

Basischarakterisierung und Alterungsverhalten von Polymerwerkstoffen für die Einkapselung von Photovoltaik-Modulen

Masterarbeit

von

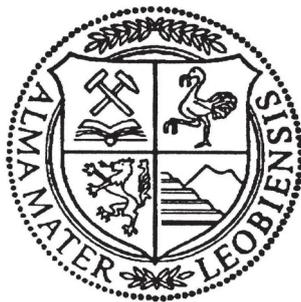
Hannelore Isabella Mattausch BSc

erstellt am

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

und an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Oreski

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Wallner

Begutachtung: O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang

Leoben, September 2009

Danksagung

Mein Dank gilt dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe und im Besonderen dessen Vorstand Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang für das Zustandekommen dieser Arbeit, für die Bereitstellung der verwendeten Materialien und für die Endkorrektur.

Weiters bedanke ich mich besonders bei meinen beiden Betreuern. Herrn Ao.Univ.-Prof. Gernot Wallner gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, den konstruktiven und strukturierten Hinweisen und der positiven Kritik zur Abfassung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Oreski gilt mein aufrichtiger Dank für die äußerst hilfreiche Betreuung bei der Durchführung des praktischen Teils und auch die zahlreichen hilfreichen Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Herrn BSc Peter Guttmann und Herrn Werner Lindner für die praktische Hilfe mit dem Zugprüfequipment. Weiterer Dank gilt Herrn Alexander Lovas, der mich tatkräftig bei den thermoanalytischen Messungen und den Zugprüfungen unterstützte.

Die vorliegende Masterarbeit wurde als Teil des EU-Projekts „PERFORMANCE“ (Projekt-Nr.: 84007) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH mit Beiträgen des wissenschaftlichen Partners Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Folien, die zur Einkapselung von Photovoltaik (PV)-Modulen dienen, hinsichtlich ihrer generellen Eignung und Alterungsbeständigkeit charakterisiert. Es wurden insgesamt 6 verschiedene Folien, darunter Mehrschichtfolien, untersucht und analysiert. Als Einkapselungsmaterial wurden Ethylvinylacetat (EVA) und 2 Typen des ionisierten Ethylen-Acrylsäurecopolymers (Ionomer) ausgewählt. Eine coextrudierte Polymethylmethacrylat (PMMA)/Polyvinylidenfluorid (PVDF) Verbundfolie wurde als Verglasungs- oder Rückseitenmaterial gewählt. Als Rückseitenfolien wurden sowohl eine Polyvinylfluorid (PVF)/ Polyethylenterephthalat (PET)/PVF (TPT) als auch eine Polyethylen (PE)/Polyethylenterephthalat (PET) Verbundfolie untersucht. Die Folien wurden 2 verschiedenen beschleunigten Alterungstests im Klimaschrank bei erhöhter Temperatur (65 und 85 °C) und erhöhter Luftfeuchtigkeit (85 % rF) unterzogen. Die Auslagerung fand in verschiedenen Zeitstufen bis zu 5000 h statt. Anschließend wurden an den Folien Infrarot (IR)-Spektroskopie im Abgeschwächten Totalreflexions (ATR)-Modus, UV/Vis/NIR-Spektroskopie, Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) sowie ungekerbte und gekerbte Zugprüfungen durchgeführt.

Nach Auslagerung der Einkapselungsmaterialien waren physikalische Alterungseffekte wie Nachkristallisation feststellbar. Ebenso zeigten sich chemische Alterungseffekte wie die Nachvernetzung von EVA oder Molmassenabbau charakterisiert durch Vergilbung. Insbesondere die chemischen Abbaueffekte waren signifikant von der Auslagertemperatur abhängig. Bei der höheren Auslagerungstemperatur war für das Ionomer 1 ein Verlust an UV-Absorber nachweisbar. Die PMMA/PVDF-Verbundfolie rollte sich auf Grund freigesetzter Eigenspannungen lediglich bei der höheren Auslagerungstemperatur ein. In den UV/Vis/NIR Reflexionsspektren des Rückseitenmaterials TPT waren Absorptionen infolge von Degradationsprodukten nach 5000 h feststellbar. Weiters kam es nach der Auslagerung bei 85 °C ab 5000 h zu Delaminationen der TPT-Mehrschichtfolie. Die PE/PET-Verbundfolie zeigte den signifikantesten chemischen Abbau.

Abstract

This master thesis focuses in the characterisation of the aging behaviour of different polymeric films for the encapsulation of photovoltaic cells and modules. Overall 6 films, also multilayer films, were investigated. As encapsulation materials ethylene vinyl acetate (EVA) and two types of ionised ethylene acrylic acid copolymer (Ionomer) were chosen. One coextruded polymethylmethacrylate (PMMA)/polyvinylidene fluoride (PVDF) multilayer film was selected as glazing/backsheets material. As backsheets material a polyvinyl fluoride (PVF)/polyethylene terephthalate (PET)/PVF (TPT) and a polyethylene (PE)/PET multilayer film were investigated. Two different accelerated damp heat tests at elevated temperatures (65 and 85 °C) and humidity (85 % RH) were performed. The films were exposed up to 5000 h. The different laminates and materials were characterized by infrared spectroscopy in attenuated total reflection mode (ATR), by UV/Vis/NIR spectroscopy, by differential scanning calorimetry (DSC) and by tensile tests on unnotched and notched specimen.

Due to the damp heat exposition both, physical aging effects like post crystallisation and chemical aging effects like post crosslinking of EVA or macromolecular degradation characterised by yellowing were detected. Especially, the chemical aging effects were significantly affected by the temperature. For Ionomer 1, a loss of UV absorber was detected at the higher temperature. Because of released residual stresses the PMMA/PVDF glazing/backsheets material curled up at 85 °C, 85 % RH. By UV/Vis/NIR spectroscopy additional absorption peaks attributable to degradation products were found in the reflectance spectrum of the backsheets material TPT. Furthermore delaminations of the multilayer TPT film occurred after 5000 h at 85 °C. The multilayer PE/PET-film exhibited the most significant chemical degradation after damp heat testing.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Aufbau eines Photovoltaik (PV)-Moduls	3
2.2 Anforderungen an Einkapselungsmaterialien	4
2.3 Eingesetzte Materialien	6
2.3.1 Zellen-Einbettungsmaterialien	6
2.3.2 Rückseitenfolien	9
3 EXPERIMENTELLES	12
3.1 Werkstoffe und Auslagerungsbedingungen	12
3.2 Infrarotspektroskopie	13
3.3 UV/Vis/NIR Spektroskopie	14
3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie	14
3.5 Mechanische Charakterisierung	15
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	16
4.1 Eigenschaften der ungealterten Folien	16
4.1.1 Charakteristische IR-Banden	16
4.1.2 Solare Transmission und Reflexion	20
4.1.3 Thermische Übergänge und Morphologie	24

4.1.4	Mechanische Eigenschaften	29
4.2	Einfluss der Auslagerung im Damp Heat Test.....	31
4.2.1	Einbettungsmaterialien.....	31
4.2.2	Verglasungs-/Rückseitenmaterial.....	54
4.2.3	Rückseitenmaterialien.....	61
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	76
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	79

Abkürzungsverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
CIE	Commission Internationale d'Eclairage
CH ₂	Methylengruppe
CH ₃	Methylgruppe
C ₃ H ₃ N ₃	Triazingruppe
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E	Elastizitätsmodul
ε _B	Bruchdehnung
EVA	Ethylenvinylacetat
F _{max}	maximale Kraft
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
HF	Fluorwasserstoff
Ionomer	ionisiertes Ethylen-Acrylsäurecopolymer
IR	Infrarot
JRC	Joint Research Center
MMA	Methylmethacrylat
PCCL	Polymer Competence Center Leoben GmbH
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylennaphtalat
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Photovoltaik
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVF	Polyvinylfluorid

ρ_{gd}	diffuse Reflexion
ρ_{gh}	hemisphärische Reflexion
σ_B	Bruchspannung
s_B	Bruchweg
Si	Silizium
τ_{gd}	diffuse Transmission
τ_{gh}	hemisphärische Transmission
TPU	thermoplastisches Polyurethan
UV	Ultraviolett

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In Photovoltaik (PV)-Modulen kommen Polymerwerkstoffe zunehmend zum Einsatz. Dies liegt an ihren exzellenten optischen Eigenschaften, den vielseitigen Gestaltungs- und Verarbeitungsmöglichkeiten sowie dem geringen Gewicht und niedrigen Kosten (Wallner et al., 2002; Papadakis et al., 2000). Auf PV-Module wirken verschiedenste Belastungen ein, die ihre Lebensdauer signifikant beeinflussen. Diese sind unter anderem Temperaturzyklen (Tag/Nacht, jährlich), Ultraviolett (UV)-Strahlung, atmosphärische Gase, Regen, Hagel, Staub, Wind sowie die Kondensation und das Verdampfen von Wasser (Czanderna und Pern, 1996).

Die Anforderungen für den Einsatz in verschiedenen Komponenten in PV Modulen werden von mehreren Kunststoffen erfüllt. Zur Einkapselung der Silizium (Si)-Solarzellen wird vorwiegend Ethylvinylacetat (EVA) eingesetzt. Neuerdings werden ionisierte Ethylen-Acrylsäurecopolymere (Ionomer) als Alternative zu EVA erprobt und untersucht (Roekens und Beyer, 2007). Als Verglasungs- und Rückseitenmaterial wurde die Verbundfolie Europlex, bestehend aus einer Lage aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und einer Lage aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), entwickelt (Degussa, 2008). Zur Abdeckung der Rückseite des Solarmoduls werden meist Verbundfolien verwendet. Die Verbundfolien sind mehrschichtig, wobei vornehmlich Polyvinylfluorid (PVF), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylen (PE) zum Einsatz kommen.

Für Einkapselungsmaterialien sind die mechanische Unterstützung der Si-Zelle und die Abschirmung vor der Umwelt sowie die elektrische Isolation und geringe Kosten wichtige Anforderungen. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist der Ausgleich der verschiedenen unterschiedlichen thermischen Wärmeausdehnungen der einzelnen Komponenten in PV-Modulen (Glas, Si-Zelle, Verbindungen), weshalb ein niedriger E-Modul und elastomeres Verhalten von großer Bedeutung sind. Über die geplante Lebensdauer von 20 bis 25 Jahren sollte eine möglichst hohe optische Transparenz gewährleistet sein. Dagegen wirkt die Alterung, die durch Vergilbung die Transparenz und damit auch den Wirkungsgrad der PV-Module herabsetzt. Derzeit wird von Herstellern ein Wirkungsgradabfall über 20 Jahre von maximal 20 % garantiert (Czanderna und Pern, 1996).

Die wichtigsten Eigenschaften eines Rückseitenmaterials sind unter anderem die hohe Witterungsbeständigkeit, der gute mechanische Schutz und eine hohe elektrische Isolierung. Neben den niedrigen Kosten und einer hohen Sauerstoffbarrierewirkung ist auch eine gute Haftung zwischen dem Einkapselungsmaterial und dem Rückseitenmaterial zu realisieren (Plessing, 2008).

Im Rahmen des integrierten EU-Projektes „PERFORMANCE“ sollen die wissenschaftlichen Grundlagen für die Verbesserung der Langzeitbeständigkeit von PV-Modulen erarbeitet werden. Dabei liegt ein wesentlicher Schwerpunkt bei der systematischen Alterungscharakterisierung von derzeit verwendeten und neuartigen Polymerwerkstoffen und der Übertragung der Alterungscharakterisierung auf Halbzeugebene auf die Lebensdauer der PV-Bauteile.

Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit sollen grundlegende mechanische, thermische und optische Eigenschaften der ausgewählten Polymerfolien für die Einkapselung von PV-Modulen erarbeitet werden. Zudem soll das Alterungsverhalten unter Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit von ausgewählten Verglasungs-, Einbettungs- oder Rückseitenmaterialien auf Halbzeugebene untersucht und beschrieben werden.

2 GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Grundlagen zum Aufbau von PV-Modulen mit kristallinen Si-Solarzellen und zu den eingesetzten Einkapselungsmaterialien dargelegt und beschrieben.

2.1 Aufbau eines Photovoltaik (PV)-Moduls

PV-Module sind Mehrkomponentensysteme aus verschiedensten Werkstoffen. Nur durch die optimale Abstimmung der einzelnen Materialien aufeinander ist die Funktion des PV-Moduls auch über eine lange Lebensdauer von mindestens 25 Jahren und harten Bedingungen gewährleistet (Stollwerck, 2003). Abbildung 2.1 stellt ein PV-Modul mit einer Si-Solarzelle auf kristalliner Basis dar. Das Einbettmaterial befindet sich zwischen der Glasscheibe (gehärtetes Weißglas) und der Rückseitenfolie und schließt die Si-Solarzelle gegenüber der Umwelt ab. Wie in Abb. 2.1 dargelegt umfasst der Begriff Einkapselungsmaterial sowohl das flexible Einbettungsmaterial (auch als Einkapselungs- oder Verkapselungsmaterial bezeichnet) für die Solarzelle als auch die front- oder rückseitige Abdeckung. Als Rückseitenabdeckung werden vornehmlich mehrschichtige Kunststofffolien zum Einsatz. Als Einbettmaterialien werden vornehmlich polare Ethylen-Copolymere verwendet, die bei der PV-Modulherstellung vernetzt werden. Die Verglasung sorgt für ungehinderte Lichteinstrahlung, bietet Schutz vor Umwelteinflüssen, vermindert die Intensität des energiereichsten Anteils der UV-Strahlung und unterstützt die Steifigkeit des PV-Moduls. Die Rückseite besteht in der Regel aus Glas oder aus Mehrschicht-Kunststofffolien und dient als elektrische Isolierung, als Bewitterungsschutz und für die mechanische Stabilität. Gleichzeitig ist der Folienverbund auch eine Diffusionsbarriere, die z.B. die Diffusion von Wasserdampf ins Innere des PV-Moduls verhindern bzw. verringern soll. Kunststofffolien stellen generell eine weniger wirksame Diffusionsbarriere als Glas dar. Stand der Technik sind Mehrschichtfolienverbunde auf Basis von Polyester (PET) und Polyvinylfluorid (PVF). Polyester sorgt für die mechanische Stabilität und die elektrische Isolierung; das Fluorpolymer dient vornehmlich als Witterungsschutz (Klemchuk et al., 1996; Stollwerck, 2003; Roekens und Beyer, 2007). Weiters wird derzeit Glas als Rückseitenmaterial eingesetzt, da es im Bereich der Steifigkeit und Diffusionsbarriere bessere Eigenschaften als die konkurrierenden Kunststoff-

Rückseitenmaterialien bietet. Allerdings sind bei der Glas-Rückseite das hohe Eigengewicht und der aufwendigere Einkapselungsprozess zu berücksichtigen (Plessing, 2003). Die Einrahmung des PV-Moduls erfolgt häufig mittels eines Aluminiumrahmens. Dadurch werden zusätzliche Eigenschaften wie erhöhte Steifigkeit, verbesserte Abdichtung und vereinfachte Montagemöglichkeiten gewährleistet (Stollwerck, 2003).

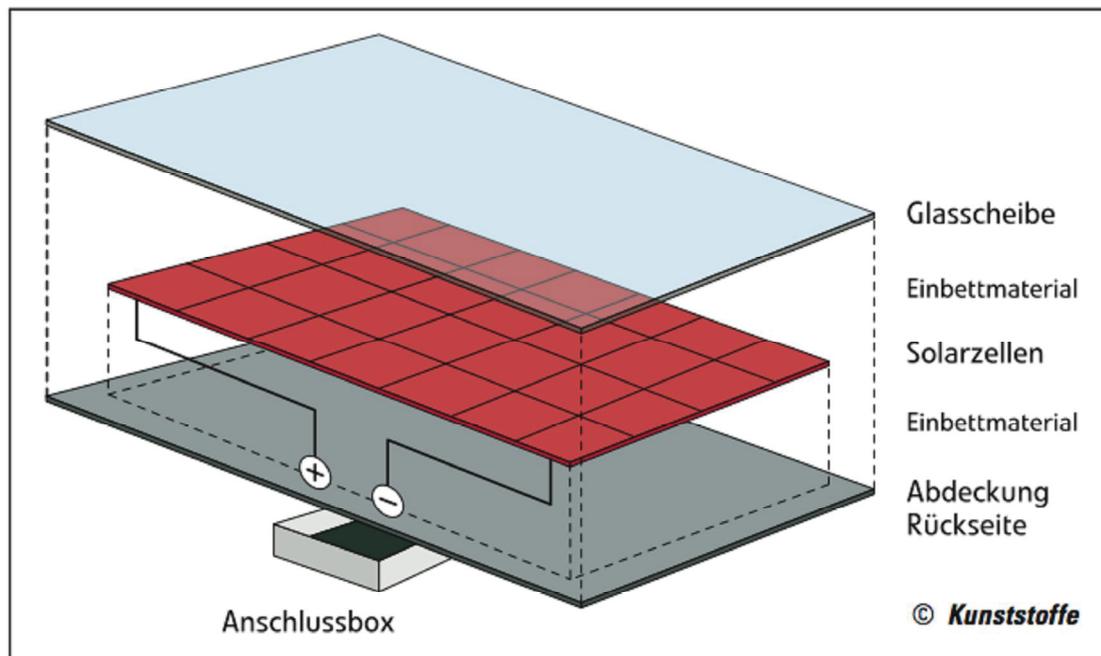


Abb. 2.1: PV-Modul mit einer Si-Solarzelle auf kristalliner Basis (Roekens und Beyer, 2007).

2.2 Anforderungen an Einkapselungsmaterialien

Mit dem Einsatz von Kunststoffen in PV Modulen ergeben sich neue Möglichkeiten für die Konstruktion und den Einsatz dieser emissionsfreien Energietechnologie. Wie in Czanderna und Pern (1996) beschrieben, sollten die Einbettungsmaterialien 5 Basisfunktionen erfüllen. Eine dieser Anforderungen ist die mechanische Unterstützung und Positionierung der Solarzelle während der Herstellung, der Lagerung, des Transports, der Installation und dem Betrieb. Weiters soll eine maximale optische Kopplung zwischen der Solarzelle und der einfallenden Sonnenstrahlung in einem vorgeschriebenen spektralen Bereich erreicht werden. Dazu ist es notwendig, dass das Einbettungsmaterial eine Anfangstransmission von mindestens 90 % ausweist und der Verlust des Transmissionsgrads nach 20 Jahren 5 % nicht übersteigt. Das Einbettungsmaterial soll die Solarzelle und die Schaltkreise

vor gefährlichen Umwelteinflüssen wie z.B. reaktive Stoffe und Verschmutzung schützen (Czanderna und Pern, 1996).

Zwischen den verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Kunststoffe, Si-Zellen und der metallischen Verbindungselementen bestehen große Unterschiede, die das Einbettungsmaterial ausgleicht. Durch die Tag/Nacht-Temperaturzyklen entstehen Spannungen, die zu gebrochenen Si-Zellen, Verbindungselementen oder Rissen im Einkapselungsmaterial führen können. Um Zellenbruch und Loslösung der elektrischen Verbindungselemente zu vermeiden, müssen die Eigenspannungen vom Einbettungsmaterial aufgenommen werden. Diese Anforderung ist durch ein gummielastisches Werkstoffverhalten mit geringem E-Modul zu erfüllen. Weitere Anforderungen an das Einbettungsmaterial sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Bis 90 °C sollte das eingesetzte Material keine Kriechneigung aufweisen. Damit das Einbettungsmaterial im Einsatztemperaturbereich seine Elastizität erhält, muss die Glasübergangstemperatur unterhalb von -40 °C liegen. Ebenso sollte eine hohe Beständigkeit gegen Hydrolyse und geringe Wasseraufnahme gegeben sein. Die thermische Oxidation soll erst ab 85 °C auftreten. Um die elektrische Funktion des PV-Moduls aufrechtzuerhalten, müssen die Einbettungsmaterialien eine hohe chemische Inertheit aufweisen, insbesondere dürfen sie nicht mit Kupfer reagieren. Weiters ist wünschenswert, dass bei UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge > 350 nm kein chemischer Abbau einsetzt. Um die optischen Eigenschaften der Folien aufrechtzuerhalten, sollte bei 80 °C und 100 % rF keine Trübung oder Schleierbildung auftreten. Weiters wurde eine Mindestdicke der Einkapselungsfolien von 0,152 mm empfohlen (Czanderna und Pern, 1996). Letztlich sind geringe Herstellkosten, gute Verarbeitbarkeit, eine hohe Dielektrizitätskonstante, geringe Wasserdurchlässigkeit und gute Adhäsion erwünscht (Czanderna und Pern, 1996).

Stand der Technik bei Rückseitenmaterialien sind 3-schichtige Verbundfolien, die vorwiegend aus Polyvinylfluorid und Polyester bestehen. An Rückseitenmaterialien werden unter anderem Anforderungen gestellt wie gute elektrische Isolierung und hohe Witterungsbeständigkeit. Außerdem sollen möglichst hoher mechanischer Schutz gewährleistet und niedrige Kosten erzielt werden. Gute Eigenschaften hinsichtlich der Barrierewirkung gegenüber Wasser sind zu erfüllen. Eine besonders gute Adhäsion sollte in der Grenzschicht zwischen Verkapselungsmaterial und Rückseitenmaterial herrschen (Plessing, 2008).

Um unter anderem die Handhabungssicherheit zu gewährleisten, sollten alle eingesetzten Materialien weder einen Geruch entwickeln noch ein toxisches Potential aufweisen (Czanderna und Pern, 1996).

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

Eigenschaft	Anforderung
Elastizitätsmodul	< 20,7 MPa bei 25 °C
mechanisches Kriechen	nicht bei 90 °C
Glasübergangstemperatur T_G	< -40 °C
Wasseraufnahme	< 0,5 % bei 20 °C, 100 % rF
Hydrolyse	keine bei 80 °C, 100 % rF
Stabilität gegenüber thermischer Oxidation	bei 85 °C
chemische Inertheit	keine Reaktion mit Cu
Abbau unter UV - Bestrahlung	nicht > 350 nm
Schleierbildung und Trübung	nicht bei 80 °C, 100 % rF
totale hemisphärische Transmission	> 90 %
Mindestdicke	0,152 mm
Geruch, Toxizität	kein Geruch, keine Toxizität

2.3 Eingesetzte Materialien

2.3.1 Zellen-Einbettungsmaterialien

In der PV-Industrie wird derzeit hauptsächlich EVA als Einbettungsmaterial verwendet. EVA ist ein statistisches Copolymer und besteht aus 67 Gew.-% Ethylen und 33 Gew.-% Vinylacetat. Die Glasübergangstemperatur liegt bei -15 °C und lässt den Einsatz der PV Module unter dieser Temperatur als fragwürdig erscheinen. Weitere Nachteile dieses Kunststoffes sind die nicht idealen mechanischen und thermischen Eigenschaften und eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit. EVA neigt unter Anwesenheit von Wasser und/oder UV Strahlung zur Bildung von Essigsäure, die die Oberflächenkorrosion verstärkt (Allen et al., 2000; Allen et al., 2001). Trotz dieser Nachteile wird vor allem auf Grund der niedrigen Kosten, der hohen optischen

Transparenz im relevanten Spektralbereich und der bewährten Langzeitlebensdauer EVA als Einbettungsmaterial eingesetzt.

Entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der PV-Module haben die Abbaureaktionen von EVA. Die grundlegenden Reaktionen des thermooxidativen Abbaus von EVA sind in Abb. 2.2 dargestellt. Hauptsächlich treten Norrish Type II Reaktionen auf, die Essigsäure und Polyene bilden, sowie Norrish Type I Reaktionen, die Acetaldehyde und verschiedene Gase wie z. B. CO, CO₂ und CH₄ bilden. Die Vergilbung beruht auf der Bildung von konjugierten C=C Bindungen und von Anwesenheit von α,β-ungesättigten Carbonylgruppen. Weiters ruft die gebildete Essigsäure einen autokatalytischen Effekt hervor, der die Oxidation beschleunigt. Dieser Effekt verstärkt die Vergilbung (Czanderna und Pern, 1996; Rodríguez-Vázquez et al., 2006; Allen et al., 2000; Allen et al., 2001).

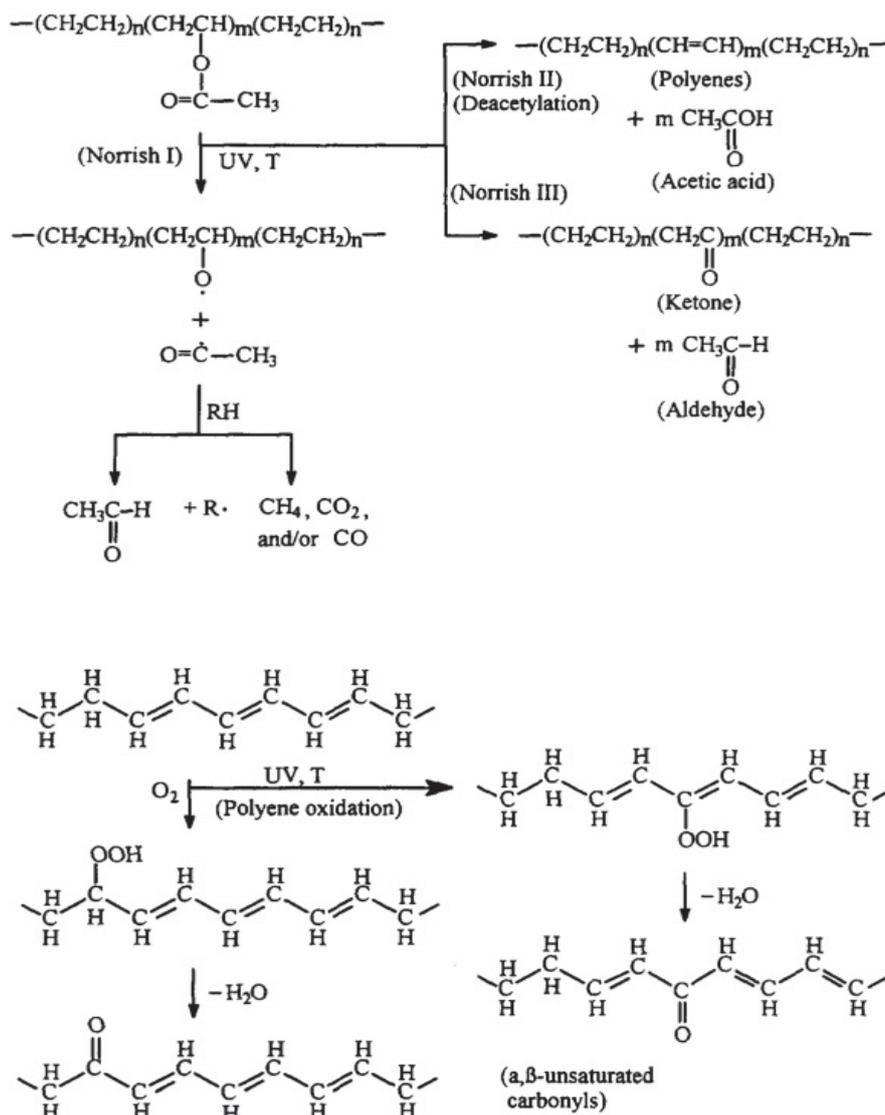


Abb. 2.2: Reaktionen des thermooxidativen Abbaus von EVA (Czanderna und Pern, 1996).

Eine Alternative zum momentan eingesetzten EVA stellt das neu entwickelte ionisierte Ethylen-Acrylsäurecopolymer (Ionomer) dar. Ionomere sind thermoplastische Elastomere. In der Hauptkette befinden sich geringe Mengen von ionischen Gruppen, die über gegenseitige elektrostatische Anziehung als physikalische Vernetzungspunkte fungieren (Start, 1997). Durch gute optische Eigenschaften, hohe thermische Stabilität, gute Haftung an Glas, den physikalischen Nachvernetzungsprozess und keine Bildung von Essigsäure während der Bewitterung haben Ionomere ein vielversprechendes Zukunftspotenzial (Roekens und Beyer, 2007). Ein Vorteil gegenüber EVA ist die leichtere Verarbeitbarkeit aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften von Ionomeren. Weiters ist keine Vernetzung wie bei EVA notwendig, was die Laminierzeiten verkürzt, wobei die Eigenschaften hinsichtlich Reparatur- bzw. Recyclingfähigkeit vergleichbar bleiben (Bittmann et al., 2008). Der Abbau von Ionomer basiert auf Kettenspaltung und Übertragungsreaktionen. Zuerst werden die Seitengruppen der Säuregruppe mit Carbonmonoxid als flüchtiges Hauptdegradationsprodukt gespalten. Weiters werden Ethylene, Propylene, Dimethylketene und kürzere Kettenfragmente mit abschließenden Vinylgruppen auf Grund der Hauptkettenspaltung geformt. Bei den höchsten Degradationstemperaturen bilden sich auch Anhydridstrukturen (McNeill und Barbour, 1987; McNeill und Alston, 1998).

Eine weitere Möglichkeit für den Einsatz als Einbettungsmaterial ist thermoplastisches Polyurethan (TPU). Es bietet sehr ähnlich mechanische und optische Eigenschaften wie EVA und eine geringe Vergilbung unter UV Strahlung. Mit diesem thermoplastischen Polymer lässt sich auch die Vernetzungszeit beim Vakuum laminieren einsparen; damit reduziert sich die Verarbeitungszeit wesentlich. Weitere Vorteile sind eine unbegrenzte Lagerzeit, da keine Additive ausdiffundieren können, vakuumfreies (kontinuierliches) Laminieren und höhere Standzeiten der Laminatormembranen (Stollwerck et al. 2004). Nachteilig auf die Eignung von TPU als Einbettungsmaterial wirkt sich dessen Feuchteempfindlichkeit aus. Ähnlich wie bei EVA ist eine Zugabe von UV-Stabilisatoren notwendig um eine ausreichende Langzeitstabilität zu erreichen. Die Stabilisatoren vermindern die Transparenz des Materials, was zu einer Verminderung der PV-Modulleistung führt (Ochs et al., 2007).

2.3.2 Rückseitenfolien

Zur Abdeckung der Rückseite von PV-Modulen werden meist Mehrschichtfolien aus verschiedenen Materialkombinationen eingesetzt. Stand der Technik ist das Trilaminat Polyvinylfluorid (PVF)/Polyethylenterephthalat (PET)/PVF (TPT). Da Polyvinylfluorid derzeit nur von DuPont angeboten wird, wird of der Markenname Tedlar angegeben.

PVF und PET werden aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften für Rückseitenverbundfolien eingesetzt. PVF zeichnet sich durch gute Witterungs- und UV-Beständigkeit über einen langen Zeitraum, geringes Gewicht, niedrige Oberflächenenergie und schmutzabweisende Eigenschaften aus. Die guten mechanischen Eigenschaften und eine hohe Feuchtigkeitsbarrierewirkung sind weitere Vorteile von PVF (Roekens und Beyer, 2007). PET bietet eine gute elektrische Isolierung, eine gute Barrierewirkung gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff, leichte Verarbeitbarkeit und eine hohe Durchschlags- und Scherfestigkeit (Roekens und Beyer, 2007).

Die Alterung von Polymeren wird von bestimmten Reaktionen ausgelöst. Der thermische Abbau von PVF basiert auf der Abspaltung von Fluorwasserstoff (HF) mit der gleichzeitigen Bildung konjugierter Doppelbindungen (Botelhoet al., 2008). Dieser Abbaumechanismen ist auch bei Polyvinylidenfluorid (PVDF) zu finden.

Die wichtigsten Abbaureaktionen von PET sind die β -C-H Hydrogrenttransferreaktion, intramolekulares back-biting und die Hydrolyse. Diese Reaktionen sind in Abb. 2.3 dargestellt. Die β -C-H Hydrogrenttransferreaktion führt zur Kettenspaltung und zu Vinylester- und Säureendgruppen an den Fragmenten. Das intramolekulare back-biting bildet zyklische Oligomere mit bis zu 3 Einheiten. Unter Anwesenheit von Wasser neigt PET in den amorphen Regionen und bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur zur hydrolytischen Kettenspaltung. Starke Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse haben die Polymorphologie, der Kristallinitätsgrad, die relative Feuchte und die Temperatur (Holland und Hay, 2002; Sammon et al., 2002).

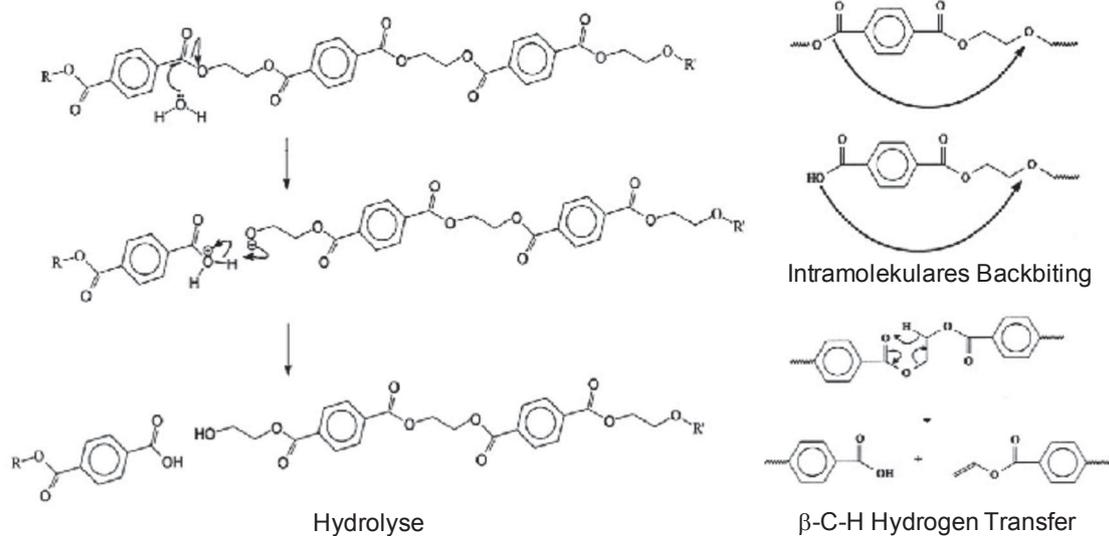


Abb. 2.3: Abbaureaktionen von PET (Holland und Hay, 2002; Sammon et al., 2002).

Als Alternative zu dem gängigen PET Rückseitenmaterial werden derzeit Polyethylnaphtalat (PEN) Folien erforscht, die speziell hitzestabilisiert sind und sich bei höheren Temperaturen laminieren lassen (Roekens und Beyer, 2007).

Als Alternative zu den bewährten PVF-PET-Verbunden wurden mehrere Alternativen wie Europlex, ein PVDF und Polymethylmethacrylat (PMMA) Verbund, entwickelt. PVDF besitzt eine chemisch einfache Struktur, die einerseits der von PE und andererseits von Polytetrafluorethylen (PTFE) ähnelt. PMMA wird auf Grund der guten optischen Eigenschaften, der hohen Steifigkeit und Festigkeit, der guten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften und der hohen Witterungsbeständigkeit eingesetzt (Eyerer, et al., 2005).

Auf Grund seiner Struktur und den Verarbeitungsbedingungen bildet PVDF verschiedenen Kristallstrukturen aus. Bei den 3 Hauptkristallformen treten verschiedene Konformationen auf. Die Konformation von α -PVDF ist trans-gauche und die von β -PVDF ist eine all-trans Konformation. Die dritte Hauptkristallform (γ -PVDF) ist eine Mischform von 3 trans und einer gauche Konformation. Abhängig vom Kristallisationsprozess ist β -PVDF thermodynamisch und α -PVDF kinetisch bevorzugt (Boccaccio et al., 2002). Der thermische Abbau von PVDF basiert auf 2 Reaktionstypen und ist in Abb. 2.4 dargestellt. Eine Abbaureaktion (a) besteht darin, dass die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung gespalten und HF gebildet wird. Unter fortschreitender Bildung von HF entlang der Polymerkette entstehen Polyensequenzen. Durch die Instabilität der gebildeten Polyensequenz laufen Kettenspaltungsreaktionen ab, die zur Formation von aromatischen Molekülen

führen. Eine weitere auftretende Abbaureaktion (b) ist die direkte Kettenspaltung, bei der kleine Mengen von $C_4H_3F_3$ gebildet werden (Botelho et al., 2008). In Abb. 2.5 sind die Abbaureaktionen von PMMA dargestellt. Durch Hauptkettenspaltung entstehen Sequenzen von Methylmethacrylat (MMA). Diese Sequenzen werden durch weitere Hauptkettenspaltung weiter verkleinert, wodurch monomeres MMA entsteht. Dieses MMA wird durch den anwesenden Sauerstoff oxidiert. Weiters können durch Seitengruppenspaltung Methoxycarbonylradikale und Polyene gebildet werden. Auch diese Produkte zersetzen sich zu volatilen Komponenten (Tsai et al., 2008).

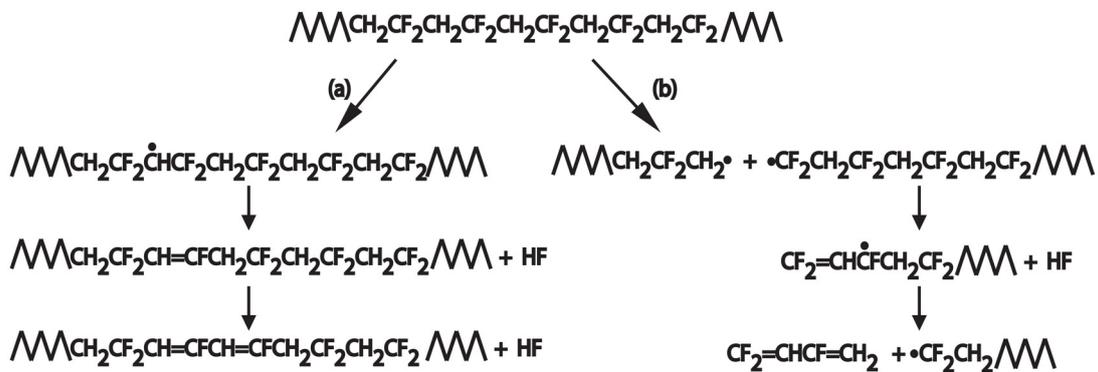


Abb. 2.4: Abbaureaktionen von PVDF: (a) Bildung von Polyenen und HF (b) Kettenspaltung (Botelho et al., 2008).

