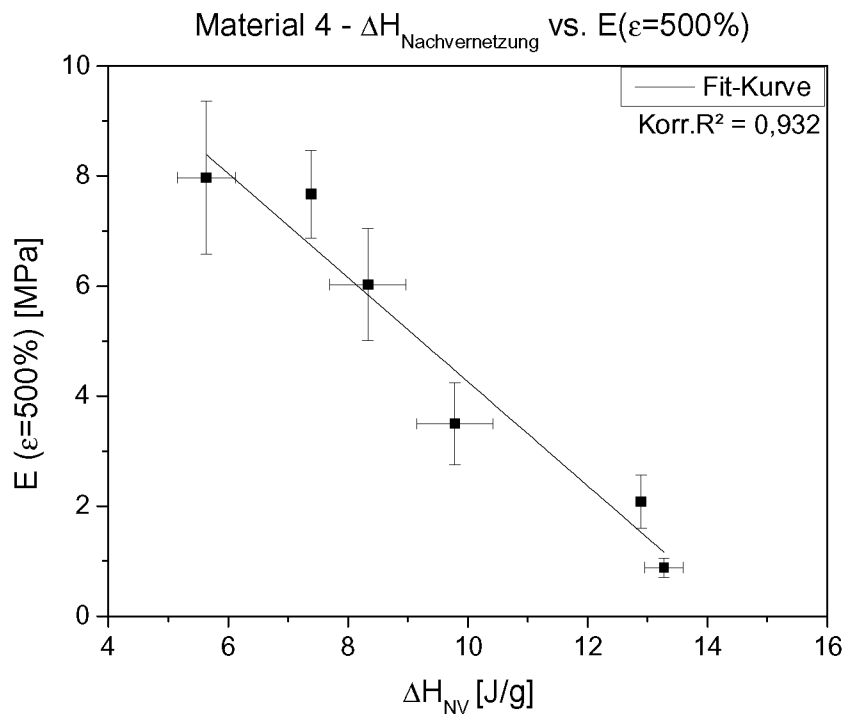


Abb. A.31: Material 4 - Nachvernetzungsenthalpie (DSC in N₂) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

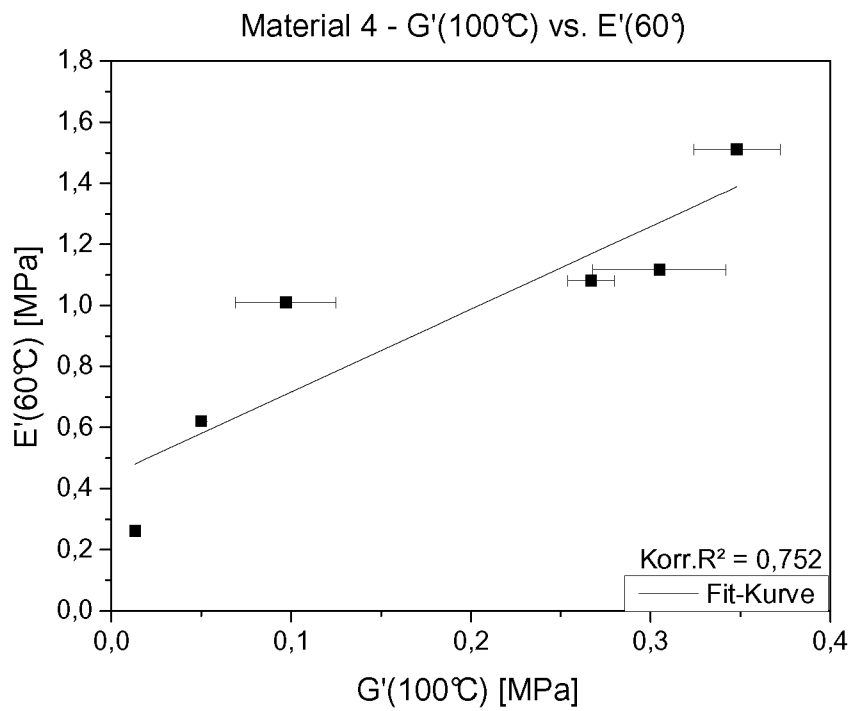


Abb. A.32: Material 4 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

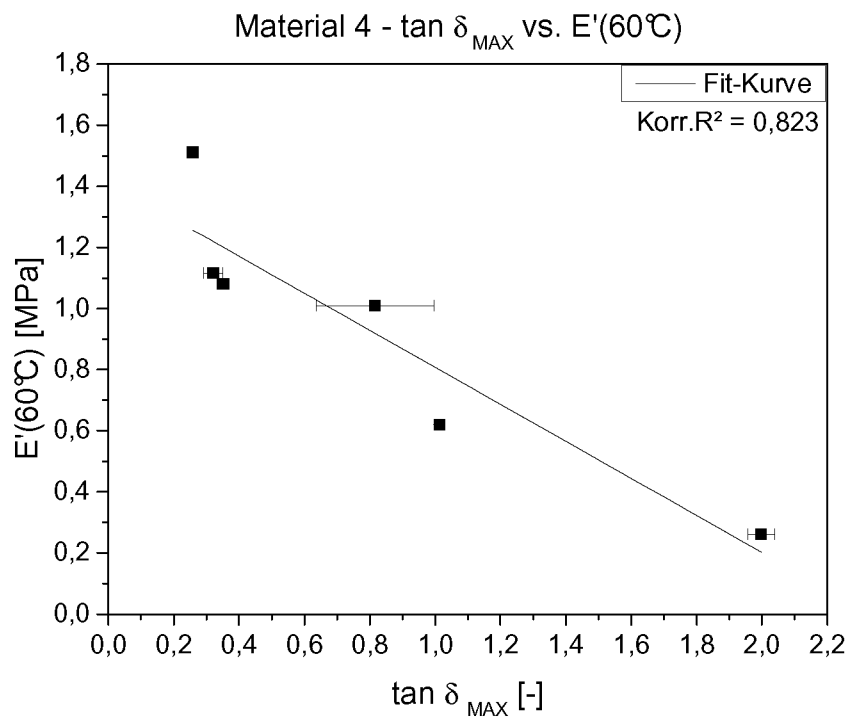


Abb. A.33: Material 4 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus)

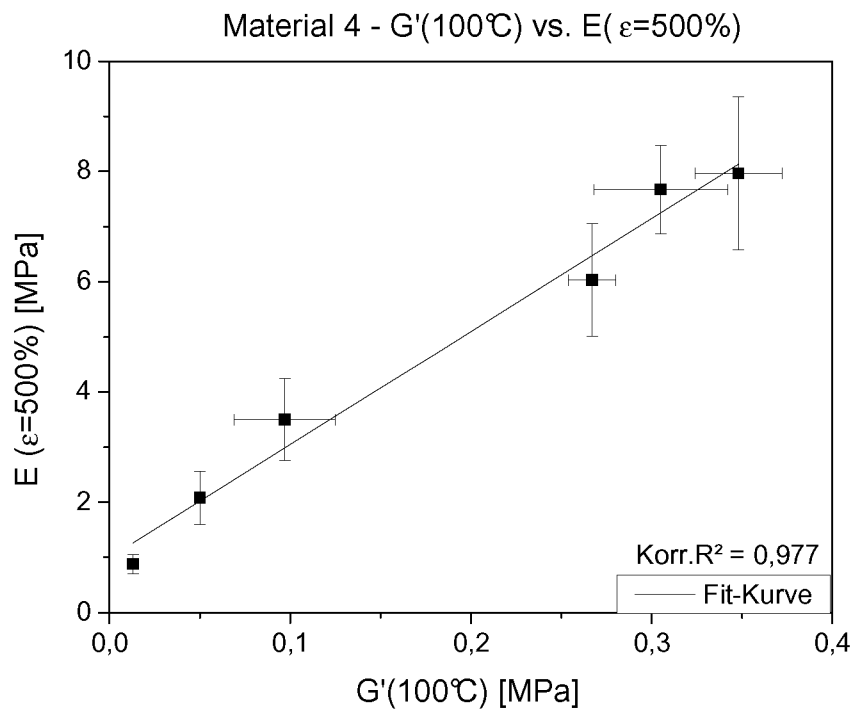


Abb. A.34: Material 4 - Speichermodul bei 100°C (DMA-Schermodulus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