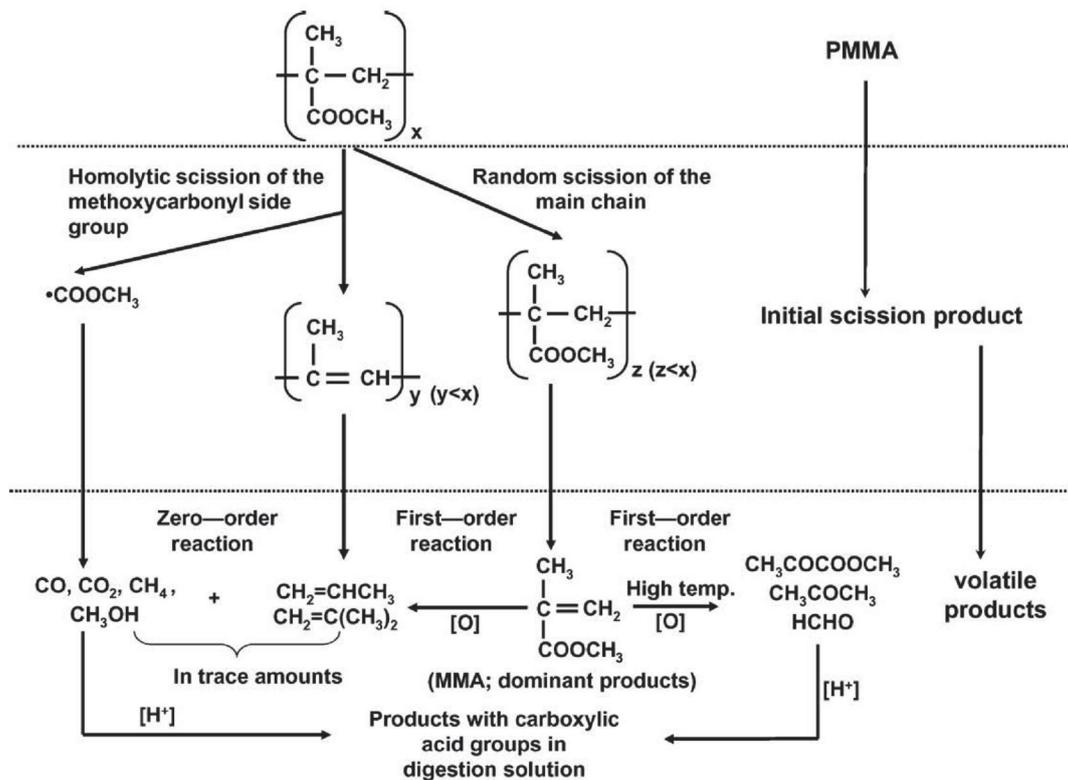


Abb. 2.5: Abbaureaktionen von PMMA (Tsai et al., 2008).

3 EXPERIMENTELLES

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene beschleunigte Alterungstests mit sechs unterschiedlichen Materialien durchgeführt. Die beiden Tests unterscheiden sich in den Auslagerungsbedingungen Temperatur und Luftfeuchte. Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurden spektroskopische, thermische und mechanische Analysemethoden verwendet.

3.1 Werkstoffe und Auslagerungsbedingungen

Für die Einkapselung von PV-Modulen wurden sechs verschiedene Polymerfolien ausgewählt und untersucht. Die Einteilung der Folien erfolgt nach dem Verwendungszweck Solarzellen-Einbettung, Verglasung und Rückseitenmaterial (siehe Tabelle 3.1). Für die Solarzellen-Einbettung wurden neu entwickelte Polymere wie das ultra fast cure Ethylvinylacetat (EVA, Etimec, D) und 2 verschiedene ionisierte Ethylen-Acrylsäure Copolymere (Ionomer, Juraplast, D) ausgewählt. Als Verglasungsmaterial wurde die hochtransparente Polymethylmethacrylat-Polyvinylidenfluorid-Folie (PMMA-PVDF, Degussa, D) verwendet. Diese mit Europlex bezeichnete Folie ist ein Coextrudat mit einem Zweischichtaufbau. Als Rückseitenmaterialien für PV-Module wurden verschiedene Verbundfolien ausgewählt. Das 3-schichtige Produkt TPT der Isovolta AG (A) mit Polyethylenterephthalat (PET) als Kern und Polyvinylfluorid (PVF) als Außenschichten und die zweilagige Folie Polyester der Toyo Aluminium KK (J) mit einer Schicht Polyethylen (PE) und einer Schicht PET wurden untersucht.

Die Proben wurden zwei Damp Heat Tests unterzogen. Test 1 mit den Auslagerungsbedingungen 85 °C und 85 % rF wurde am Joint Research Center (JRC) in Ispra (I) vorgenommen. Test 2 mit den Auslagerungsbedingungen 65 °C und 85 % rF wurde in einer Klimaprüfkammer am Institut für Fördertechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Nach Beendigung der Auslagerungszeiten (bis zu 5000 h) wurden die Proben am PCCL und am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben vermessen und analysiert.

Die Auslagerungszeiten für Test 1 und Test 2 wurden in Stufen von ungealtert bis 5000 h gewählt. Bei Test 1 wurden die Alterungsschritte 250 h, 500 h, 1000 h, 3000 h und 5000 h untersucht, wobei bei 3000 h lediglich EVA und Ionomer 2

entnommen wurden. Die Alterungsstufen des Tests 2 waren 250 h, 500 h, 1000 h, 2000 h und 5000 h. Lediglich Ionomer 2 wurde nur bis 2000 h gealtert, weil die Einlagerung später als bei den anderen Proben erfolgte. Der Unterschied in der vorletzten Auslagerungsstufe zwischen Test 1 (3000 h) und Test 2 (2000h) kam durch eine nicht vorhergesehene längere Auslagerung am JRC zu Stande.

Tabelle 3.1: Untersuchte Folien mit Angaben zur Bezeichnung, zur Dicke, zum Verwendungszweck, zum Handelsnamen und zum Hersteller

Bezeichnung	Dicke [µm]	Verwendungszweck	Handelsname	Hersteller
		Einbettung		
EVA	1300	ultra fast cure Ethylenvinylacetat	Vistasolar	Etimex (D)
Ionomer 1	480	ionisiertes Ethylen-Acrylsäurecopolymer	Jurasol	Juraplast (D)
Ionomer 2	600	ionisiertes Ethylen-Acrylsäurecopolymer	Jurasol	Juraplast (D)
		Verglasung/Rückseite		
Europlex	60	coextrudierte PMMA-PVDF Folie	Clear HC 99710	Evonik (D)
		Rückseite		
TPT	170	PVF-PET-PVF Verbundfolie	Icosolar	Isovolta AG (A)
Polyester	310	PET-PE Verbundfolie	Toyalsolar	Toyo Aluminium KK (J)

3.2 Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und zur Identifizierung der Additive, Unreinheiten und Abbauprodukte wurden Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)-Messungen im abgeschwächten Totalreflexions (ATR)-Modus durchgeführt. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf einem FTIR Spektrometer des Typs Spectrum One mit einer ATR-Einheit (Perkin Elmer Instruments GmbH, Madison, USA) vorgenommen. Die Messungen erfolgten im Wellenzahlbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} (2,2 bis 15,4 μm) mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Folien wurden bei jeder Alterungsstufe sowohl an der Vorderseite als auch an der Rückseite vermessen. Die Proben wurden mit einer konstanten Anpresskraft auf den Zink-Selenid-Diamant-Kristall gedrückt. Die Spektren wurden aus 16 Wiederholungsmessungen ermittelt.

Die ATR-Spektren wurden mittels der Messsoftware einer Glättung (Smooth) und einer Korrektur der Basislinie (Baseline-Correction) unterzogen. Damit war ein besserer Spektrenvergleich möglich. Während die Glättung das Untergrundrauschen reduziert, erlaubt die Baseline-Correction die Korrektur der Strahlungsverluste durch Streuung.

3.3 UV/Vis/NIR Spektroskopie

Zur Analyse der optischen Eigenschaften wie Transmissionsgrad, Reflexionsgrad, Absorptionsgrad und Streuverhalten sowie zur Erfassung und Identifizierung von UV-Absorbern und Stabilisatoren wurde die UV/Vis/NIR Spektroskopie verwendet. Die Messungen wurden auf einem Lambda 950 UV/Vis/NIR Spektrometer (Perkin Elmer, Modison, USA) mit integrierender Ulbrichtkugel für hemisphärische und diffuse Transmissions- und Reflexionsmessungen durchgeführt. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Bereich von 250 bis 2500 nm in 5 nm Schritten. Die Folien wurden bei jedem Alterungsschritt zur Ermittlung der hemisphärischen Transmission (τ_{gh}), der diffusen Transmission (τ_{gd}), der hemisphärischen Reflexion (ρ_{gh}) und der diffusen Reflexion (ρ_{gd}) vermessen und über 2 Spektren gemittelt.

Die gemessenen Spektren wurden mit dem terrestrischen Solarspektrum AM 1.5 gewichtet und daraus die integralen Werte für Transmissions- und Reflexionsgrade ermittelt. AM 1.5 ist ein von der Commission Internationale d'Eclairage (CIE) veröffentlichtes Standardspektrum. Wellenlängenabhängig wird das von der Sonne direkt (90°) zur Erde kommende Spektrum AM 0 abhängig vom Zenitwinkel der Sonne unterschiedlich stark gefiltert.

3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde zur Identifizierung der Glasübergangs- und Schmelztemperaturen, der Schmelzenthalpien und zur Aufklärung der Morphologie (Kristallinität) verwendet. Die Untersuchungen wurden auf einem Mettler DSC 821e Instrument (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt.

Die Thermogramme wurden bei jeder Alterungsstufe zweimal mit je drei Segmenten unter stationärer Luft im Bereich von -60 bis 150°C bei EVA und Ionomer, bis 220°C bei Europlex und bis 300°C bei Polyester und TPT mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Um irreversible Effekte zu identifizieren wurde auf -60°C

gekühlt und bis 150 °C aufgeheizt und anschließend wieder auf -60 °C abgekühlt und ein weiteres Mal auf 400 °C aufgeheizt. Eine runde Probe wurde aus der Folie ausgestanzt, in ein 20 µl Tiegel gegeben und mit einem durchlöcherten Deckel verschlossen. Die Auswertung der Glasübergangs- und der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie erfolgte gemäß ISO 11257-2 und ISO 11257-3. Der Kristallinitätsgrad wurde aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpie der Proben, bestimmt als Mittelwert aus 1. und 2. Aufheizkurve, und der 100 % kristallinen Polymere ermittelt. Die Daten für die 100 % kristallinen Polymere wurden aus der ATHAS Data Bank entnommen. Für EVA und Ionomer wurde 293,0 J/g, für PET 140,1 J/g, für PVDF 104,7 J/g und für PVF 163,9 J/g als Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Polymer herangezogen (ATHAS Data Bank, <http://web.utk.edu/~athas/databank/> Ed. M. Pyda, 1994). Da die Vinylacetat- und Acrylsäureseitengruppen von EVA und Ionomer zu groß sind um in die kristallinen Regionen zu gelangen, wurde die Enthalpie von PE zur Berechnung des Kristallinitätsgrads verwendet (Brogly et al., 1997).

3.5 Mechanische Charakterisierung

Die Zugprüfungen wurden an ungekerbten und doppelgekerbten (je 3,5 mm Kerbtiefe) Proben mit einer Zwick Z010 Allround-Line (Zwick, Ulm, D) bei 23 °C und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min nach der Norm EN ISO 527-3 durchgeführt. Vor der Auslagerung wurden die Proben mit einem Folienschneider entlang der Extrusionsrichtung mit fixen Rasierklingen geschnitten. Die Gesamt- und Einspannlänge der Proben betrug jeweils 100 und 50 mm. Mindestens 3 Proben bei jedem Alterungsschritt wurden zur Ermittlung von Elastizitätsmodul E , Reißfestigkeit σ_B , Bruchdehnung ε_B (ungekerbte Proben), maximale Kraft F_{max} und Bruchweg s_B (gekerbte Proben) vermessen und Mittelwerte bestimmt.

Die EVA Folien mussten bei den ungekerbten und gekerbten Zugprüfungen mit Schleifpapier zwischen Backen und Prüfkörper in der Einspannvorrichtung fixiert werden, da sie sonst während der angelegten Beanspruchung durchgezogen worden wären. Bei den gekerbten Zugprüfungen der PE/PET-Folie war dies ebenfalls notwendig.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der ungealterten und anschließend der gealterten Folien beschrieben, diskutiert und interpretiert. Die Charakterisierung des Alterungsverhaltens der untersuchten Werkstoffe erfolgte mittels ATR, UV/Vis/NIR, DSC und Zugprüfung.

4.1 Eigenschaften der ungealterten Folien

4.1.1 Charakteristische IR-Banden

Abbildung 4.1 zeigt das ATR-Transmissionsspektrum von EVA. Dieses Material weist asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen der Methylen- (CH_2) und der Methylgruppen (CH_3) im Bereich von $3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ auf. Weiters befindet sich ein starker Peak bei 1736 cm^{-1} , der aus der Streckschwingung der $\text{C}=\text{O}$ Gruppe resultiert. Bei 1467 cm^{-1} ist eine mittelstarke Bande, die auf eine Überlagerung der Deformationsschwingung der Methylen- und Methylgruppe zurückzuführen ist. Die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe erscheint bei 1371 cm^{-1} . Ein starker Peak bei 1236 cm^{-1} ergibt sich aus der Streckschwingung der $\text{C}(\text{=O})\text{O}$ Gruppe. Als Resultat der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der $\text{O}-\text{C}$ Gruppe liegt bei 1019 cm^{-1} eine starke Bande. Dem Peak bei 720 cm^{-1} ist eine Schaukelschwingung der Methylengruppe zuzuordnen. Zusätzliche Banden bei 3296 cm^{-1} und im Bereich von 1700 bis 1500 cm^{-1} sind vermutlich auf Streckschwingungen der NH Gruppe zurückzuführen, die vermutlich vom Vernetzer- oder Stabilisatorsystem stammen.

Ionomer 1 weist im Bereich von 3000 bis 2840 cm^{-1} die Peaks der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Methylen- und Methylgruppe auf. Bei 1697 cm^{-1} befindet sich ein starker Peak, der auf die Streckschwingung der Säuregruppe ($\text{C}=\text{O}$) zurückzuführen ist. Als Resultat einer Überlagerung der asymmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe und der Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe liegt eine starke Bande bei 1467 cm^{-1} . Die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe erscheint bei 1380 cm^{-1} . Eine weitere Streckschwingung der Säuregruppe ist bei 1256 cm^{-1} feststellbar. Bedingt durch die Deformationsschwingung der OH Gruppe (von Säuregruppe

stammend) erscheint bei 933 cm^{-1} ein schwacher Peak. Die starke Bande bei 717 cm^{-1} ist einer Schaukelschwingung der CH_2 -Gruppe zuzuordnen.

Ionomer 2 weist auf einer Probenseite dieselben Banden wie bei Ionomer 1 auf. Auf der anderen Seite erscheinen 2 zusätzliche Peaks bei 1729 (C=O) und bei 1149 cm^{-1} (O-C), die auf die Streckschwingung einer Estergruppe zurückzuführen sind. Die charakteristischen Ethylen-Acrylsäurepeaks sind weniger ausgeprägt als bei Ionomer 1. Die von Ionomer 1 abweichende Seite ist vermutlich ein Terpolymer von PE mit Säure- und Acrylatgruppen.

Bei der coextrudierten PMMA/PVDF Folie wurden sowohl von der PMMA Seite als auch von der PVDF Seite Infrarot (IR)-Spektren aufgenommen. PMMA zeigt charakteristische Banden im Bereich von 3000 bis 2840 cm^{-1} , die auf asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen der Methylen- und Methylgruppen zurückzuführen sind. Ein starker Peak bei 1724 cm^{-1} erscheint als Resultat einer Streckschwingung der C=O Gruppe. Bei 1448 und 1386 cm^{-1} befinden sich Banden, die als Deformationsschwingungen der Methylen- und Methylgruppe zuordenbar sind. Als Streckschwingungen der Carbon-Sauerstoff Gruppen sind Banden bei 1239 , 1145 und 988 cm^{-1} feststellbar. Bedingt durch die Überlagerung der Schaukelschwingungen der CH_2 -Gruppe und der Deformationsschwingung C=O Gruppe erscheint ein Peak bei 750 cm^{-1} .

Das charakteristische Spektrum von PVDF weist im Bereich von 3000 bis 2840 cm^{-1} sehr schwache asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen der CH_2 -Gruppe auf. Die mittelstarke Doppelbande bei 1401 und 1383 cm^{-1} und der starke Mehrfachpeak bei 974 und 870 , 854 , 795 cm^{-1} sind auf Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe zurückzuführen. Bei 1066 cm^{-1} ist eine Streckschwingung des C-C Gerüsts zu erkennen. Als Resultat der Streckschwingung der CF_2 -Gruppe erscheinen Banden bei 1206 , 1180 und 1149 cm^{-1} . Die Deformationsschwingung der CF_2 -Gruppe liegt bei 762 cm^{-1} . Aus den Banden bei 1401 , 1383 , 1206 , 870 , 854 , 795 und 762 cm^{-1} ist abzuleiten, dass α -PVDF vorliegt (Bormashenko et al., 2004).

Abbildung 4.2 zeigt das ATR-Transmissionsspektrum von PVF. Im Bereich von 3000 bis 2850 cm^{-1} sind schwache asymmetrische und symmetrische Streckschwingungen der CH_2 -Gruppe erkennbar. Die asymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen dieser Gruppe befinden sich bei 1446 , 1426 , 1409 und

1366 cm^{-1} . Bei 1232 cm^{-1} resultiert ein mittelstarker Peak auf Grund der Deformationsschwingung der CF Gruppe. Eine starke Mehrfachbande bei 1141, 1088, 1027 und 888 cm^{-1} ist auf eine Überlagerung der Streckerschwingungen der CF Gruppe und des C=C Gerüsts zurückzuführen. Als Resultat der Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe ist eine mittelstarke Bande bei 828 cm^{-1} zu sehen. Die zusätzliche Bande bei 3400 cm^{-1} ergibt sich aus der Streckerschwingung der OH-Gruppe. Peaks im Bereich von 1740 bis 1500 cm^{-1} deuten auf Schwingungen der C(=O)O Gruppe hin, welche vermutlich durch ein Additiv bedingt sind.

Abbildung 4.3 zeigt das ATR-Transmissionsspektrum von der PE- und PET-Seite der PE/PET-Verbundfolie. Im Bereich von 3000 bis 2840 cm^{-1} besitzt die PE-Seite asymmetrische und symmetrische Streckerschwingungen der CH_2 -Gruppe. Bedingt durch die Deformationsschwingungen der Methylengruppe tritt bei 1471 und 1462 cm^{-1} eine mittelstarke Doppelbande auf. Der mittelstarke Doppelpeak bei 730 und 719 cm^{-1} resultiert aus einer Schaukelschwingung der Methylengruppe. Eine zusätzliche breite Bande im Bereich von 3700 bis 3100 cm^{-1} deutet auf eine OH Gruppe hin; die schwachen Peaks bei 1726 und 1534 cm^{-1} ergeben sich vermutlich aus Streckerschwingungen der C(=O)O Gruppe eines Additivs. Das charakteristische Absorptionsspektrum von PET weist im Bereich von 3000 bis 2840 cm^{-1} asymmetrische und symmetrische Streckerschwingungen der CH_2 -Gruppe auf. Ein starker Peak ist bei 1716 cm^{-1} auf Grund von Streckerschwingungen der C=O Gruppe feststellbar. Im Bereich von 1600 bis 1325 cm^{-1} sind die Banden den Streckerschwingungen der aromatischen Ringe zurückzuführen. Bei 1244 und 1097 cm^{-1} erscheinen zwei starke Peaks, die durch eine Überlagerung der Streckerschwingung C(=O)O und der Deformationsschwingung der =CH Gruppe bedingt sind. Weitere Banden bei 1018, 970 und 872 cm^{-1} treten auf Grund von Deformationsschwingungen der =CH Gruppe im aromatischen Ring auf. Bei 723 cm^{-1} zeigt sich ein starker Peak, der den Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe zu zuordnen ist.

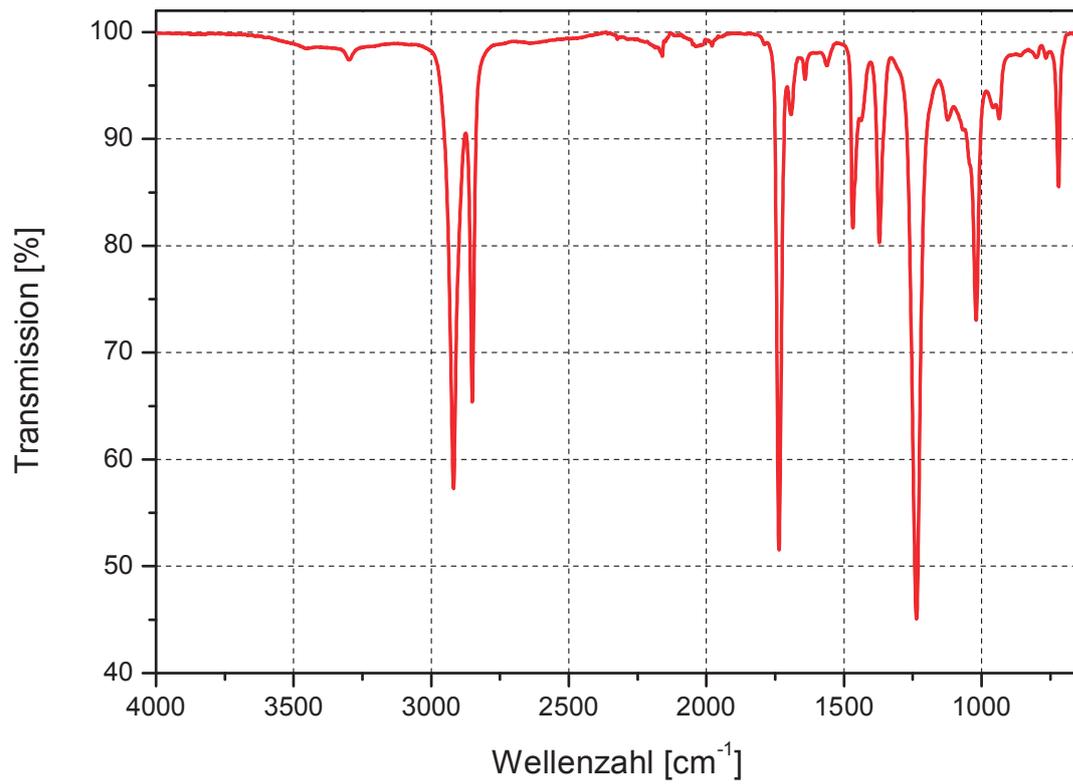


Abb. 4.1: ATR-Transmissionsspektrum von EVA (ungealtert).

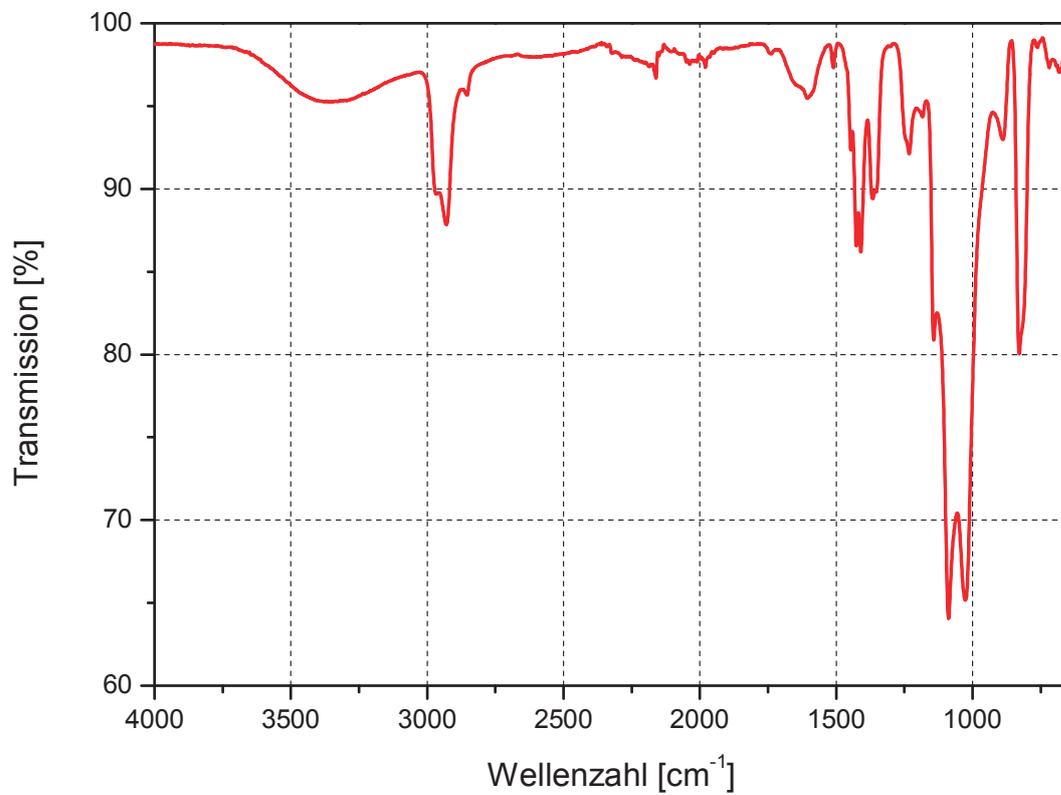


Abb. 4.2: ATR-Transmissionsspektrum der PVF Außenschicht von TPT (ungealtert).

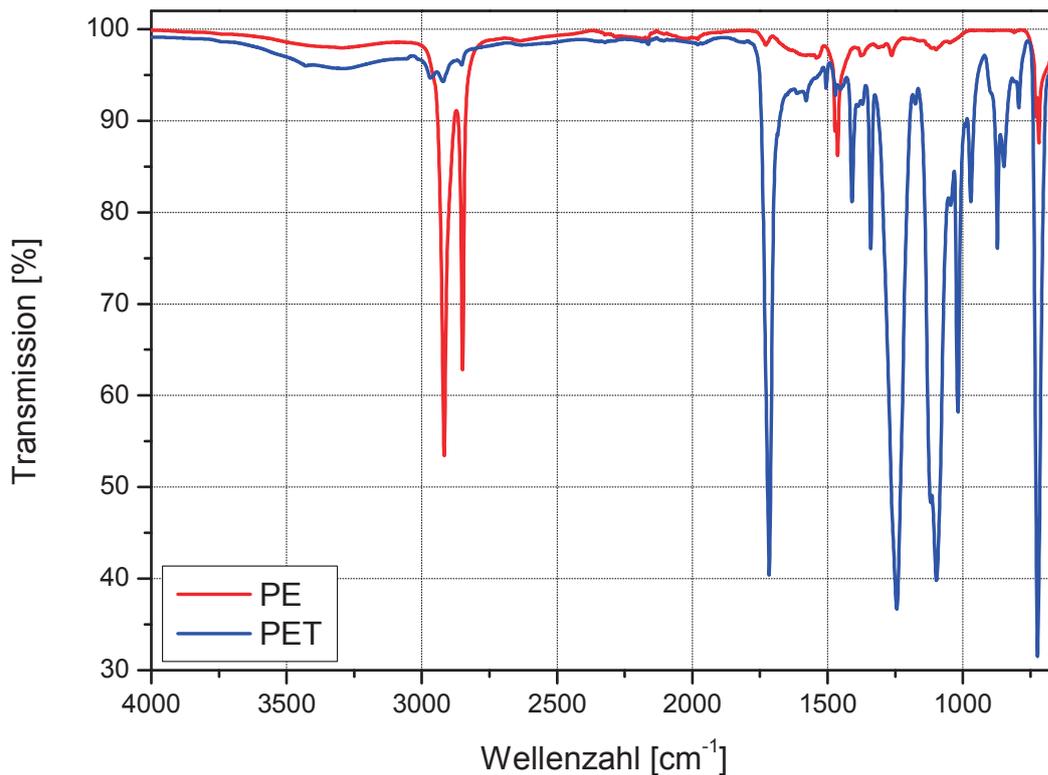


Abb. 4.3: ATR-Transmissionsspektrum von PE und PET der Verbundfolie (ungealtert).

4.1.2 Solare Transmission und Reflexion

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Einbettungsmaterialien ist die Transmission im Solarbereich. Um eine maximale optische Kopplung zwischen der Solarzelle und der Sonneneinstrahlung zu erreichen und möglichst langfristig (20 bis 30 Jahre) aufrechtzuerhalten, benötigen die transparenten Verkapselungsmaterialien eine hohe hemisphärische Anfangstransmission von mindestens 90 % und einen Transmissionsverlust geringer als 5 % (Czanderna und Pern, 1996). Die gemessenen hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrade sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Abbildung 4.4 zeigt die hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsspektren von EVA. Diese Einkapselungsfolie besitzt einen hemisphärischen Transmissionsgrad von 86,0 %. Der diffuse Transmissionsgrad beträgt 13,7 %. Der hemisphärische Reflexionsgrad liegt bei 7,0 % und der diffuse Reflexionsgrad bei 3,9 %.

Die hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsspektren von Ionomer 1 und Ionomer 2 sind den Spektren von EVA ähnlich. Bei Ionomer 1 wurde ein hemisphärischer Transmissionsgrad von 85,9 % gemessen. Der diffuse Transmissionsgrad beträgt 4,2 %. Die hemisphärischen und diffusen

Reflexionsgrade liegen bei 7,6 % und 2,4 %. Ionomer 2 weist mit 83,0 % eine geringere hemisphärische Transmission auf. Zudem ist der diffuse Transmissionsgrad mit 8,6 % höher. Der hemisphärische Reflexionsgrad liegt bei 8,4 %, der diffuse Reflexionsgrad bei 3,3 %.

Sowohl EVA als auch Ionomer 1 und Ionomer 2 zeigen geringes vorwärtsstreuendes Verhalten. EVA weist dies am ausgeprägtesten auf. Von den untersuchten Einbettungsfolien erfüllen EVA und Ionomer 1 die Mindestanforderung einer hemisphärischen Anfangstransmission von 90 %. Die hemisphärische Reflexion weist bei allen Einbettungsmaterialien einen geringen Wert auf. Da die Summe aus hemisphärischer Transmission und Reflexion der untersuchten Einbettungsmaterialien nahezu bei 1 liegt, ist die Absorption gering. Wie Abb. 4.4 zeigt, erfolgt Absorption vornehmlich im UV-Bereich infolge der Anregung des UV-Stabilisators und im NIR-Bereich infolge intrinsischer Schwingungen der C-H- und C=O Gruppen.

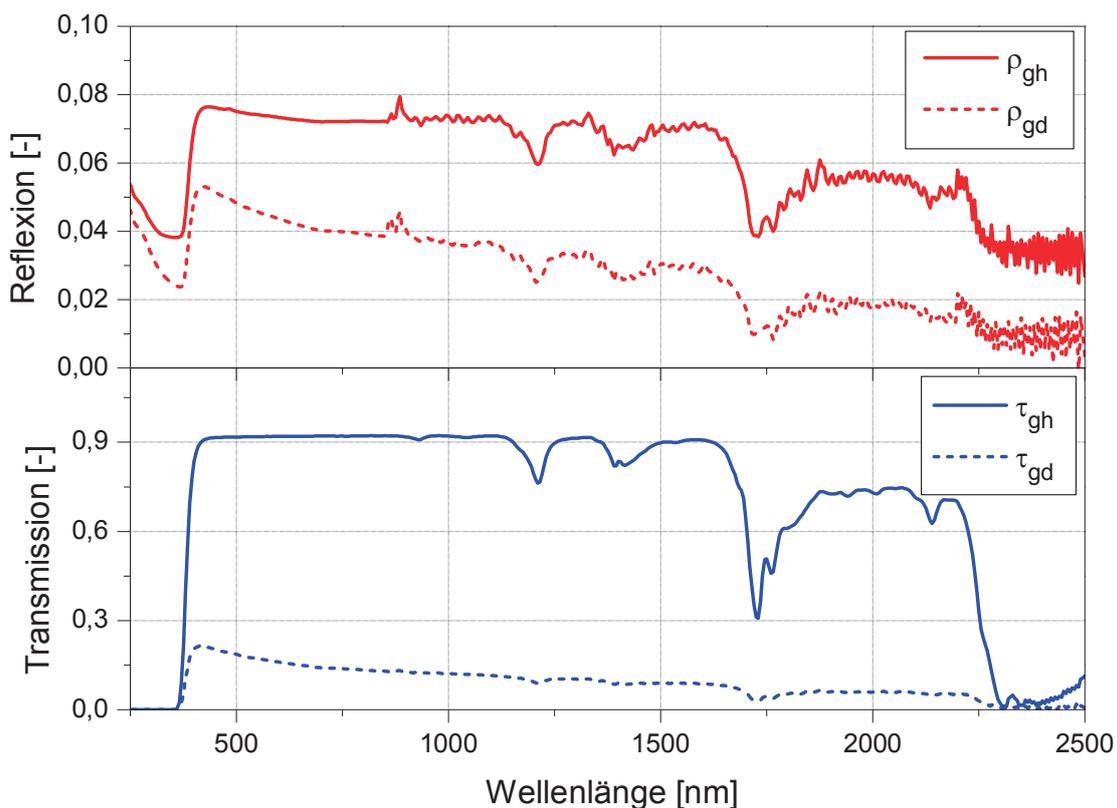


Abb. 4.4: Hemisphärische und diffuse Transmissions- und Reflexionsspektren von EVA (ungeallert).

Abbildung 4.5 zeigt die hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsspektren von Europlex. Bei diesem Rückseitenverkapselungsmaterial wurde ein hemisphärischer Transmissionsgrad von 89,7 % gemessen. Der diffuse

Transmissionswert beträgt 3,7 %. Der hemisphärische Reflexionswert weist einen Wert von 6,6 % auf und der diffuse Reflexionswert liegt bei 1,9 %. Europlex weist den höchsten hemisphärischen Transmissionswert und den niedrigsten hemisphärischen Reflexionswert auf. In Abb. 4.5 zeigen sich Interferenzen in den gerichtet hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsspektren, die durch Vielfachreflexionen an den planparallelen Grenzflächen zwischen Folie und Luft auftreten. Die Interferenzen werden in Form periodischer Untergrundmodulationen deutlich (Wallner, 2000).

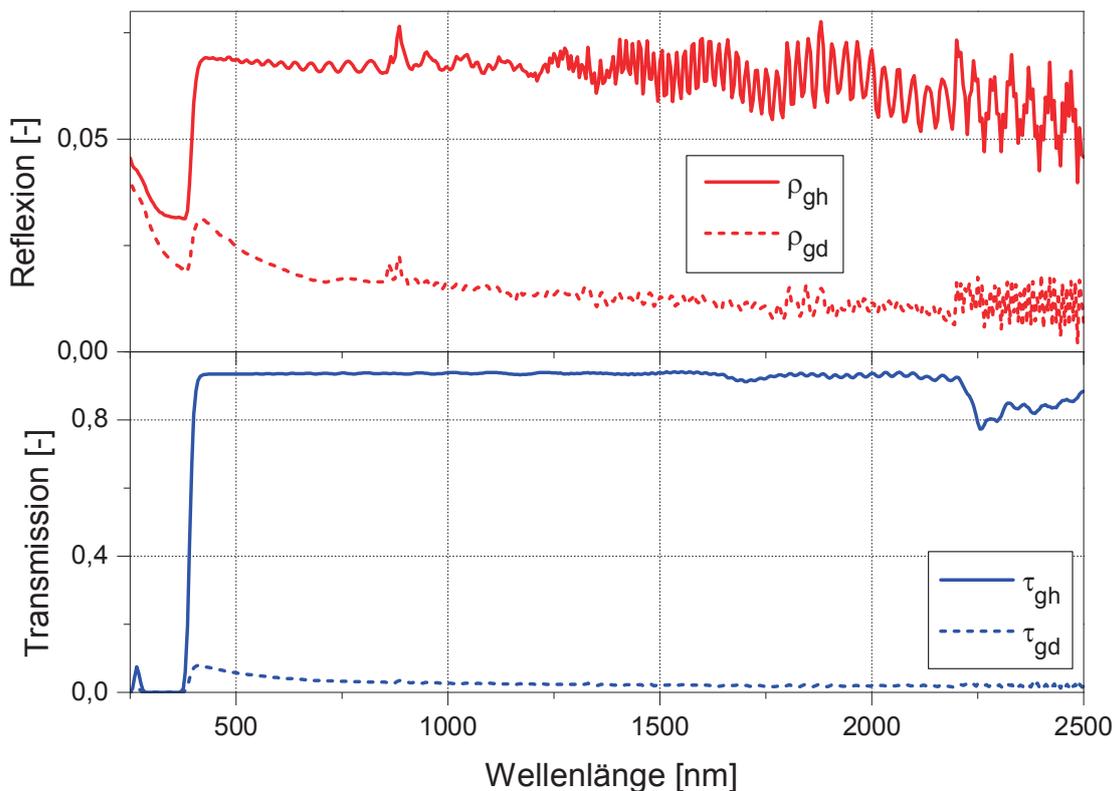


Abb. 4.5: Hemisphärische und diffuse Transmissions- und Reflexionsspektren von Europlex (ungealtert).