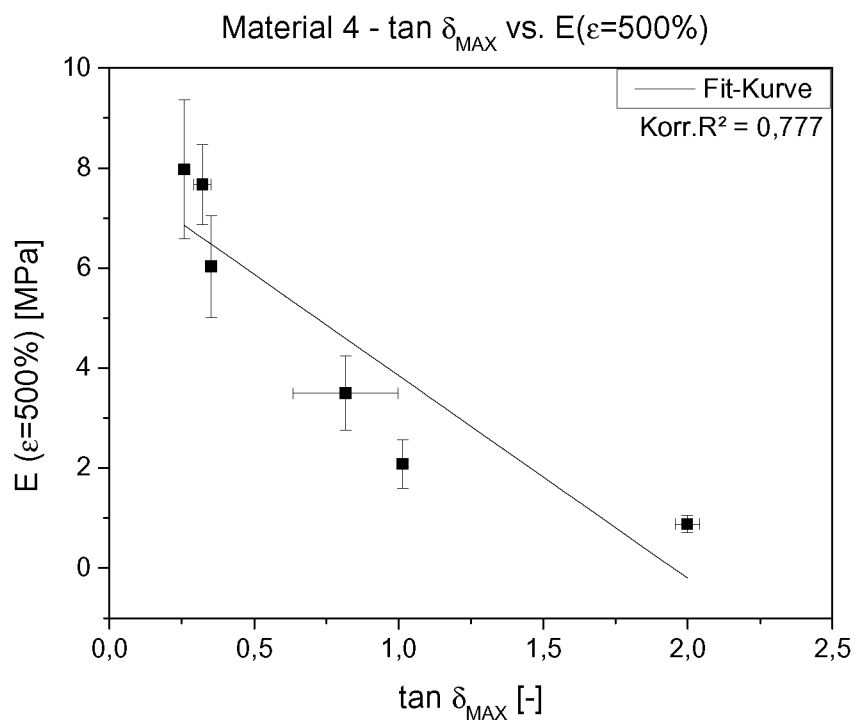


Abb. A.35: Material 4 – Maximalwert des Verlustfaktors (DMA-Schermodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)

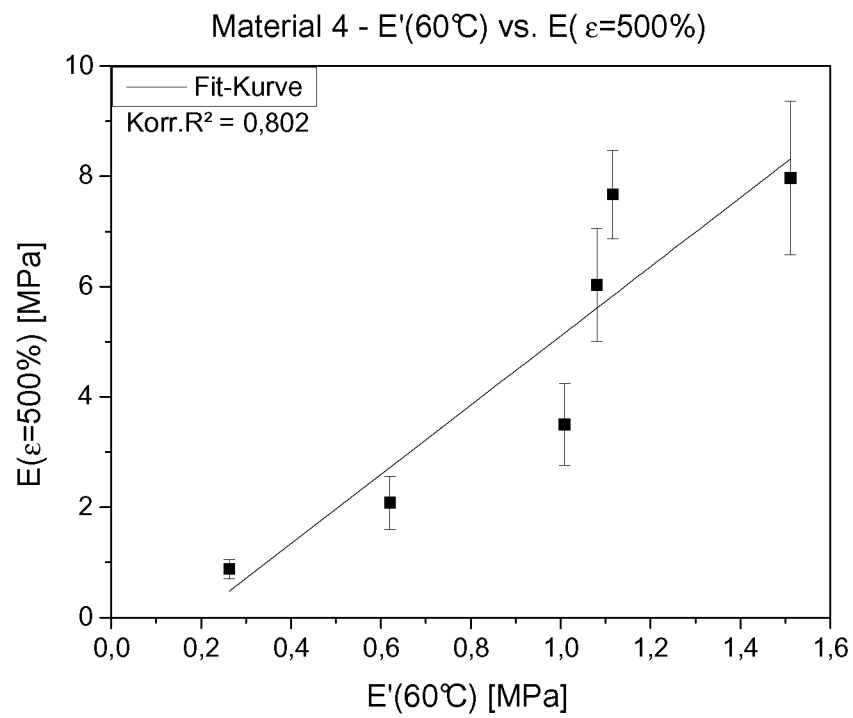


Abb. A.36: Material 4 – Speichermodul bei 60°C (DMA-Zugmodus) vs. E-Modul bei 500% Dehnung (Zugversuch)