Abbildung 4.6 zeigt die hemisphärischen und diffusen Reflexionsspektren der weißen TPT-Folie. Die hemisphärischen und diffusen Reflexionsgrade liegen bei etwa 71 %. Im UV-Bereich ist starke Absorption wegen der UV-Stabilisatoren erkennbar.

Polyester wurde an der PE-Seite und an der PET-Seite vermessen. Die hemisphärischen und diffusen Reflexionsspektren sind den TPT Spektren ähnlich. Die hemisphärischen und diffusen Reflexionsgrade unterscheiden sich an den verschiedenen Seiten nur gering (73,9 % an der PE-Seite und 71,6 % an der PET-Seite).

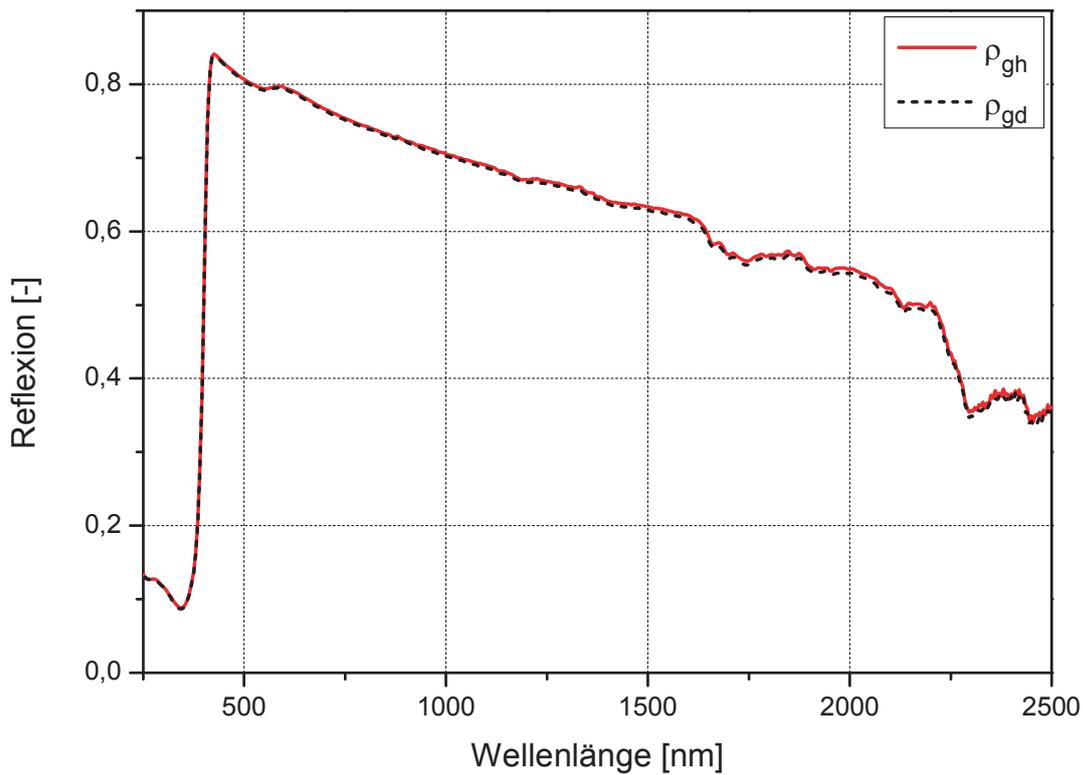


Abb. 4.6: Hemisphärische und diffuse Reflexionsspektren von TPT (ungealtert).

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der Transmissions- und Reflexionswerte (ungealtert)

	τ_{gh}	τ_{gd}	ρ_{gh}	ρ_{gd}
EVA	$0,860 \pm 0,005$	$0,137 \pm 0,004$	$0,070 \pm 0,000$	$0,039 \pm 0,000$
Ionomer 1	$0,859 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,005$	$0,076 \pm 0,000$	$0,024 \pm 0,002$
Ionomer 2	$0,830 \pm 0,003$	$0,073 \pm 0,001$	$0,086 \pm 0,000$	$0,033 \pm 0,001$
Europlex	$0,890 \pm 0,003$	$0,037 \pm 0,004$	$0,066 \pm 0,000$	$0,019 \pm 0,000$
TPT	- ± -	- ± -	$0,710 \pm 0,004$	$0,707 \pm 0,004$
Polyester PE	- ± -	- ± -	$0,738 \pm 0,004$	$0,710 \pm 0,004$
Polyester PET	- ± -	- ± -	$0,716 \pm 0,002$	$0,663 \pm 0,002$

4.1.3 Thermische Übergänge und Morphologie

Die repräsentativen DSC Kurven der untersuchten ungealterten Folien sind in den Abb. 4.7 bis 4.12 dargestellt. Abbildung 4.7 zeigt die DSC Kurven von EVA. In der 1. Aufheizkurve tritt ein breiter Schmelzbereich von -20 bis 79 °C mit einem Peak bei 45 °C und einer Schulter bei 55 °C auf. In der 2. Aufheizkurve ist der Doppelpeak nicht mehr erkennbar. Stattdessen zeigt die Kurve einen Schmelzpeak bei 55 °C. Im Bereich von 150 bis 200 °C ist ein exothermer Peak zu erkennen. Die Oxidationstemperatur beträgt 225 °C. Der Kristallisationspeak liegt im Bereich von -20 bis 40 °C und zeigt ein Maximum bei 30 °C. Der Kristallinitätsgrad liegt bei 15 %. Durch das unterschiedliche Aufschmelzverhalten der Ethylen- und Vinylacetatsegmente ist in der 1. Aufheizkurve ein Doppelpeak beobachtbar (Marcilla et al., 2001). Der schwache endotherme Peak bei 45 °C ist dünnen PE Sekundärkristallen zuzuschreiben, die in den Gebieten zwischen den primären PE Kristalllamellen während langsamen Kühlens oder bei Lagerung bei Raumtemperatur gebildet werden (Brogly et al., 1997; Loo et al., 2005). In der 2. Aufheizkurve ist kein Nebenpeak ersichtlich, weil die Abkühlrate in der DSC zu gering ist (Loo et al., 2005). Der exotherme Peak zwischen 150 und 200 °C ist der Nachvernetzung zuzuschreiben (Oreski, 2004).

Abbildung 4.8 zeigt die DSC Kurven von Ionomer 1. Bedingt durch den verwandten molekularen Aufbau zu EVA, zeigt dieses Einbettungsmaterial ein ähnliches thermisches Verhalten. Im 1. Aufheizvorgang befindet sich ein breiter Schmelzpeak im Bereich von -20 bis 117 °C mit einer Schulter im Bereich von 38 bis 68 °C. Die Schmelztemperatur liegt bei 90°C und das Maximum des sekundären Schmelzpunkts bei 51°C. In der 2. Aufheizkurve ist wie bei EVA ein breiter Schmelzpeak im Bereich von -20 bis 90 °C ohne Schulter erkennbar. Die Oxidationstemperatur beträgt 222 °C. Der Abkühlvorgang zeigt einen breiten Peak mit dem Maximum von 65 °C im Bereich von -20 bis 77 °C. Der Kristallinitätsgrad beträgt 26 %.

Abbildung 4.9 stellt die DSC Kurven von Ionomer 2 dar. Ionomer 2 weist im Gegensatz zu Ionomer 1 eine höhere Schmelzpeaktemperatur (99 °C) auf. Ebenfalls höher sind die Temperatur des Schmelzpeaks in der 2. Aufheizphase mit 99 °C und die Oxidationstemperatur mit 248 °C. Der Kristallinitätsgrad liegt bei 32 %. In der Abkühlkurve ist ein Doppelkristallisationspeak im Bereich von -13 bis 92 °C

feststellbar. Dieser Doppelkristallisationspeak weist darauf hin, dass Ionomer 2 aus 2 unterschiedlichen Materialien besteht. Interessanterweise ist der Doppelpeak in der Aufheizkurve nicht feststellbar.

Abbildung 4.10 zeigt die repräsentativen DSC Kurven der Europlex-Folie. In der 1. Aufheizkurve ist die Glasübergangstemperatur von PVDF bei 67 °C, die Glasübergangstemperatur von PMMA bei 101 °C und ein Schmelzpeak von PVDF im Bereich von 132 bis 185 °C mit einem Maximum bei 174 °C erkennbar. In der 2. Aufheizkurve sind die Glasübergänge weniger ausgeprägt; die Schmelzpeaktemperatur von PVDF hat sich mit 171 °C nur geringfügig erniedrigt. Die Oxidationstemperatur liegt bei 298 °C. Anschließend an den kleinen exothermen Oxidationspeak ist ein endothermer Prozess erkennbar, der vermutlich auf die Depolymerisation von PMMA zurückzuführen ist. In der Abkühlkurve ist der PVDF Kristallisationspeak im Bereich von 104 bis 148 °C mit einem Maximum bei 136 °C feststellbar.

Abbildung 4.11 zeigt die DSC Kurven von TPT. In der 1. Aufheizkurve sind die Schmelzpeaks von PVF und PET erkennbar. Der PVF Schmelzpeak liegt im Bereich von 150 bis 211 °C mit einem Maximum bei 194 °C; der PET Schmelzpeak erstreckt sich von 215 bis 270 °C mit einem Maximum bei 255 °C. In der Abkühlkurve und der 2. Aufheizkurve ist der Kristallisations- bzw. Schmelzpeak von PVF nicht mehr feststellbar. Die Abkühlrate von 20 K/min ist zu rasch um signifikante Kristallisation von PVF zu ermöglichen. Die Oxidationstemperatur der Verbundfolie TPT liegt bei 311 °C.

Abbildung 4.12 zeigt die DSC Kurven der PE/PET-Verbundfolie. In der 1. Aufheizkurve liegt der PE Schmelzpeak im Bereich von -20 bis 132 °C mit einem Maximum bei 121 °C; der PET Schmelzpeak befindet sich im Bereich von 210 bis 269 °C mit einem Maximum bei 255 °C. Die Oxidationstemperatur beträgt 393 °C. In der Abkühlkurve sind sowohl für PE (bei 105 °C) als auch für PET (bei 187 °C) Kristallisationspeaks erkennbar.

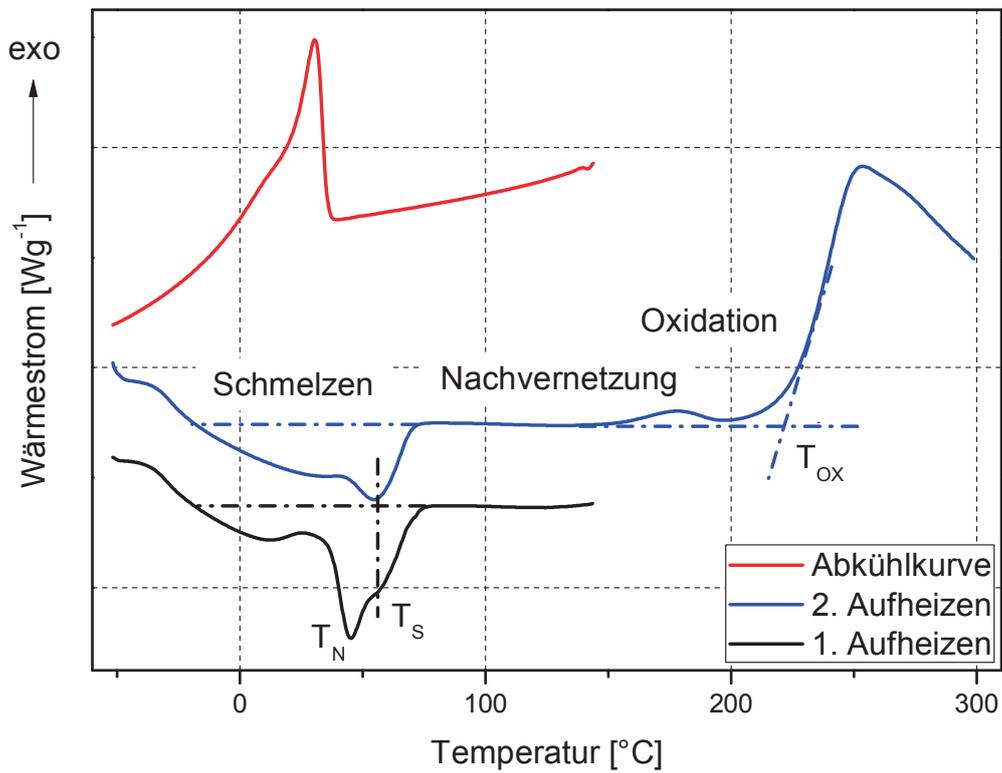


Abb. 4.7: DSC-Kurven von EVA (ungealtert).

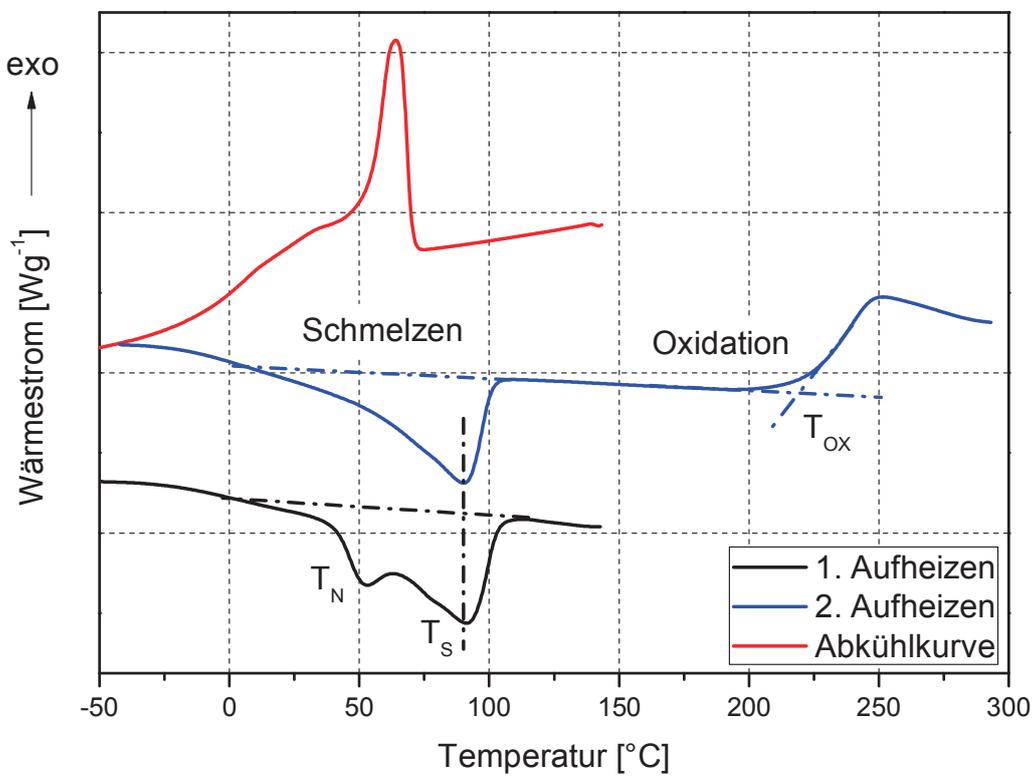


Abb. 4.8: DSC-Kurven von Ionomer 1 (ungealtert).

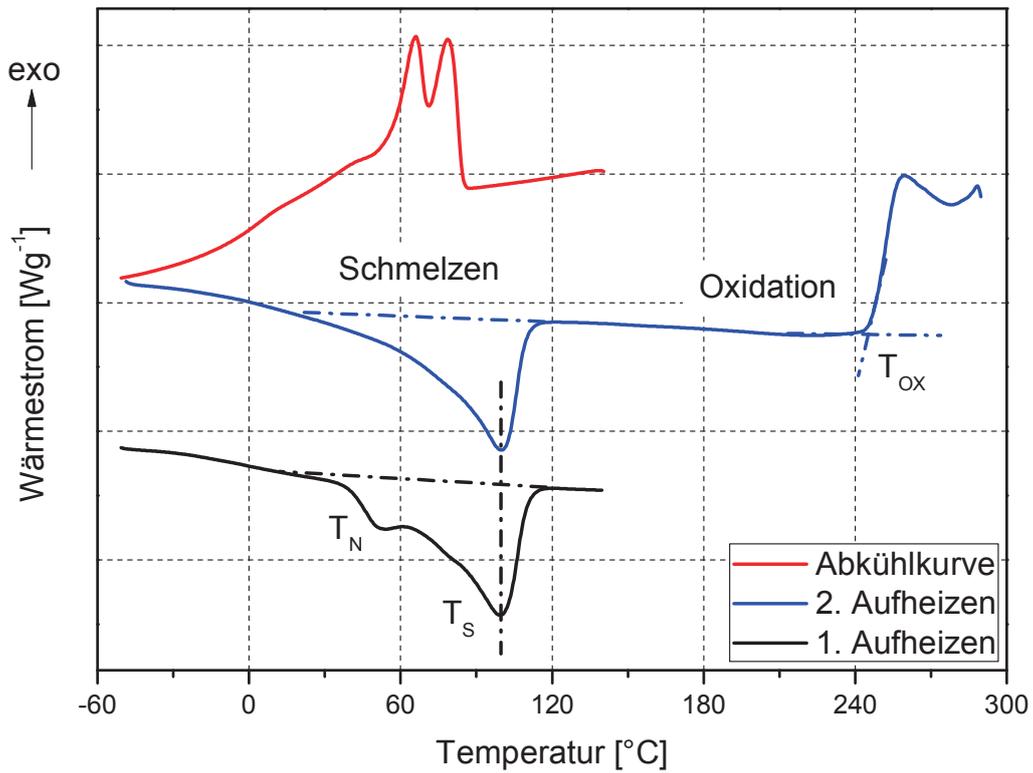


Abb. 4.9: DSC-Kurven von Ionomer 2 (ungealtert).

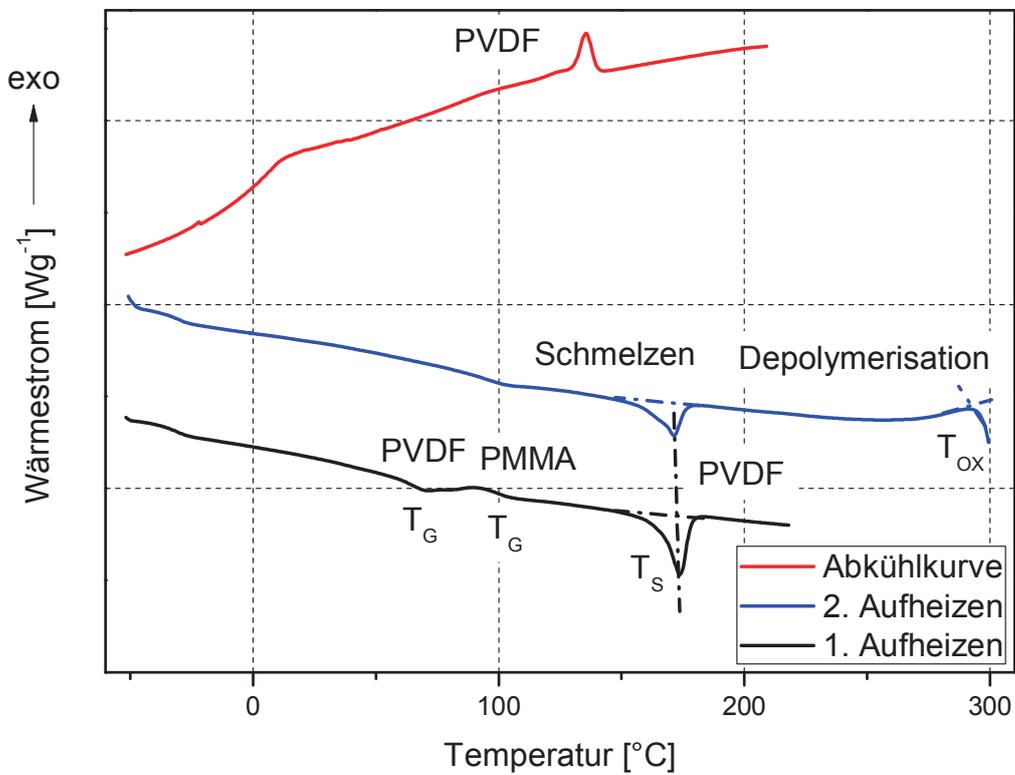


Abb. 4.10: DSC-Kurven von Europlex (ungealtert).

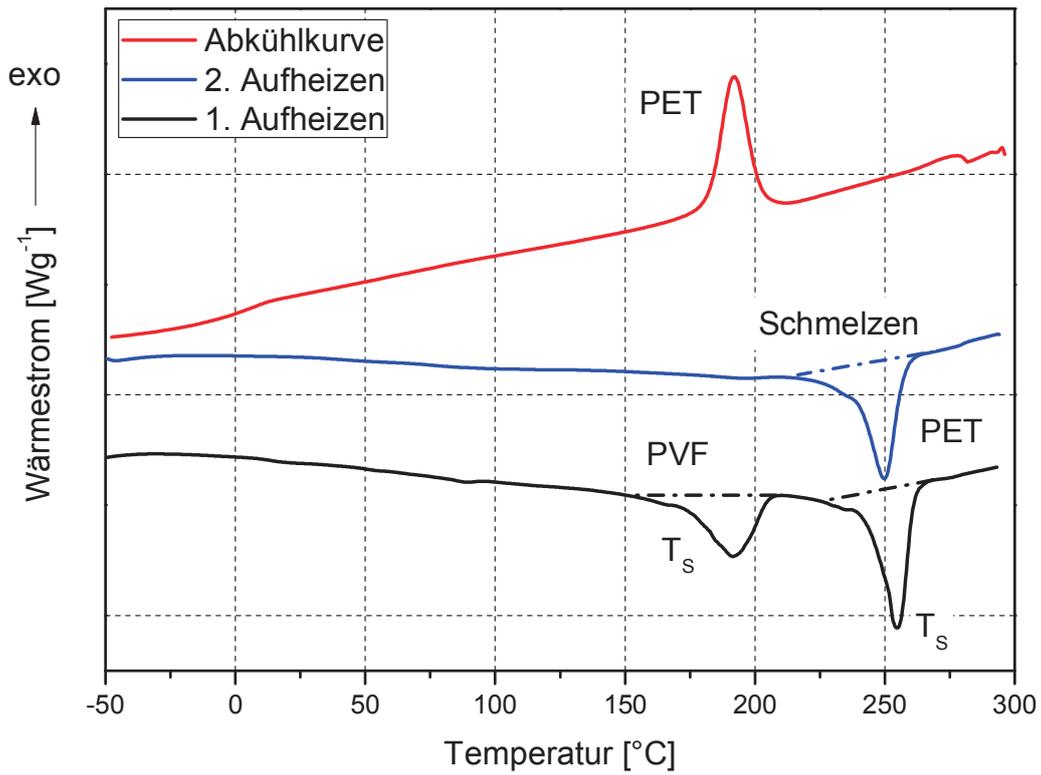


Abb. 4.11: DSC-Kurven von TPT (ungealtert).

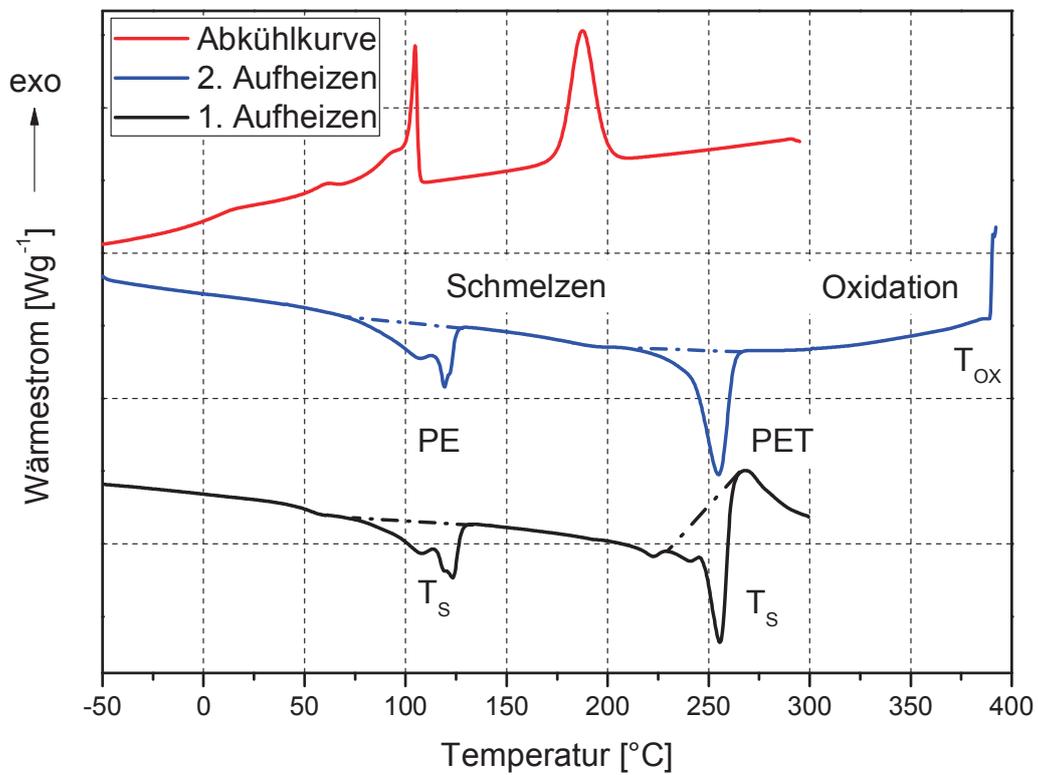


Abb. 4.12: DSC-Kurven von PE/PET (ungealtert).

4.1.4 Mechanische Eigenschaften

In Abb. 4.13 sind Spannungs-/Dehnungskurven der ungekerbten Proben dargestellt. Alle untersuchten Materialien mit Ausnahme von EVA zeigen im ungekerbten Zugversuch ein duktileres Verhalten mit ausgeprägter Streckgrenze, wobei diese bei den Rückseitenmaterialien auf einem wesentlich höheren Niveau liegt. Die Einbettungsmaterialien weisen eine wesentlich höhere Bruchdehnung auf.

Die Bruchdehnung von EVA liegt bei 374 %, und die Bruchspannung bei 10 MPa. Der E-Modul beträgt 11 MPa. Ionomer 1 zeigt eine vergleichbare Bruchdehnung von 384 %, jedoch eine deutlich höhere Bruchspannung (21 MPa). Auch der E-Modul von Ionomer 1 ist mit 129 MPa höher. Ionomer 2 weist ähnliche Zugprüfwerte wie Ionomer 1 auf (Bruchdehnung 365 %, Bruchspannung 22 MPa, E-Modul 167 MPa).

Laut Czanderna und Pern (1996) sollen die Einbettungsmaterialien einen maximalen E-Modul von 20,7 MPa aufweisen. Diese Anforderung erfüllt nur EVA mit einem E-Modul von 11 MPa. Dieser Grenzwert ergibt sich aus der Tatsache, dass das gewählte elastische Material die unterschiedlichen thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Kunststoffe, der Siliziumzelle und der metallischen Verbindungsstücke ohne Überbelastung lang- und kurzfristig ausgleichen muss (Czanderna und Pern, 1996; Klemchuk et al., 1996).

Die Bruchdehnung von Europlex wurde bei 82 % gemessen. Für die Bruchspannung wurde 25 MPa und den E-Modul 1050 MPa ermittelt. TPT zeigt mit 144 % eine etwas höhere Bruchdehnung. Auch die Bruchspannung (98 MPa) und der E-Modul (1907 MPa) sind signifikant höher. Für die PE/PET-Folie waren die ungekerbten Zugprüfungen nicht durchführbar; die Folien rutschten durch die Einspannbacken. Die Europlex-Folie weist ein duktileres Verhalten mit einer Dehnung von 4 % bei Streckgrenze auf. Der ermittelte Bruchdehnungswert liegt bei 145 %. Im Vergleich zu den hoch flexiblen Einbettungsmaterialien weisen Europlex und TPT um 1 bis 2 Dekaden höhere E-Module auf.

In Abb. 4.14 sind die Kraft-/Wegkurven der gekerbten ungealterten Proben dargestellt. Die Einbettungsmaterialien zeigen einen flachen Anstieg der Kurve bis zum Maximum. Der Bruch tritt bei wesentlich längeren Wegen als bei den Rückseitenmaterialien ein. Die Steigungen der Kurven der Rückseitenmaterialien sind wesentlich höher.

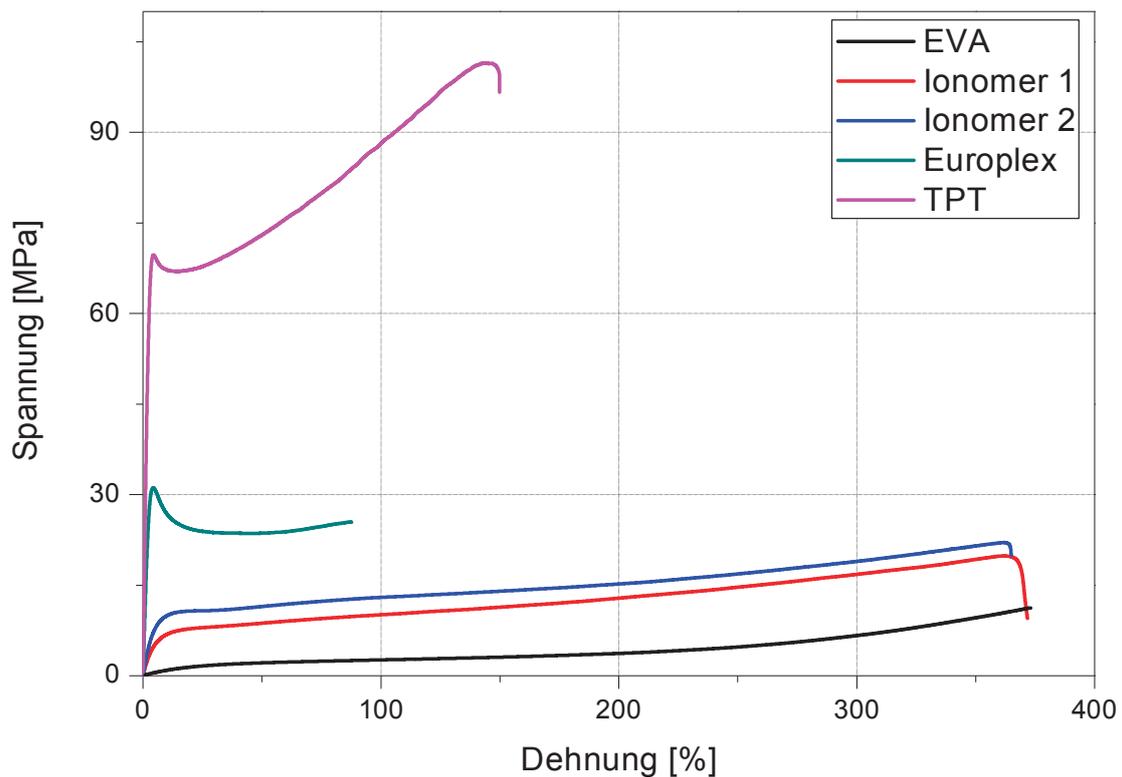


Abb. 4.13: Spannungs-/Dehnungskurven der ungekerbten Proben.

Die maximale Kraft der EVA Folien wurde bei 29 N erreicht und der Bruchweg bei 23 mm. Bei Ionomer 1 liegt die maximale Kraft mit 40 N höher. Der Bruchweg ist mit 13 mm jedoch geringer. Ionomer 2 ist mit einer maximalen Kraft von 55 N und einem Bruchweg von 11 mm tendenziell steifer bei der Ausbildung der plastischen Zone.

Europlex zeigt mit einer maximalen Kraft von 16 N und einem Bruchweg von 1,1 mm das sprödeste Verhalten. Für TPT wurden eine maximale Kraft von 105 N und ein Bruchweg von 1,7 mm ermittelt. Bei den gekerbten Zugprüfungen von PE/PET wurden die Prüfkörper wie bei EVA mittels Schleifpapier fixiert. So waren eine maximale Kraft von 201 N und ein Bruchweg von 2 mm ermittelbar.

Die Verläufe der Spannungs-/Dehnungskurven und Kraft-/Wegkurven weisen ähnliche Tendenzen im Vergleich zu einander auf. Die Materialien mit steilen Anstiegen ihrer Kurven in den Spannungs-/Dehnungskurven zeigen auch eine höhere Steigung in den Kraft-/Wegkurven. Die Bruchdehnung und der Bruchweg korrelieren ebenfalls.

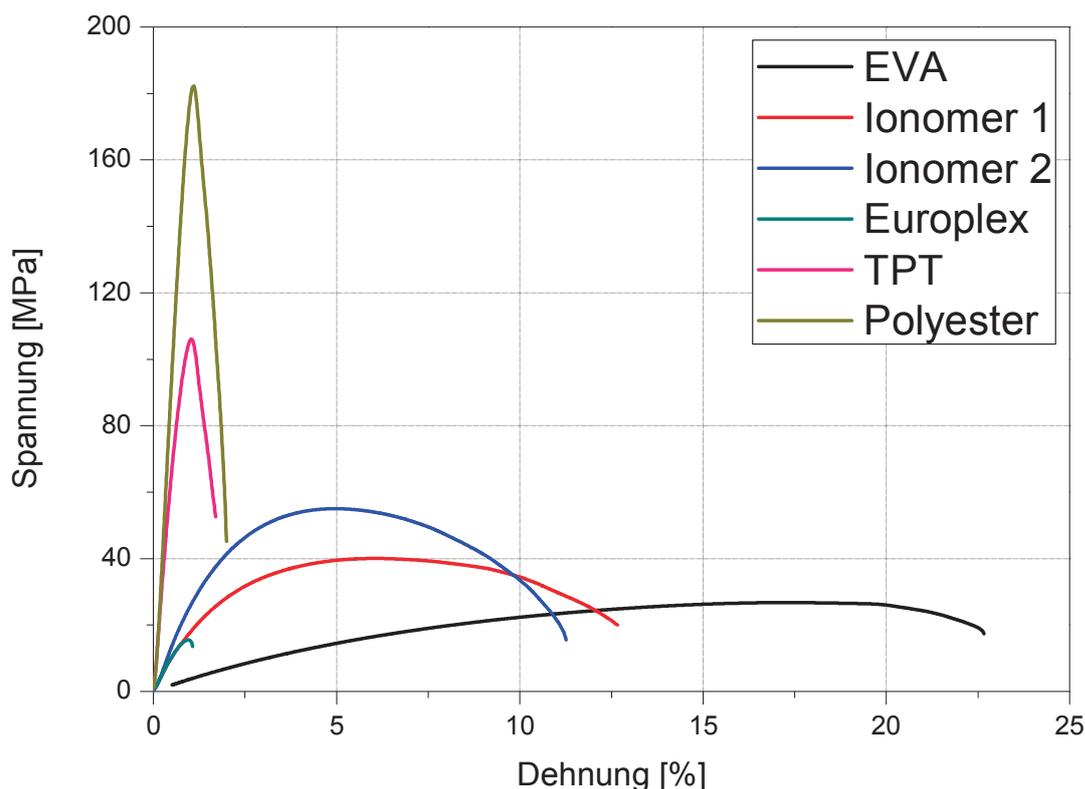


Abb. 4.14: Kraft-/Wegkurven der gekerbten Proben.

4.2 Einfluss der Auslagerung im Damp Heat Test

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse von Damp Heat Test 1 und Damp Heat Test 2 vergleichend dargestellt und interpretiert. Zuerst wird der Einfluss der Lagerung auf die Eigenschaften der Einbettungsfolien beschrieben. Anschließend werden die Verglasungs- und Rückseitenfolien diskutiert.

4.2.1 Einbettungsmaterialien

In Abb. 4.15 sind die ATR-Transmissionsspektren von EVA für beide Damp Heat Tests dargestellt. Bei Test 1 (85 °C, 85 % rF) waren Veränderungen in den Bereichen von 3400 bis 3200 cm^{-1} , 1720 bis 1500 cm^{-1} und 1200 bis 750 cm^{-1} beobachtbar. Die Intensität des Amin Peaks bei 3300 cm^{-1} variiert ohne klaren Trend. Die Schwingungen der gesättigten und ungesättigten Säuregruppen sind an der Bande bei 1691 cm^{-1} erkennbar. Bei der ungealterten Folie befindet sich zunächst noch eine kleine Schulter; diese wächst zu einem Maximum bei 250 h, verliert bei 500 h an Intensität und ist bei 5000 h völlig verschwunden. Bei 1641 cm^{-1} liegt die Bande der Carbondoppelbindungen (C=C). Die Intensität dieser Bande erhöht sich infolge Alterung. Ein klarer Trend als Funktion der Auslagerungszeit ist nicht

erkennbar. Die Banden bei 1540 cm^{-1} sind den Schwingungen der Triazingruppe ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) der sterisch gehinderten Aminstabilisatoren (HALS) zuzuordnen. Dieser Peak hat das Minimum bei den ungealterten Folien; bei den gealterten Folien ist die Bande stärker ausgeprägt, jedoch ohne signifikanten Trend. Bei 1120 cm^{-1} liegt der Anhydridpeak. Auch dessen Intensität liegt bei den gealterten Folien höher. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Oreski, 2008 und Allen et al., 2000. Bei Test 2 ($65\text{ }^\circ\text{C}$, 85 \% rF) sind deutlich geringere Veränderungen der Spektren feststellbar. Die für Damp Heat Test 1 beschriebenen Phänomene dürften daher wesentlich langsamer ablaufen.

In Abb. 4.16 sind die Transmissionsspektren des gealterten Einbettungsmaterials Ionomer 1 für beide Damp Heat Tests mit Alterungsstufen bis 5000 h dargestellt. Bei Test 1 waren nach der Auslagerung nur wenige Veränderungen feststellbar. Die Intensität des Spektrums ist insbesondere nach 5000 h deutlich schwächer. Auffallend ist auch die Abnahme der Streckschwingung der Säuregruppe bei 1697 cm^{-1} . Bei Damp Heat Test 2 zeigte Ionomer 1 im Vergleich zu Test 1 weniger Veränderungen.

In Abb. 4.17 und Abb. 4.18 sind die Transmissionsspektren des gealterten Einbettungsmaterials Ionomer 2 nach beiden Lagerungen für die Vorder- und Rückseite dargestellt. Bei Damp Heat Test 1 nimmt die Intensität bis 250 h ab. Zudem sind zusätzliche Banden an der Rückseite beobachtbar (s. Abb. 4.18). Im Bereich von 3700 bis 3100 cm^{-1} bilden sich Streckschwingungen der OH Gruppe. Nach 5000 h Auslagerung entsteht ein zusätzlicher Peak bei 1592 cm^{-1} , welcher auf eine Schwingung der C=C Gruppe zurückzuführen ist. Bei Damp Heat Test 2 ist ersichtlich, dass weder Vorderseite noch Rückseite Veränderungen infolge Alterung zeigen.

Zusammenfassend ist feststellbar, dass die Einbettungsmaterialien durch Damp Heat Test 1 auf Grund der höheren Auslagerungstemperatur von $85\text{ }^\circ\text{C}$ generell stärker beansprucht werden. EVA zeigt unter den Einkapselungsmaterialien die signifikantesten alterungs-induzierten Veränderungen in den IR-Spektren im ATR-Modus.

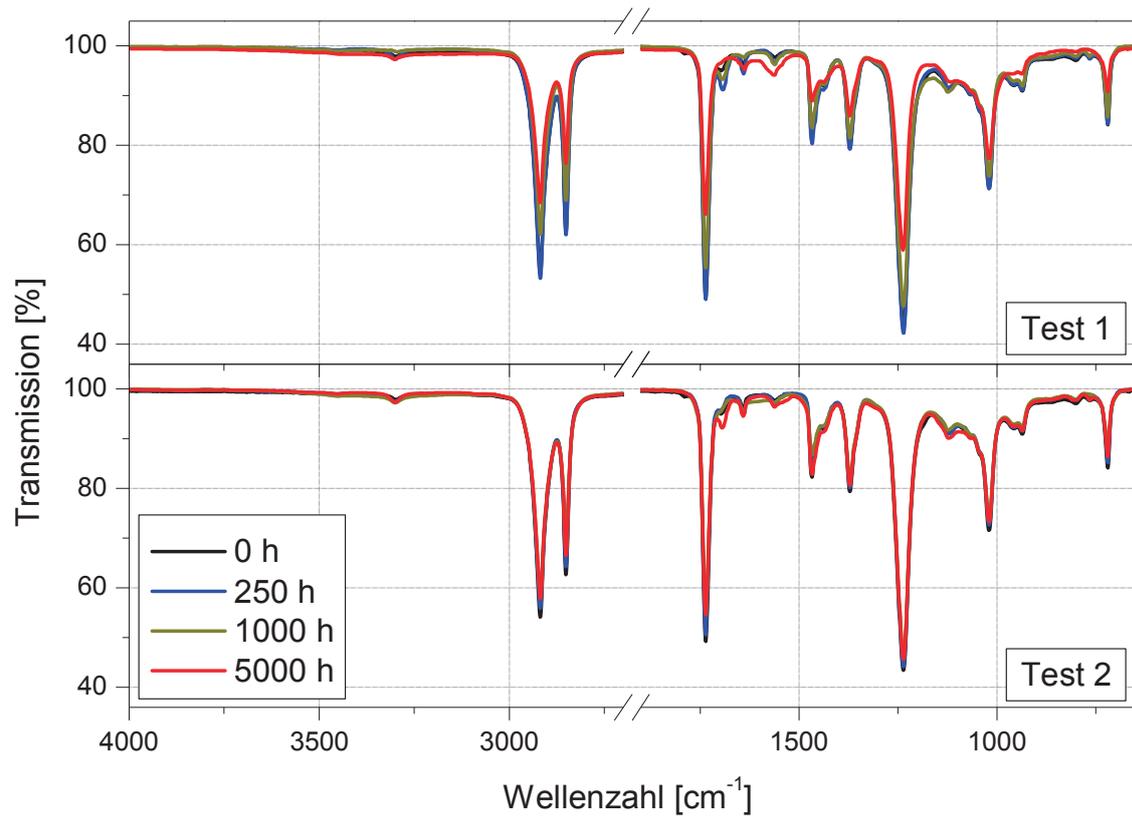


Abb. 4.15: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem EVA.

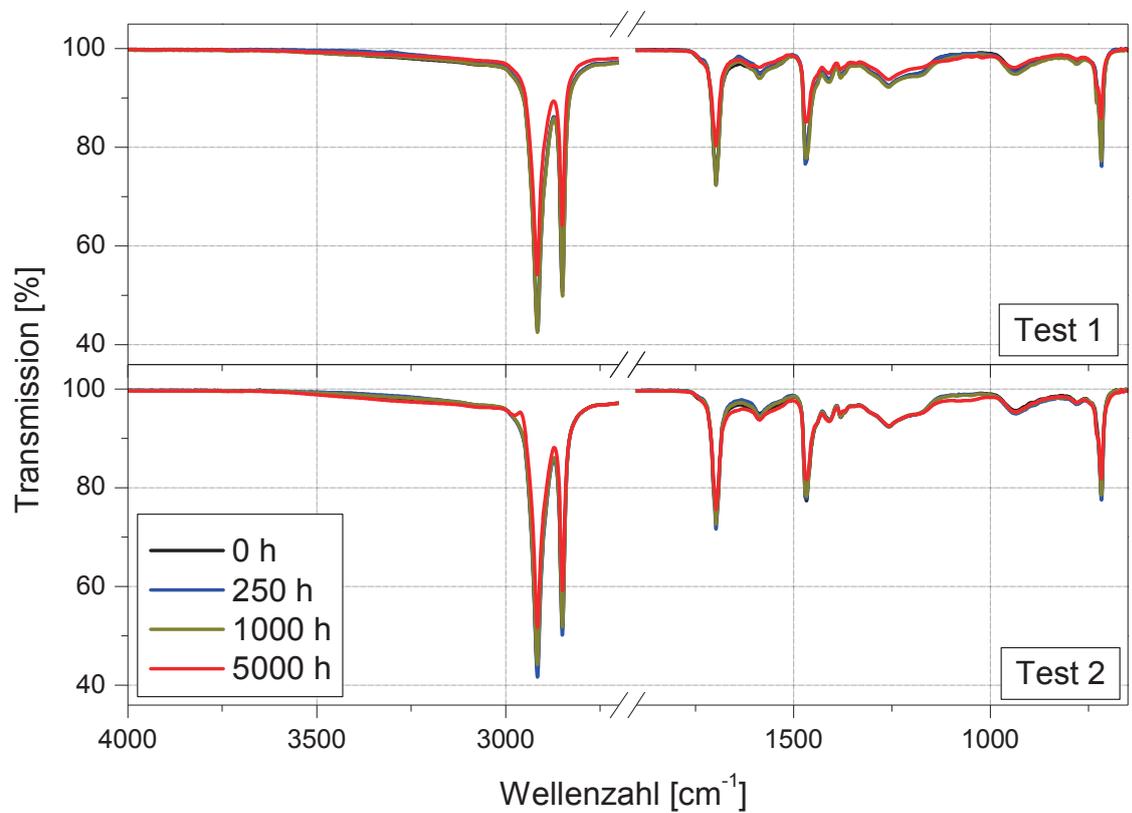


Abb. 4.16: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

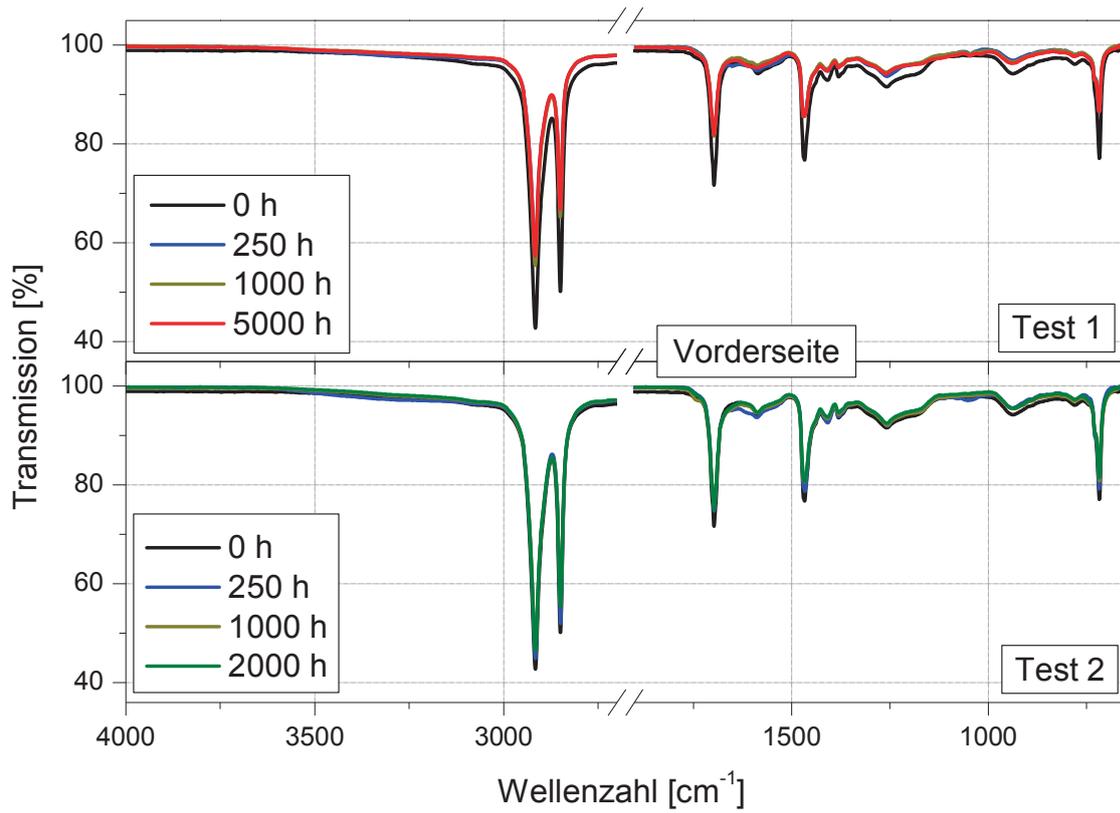


Abb. 4.17: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2 (Vorderseite).

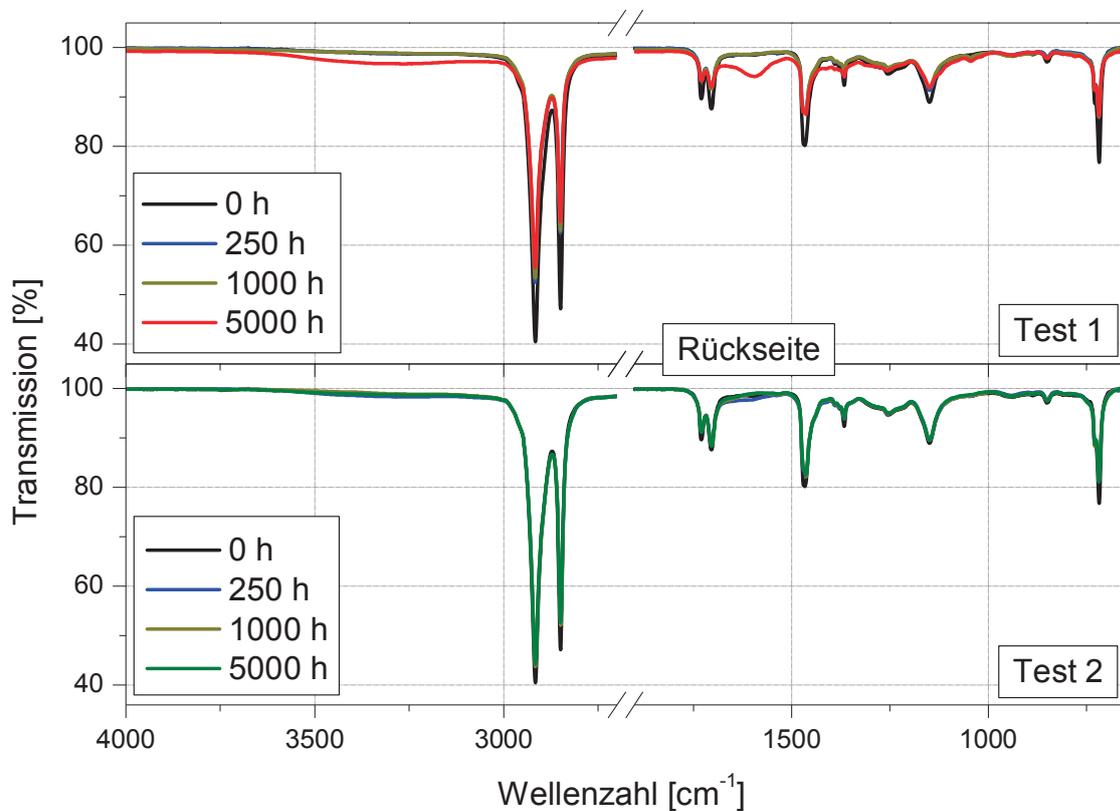


Abb. 4.18: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2 (Rückseite).

Mit Hilfe der UV/Vis/NIR Spektroskopie wurden die hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrade ermittelt. In Abb. 4.19 sind die UV/Vis/NIR Spektren von ungealtertem und gealtertem EVA aufgeführt. Die Darstellung beschränkt sich auf den Wellenlängenbereich von 250 bis 800 nm, in dem Veränderungen feststellbar waren. Durch die Vergilbung ist eine deutliche Abnahme der hemisphärischen Transmissionspektren besonders bei Test 1 im Bereich von 550 bis 400 nm beobachtbar. Die Vergilbung der EVA Folie ab 3000 h bei Test 1 ist in Abb. 4.20 durch eine fotografische Aufnahme visualisiert.

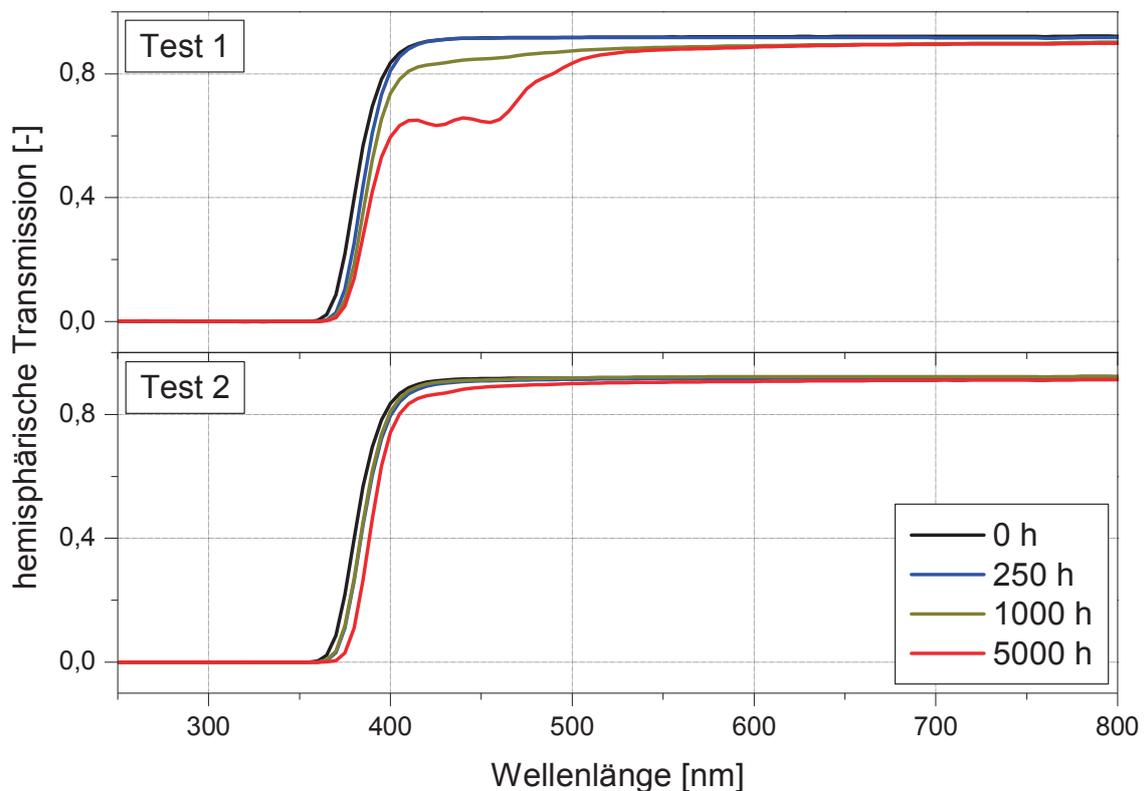


Abb. 4.19: Hemisphärische Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem EVA.

Die Vergilbung beruht auf farbgebenden Abbauprodukten, hauptsächlich C=O und C=C Doppelbindungen (Czanderna und Pern, 1996). Laut Klemchuk et al. (1996) basiert diese Verfärbung auf vernetzende Peroxide und stabilisierende Additive. Die Verfärbungsrate kann von physikalischen und chemikalischen Faktoren abhängig sein. Die chemischen Faktoren sind EVA-Rezepturen, Additive, UV-anregbare Chromophore, die abhängig vom eingesetzten Vernetzer sind, die Verlustrate vom UV-Absorber, Vernetzungsbedingungen, Vernetzer und den Photobleichungsreaktionen der Chromophoren. Die physikalischen Faktoren inkludieren die UV-Lichtintensität, UV-Filtereffekte der Glas-Superstrats,

Gaspermeabilität des Polymer-Superstrats und die Dicke der laminierten Folie (Czanderna und Pern, 1996).

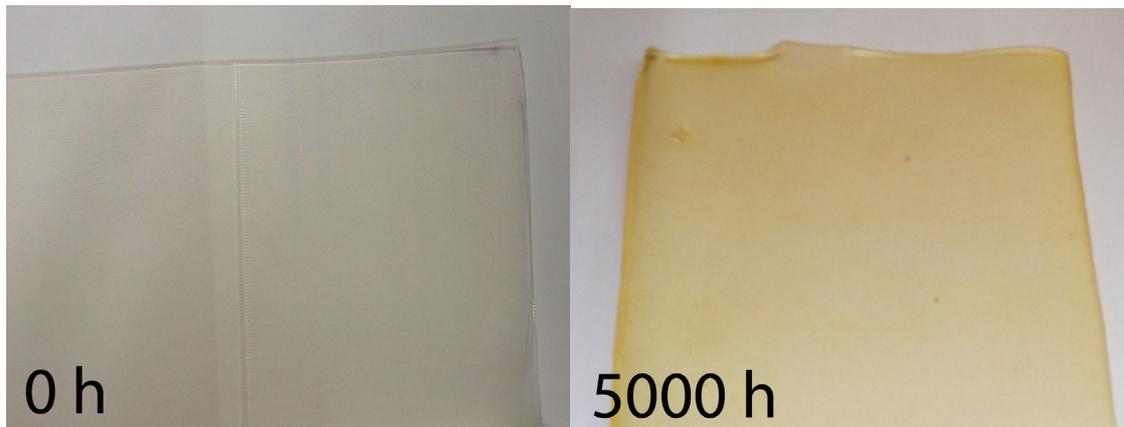


Abb. 4.20: Ungealterte EVA Probe (links); Vergilbung der EVA Folie nach 5000h (rechts).

In Abb. 4.21 sind die relativen Veränderungen der solaren hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrade über alle Alterungsschritte dargestellt. Bei Test 1 reduziert sich der hemisphärische Transmissionsgrad nach einer Auslagerung von 5000 h von 90 auf 80 %. Bei Test 2 nimmt der hemisphärische Transmissionsgrad über die 5000h Auslagerung konstant von 90 auf 84 % ab. Der diffuse Transmissionsgrad bei Test 1 steigt von 14 auf 29 %. Bei Test 2 erreicht der diffuse Transmissionsgrad nach 2000 h ein Maximum von 21 %. Aufgrund von Oxidation fällt der hemisphärische Transmissionsgrad über die Auslagerungszeit ab, was sich durch die geringere transmittierte Strahlung negativ auf die Leistung des PV-Moduls auswirkt. Der hemisphärische Reflexionsgrad bei Test 1 und Test 2 bleibt nahezu konstant bei 7 %. Auch der diffuse Reflexionsgrad ist unabhängig von der Auslagerungszeit.

Abbildung 4.22 und 4.23 zeigen die UV/Vis/NIR Spektren der ungealterten und gealterten Ionomer 1 und Ionomer 2 Typen. Bei Ionomer 1 und Ionomer 2 war lediglich bei Test 1 eine Vergilbung beobachtbar (s. Abb. 4.24). Dies ist an der Abnahme der hemisphärischen Transmissionsspektren besonders im Bereich von 550 bis 400 nm erkennbar. Weiters ist im Bereich von 300 bis 380 nm bei beiden Ionomeren eine Zunahme der hemisphärischen Transmissionswerte bei Test 1 und bei Test 2 nach 5000 h ersichtlich, die auf die Abgabe von UV-Absorber schließen lässt. In Abb. 4.24 deutlich zu erkennen ist der lokal unterschiedliche Alterungsfortschritt.

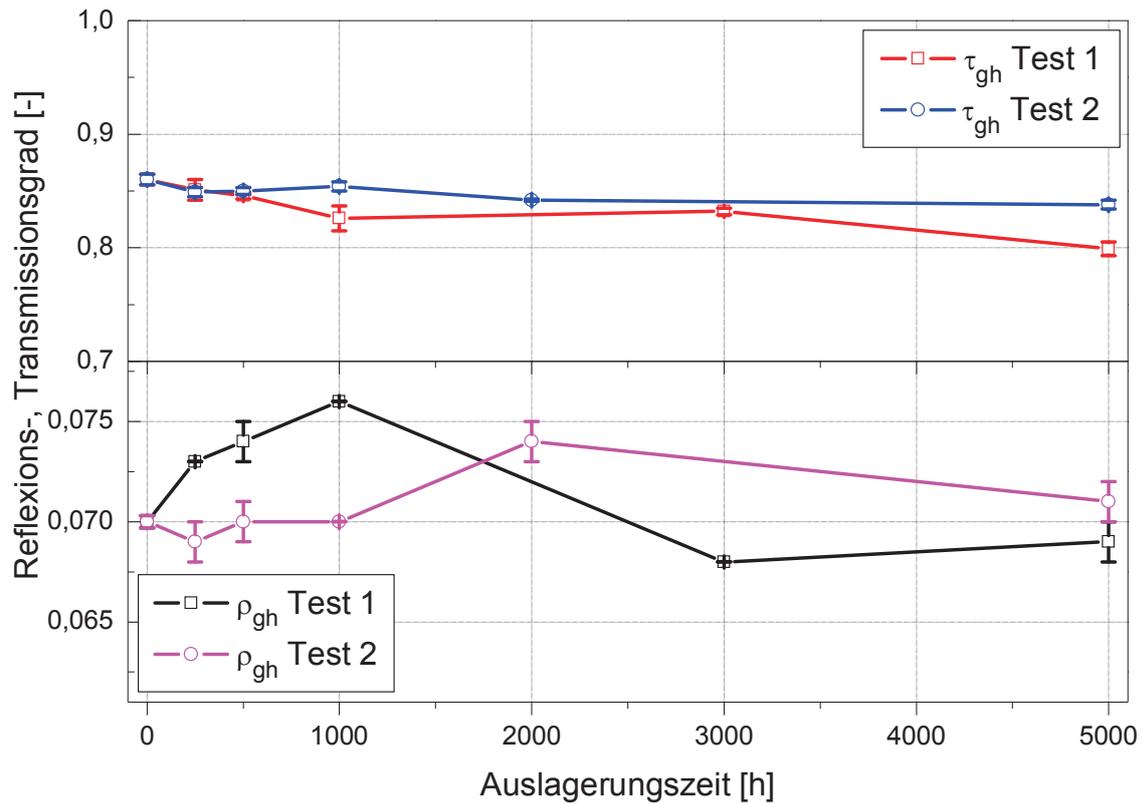


Abb. 4.21: Hemisphärische und diffuse Transmissions-/Reflexionsgrade von EVA als Funktion der Auslagerungszeit.

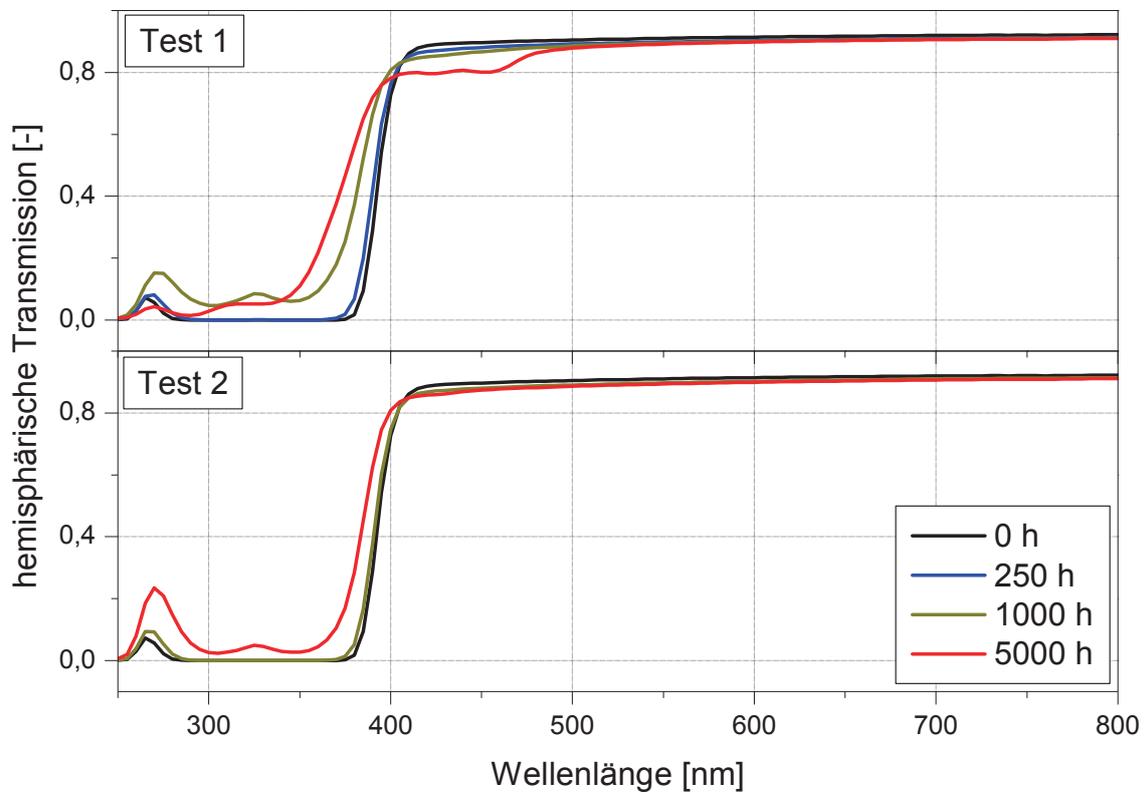


Abb. 4.22: Hemisphärische Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

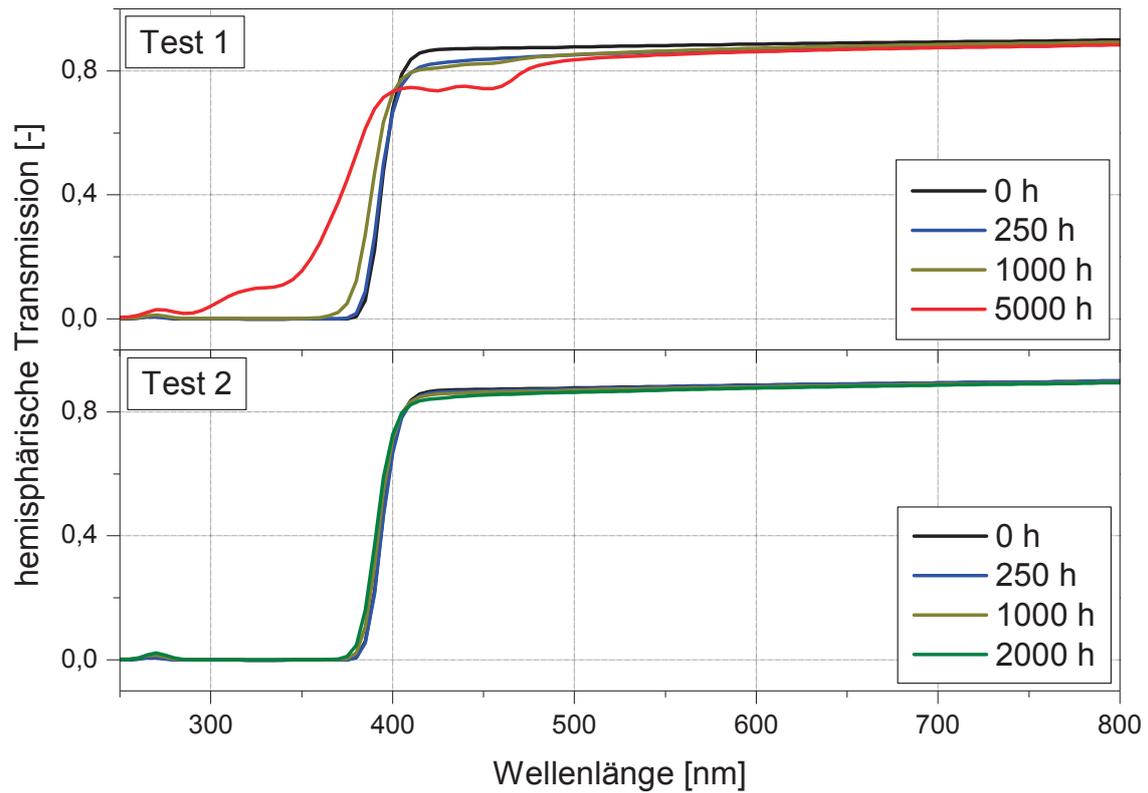


Abb. 4.23: Hemisphärische Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2.

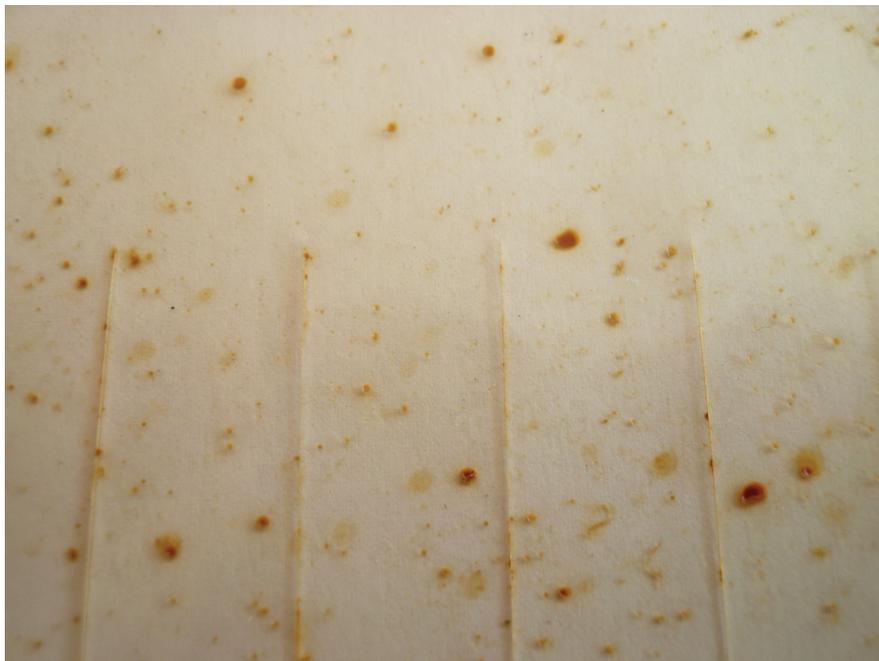


Abb. 4.24: Vergilbung von Ionomer 1 (5000h, Test 1).

Abbildung 4.25 stellt die Veränderungen des hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrads von Ionomer 1 über alle Alterungsschritte und für beide Damp Heat Tests dar. Bei Damp Heat Test 1 und Damp Heat Test 2 fällt der hemisphärische Transmissionsgrad von Ionomer 1 von 86 auf 85 % nach der

Auslagerung. Der diffuse Transmissionsgrad bei Test 1 steigt von 4 auf etwa 7 %. Bei Test 2 erhöht sich der diffuse Transmissionsgrad weniger signifikant. Der hemisphärische Reflexionsgrad zeigt keine eindeutige Tendenz. Für beide Tests variiert der hemisphärische Reflexionsgrad geringfügig. Der diffuse Reflexionsgrad bleibt sowohl bei Test 1 als auch bei Test 2 konstant bei 2 %.

In Abb. 4.26 sind die Veränderungen des hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrads von Ionomer 2 über alle Alterungsschritte und für beide Dampf Heat Tests dargestellt. Bei Test 1 fällt der hemisphärische Transmissionsgrad von 83 auf 82 % nach 5000 h Auslagerungszeit. Bei Test 2 bleibt der hemisphärische Transmissionsgrad von 83 % nahezu konstant über die Auslagerungszeit. Der diffuse Transmissionsgrad von 9 % verändert sich bei Test 1 und Test 2 über die Auslagerungszeit nur minimal. Obwohl in Abb. 4.26 ein tendenzieller Trend im hemisphärischen Reflexionsgrad erkennbar ist, sind die Veränderungen nur marginal und innerhalb der Messungenauigkeit des Spektrometers. Auch der diffuse Reflexionsgrad von Ionomer 2 verändert sich nicht signifikant.

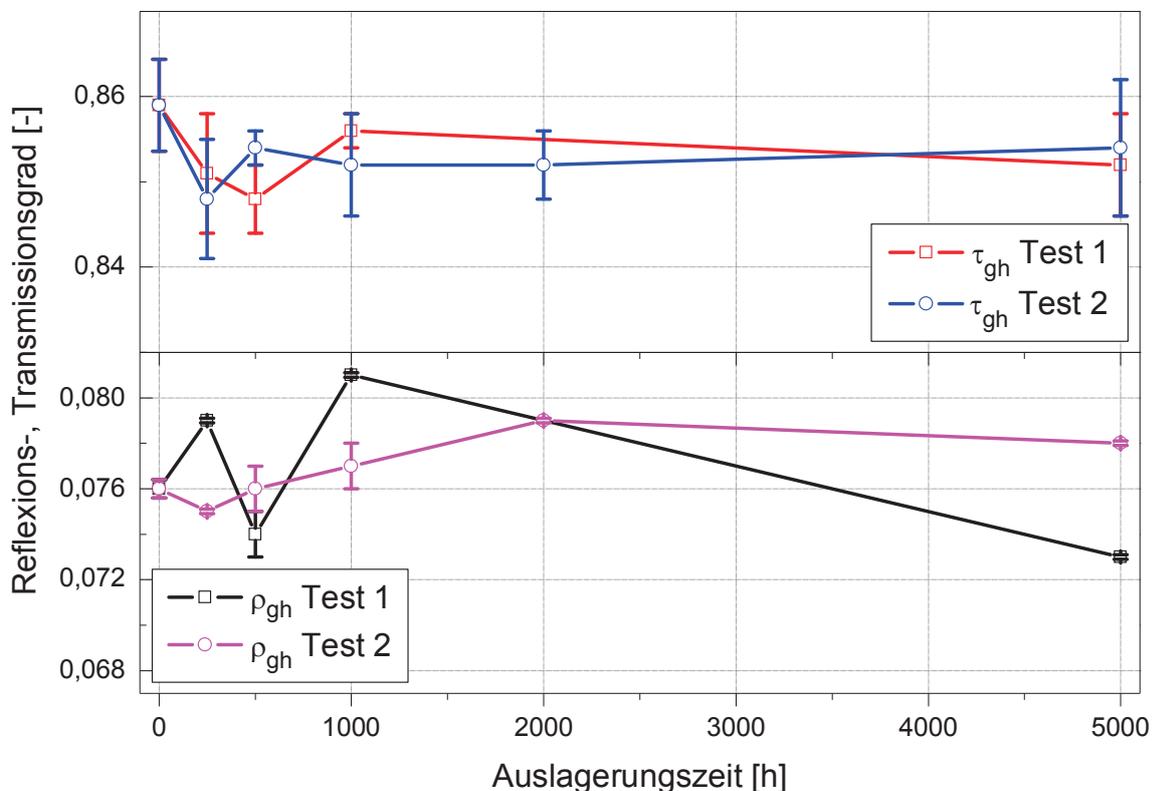


Abb. 4.25: Hemisphärische und diffuse Transmissions-/Reflexionsgrade von Ionomer 1 als Funktion der Auslagerungszeit.

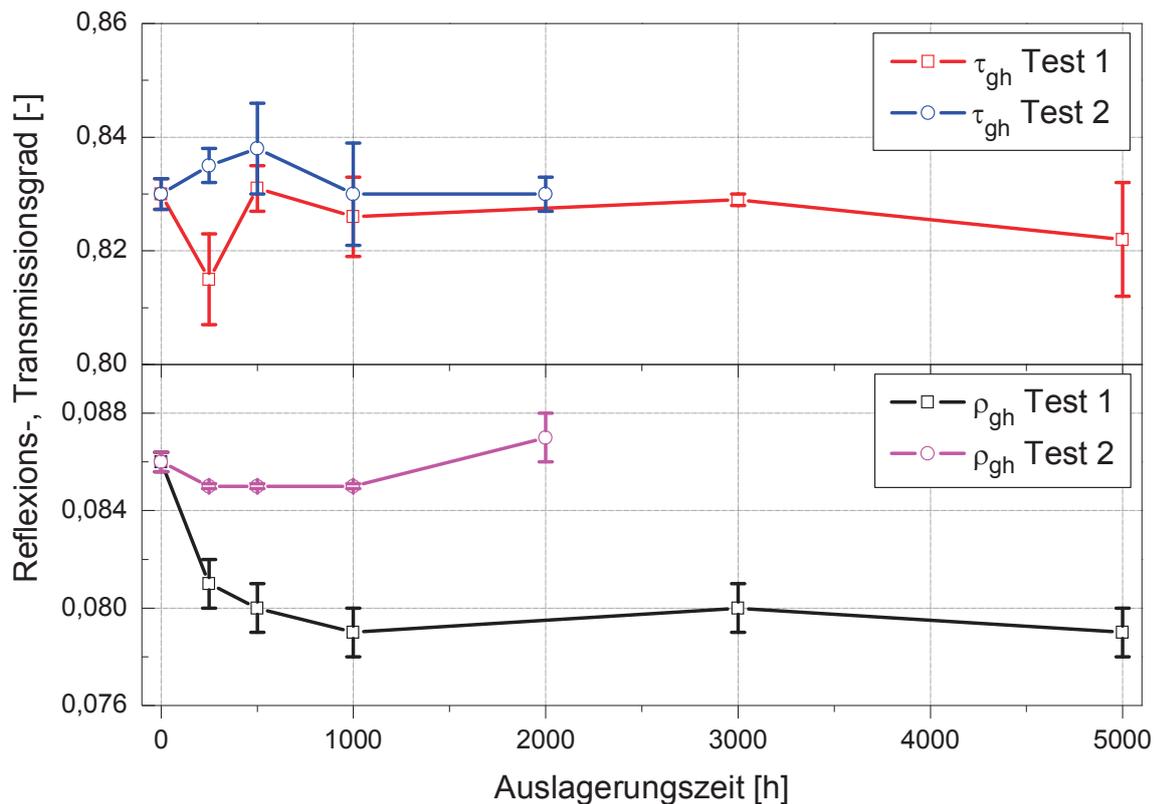


Abb. 4.26: Hemisphärische und diffuse Transmissions-/Reflexionsgrade von Ionomer 2 als Funktion der Auslagerungszeit.

Eine Mindestanforderung an die Einbettungsmaterialien stellt die hemisphärische Transmission von 90 % dar mit einem maximalen Verlust von 5 % über die Anwendungszeit (Czanderna und Pern, 1996). Generell ist beobachtbar, dass Test 1 die Materialien stärker belastet. EVA erfüllt die Mindestanforderung von 90 %, allerdings wurde der angestrebte Verlust bei Test 1 um 5 % und bei Test 2 um 1 % überschritten. Ionomer 1 hält als einziges untersuchtes Einkapselungsmaterial die Anforderung von einem hemisphärischen Transmissionswert von 90 % und einem maximalen Verlust von 5 % über die Anwendungszeit. Ionomer 2 wurde bei Test 2 nur bis 2000h ausgelagert und ist damit nur bedingt mit Test 1 und mit beiden Tests von Ionomer 1 vergleichbar. Ionomer 2 verfehlt den hemisphärischen Anfangstransmissionswert um 6 %, allerdings tritt nur ein Abfall von 2 % bei Test 1 und von 1 % bei Test 2 ein.

Die mit der Alterung verbundenen reversiblen und irreversiblen Veränderungen in den DSC-Kurven sind in Abb. 4.27 bis 4.32 dargestellt. Abbildung 4.27 zeigt die 1. Aufheizkurven von ungealtertem und gealtertem EVA. Bei Damp Heat Test 1 ist zu erkennen, dass sich die Schulter des Doppelpeaks der 1. Aufheizkurve mit der Auslagerungszeit zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies lässt auf

Nachkristallisation schließen. Bei Damp Heat Test 2 ist in der 1. Aufheizkurve beobachtbar, dass die Ausprägung der Schulter des Doppelpeaks mit zunehmender Auslagerungszeit abnimmt und nur mehr ein einzelner Schmelzpeak sichtbar ist. Weiters ist ab 250 h ein zusätzlicher endothermer Peak bei 78 °C feststellbar, der sich bis 5000 h vergrößert. Diese Veränderungen sind vermutlich ebenfalls auf Nachkristallisationseffekte zurückzuführen, wobei sich jedoch die Effekte bei 85 °C (Damp Heat Test 1) und 65 °C (Damp Heat Test 2) deutlich unterscheiden. Die Abwesenheit des exothermen Nachvernetzungspeaks in der 2. Aufheizkurve nach 250 h bei Damp Heat Test 1 und nach 500 h bei Test 2 lässt vermutlich auf eine Abgabe des Vernetzers und damit keine weitere Nachvernetzung (chemische Alterung) schließen (Brogly et al., 1997; Loo et al., 2005). Bei der Bestimmung der Kristallinitätsgrade war sowohl für Test 1 als auch Test 2 bei den Proben ein geringfügiger Abfall zwischen 1. und 2. Aufheizvorgang beobachtbar. Bei den ungealterten Proben wurde nach dem 1. Aufheizen ein Kristallinitätsgrad von 15,9 % und nach 2. Aufheizen ein Kristallinitätsgrad von 14,1 % ermittelt. Nach der Auslagerung waren sowohl im 1. als auch im 2. Aufheizvorgang etwas höhere Kristallinitätsgrade feststellbar (Test 1, 5000 h: 18,2 % 1. Aufheizen; 17,3 % 2. Aufheizen). Für Test 2 war die Erhöhung des Kristallinitätsgrades infolge Alterung weniger signifikant (Test 2, 5000 h: 16,8 % 1. Aufheizen; 15,2 % 2. Aufheizen).

Bei Damp Heat Test 1 steigt im 1. Aufheizvorgang die Temperatur des Schmelzpeaks von EVA von 45 bis auf 57 °C nach 500 h an und fällt nach 5000 h auf 54 °C ab (s. Abb. 4.28). In der 2. Aufheizkurve steigt die Temperatur des Hauptschmelzpeaks von 55 bis auf 62 °C nach 500 h an und bleibt bis 5000 h mit kleinen Abweichungen nahezu konstant. Die Temperatur des Kristallisationspeaks von 30 °C ändert sich über die Auslagerungszeit nur unwesentlich. Der ermittelte Kristallinitätsgrad im 2. Aufheizen erhöht sich von 14,8 bis auf 17,3 % nach 250 h und bleibt bis 5000 h nahezu konstant. In der 1. Aufheizkurve bei Damp Heat Test 2 steigt die Temperatur des Schmelzpeaks von 45 auf 56 °C bis nach 1000 h an und fällt bis nach 5000 h auf 53 °C ab. Im 2. Aufheizvorgang erhöht sich die Schmelzpeaktemperatur von 55 bis auf 65 °C nach 2000 h und fällt nach 5000 h auf 61 °C ab. Die Temperatur des Kristallisationspeaks steigt von 30 bis auf 37 °C nach 2000 h an und sinkt auf 29 °C nach 5000 h ab. Der ermittelte

Kristallinitätsgrad erhöht sich von 15 bis auf 18 % nach 2000 h und fällt nach 5000 h auf 16 % ab.

Eine Verschiebung des Maximums der Schmelzpeaktemperatur zu höheren Werten nach Auslagerung wird morphologischen Umordnungen zugeschrieben (Loo et al., 2005; Androsch, 1999). Die Breite des Schmelzpeaks charakterisiert die Lamellendickenverteilung. Die dünneren, weniger perfekten Kristallite beginnen bei niedrigeren und die Größeren bei höheren Temperaturen aufzuschmelzen (Ehrenstein et al., 2003).

Abbildung 4.28 zeigt zudem die Schmelzpeak- und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem EVA noch Test 1 und Test 2. Bei beiden Damp Heat Tests erhöht sich die Schmelzpeaktemperatur des 1. Runs. Die Oxidationstemperatur von 225 °C bei Test 1 erreicht das Maximum von 241 °C nach 1000 h. Bei Test 2 erhöht sich die Oxidationstemperatur von 225 bis auf 238 °C nach 5000 h. Die Zunahme der Oxidationstemperatur in den ersten 1000 h der Auslagerung steht vermutlich mit der Abgabe des peroxidischen Vernetzers in Verbindung.

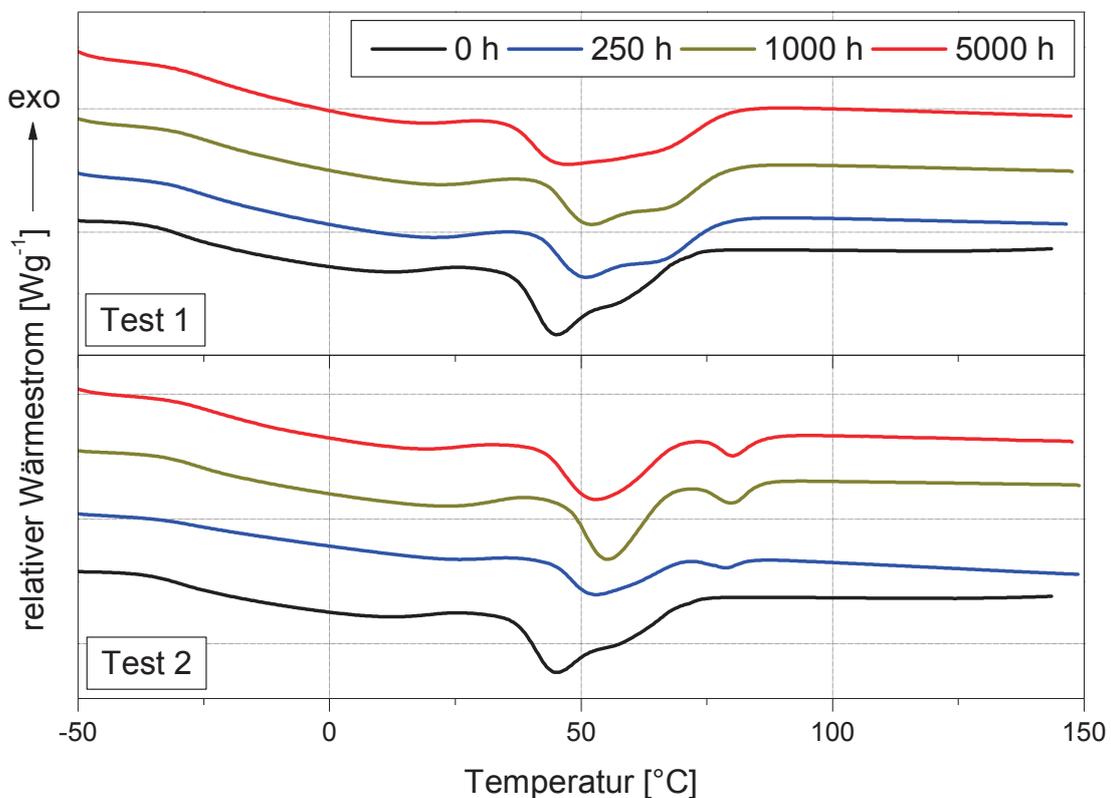


Abb. 4.27: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem EVA.

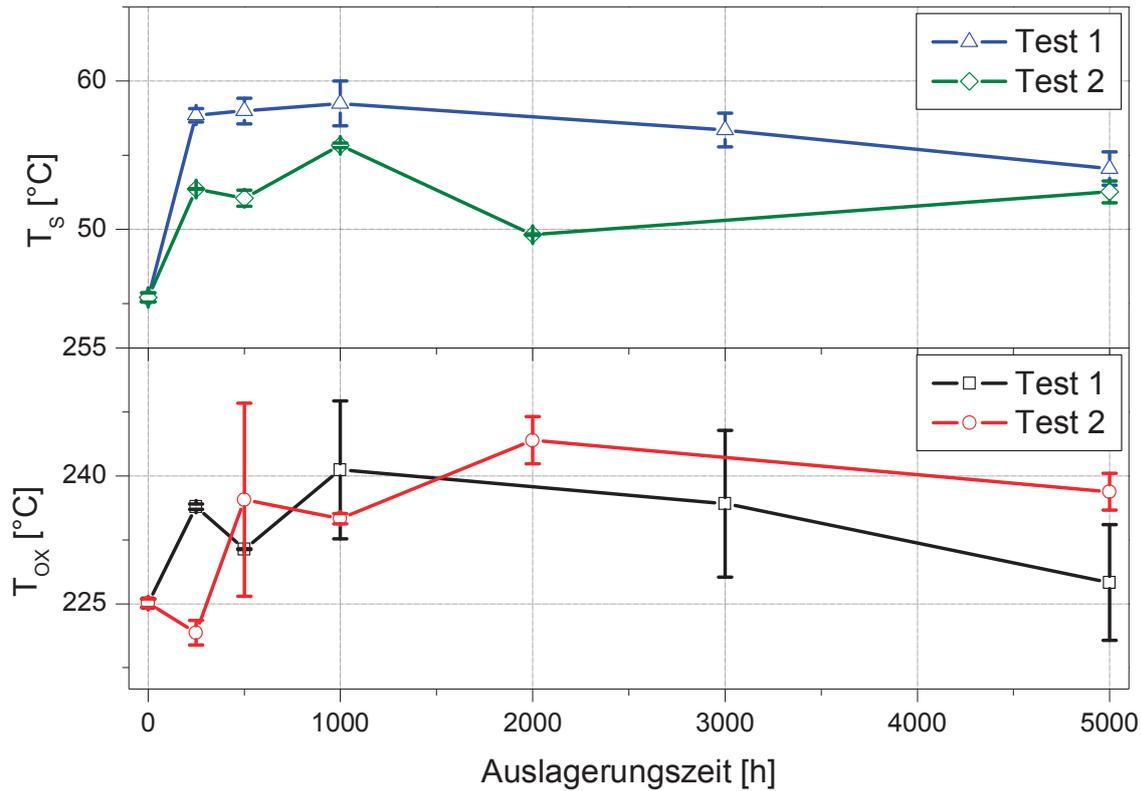


Abb. 4.28: Schmelz- (1. Run) und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem EVA.

Abbildung 4.29 zeigt die 1. Aufheizkurve von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1. Die Aufheizkurven machen für beide Dampf Heat Tests eine Verschmälerung des Hauptschmelzpeaks und eine steigende Schmelzpeaktemperatur mit steigender Auslagerungszeit deutlich. Dies ist auf den Tempereffekt zurückzuführen. Das Ausbilden einer Schulter im 1. Aufheizvorgang lässt sich auf zunehmende Nachkristallisation (vgl. EVA) über die Auslagerungszeit zurückführen. Die Verschiebung der Schmelzpeaktemperaturen zu höheren Werten basiert vermutlich auf Perfektion der Kristallstrukturen. Die schmaler werdenden Schmelzpeaks lassen auf eine Vereinheitlichung der Lamellendicke schließen (Ehrenstein et al., 2003).

Bei Dampf Heat Test 1 im 1. Aufheizvorgang erhöht sich die Temperatur des Schmelzpeaks (s. Abb. 4.30) von 90 bis auf 99 °C nach 5000 h. In der 2. Aufheizkurve bleibt die Temperatur des Schmelzpeaks bei 90 °C und des Kristallisationspeaks bei 64 °C nahezu konstant über die Auslagerungszeit. Der Kristallinitätsgrad erhöht sich marginal von 26 auf 28 % nach 5000 h. Im 1. Aufheizvorgang bei Test 2 fällt die Temperatur des Schmelzpeaks von 90 bis auf 85 °C nach 1000 h und erhöht sich bis auf 89 °C nach 5000 h. Die Temperatur des Schmelzpeaks von 90 °C im 2. Aufheizvorgang und die Temperatur des

Kristallinitätspeaks von 64 °C bleiben nahezu unverändert über die Auslagerungszeit. Der Kristallinitätsgrad fällt von 26 bis auf 17 % nach 1000 h ab und steigt bis auf 27 % nach 5000 h an.

In Abb. 4.30 sind die Schmelzpeak- und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1 über alle Alterungsschritte dargestellt. Die Oxidationstemperatur fällt sowohl bei Damp Heat Test 1 als auch bei Damp Heat Test 2 von anfänglich 222 °C auf Werte zwischen 211 und 213 °C nach 5000 h ab. Besonders signifikant ist der Abfall nach 500 h Auslagerungszeit.

Abbildung 4.31 zeigt die 1. Aufheizkurve von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2 für beide Tests. Die Aufheizkurven von Ionomer 2 zeigen nach Damp Heat Test 1 eine Verschmälerung des Schmelzpeaks und die Verschiebung der Schmelzpeaktemperatur zu höheren Werten. Bei Damp Heat Test 2 verbreitert sich der Schmelzpeak mit steigender Auslagerungszeit. Die Verschmälerung des Schmelzpeaks und die Verschiebung der Peaktemperatur lassen sich auf morphologische Umwandlungen und eine Vereinheitlichung der Lamellendicke zurückführen. Bei Damp Heat Test 2 findet vermutlich eine zunehmende Sekundärkristallisation und damit verbunden eine Verbreiterung der Lamellendickenverteilung statt (Ehrenstein et al., 2003). Bei Test 1 sind die Hauptpeaktemperaturen im 1. und im 2. Aufheizvorgang (s. Abb. 4.32) nahezu konstant bei 99 °C. Im Abkühlvorgang bleiben die Kristallisationspeaktemperaturen nahezu konstant bei 67 °C (mit Ausnahme von 73 °C bei 250 und 5000 h) und bei 79 °C über die Auslagerungszeit. Der Kristallinitätsgrad ist nahezu unverändert bei 32 %. Auch bei Damp Heat Test 2 sind die Schmelzpeaktemperaturen, die Kristallisationspeaktemperaturen und die Kristallisationsgrade weitgehend unabhängig von der Auslagerung.

In Abb. 4.32 sind die Schmelzpeak- und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2 für beide Damp Heat Tests dargestellt. Die Oxidationstemperatur sinkt bei Damp Heat Test 1 von 248 bis auf 228 °C nach 5000 h ab. Bei Damp Heat Test 2 ist der Abfall der Oxidationstemperatur etwas weniger signifikant.

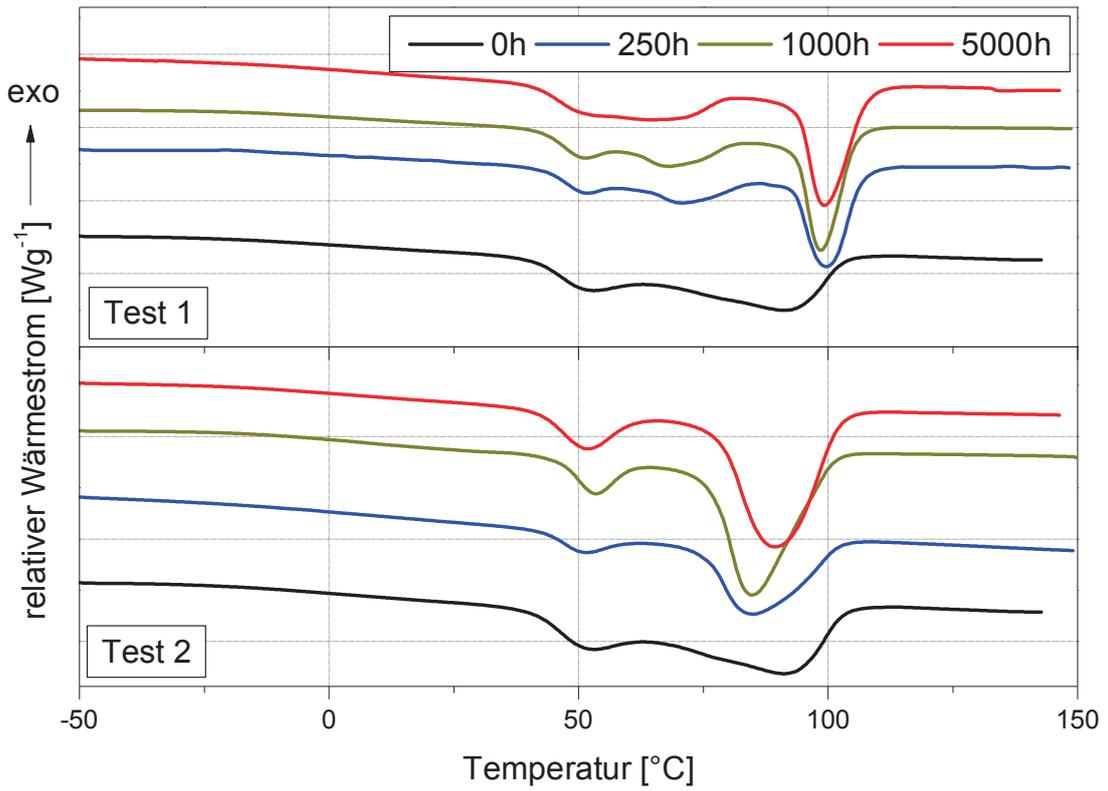


Abb. 4.29: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

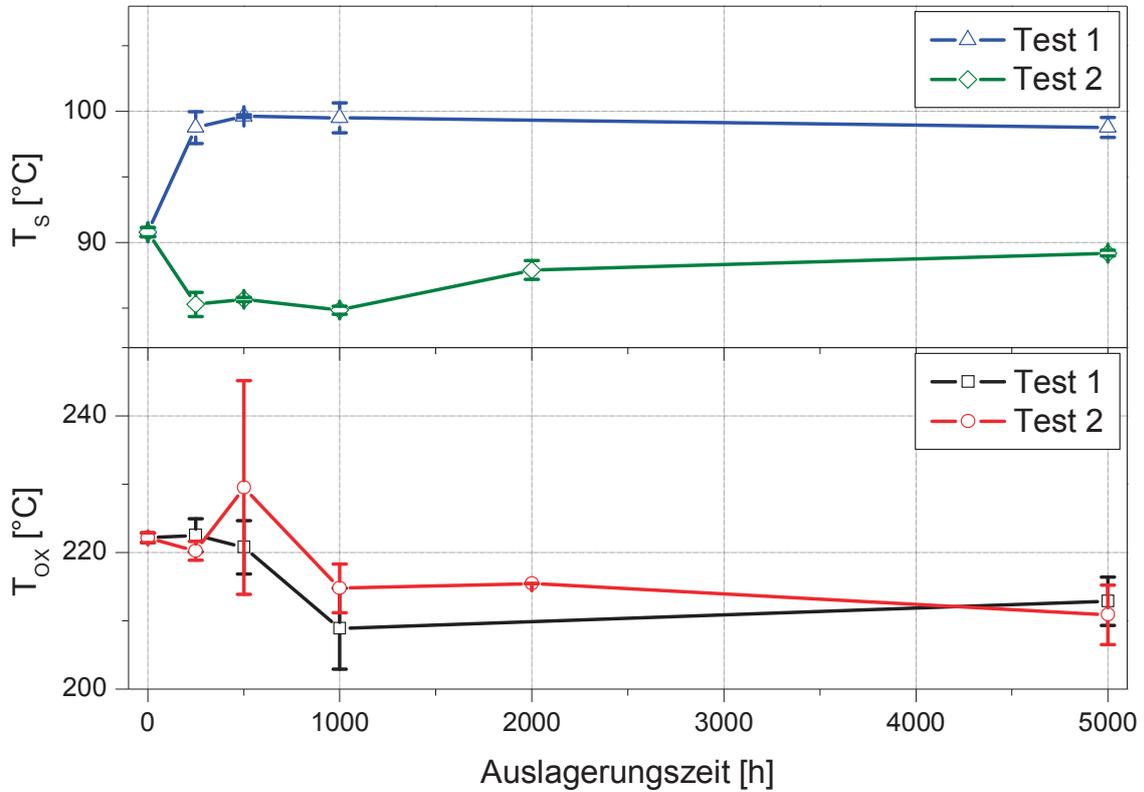


Abb. 4.30: Schmelzpeak- (1. Run) und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

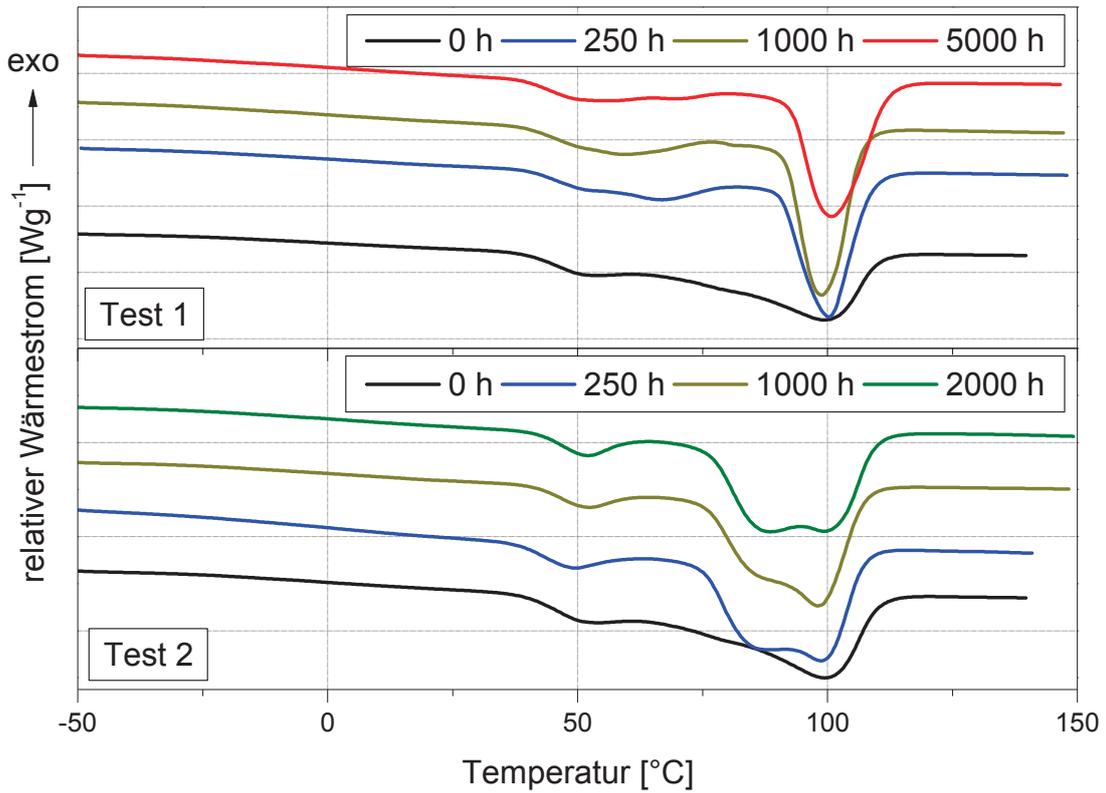


Abb. 4.31: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2.

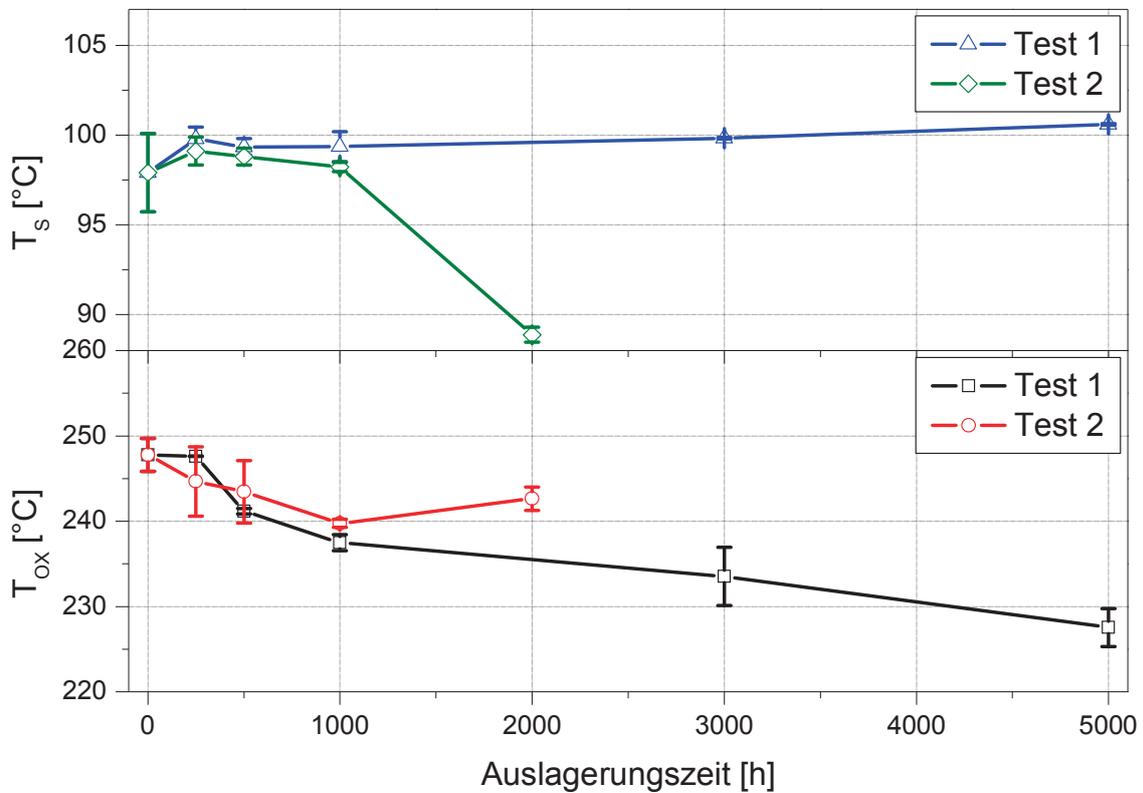


Abb. 4.32: Schmelzpeak- (1. Run) und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2.

Die Zugprüfung eignet sich um den Unterschied zwischen globalen und lokalen Alterungsmechanismen und chemischer und physikalischer Alterung aufzuzeigen (Wallner, 2000; Oreski, 2008). Globale Effekte werden durch den Bruchweg aus den gekerbten Prüfungen charakterisiert. Im Gegensatz dazu erlaubt die Bruchdehnung Aussagen über lokale Alterungsprozesse. Die physikalische Alterung, wie die Nachkristallisation, ist im Anstieg des E-Moduls und der Fließspannung identifizierbar. Die chemische Alterung ist im Abfall der Bruchspannung und der Bruchdehnung erkennbar (Wallner, 2000; Oreski, 2008).

Abbildung 4.33 zeigt die Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem EVA. Der Verlauf der Spannungs-/Dehnungskurven lässt auf einen duktilen Werkstoff mit ausgeprägter Streckgrenze schließen.

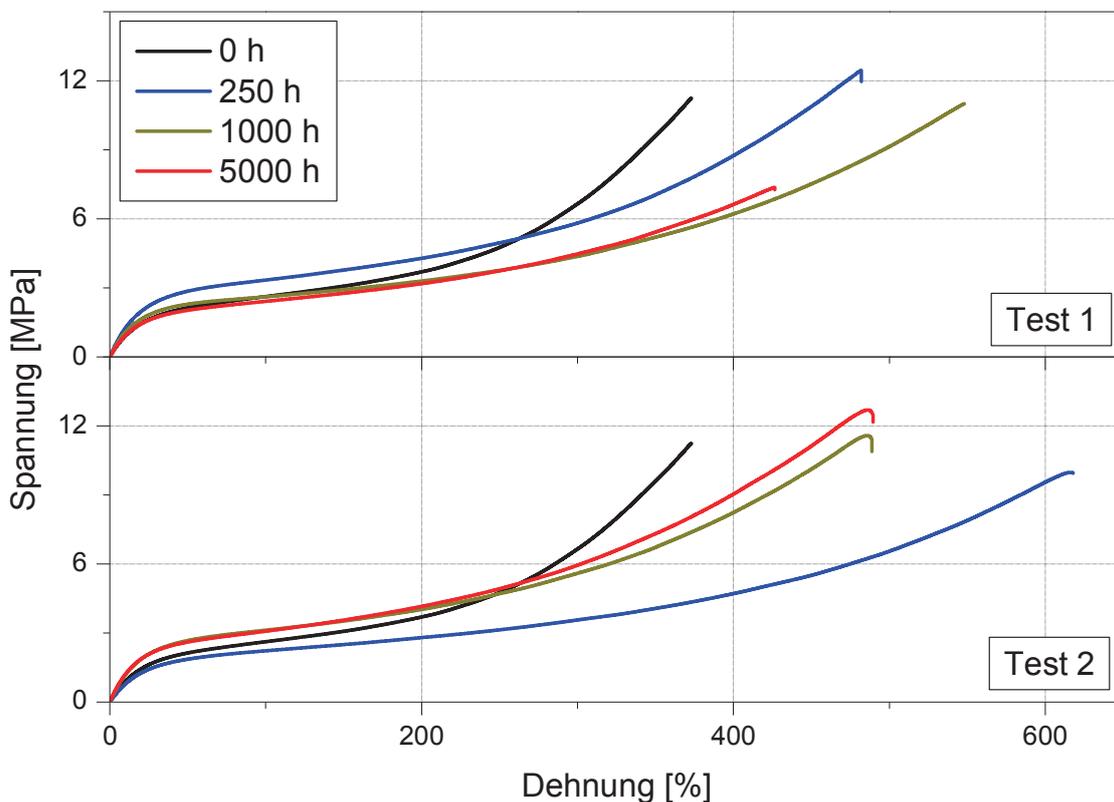


Abb. 4.33: Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem EVA.

In Abb. 4.34 sind die Bruchspannung, die Bruchdehnung und der E-Modul als Funktion der Lagerungszeit dargestellt. Bei Test 1 erhöht sich die Bruchspannung von 10 bis auf 14 MPa nach 5000 h. Die Bruchdehnung erhöht sich von 374 bis auf 536 % und sinkt bis auf 427 % nach 5000 h ab. Der E-Modul zeigt nur geringe Veränderungen. Bei Test 2 ist die Bruchspannung von 10 MPa nahezu konstant bis 2000 h und erhöht sich nach 5000 h auf 14 MPa. Die Bruchdehnung steigt von

374 bis auf 655 % nach 500 h an und sinkt nach 5000 h auf 496 % ab. Der E-Modul variiert nur geringfügig.

Die anfängliche Erhöhung der ultimativen Kennwerte Bruchspannung und Bruchdehnung ist vermutlich auf Nachkristallisation oder Nachvernetzung zurückzuführen. Danach dürfte es zu Molmassenabbau und damit zum alterungsbedingten Abfall der ultimativen Kennwerte kommen. Interessanterweise sind die Unterschiede in den ultimativen Kennwerten bei Dampf Heat Test 1 und Dampf Heat Test 2 nur gering. Signifikanter chemischer Abbau liegt vermutlich nicht vor.

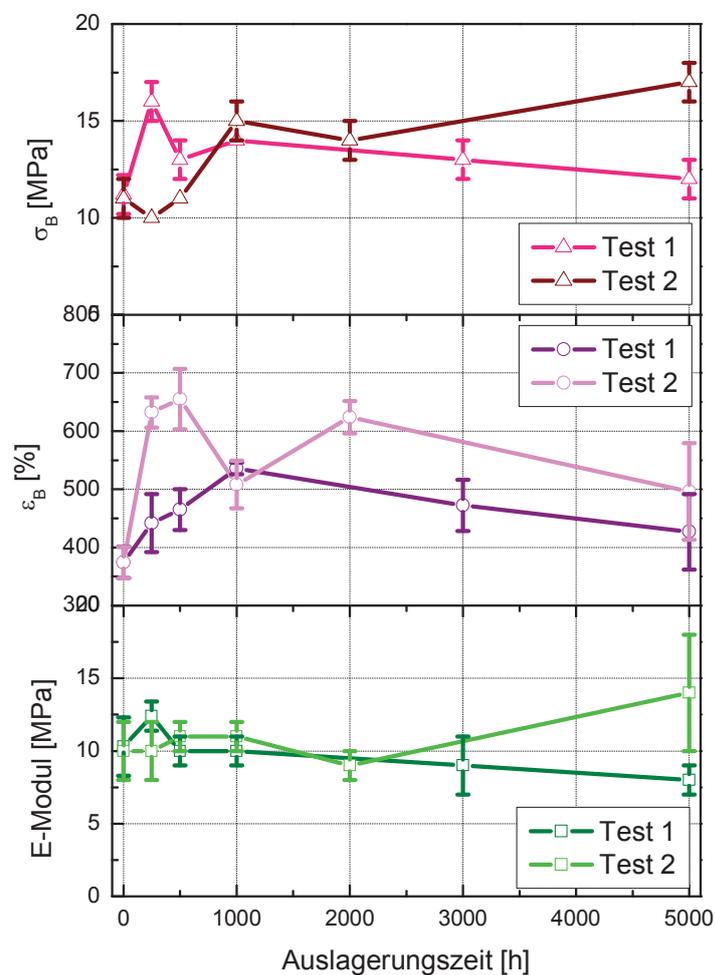


Abb. 4.34: Bruchdehnung, Bruchspannung und E-Modul von ungealtertem und gealtertem EVA.

Bei den gekerbten Zugversuchen zeigen die Kraft-/Wegkurven größere Streuung als die Spannungs-/Dehnungskurven bei den ungekerbten Zugversuchen. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass nicht alle Proben exakt gleich gekerbt wurden. Zudem lagen bei den Folien signifikante Dickenunterschiede vor, die bei den Kennwerten der gekerbten Versuche nicht Berücksichtigung fanden. In Abb. 4.35

sind die Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem EVA dargestellt. Im gekerbten Zugversuch wurden die maximale Kraft und der Bruchweg ermittelt. Die Erhöhung der Steigung der Kraft-/Wegkurven nach Auslagerung ist vermutlich auf die Nachkristallisation zurückzuführen. Sowohl bei Damp Heat Test 1 als auch bei Damp Heat Test 2 ist bei den ausgelagerten Proben eine Tendenz zu steigenden Maximalkräften gegenüber den ungealterten Proben festzustellen. Auch dies ist vermutlich durch die physikalische Alterung bedingt. Beim Bruchweg ist bei Damp Heat Test 1 und Damp Heat Test 2 keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Demzufolge liegt bei den untersuchten Proben noch keine signifikante globale Alterung vor. Bei Damp Heat Test 1 erhöht sich die maximale Kraft von 29 auf 36 N nach 5000 h Auslagerung. Der Bruchweg von 23 mm zeigt keine eindeutigen Tendenzen über die Alterungszeit. Bei Damp Heat Test 2 steigt die maximale Kraft von 29 auf 39 N bis nach 1000 h und fällt bis nach 5000 h auf 32 N ab. Der Bruchweg erhöht sich von 23 auf 34 mm bis nach 2000 h und sinkt nach 5000 h auf 21 mm ab.

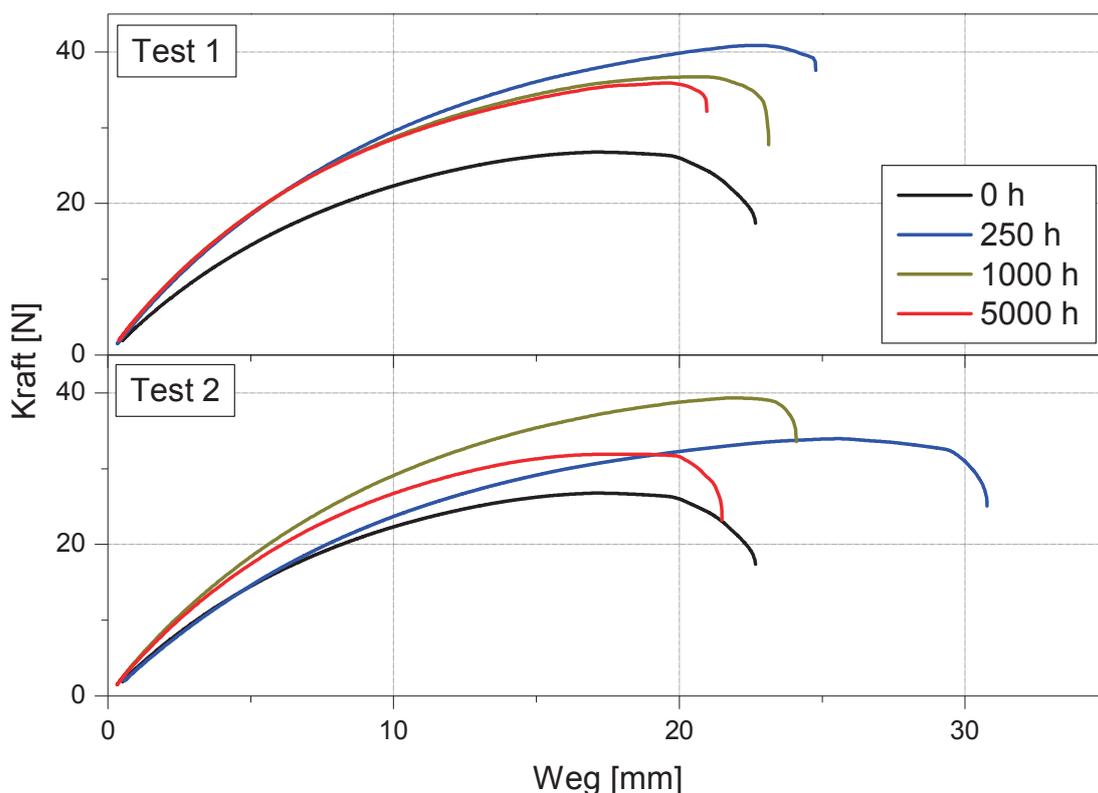


Abb. 4.35: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem EVA.

Abbildung 4.36 zeigt die Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1. Die Spannungs-/Dehnungskurven von Ionomer 1 zeigen duktilen Verhalten und hohe Flexibilität mit keiner ausgeprägten Streckgrenze ähnlich

wie EVA. Bei Test 1 zeigen die Bruchspannung und die Bruchdehnung einen kontinuierlichen Abfall über die Auslagerungszeit, wobei die signifikanteste Reduktion bereits nach 1000 h auftritt (s. Abb. 4.37). Im Gegensatz zu EVA ist trotz der über DSC detektierten physikalischen Veränderungen kein Anstieg in den ultimativen Kennwerten feststellbar. Bei Dampf Heat Test 2 zeigt die Bruchdehnung eine fallende Tendenz. Die Bruchspannung ist nahezu unverändert. Der E-Modul und die Fließspannung zeigen sowohl für Test 1 als auch Test 2 eine tendenzielle Zunahme.

Bei Ionomer 1 zeigen die Kraft-/Wegkurven ebenso wie bei EVA stärkere Streuung als die Spannungs-/Dehnungskurven der ungekerbten Proben (s. Abb. 4.38). Bei Test 1 erhöht sich ab 250 h und bei Test 2 ab 1000 h die Steigung der Kraft-/Wegkurven. Dies ist vermutlich auf die Nachkristallisation des Materials zurückzuführen, was sich mit den Ergebnissen der DSC Messungen deckt. Weiters ist bei beiden Tests eine Erhöhung der maximalen Kräfte beobachtbar.

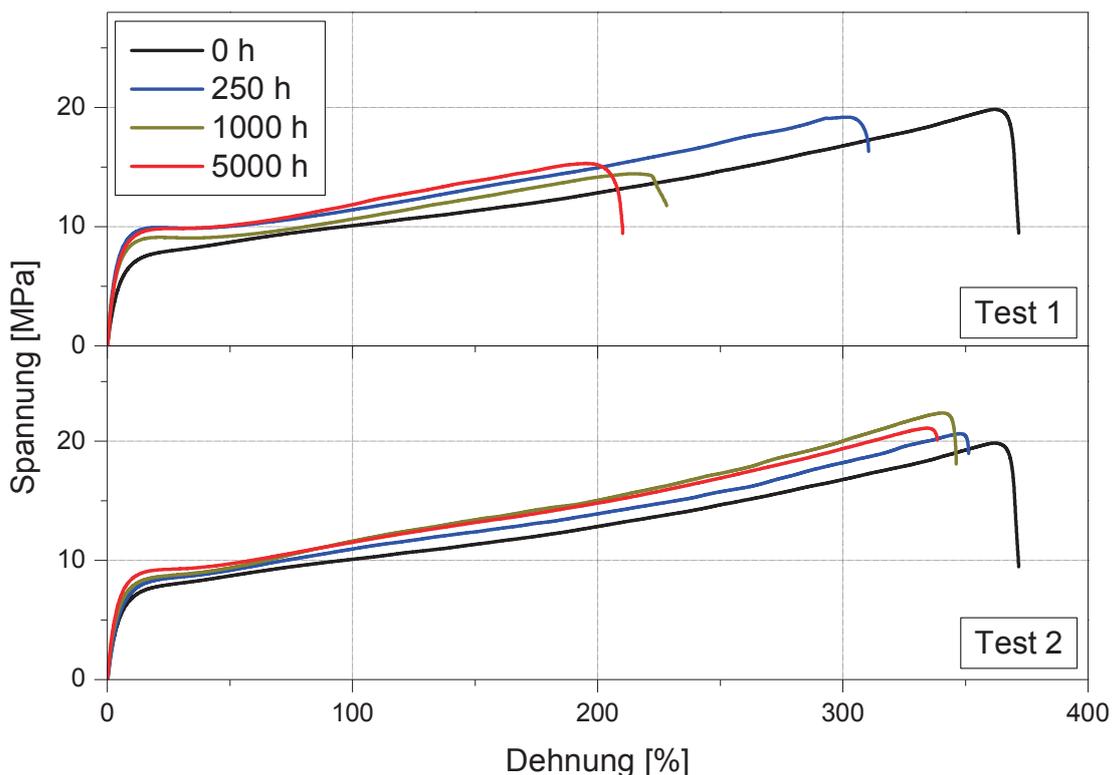


Abb. 4.36: Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

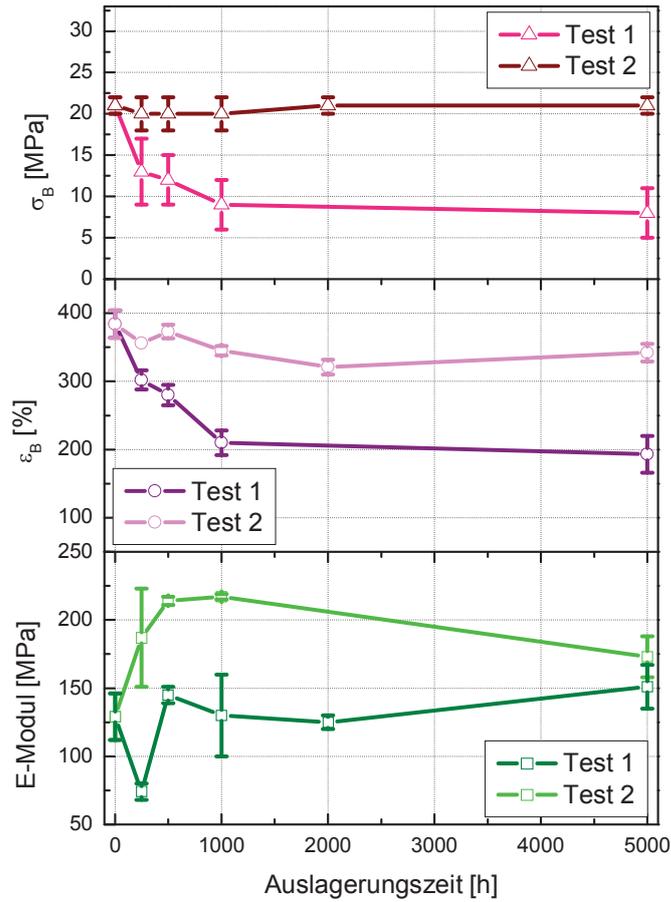


Abb. 4.37: Bruchspannung, Bruchdehnung und E-Modul von ungealtertem und ungealtertem Ionomer 1.

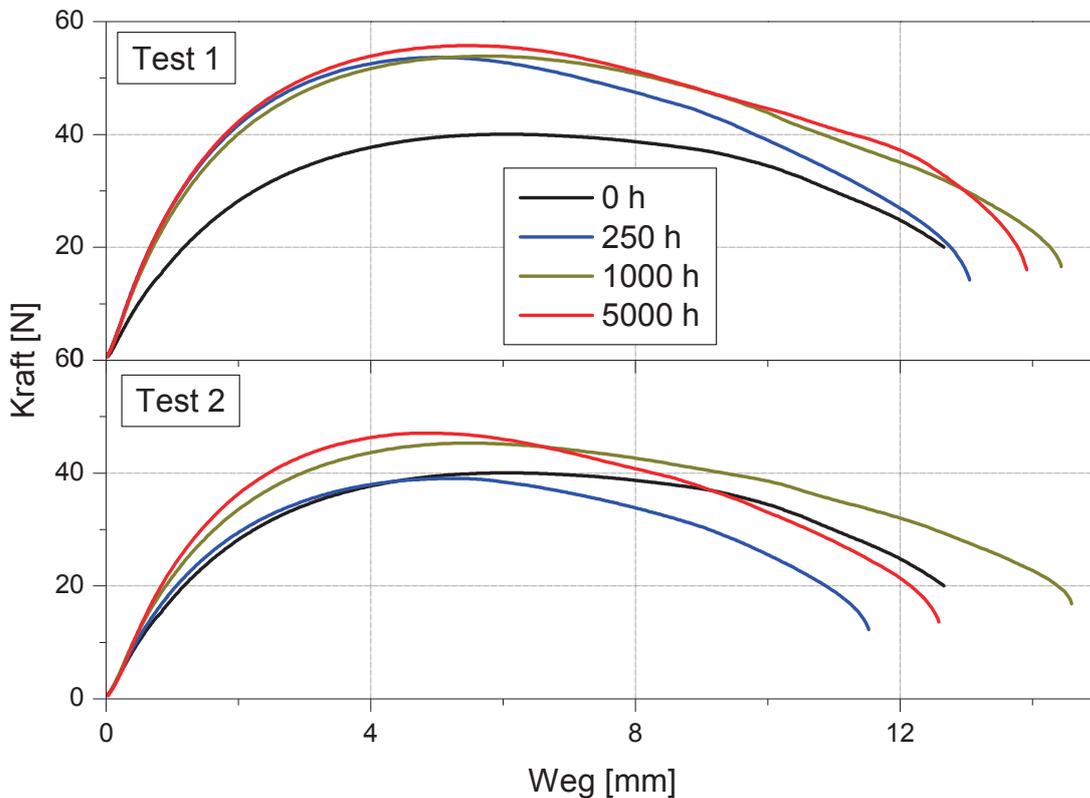


Abb. 4.38: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 1.

Abbildung 4.39 zeigt die Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2. Wie für EVA und Ionomer 1 ist ein duktiles Verhalten und hohe Flexibilität erkennbar. Nach Test 1 ergibt sich ein Abfall in der Bruchdehnung, der Bruchspannung, aber auch in der Fließspannung (s. Abb. 4.40). Der E-Modul bleibt nahezu konstant über die Auslagerungszeit. Bei Dampf Heat Test 2 zeigen die Bruchspannung, die Bruchdehnung, der E-Modul und die Fließspannung bis 5000 h fallende Tendenzen. Im Vergleich zu Ionomer 1 ist insbesondere der Abfall der ultimativen Kennwerte nach Test 2 auffällig. Insofern dürfte Ionomer 2 beim Dampf Heat Test bei geringeren Temperaturen sensitiver mit lokaler Alterung reagieren.

Wie schon bei Ionomer 1 beschrieben, zeigen die Kraft-/Wegkurven von Ionomer 2 eine stärkere Streuung als die Spannungs-/Dehnungskurven (s. Abb. 4.41). Die Steigung der Kraft-/Wegkurven und die Maximalkräfte haben sich bei Test 1 ab 250 h und bei Test 2 ab 1000 h erhöht. Anhand der Bruchwegwerte sind keine eindeutigen Tendenzen bei beiden Tests feststellbar. Für Ionomer 2 ist somit keine globale Alterung infolge Dampf Heat Test ableitbar.

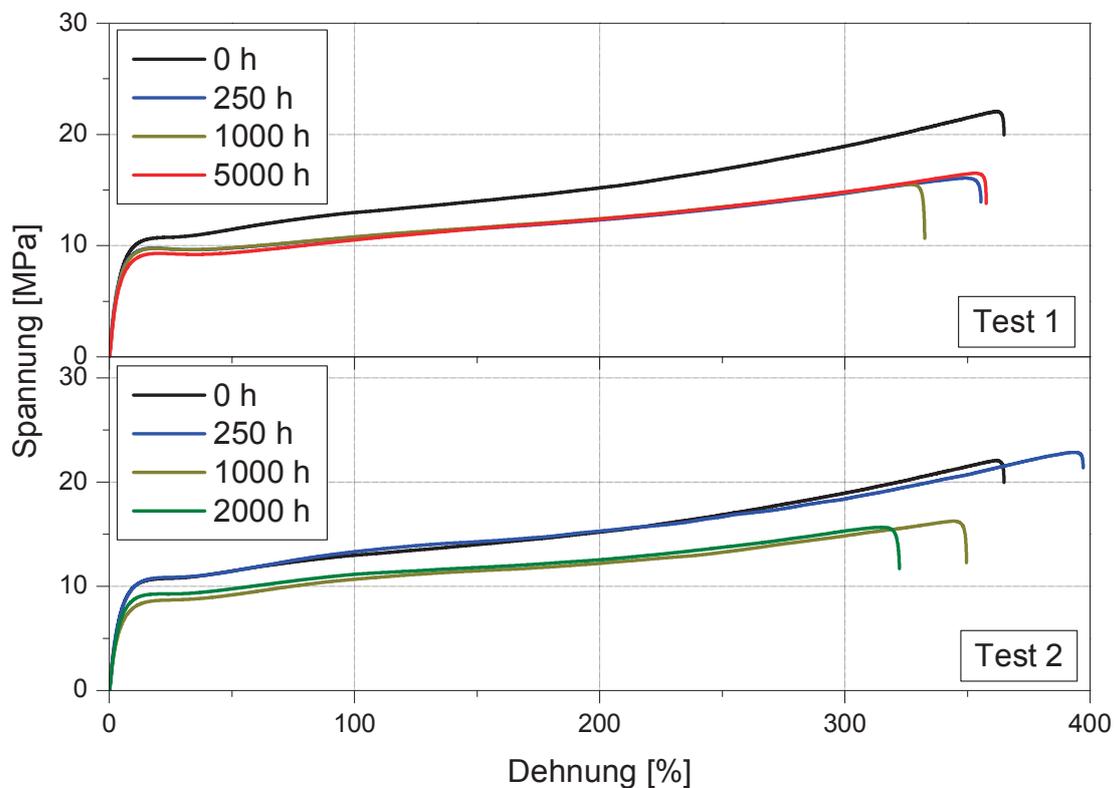


Abb. 4.39: Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2.

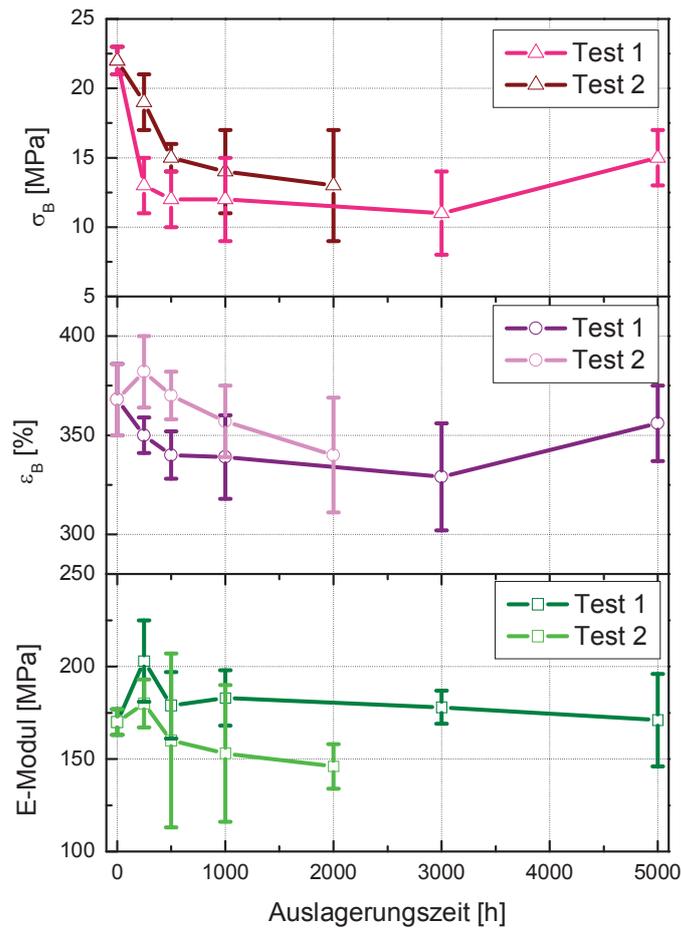


Abb. 4.40: Bruchspannung, Bruchdehnung und E-Modul von ungealtertem und ungealtertem Ionomer 2.

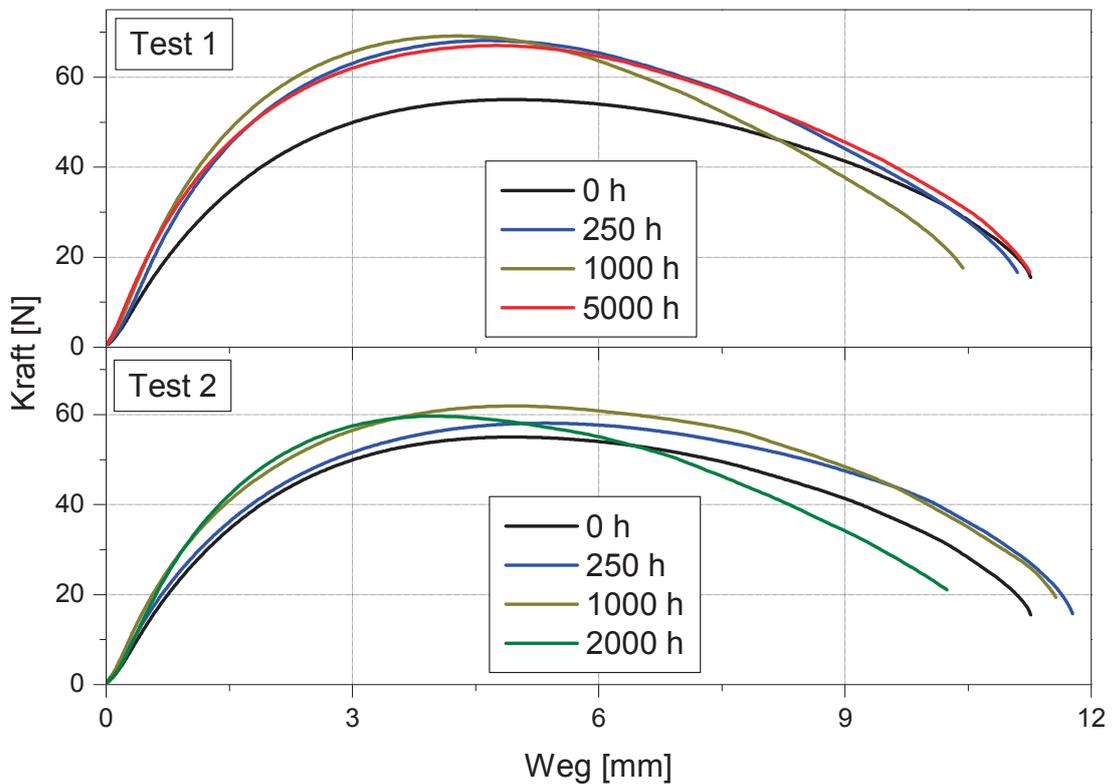


Abb. 4.41: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem Ionomer 2.

4.2.2 Verglasungs-/Rückseitenmaterial

In Abb. 4.42 und Abb. 4.43 sind die ATR Spektren des gealterten Verglasungs- und Rückseitenmaterials Europlex für beide Dampf Heat Tests als Funktion der Lagerungszeit dargestellt. Bei Test 1 sind bei Europlex nur Veränderungen in der Intensität der Gesamtkurven, allerdings ohne Unterschied zwischen Vorder- und Rückseite, beobachtbar. Lediglich nach 5000 h bei Test 2 waren Hinweise auf Oxidation erkennbar. Einerseits ist die OH Bande im Bereich von 3600 bis 3100 cm^{-1} stärker ausgeprägt. Andererseits sind zusätzliche C=O Banden bei 1638 und 1542 cm^{-1} beobachtbar. Auch auf der PVDF-Seite waren nach Test 1 keine Anzeichen für physikalische oder chemische Alterung erkennbar. Bei Test 2 ergaben sich nach 250 h zusätzliche Banden bei 3360 (OH), 2924 (CH_2), 2851 (CHO) und 1600 cm^{-1} (C-C). Nach 5000 h ist ein signifikanter Abfall der Gesamtintensität zu erkennen.

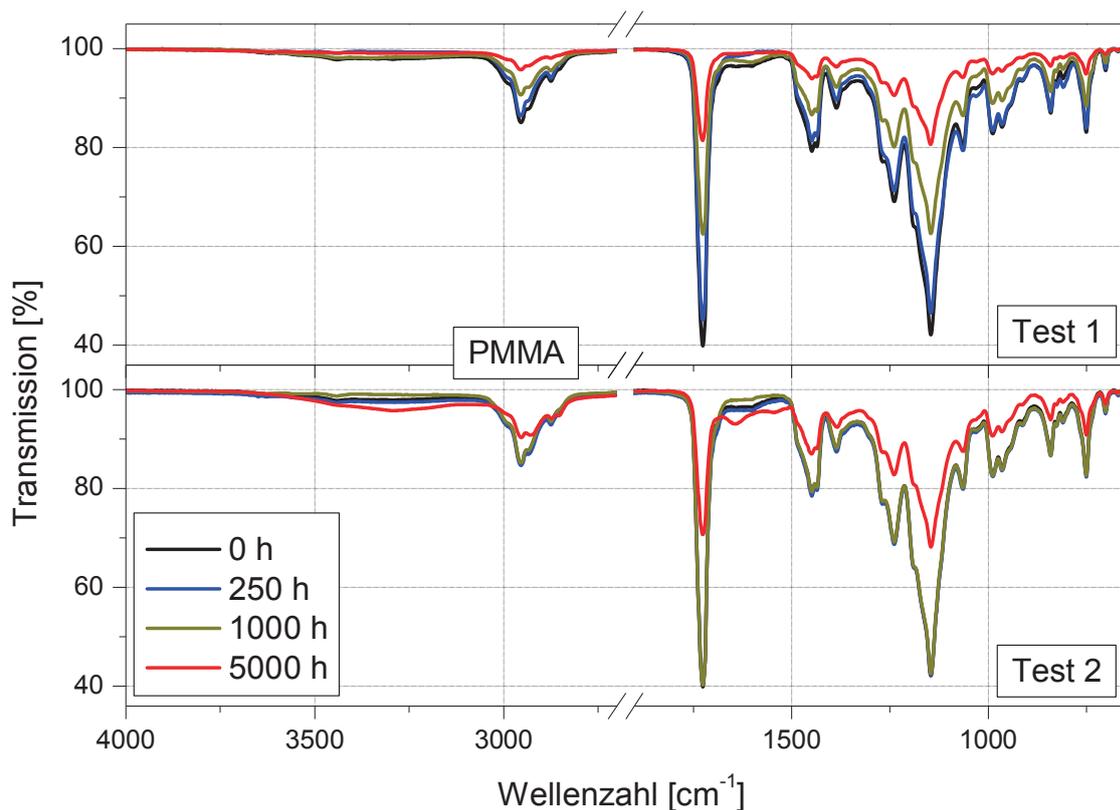


Abb. 4.42: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Europlex (PMMA-Seite).

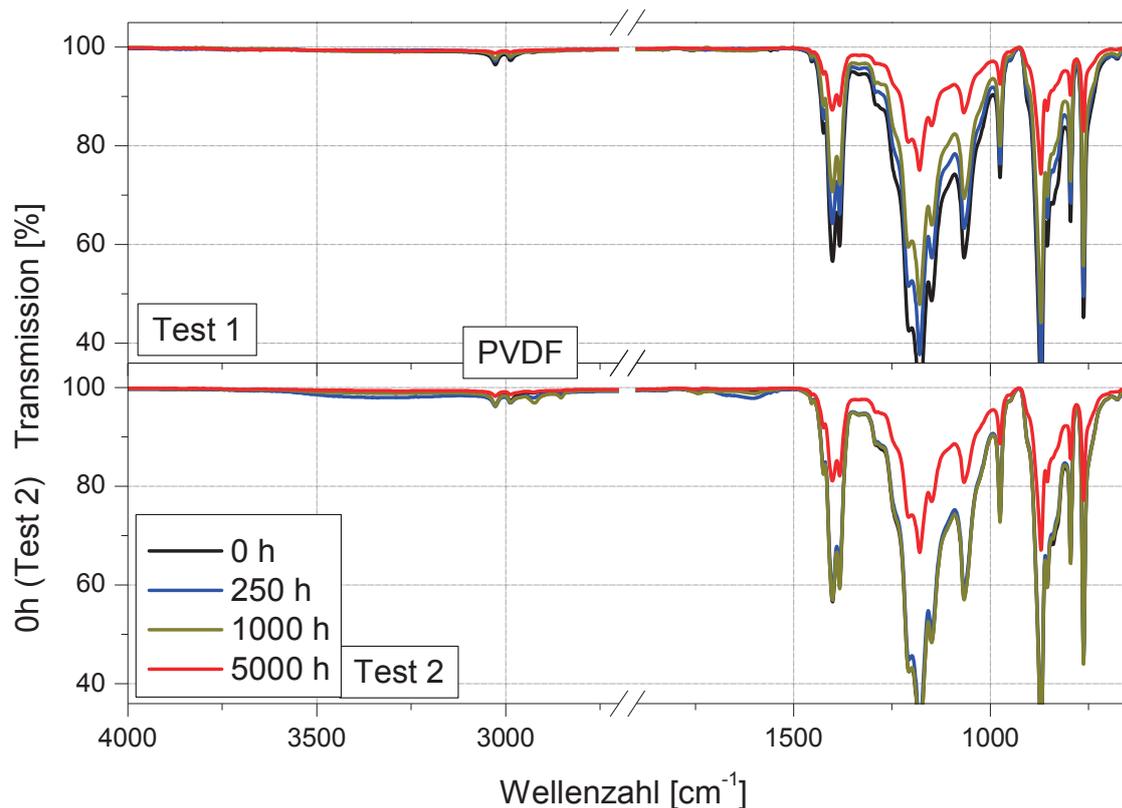


Abb. 4.43: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Europlex (PVDF-Seite).

Mittels UV/Vis/NIR Spektroskopie wurden die hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionswerte bestimmt. Abb. 4.44 zeigt die UV/Vis/NIR Spektren von ungealtertem und gealtertem Europlex. Die Darstellung beschränkt sich auf charakteristische Wellenlängenbereiche (250 bis 800 nm), in denen Veränderungen auf Grund Alterung feststellbar waren. Es ist nur bei Test 1 ein minimaler Abfall der hemisphärischen Transmission erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass nur bei Test 1, auf Grund der höheren Auslagerungstemperatur, Europlex im UV/Vis/NIR Bereich detektierbare Abbauprodukte bildet. Ab einem Spektralbereich von etwa 420 nm hin zu kürzeren Wellenlängen zeigt Europlex einen starken Abfall der Transmission, der durch die UV Absorption verursacht wird.

Abbildung 4.45 stellt die relativen Veränderungen der hemisphärischen Transmissions- und Reflexionsgrade dar. Zwischen Test 1 und Test 2 sind lediglich geringe Unterschiede beobachtbar. Bei Test 1 und Test 2 bleibt der hemisphärische Transmissionsgrad von 89 % nahezu unverändert. Auch der diffuse Transmissionsgrad von 4 % bleibt nach Test 1 nahezu konstant. Die ermittelten Werte für die reflektierte Strahlung zeigen keine signifikante Veränderung als Funktion der Lagerungszeit. Diese Ergebnisse der Transmissions- und

Reflexionsmessungen deuten darauf hin, dass Europlex über die Lagerungszeit nur insignifikant abgebaut wird.

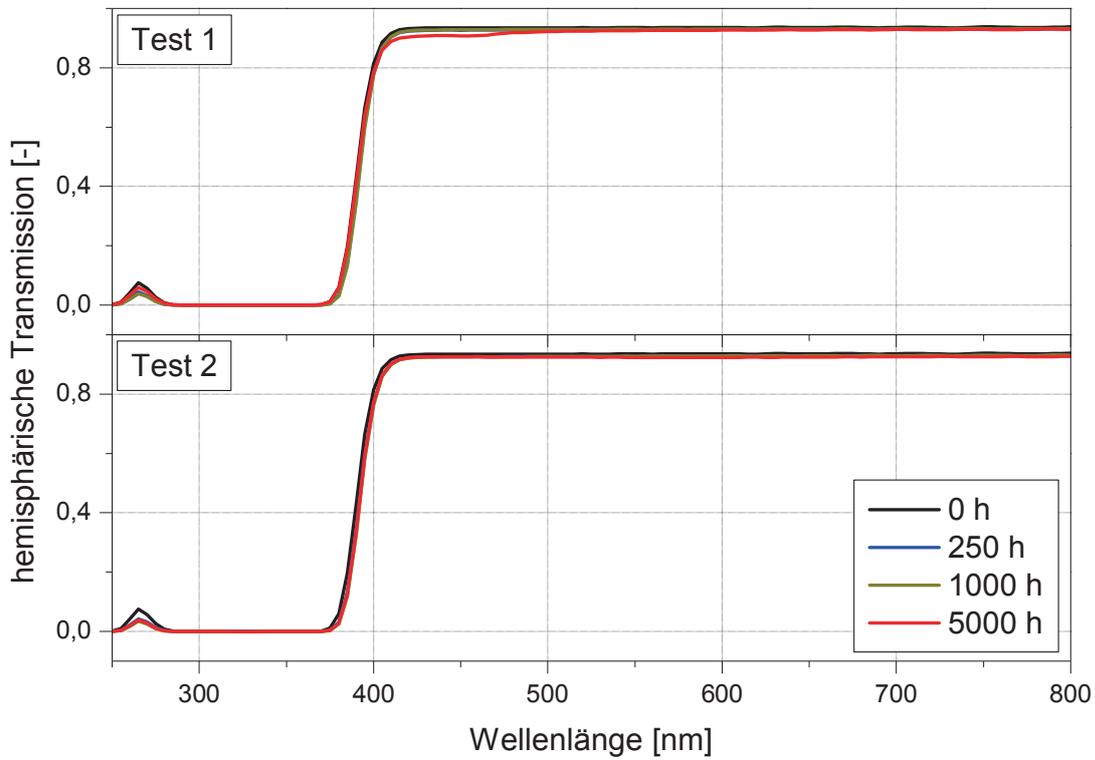


Abb. 4.44: Hemisphärische Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem Europlex.

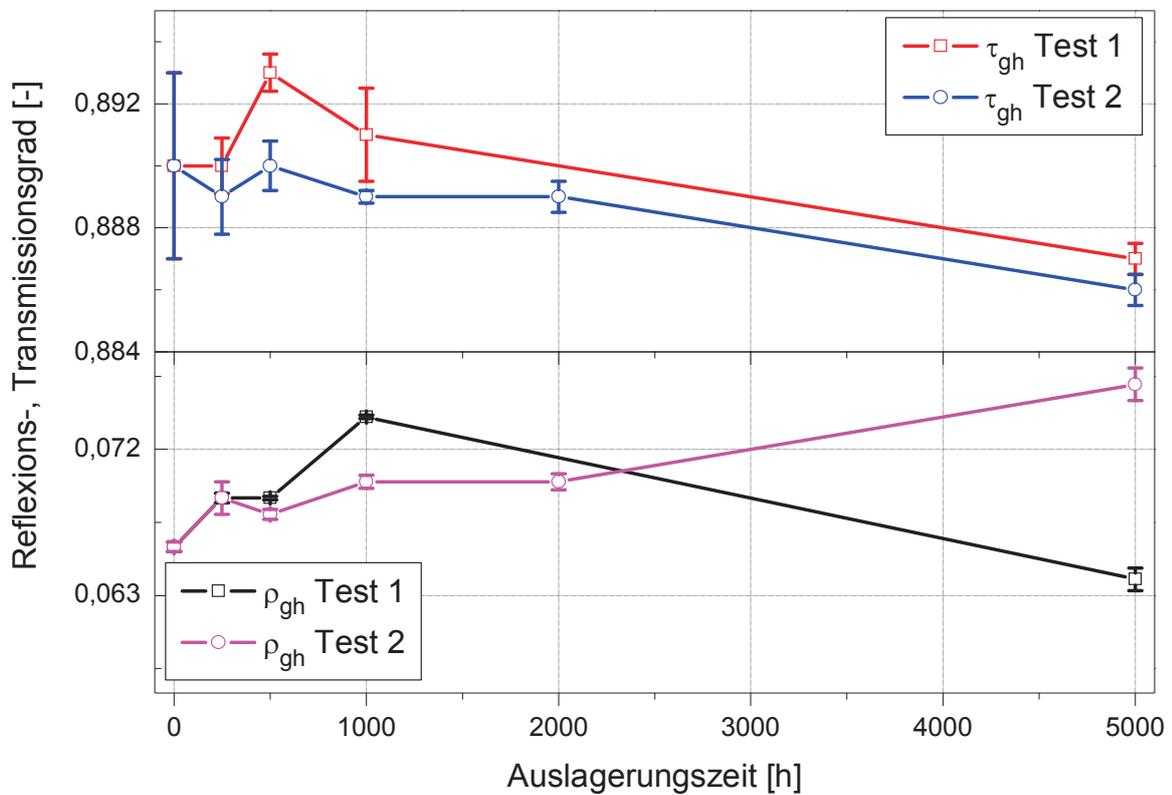


Abb. 4.45: Hemisphärische Reflexions-/Transmissionsgrade von Europlex als Funktion der Auslagerungszeit.

Abbildung 4.46 zeigt die 1. Aufheizkurve von ungealtertem und gealtertem Europlex. Bei Test 1 bleibt im 1. Aufheizvorgang die Schmelzpeaktemperatur von PVDF nahezu konstant bei 173 °C (s. Abb. 4.47). Der PVDF Glasübergang bei 67 °C ist in allen Auslagerungsstufen nur schwach ausgeprägt. In der 2. Aufheizkurve ist die Temperatur des Schmelzpeaks konstant bei 171 °C. Die Temperatur des Kristallisationspeaks liegt nahezu unabhängig von der Auslagerungszeit zwischen 136 und 138 °C an. Auch die Glasübergangstemperatur von PMMA veränderte sich von 96 bis auf 104 °C nach 5000 h nur marginal. Die Temperatur des PVDF Schmelzpeaks bleibt bei 172 °C über alle Alterungsschritte konstant. Bei Test 2 bleibt die Temperatur des Schmelzpeaks in der 1. Aufheizkurve konstant bei 174 °C nach allen Auslagerungsstufen. Die Temperatur des PVDF Glasübergangs ist weitgehend unbeeinflusst. Der Kristallisationspeak variiert zwischen 136 und 139 °C. Von Relevanz ist die Zunahme der Glasübergangstemperatur von PMMA (von 96 bis auf 104 °C) und der überlagerte Enthalpierreaxationspeak infolge physikalischer Alterung. Interessanterweise ist die physikalische Alterung nur bei Damp Heat Test 2 beobachtbar, wobei sie jedoch nach 250 h abgeschlossen sein dürfte. Bei Damp Heat Test 1 dürfte die Lagerungstemperatur von 85 °C schon zu nahe beim Glasübergang von PMMA liegen, weshalb die physikalische Alterung ausgelöscht wird. Die Temperatur des PVDF Schmelzpeaks bleibt nahe konstant bei 173 °C.

Abbildung 4.47 zeigt die Schmelzpeak- und Oxidationstemperaturen über alle Auslagerungsschritte für beide Damp Heat Tests. Bei Test 1 fällt die Oxidationstemperatur von 296 °C geringfügig ab. Im Gegensatz dazu ist bei Test 2 ein leichter Anstieg auf 304 °C beobachtbar. Der Rückgang der Oxidationstemperatur beruht einerseits auf dem Verbrauch des Oxidationsstabilisators und andererseits auf einer thermischen Schädigung des Polymers (Ling et al., 1996). Infolge des gewählten Versuchsaufbaus mit einem gelochten Tiegeldeckel ergibt sich eine hohe Streubreite und eine bedingte Reproduzierbarkeit der Oxidationstemperaturen (Ehrenstein et al., 2003).

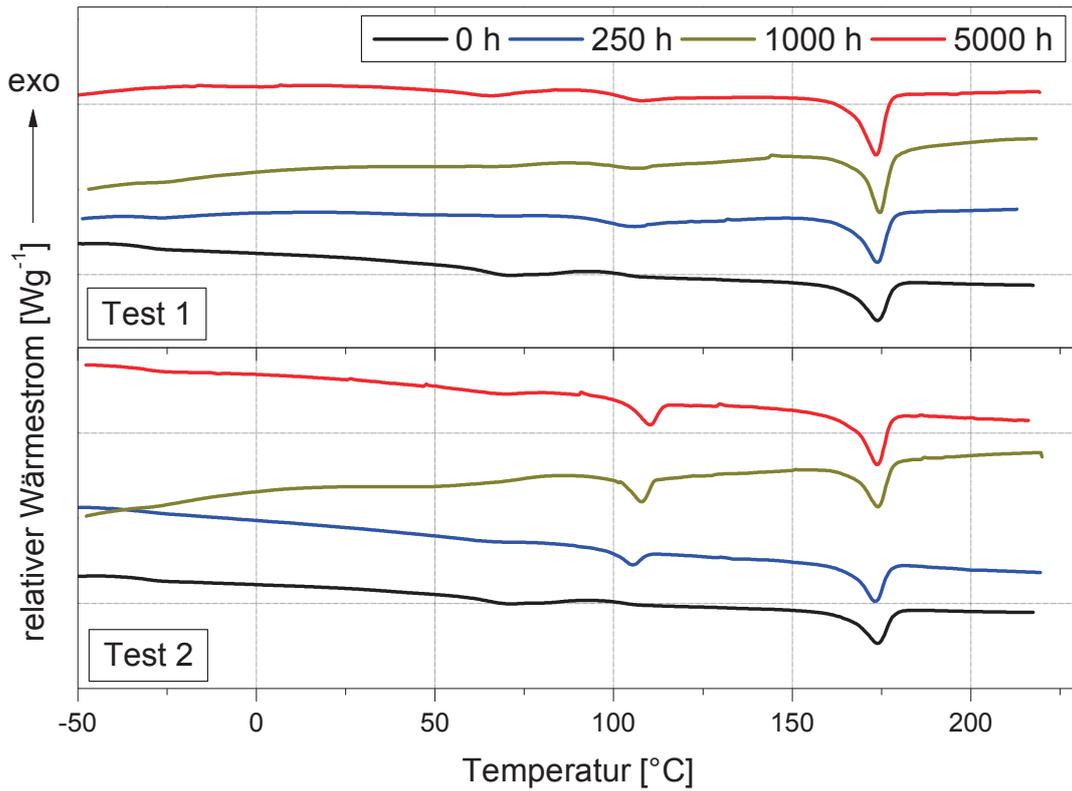


Abb. 4.46: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem Europlex.

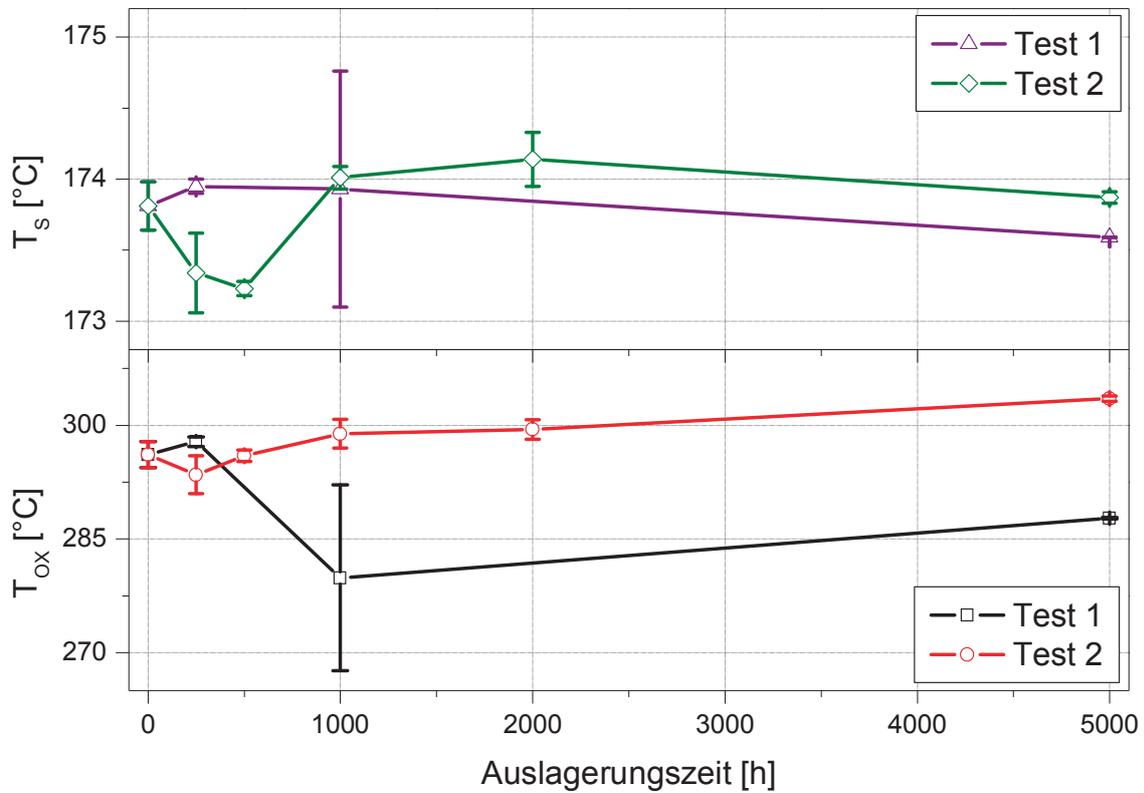


Abb. 4.47: Schmelzpeak- (1. Run) und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem Europlex.

Die durchgeführten Zugprüfungen zeigen die Auswirkungen der Auslagerung auf die mechanischen Eigenschaften. Das Polymerverglasungsmaterial Europlex war nur nach Test 2 mechanisch charakterisierbar. Bei Test 1 kam es zum Einrollen der Folien (s. Abb. 4.48). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Glasübergang von PMMA im Bereich der Lagerungstemperatur von 85 °C liegt und eingefrorene Eigenspannungen freigesetzt werden.



Abb. 4.48: Eingerolltes Europlex (Test 1).

Die Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Europlex nach Damp Heat Test 2 sind in Abb. 4.49 dargestellt. Die Kurven zeigen eine ausgeprägte Streckgrenze, die sich mit steigender Auslagerungszeit erhöht. Weiters ist ein Absinken der Bruchdehnung infolge Lagerung beobachtbar. Die Bruchspannung bleibt nahezu konstant über alle Alterungsschritte. Während des Anstiegs der Fließspannung mit physikalischen Alterungsprozessen verbunden ist, weist die Abnahme der Bruchdehnung auf lokale chemische Alterung hin.

In Abb. 4.50 sind die Bruchspannung σ_B , Bruchdehnung ε_B und E-Modul von ungealtertem und gealtertem Europlex über alle Alterungsschritte von Damp Heat Test 2 dargestellt. Die Bruchspannung steigt von 25 auf das Maximum von 28 MPa nach 500 h und erreicht das Minimum von 21 MPa nach 1000 h. Die Bruchdehnung erhöht sich von 82 auf 89 % und fällt bis auf 46 % nach 5000 h ab. Der E-Modul von 1155 MPa bleibt nahezu konstant über die Auslagerungszeit.

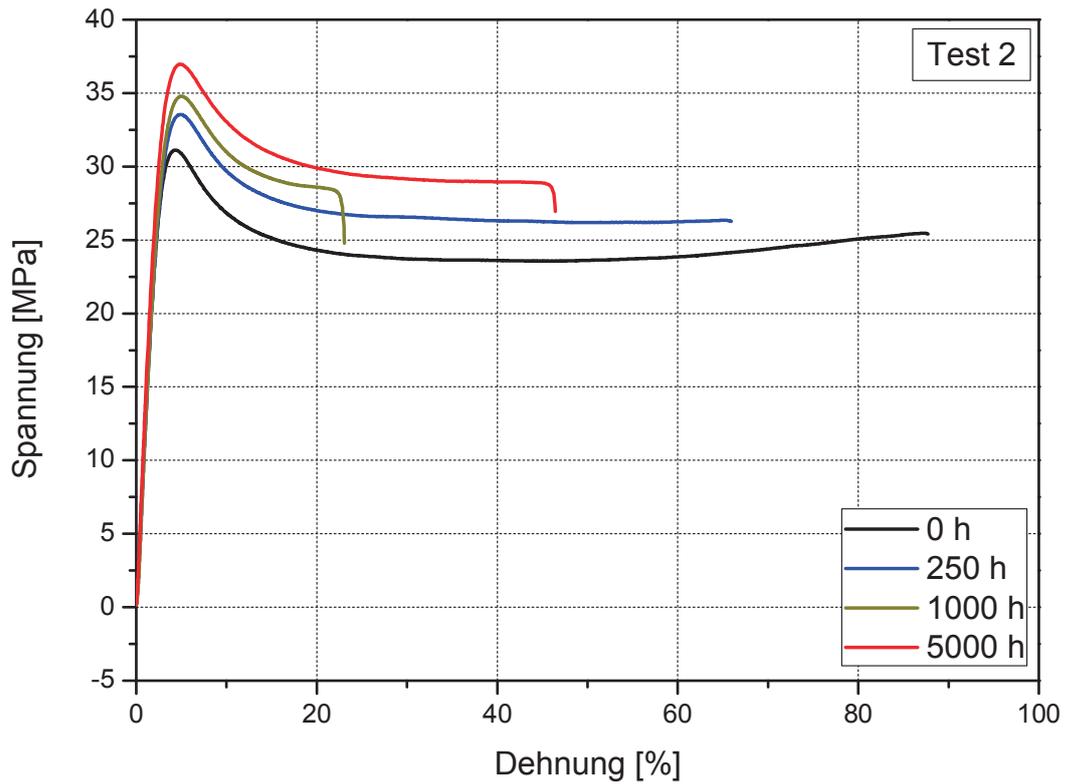


Abb. 4.49: Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem Europlex.

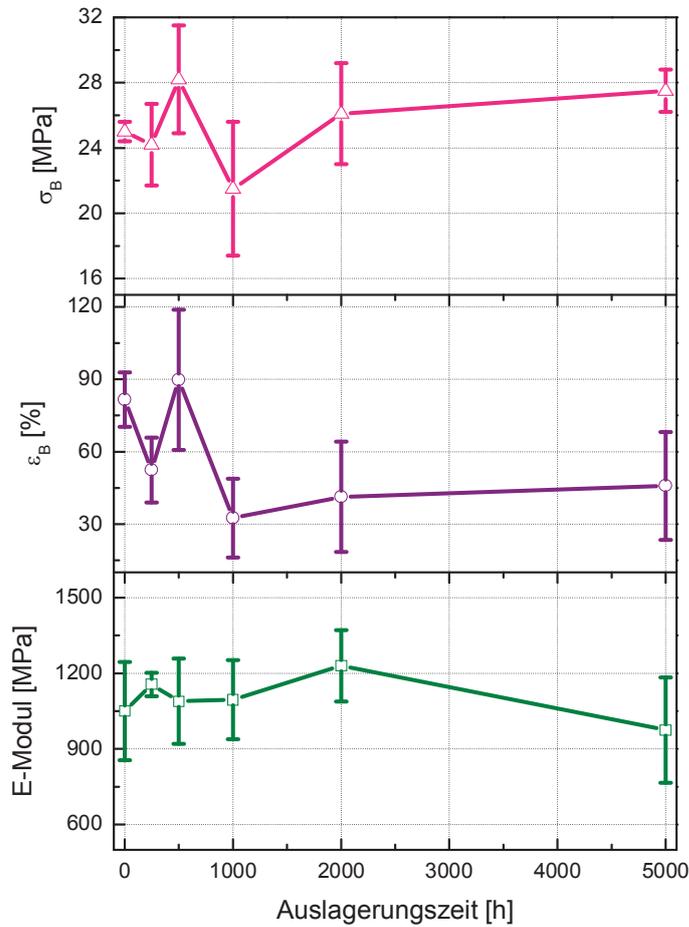


Abb. 4.50: Bruchspannung σ_B , Bruchdehnung ϵ_B und E-Modul von ungealtertem und gealtertem Europlex (Test 2).

Abbildung 4.51 zeigt die Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem Europlex über die Auslagerungszeit bei Test 2 dar. Im gekerbten Zugversuch wurden die maximale Kraft und der Bruchweg ermittelt. Die Kurven zeigen keine signifikanten Unterschiede als Funktion der Lagerungszeit. Lediglich in der Maximalkraft kommt es zu einer geringfügigen Erhöhung. Demzufolge liegt in der Europlex-Folie nach Damp Heat Test 2 keine signifikante globale Alterung vor.

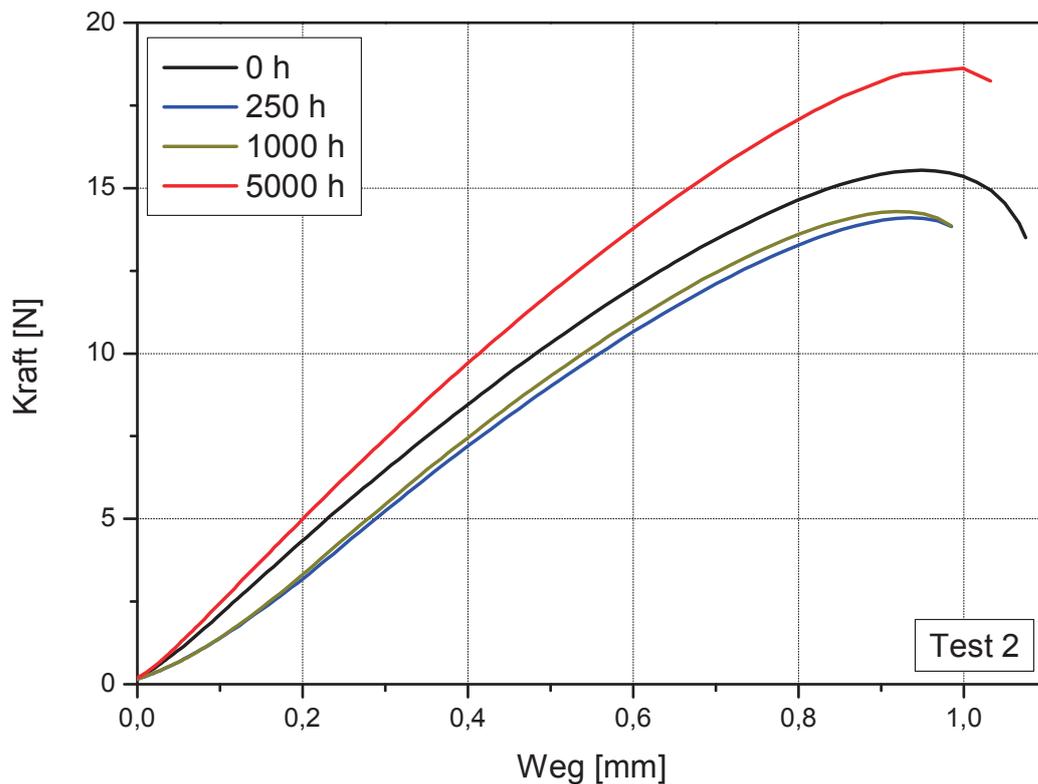


Abb. 4.51: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem Europlex (Test 2).

4.2.3 Rückseitenmaterialien

Die IR spektroskopischen Messungen im ATR Modus geben Aufschluss über den chemischen Aufbau bzw. dessen Veränderungen nach der Auslagerung. In Abb. 4.52 sind ATR Spektren des ungealterten und gealterten Rückseitenmaterials TPT dargestellt. Bei Test 1 ist ein Rückgang der OH Bande feststellbar. Zudem sinkt die Intensität der Spektren. Bei 1605 cm^{-1} sinkt der C(=O)O Additivpeak nach einer Auslagerungszeit von 250 h. Ab 5000 h sind zusätzliche Banden bei 1719 cm^{-1} (C=O Gruppe) und 1282 cm^{-1} (C-O) beobachtbar. Die CH Bande bei 719 cm^{-1} verschiebt sich zu 729 cm^{-1} und der Peak bei 667 cm^{-1} ist nicht mehr erkennbar. Bei Test 2 ist ebenfalls ein Rückgang der Gesamtintensität feststellbar. Nach 500 h erscheint bei der C(=O)O Additivbande (1605 cm^{-1}) ein weiterer schwacher C=O Peak bei 1640 cm^{-1} . Im Bereich von 1700 bis 1530 cm^{-1} haben sich sehr

schwache C=C-Banden bei 1653, 1607 und 1582 cm^{-1} entwickelt. Dies ist vermutlich auf die Abspaltung von Fluorwasserstoff zurückzuführen (Wentik et al., 1961).

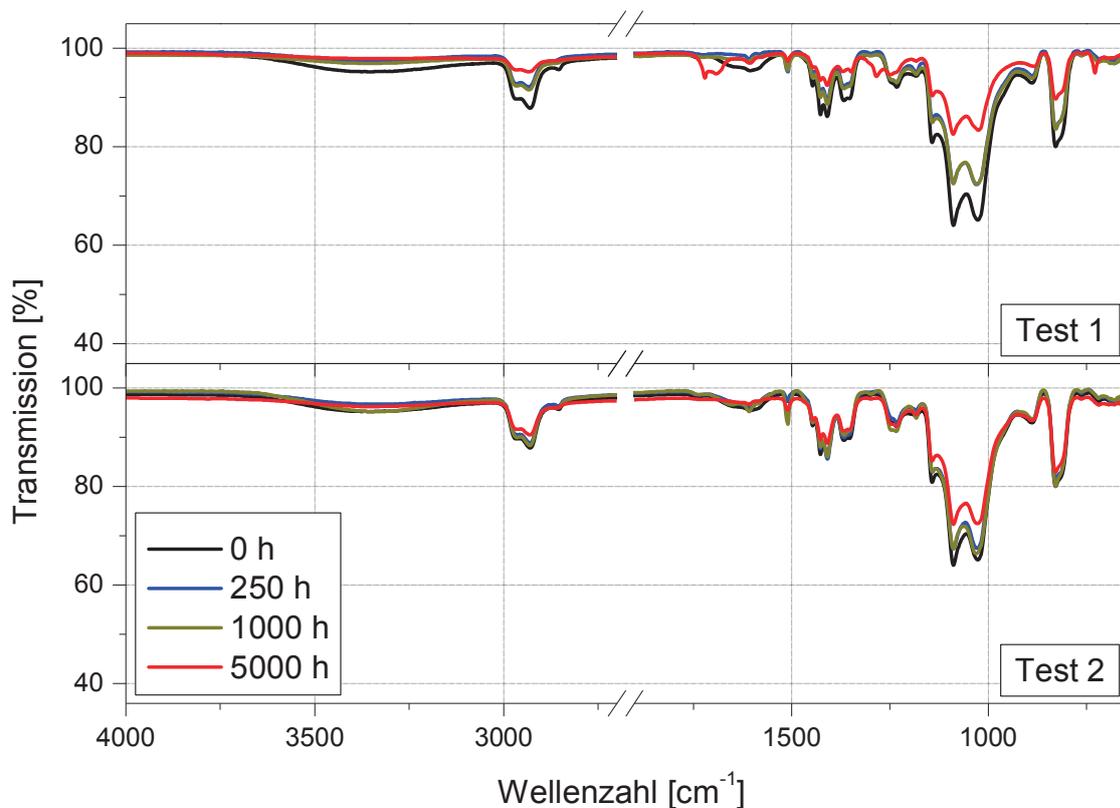


Abb. 4.52: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem TPT.

Die solaroptischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der UV/Vis/NIR Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.53 zeigt die UV/Vis/NIR Spektren von ungealtertem und gealtertem TPT. Die Darstellung beschränkt sich auf den charakteristischen Wellenlängenbereich von 250 bis 800 nm. Bei Test 1 ist nach 5000 h ein Abfall der hemisphärischen Reflexion beobachtbar. Dies bedeutet, dass es aufgrund von Abbauprodukten zur Absorption kommt.

Abbildung 4.54 stellt die relativen Veränderungen der hemisphärischen Reflexionsgrade von TPT dar. Bei Test 1 bleibt der hemisphärische Reflexionsgrad bis 1000 h konstant bei 71 %; danach fällt der Reflexionsgrad bis 64 % ab. Bei Test 2 verändert sich der hemisphärische Reflexionsgrad kaum.

Für Rückseitenmaterialien sind möglichst hohe Reflexionswerte wünschenswert, da diese die Leistung des PV Moduls verbessern. Die von der Rückseite reflektierte Strahlung wird von den aktiven Komponenten des Solarmoduls verwertet. Auf Grund von Alterungsprozessen sinken die Reflexionsgrade, was sich negativ auf die Modulleistung auswirkt.

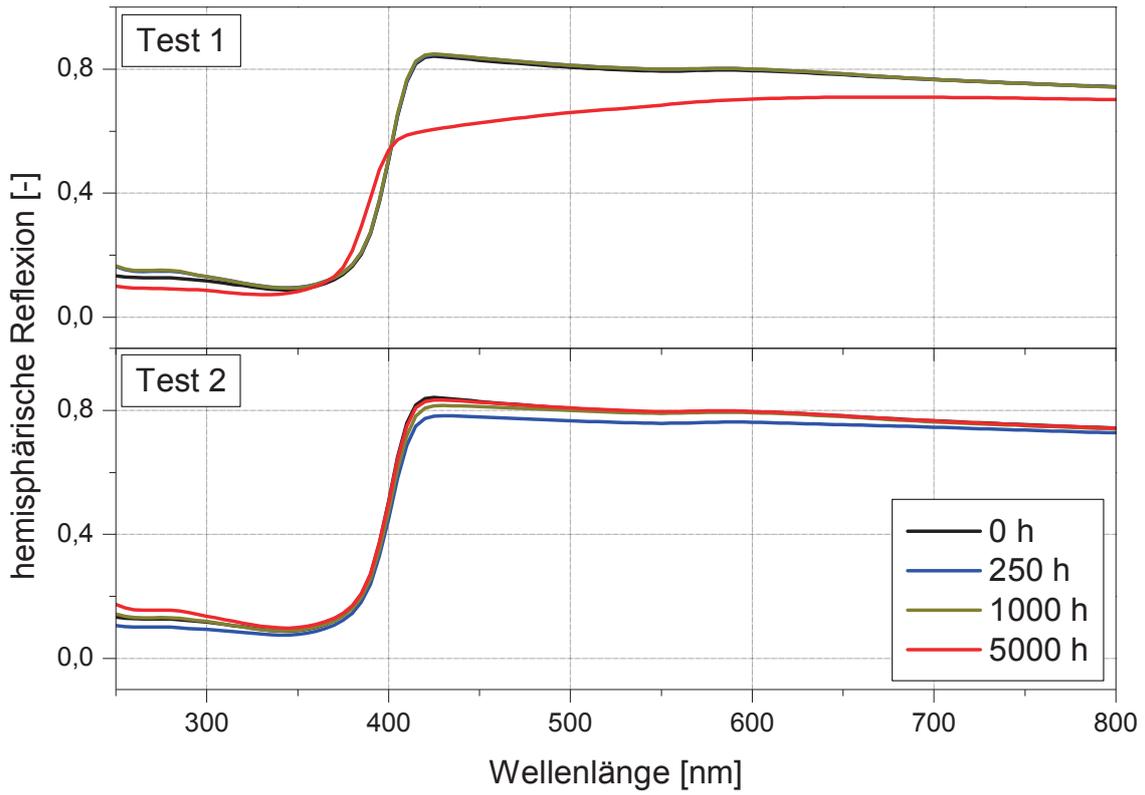


Abb. 4.53: Hemisphärische Transmissionspektren von ungealtertem und gealtertem TPT.

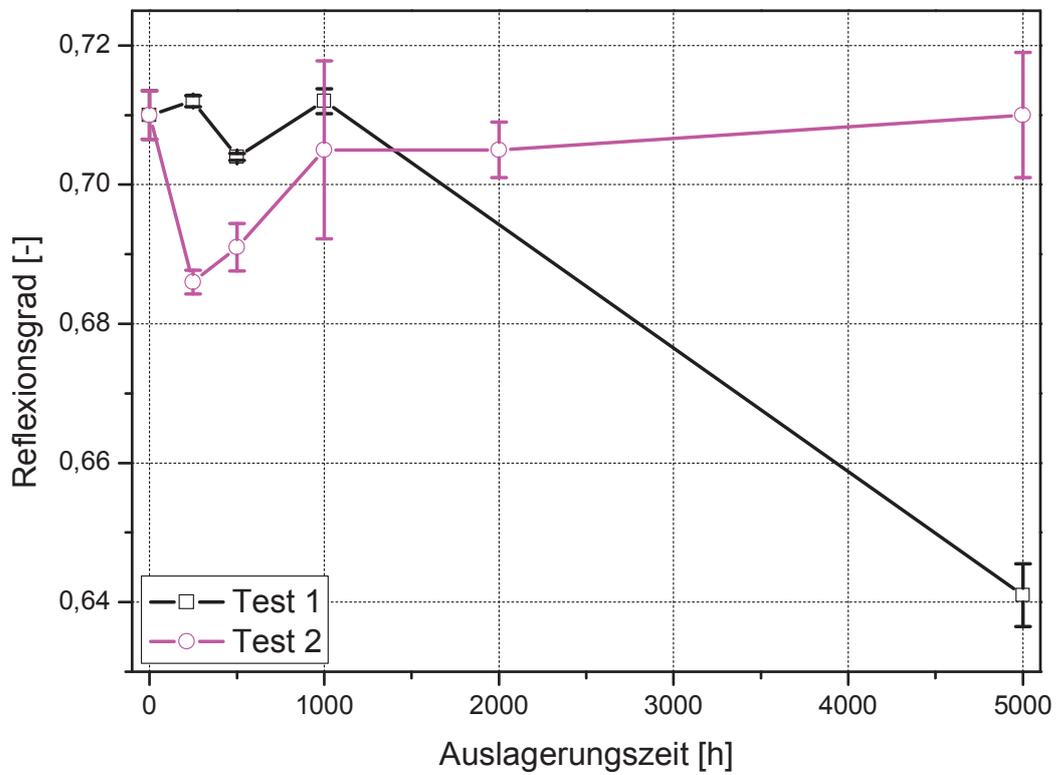


Abb. 4.54: Hemisphärische Reflexionsgrade von TPT als Funktion der Auslagerungszeit.

Mit Hilfe der DSC Messungen wurden irreversible und reversible thermische Übergänge untersucht. In Abb. 4.55 sind die 1. Aufheizkurven von ungealtertem und gealtertem TPT dargestellt. Bei Damp Heat Test 1 ist zu beobachten, dass der PVF Schmelzpeak bei 194 °C ausgeprägter wird. Im Gegensatz dazu wird dieser Schmelzpeak bei Damp Heat Test 2 flacher und breiter. Bei Damp Heat Test 1 ist zunächst eine Erhöhung der Temperatur des PET Schmelzpeaks bis 1000 h beobachtbar (s. Abb. 4.56). Bei 5000 h fällt die Temperatur des PET Schmelzpeaks signifikant ab. Im Abkühlvorgang sinkt die Temperatur des PET Kristallisationspeaks von 192 bis auf 175 °C nach 5000 h ab. Der Abfall weist vermutlich auf Molmassenabbau von PET hin (Ehrenstein et al., 2003). Die signifikanten Veränderungen bei Test 1 sind auf die erhöhte Auslagerungstemperatur zurückzuführen.

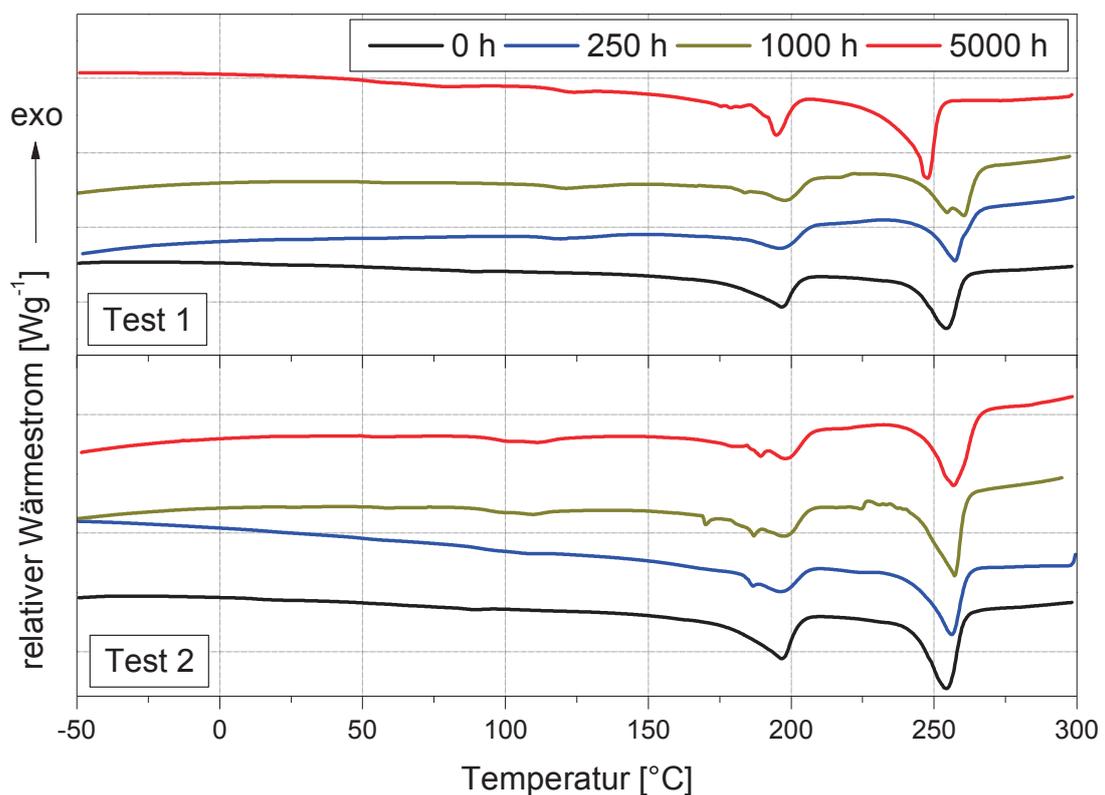


Abb. 4.55: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem TPT.

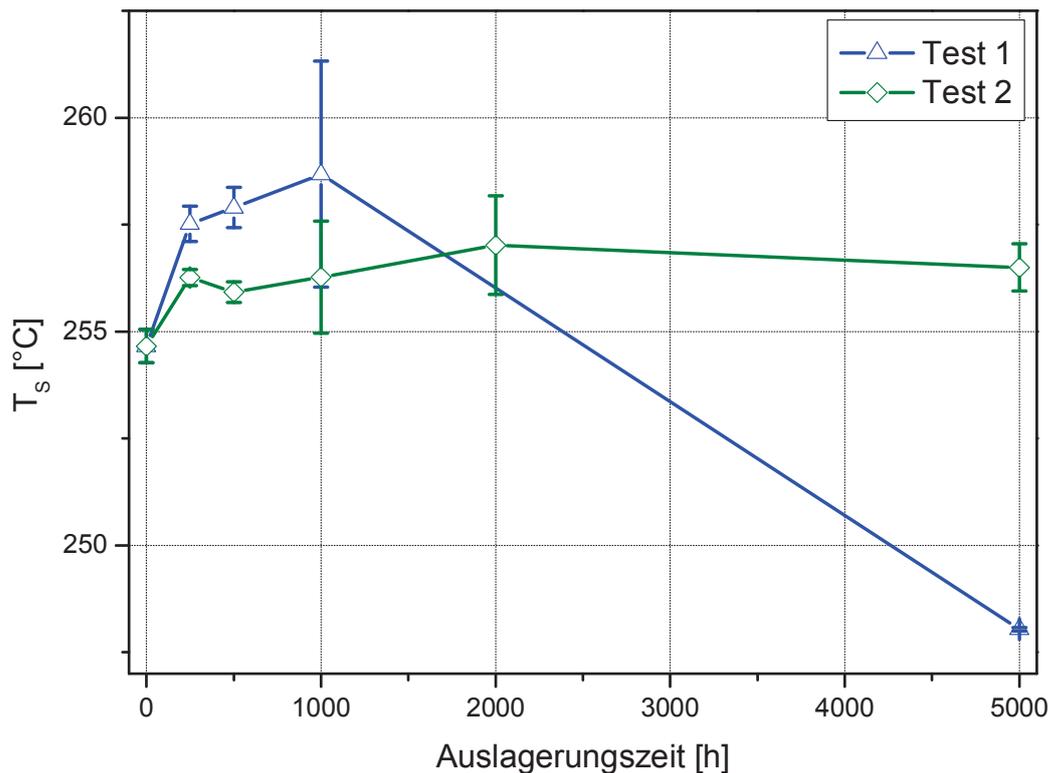


Abb. 4.56: PET-Schmelzpeak- und Oxidationstemperaturen von ungealtertem und gealtertem TPT.

Die mechanische Charakterisierung lässt Rückschlüsse auf die Veränderungen des Materials im Zuge der Alterung zu. In Abb. 4.57 sind die Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem TPT dargestellt. Bei Dampf Heat Test 1 (85 °C, 85 % rF) sind die Messwerte der 5000 h Prüfung nur bedingt verwendbar, da nach dieser Auslagerungsstufe Delamination der Verbundfolie auftritt (siehe Abb. 4.58). Dies spiegelt sich in allen Kennwerten und Kurven wider. TPT ist ein Material mit ausgeprägter Streckgrenze. Mit steigender Auslagerungszeit sinkt bei Test 1 die Bruchdehnung. Weiters sind bei Test 1 nach 5000 h bei etwa 50 % Dehnung Delaminationen während des Zugversuchs festzustellen. Bei Test 2 sind keine eindeutigen Tendenzen des Kurvenverlaufs über die Auslagerungszeit zu erkennen.

In Abb. 4.59 sind die Bruchspannung, die Bruchdehnung und der E-Modul von ungealtertem und gealtertem TPT dargestellt. Bei Test 1 erhöht sich die Bruchspannung von 98 auf 122 MPa nach 250 h und fällt bis auf 12 MPa nach 5000 h ab. Die Bruchdehnung sinkt von 144 bis auf 89 % nach 5000 h ab. Der E-Modul zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Alterungszeit. Bei Test 2 zeigt die Bruchspannung mit Ausnahme des Wertes bei 250 h keine signifikante Veränderung. Die Bruchdehnung fällt von 150 bis auf 108 % nach 5000 h ab. Der

Abfall der Bruchdehnung bei beiden Tests ist auf lokale chemische Alterung zurückzuführen. Aufgrund der höheren Temperatur ist der Abfall bei Test 1 stärker ausgeprägt.

In Abb. 4.60 sind die Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem TPT dargestellt. Bei Test 1 ist zu beobachten, dass sich die Steigung der Kraft-/Wegkurve und die maximale Kraft geringfügig erhöht. Dies ist vermutlich auf die Nachkristallisation zurückzuführen. Bei 5000 h sind auch beim gekerbten Zugversuch Delaminationseffekte detektierbar. Bei Test 2 ist keine eindeutige Tendenz im Kurvenverlauf festzustellen.

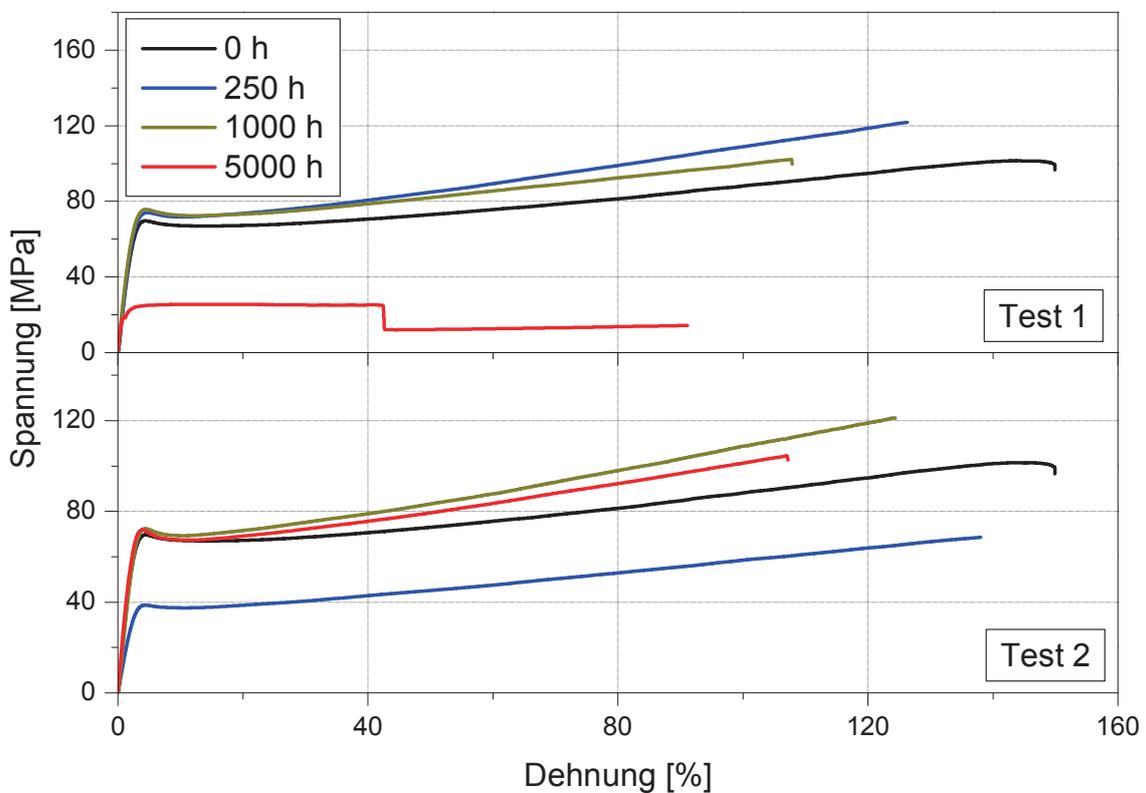


Abb. 4.57: Spannungs-/Dehnungskurven von ungealtertem und gealtertem TPT.

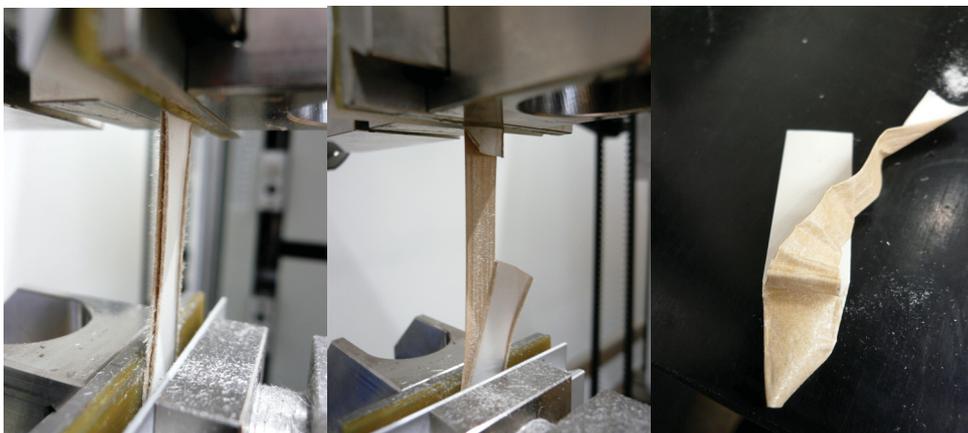


Abb. 4.58: Delamination von TPT (Test 1, 5000 h) während der Zugprüfung.

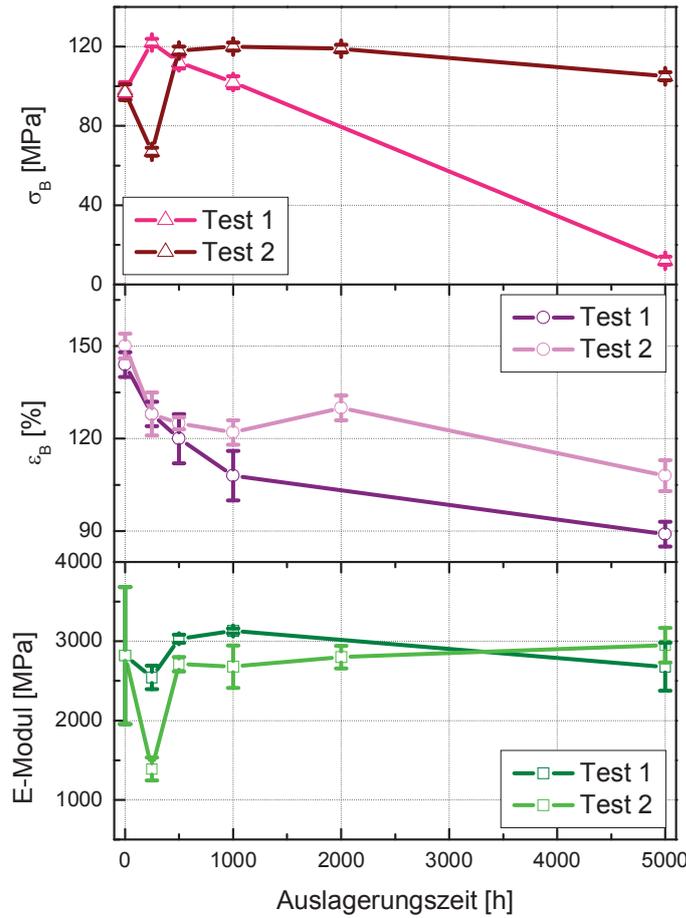


Abb. 4.59: Bruchspannung, Bruchdehnung und E-Modul von ungealtertem und gealtertem TPT.

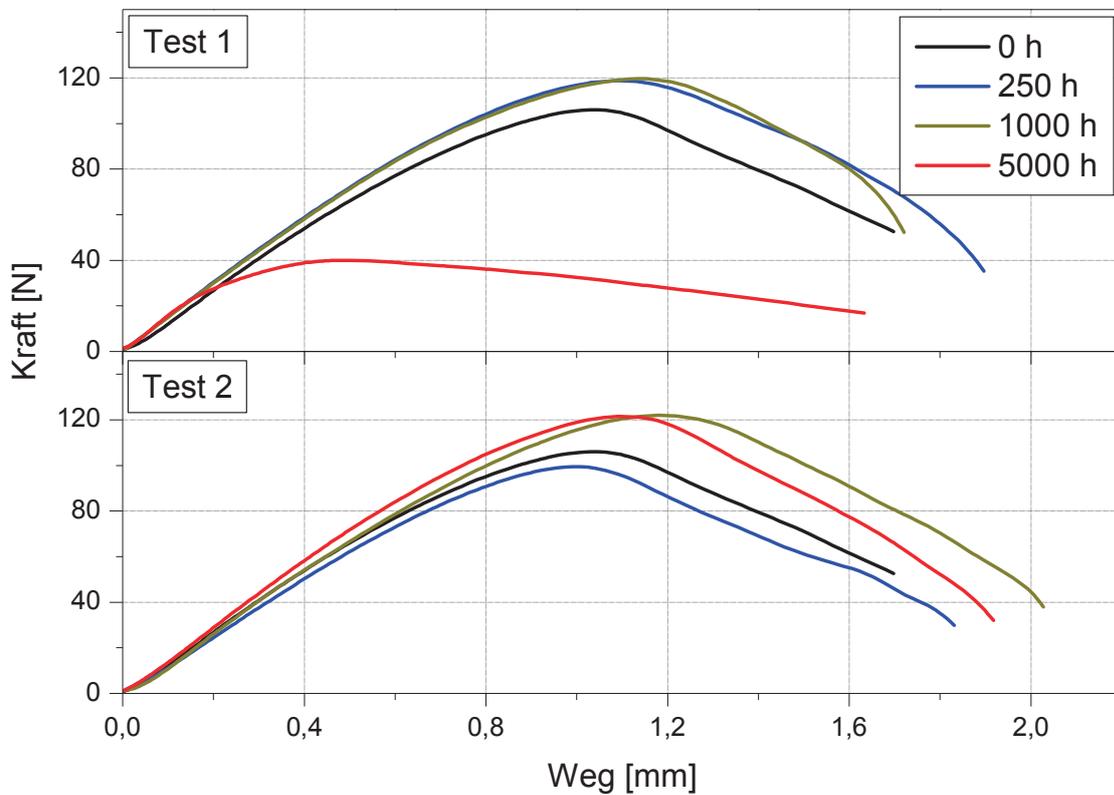


Abb. 4.60: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem TPT.

Als zweites Rückseitenlaminat wurde eine PE/PET-Folie untersucht. In Abb. 4.61 und Abb. 4.62 sind ATR-Spektren des ungealterten und gealterten Rückseitenmaterials jeweils mit der PE und der PET Seite dargestellt. Bei Test 1 sind an der PE Seite Veränderungen im Bereich von 1760 bis 1500 cm^{-1} und 1200 bis 950 cm^{-1} erkennbar. Die Intensität des gesamten Spektrums fällt infolge Alterung ab. Der C(=O)O Peak bei 1535 cm^{-1} verschwindet und bei 1408 und 1392 cm^{-1} erscheinen zusätzliche OH Banden nach 5000 h . Der C-O Peak bei 1295 cm^{-1} erscheint ab 500 h , wird bis 1000 h stärker und verschiebt sich nach 5000 h zu 1290 cm^{-1} . Zusätzliche C=O Doppelbanden sind bei 880 und 871 cm^{-1} beobachtbar. Bei Test 2 sind beträchtliche Veränderungen in den Absorptionsspektren an der PE Seite erst nach 5000 h erkennbar. Im Bereich von 1620 bis 1060 cm^{-1} entstehen zusätzliche Banden bei 1540 , 1524 , 1499 , 1419 und 1202 cm^{-1} , welche auf aromatische Schwingungen zurückzuführen sind. Die Banden bei 1361 , 1318 und 1263 cm^{-1} verstärken sich. Bei Test 1 zeigen sich an der PET Seite signifikante Veränderungen in den Absorptionsspektren nach 5000 h Auslagerung im Bereich von 3370 bis 2000 cm^{-1} . Zusätzliche Banden sind bei 2815 , 2653 und 2541 cm^{-1} erkennbar, welche vermutlich auf eine Kettenspaltung hindeuten. Bei 1814 cm^{-1} ist ebenfalls ein zusätzlicher C=O Peak beobachtbar. Die C=O Bande bei 1714 cm^{-1} verschiebt sich nach 5000 h zu 1676 cm^{-1} . Die Bande bei 1409 cm^{-1} verschiebt sich nach 5000 h zu 1422 cm^{-1} . Der Peak bei 1340 cm^{-1} verschwindet und der Peak, der auf eine Überlagerung der Streckschwingung der C(=O)O Gruppe und der Deformationsschwingung der =CH Gruppe bei 1243 cm^{-1} zurückzuführen ist, verschiebt sich nach 5000 h zu 1280 cm^{-1} . Die C-O Bande bei 1097 cm^{-1} verschiebt sich nach 5000 h zu 1111 cm^{-1} . Nach 5000 h Auslagerung verschwindet der =CH Peak bei 970 cm^{-1} und ein zusätzlicher Peak entsteht bei 934 cm^{-1} . Der =CH Peak bei 872 cm^{-1} verschiebt sich nach 5000 h zu 879 cm^{-1} . Der Peak bei 792 cm^{-1} verschiebt sich nach 5000 h zu 781 cm^{-1} . Gemäß Holland und Hay (2002) dürften die Peakverschiebungen auf Substitutionsveränderungen der aromatischen Ringe hinweisen. Die thermische Degradation erfolgt durch intramolekulares „back-biting“ und führt zu zyklischen Oligomeren mit bis zu drei Einheiten. Außerdem erfolgt Kettenspaltung durch eine β -C-H Hydrogentransferreaktion, durch Vinylester und Säureendgruppen (Holland und Hay, 2002). Bei Test 2 zeigen die gemessenen Absorptionsspektren an der PET Seite nur wenig Veränderung. Eine zusätzliche Bande bei 3429 cm^{-1} ist beobachtbar, die sich nach 500 h mit einer weiteren Bande

bei 3391 cm^{-1} ergänzt. Die letztere Bande verschwindet nach 2000 h Auslagerungszeit. Diese Veränderungen deuten auf geringfügige Hydrolyse hin (Sammon et al., 2000).

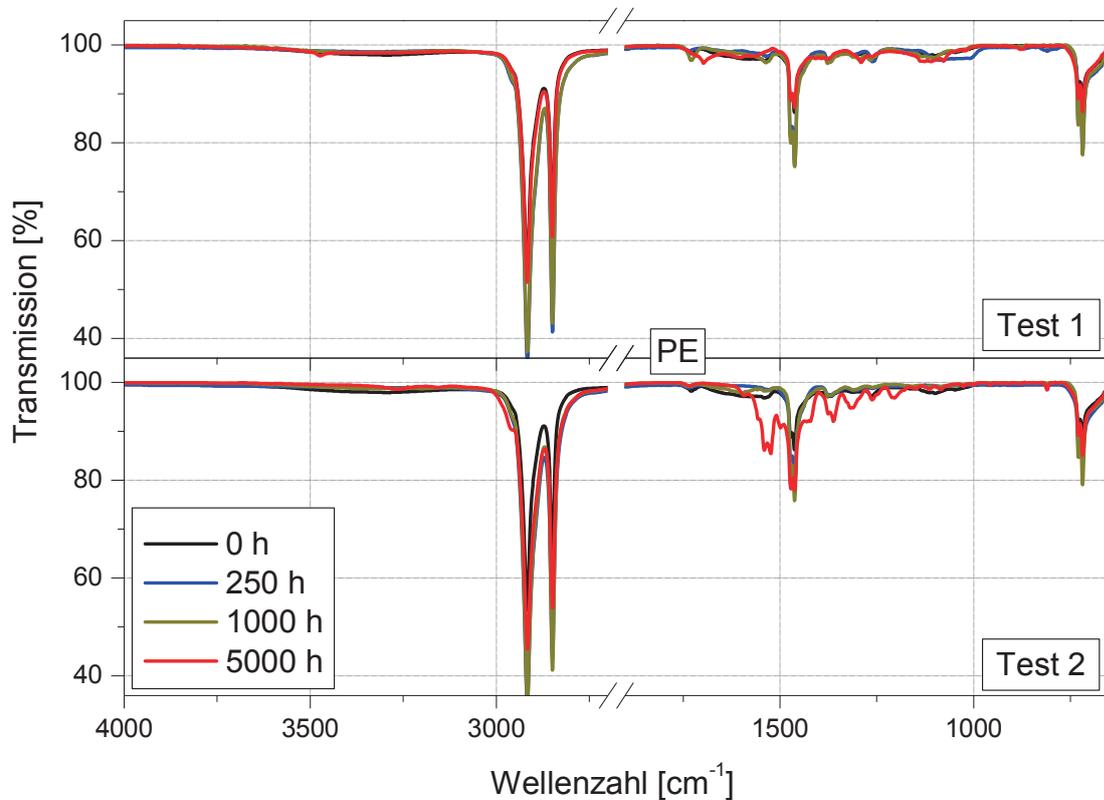


Abb. 4.61: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem PE/PET (PE Seite).

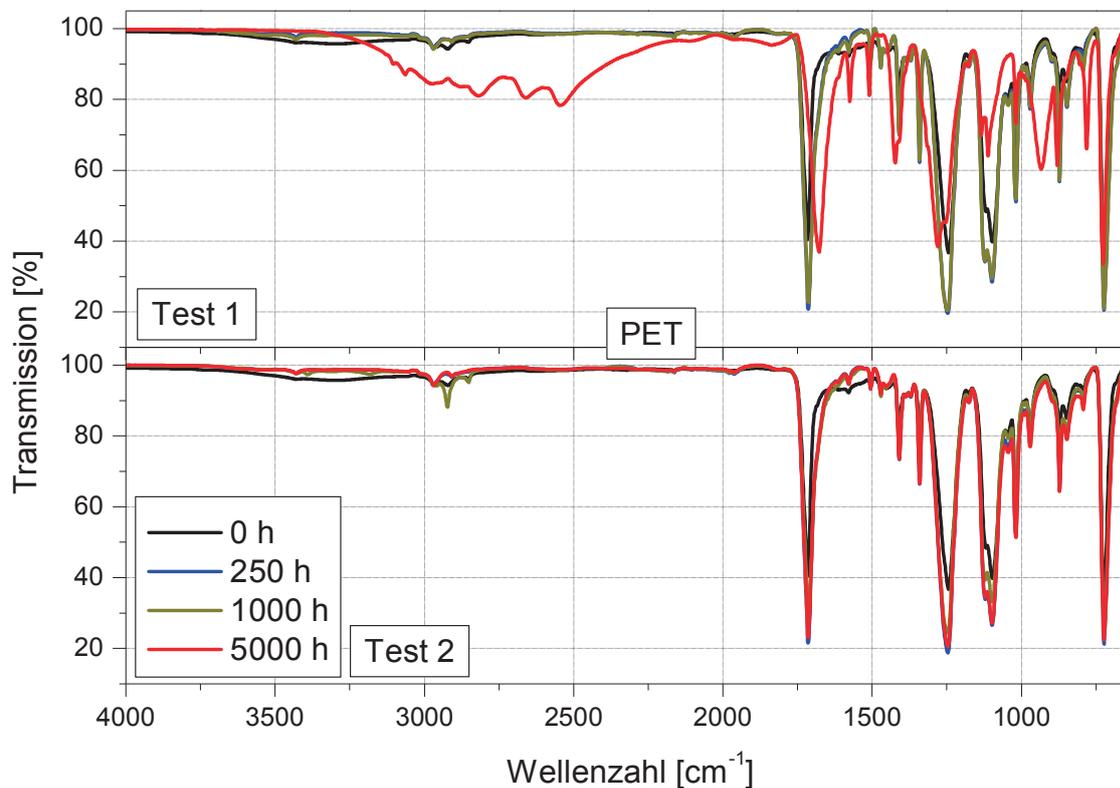


Abb. 4.62: IR-ATR Transmissionsspektren von ungealtertem und gealtertem PE/PET (PET Seite).

Die Ermittlung der hemisphärischen und diffusen Transmissions- und Reflexionsgrade erfolgte mittels UV/Vis/NIR Spektroskopie. In Abb. 4.63 und Abb. 4.64 sind die UV/Vis/NIR Spektren von ungealtertem und gealtertem PE/PET dargestellt. Bei Test 1 ist an der PE Seite ein Abfall der hemisphärischen Reflexion lediglich nach 5000 h erkennbar. Dieser Abfall ist auf Abbauprodukte infolge Alterung zurückzuführen. An der PET Seite ist bei Test 1 der Abfall der hemisphärischen Reflexion bereits nach 1000 h erkennbar. Bei Test 2 sind aufgrund der niedrigeren Temperatur keine Degradationsprodukte feststellbar. Die Kurvenverläufe der PE und der PET Schicht unterscheiden sich im Bereich von 300 bis 400 nm. Im PET Spektrum ist in diesem Bereich eine höhere Reflexion zu erkennen. Abbildung 4.65 zeigt die Veränderungen der hemisphärischen und diffusen Reflexionswerte von Polyester an der PE Seite und an der PET Seite.

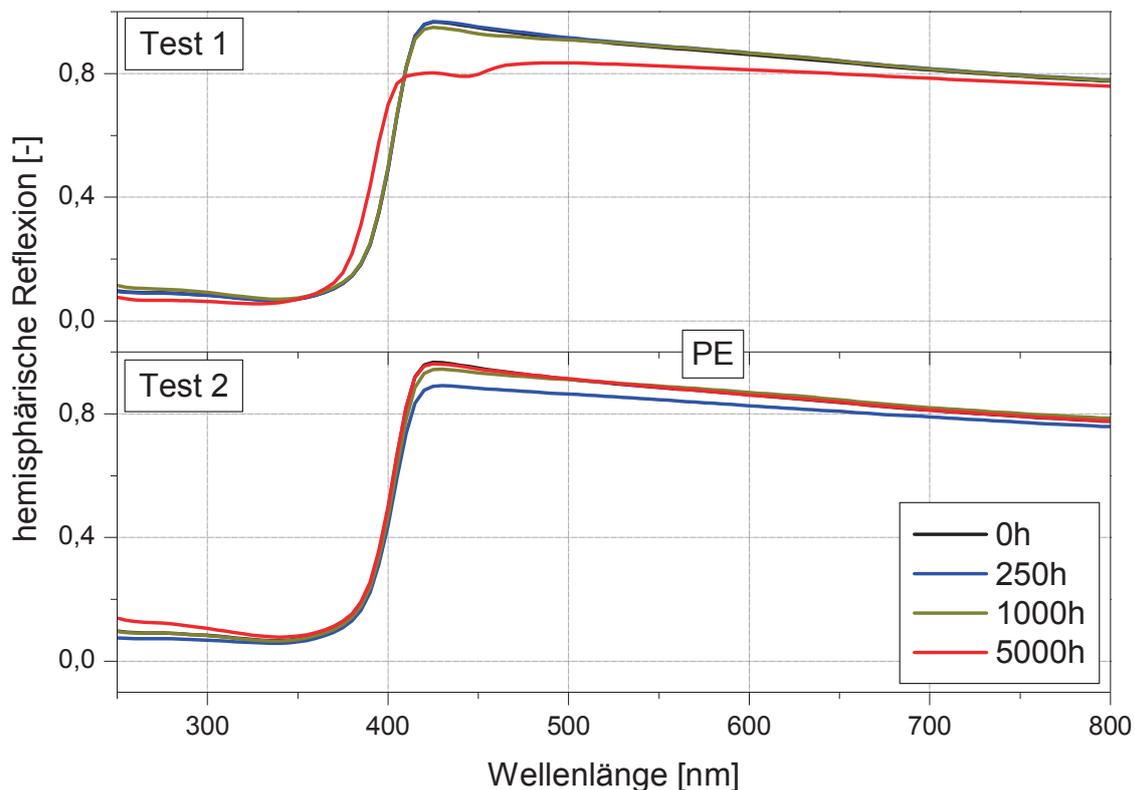


Abb. 4.63: Hemisphärische Reflexionsspektren von ungealtertem und gealtertem PE/PET (PE Seite).

Der hemisphärische Reflexionsgrad der PE Seite bei Test 1 bleibt bis 1000 h nahezu konstant bei 74 % und fällt nach 5000 h auf 71 % ab. Der hemisphärische Reflexionsgrad der PET Seite fällt von 72 auf 68 % bis nach 5000 h ab. Der hemisphärische Reflexionsgrad der PE Seite bei Test 2 fällt nach 250 h von 74 auf 71 % ab, erhöht sich bis nach 1000 h auf 74 % und bleibt bis 5000 h konstant. Der hemisphärische Reflexionsgrad der PET Seite fällt von 72 auf 69 % nach 250 h ab,

erhöht sich bis nach 1000 h auf 72 % und bleibt bis 5000 h unverändert. Bei Test 2 zeigen die hemisphärischen und diffusen Reflexionsgrade der PE Seite ähnliche Tendenz wie die PET Seite. Auf Grund von Alterungsprozessen sinken bei Test 1 die Reflexionsgrade.

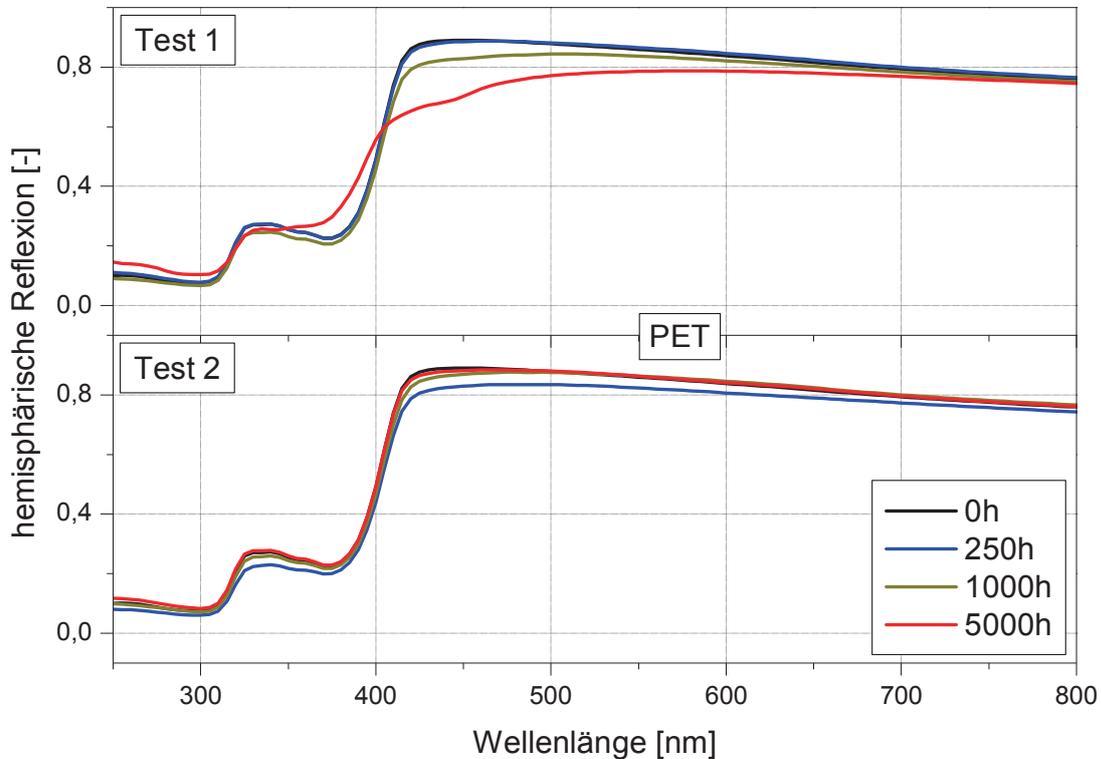


Abb. 4.64: Hemisphärische Reflexionsspektren von ungealtertem und gealtertem PE/PET (PET Seite).

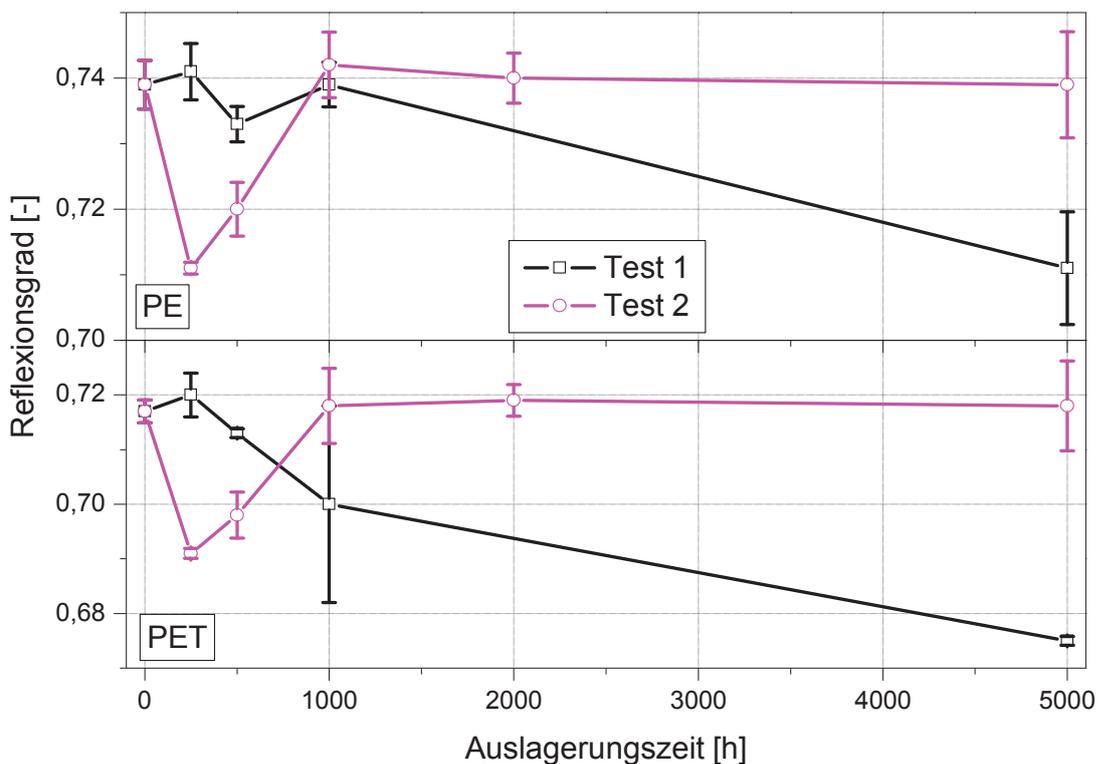


Abb. 4.65: Hemisphärische Reflexionsgrade von PE/PET als Funktion der Auslagerungszeit.

In Abb. 4.66 sind die 1. Aufheizkurven von ungealtertem und gealtertem PE/PET dargestellt. Die PE Schmelzpeaktemperatur bleibt bei Test 1 und Test 2 weitgehend unverändert; allerdings tritt eine Verbreiterung des PE Doppelschmelzpeaks auf. Bei Test 1 bleibt die PET Schmelzpeaktemperatur bis 1000 h nahezu konstant, bei 5000 h verringert sie sich. Bei Test 2 ist keine Veränderung der Schmelzpeaktemperatur von PET zu beobachten. Die Verbreiterung des PE Doppelschmelzpeaks ist auf eine Rekristallation zurückzuführen (Wallner et al., 2008). Der Abfall der PET Schmelzpeaktemperatur bei Test 1 deutet auf einen chemischen Abbau hin (Ehrenstein et al., 2008).

Bei Test 1 wurden nach 5000 h zusätzlich die Bruchstücke der delaminierten Probe gemessen. Im 1. Aufheizvorgang sinkt die Temperatur des PE Schmelzpeaks von 123 bis auf 120 °C nach 5000 h ab (s. Abb. 4.67). Die Temperatur des PET Schmelzpeaks bleibt bis 1000 h nahezu konstant und fällt nach 5000 h bis auf 244 °C ab (s. Abb. 4.67). Weiters wurde bei den gealterten Proben nach 500, 1000 und 5000 h ein zusätzlicher Nebenpeak identifiziert, der von 66 bis auf 52 °C nach der letzten Auslagerungsstufe sinkt. Dieser Nebenpeak war allerdings nicht in den Bruchstücken der delaminierten PET Schicht zu messen. Im 2. Aufheizvorgang bleibt die Temperatur des PE Schmelzpeaks nahezu bei 119 °C unverändert. Die Temperatur des PET Schmelzpeaks fällt von 255 bis auf 250 °C nach 5000 h ab. Die Temperatur des PE Kristallisationspeak von 105 °C verändert sich nur unwesentlich. Die Temperatur des PET Kristallisationspeaks erhöht sich von 187 bis auf 198 °C nach 5000 h.

Im 1. Aufheizvorgang fällt die Temperatur des PE Schmelzpeaks bei Test 2 gering von 123 bis auf 119 °C nach 5000 h. Die Temperatur des PET Schmelzpeaks bleibt nahezu konstant bei 256 °C. In der 2. Aufheizkurve ändert sich die Temperatur des PE Schmelzpeaks von 119 °C und des PET Schmelzpeaks von 255 °C über die Auslagerungszeit nicht. Der PE Kristallisationspeak von 105 °C erreicht nach 1000 h Auslagerung ein Minimum von 102 °C. Der PET Kristallisationspeak steigt von 187 bis auf 194 °C an.

In Abb. 4.67 sind die PE-, PET-Schmelzpeak- und die Oxidationstemperaturen der ungealterten und gealterten PE/PET Proben für beide Damp Heat Tests dargestellt. Bei Test 1 ist eine fallende Tendenz von 393 bis auf 375 °C zu beobachten. Die Oxidationstemperatur nach Test 2 fällt von 393 auf 382 °C ab.

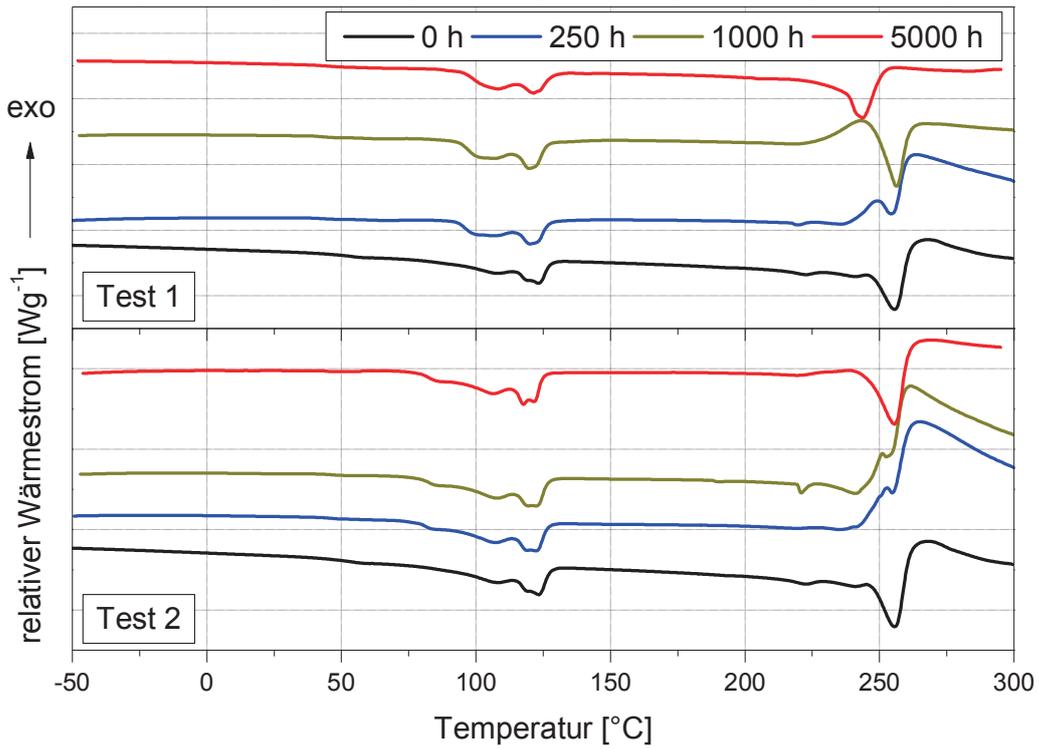


Abb. 4.66: DSC-Aufheizkurve (1. Run) von ungealtertem und gealtertem PE/PET.

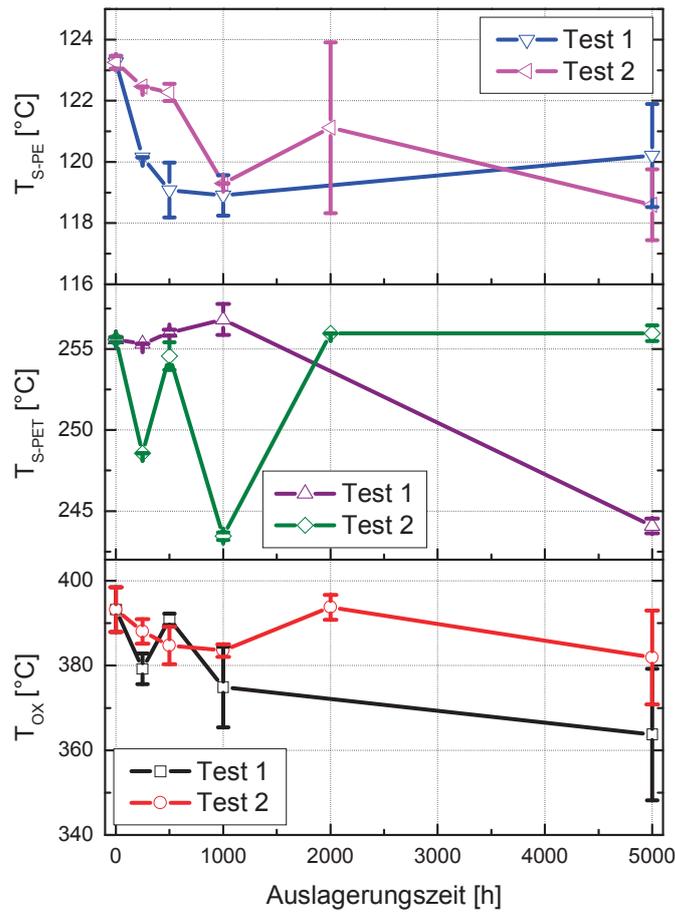


Abb. 4.67: PE- Schmelzpeak- (1. Run), PET-Schmelzpeak- (1. Run) und Oxidationstemperatur von ungealtertem und gealtertem PE/PET.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden ungekerbte und gekerbte Zugprüfungen herangezogen. PE/PET war nach der 5000 h-Auslagerung bei Damp Heat Test 1 nicht mechanisch charakterisierbar. Ab 3000 h waren kleine Risse in der PET Schicht erkennbar (siehe Abb. 6.68). Nach 5000 h trat eine starke Versprödung dieser Schicht ein (siehe Abb. 6.69).

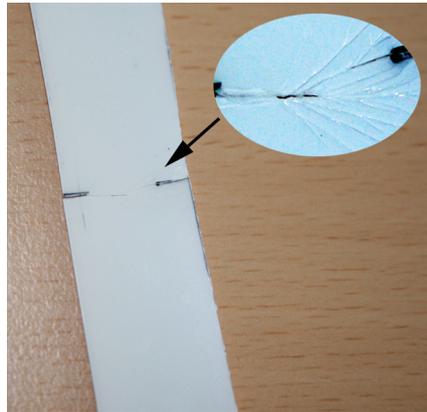


Abb. 4.68: Risse in der PET-Schicht (Test 1) nach 3000h bei 85 °C, 85 % rF.

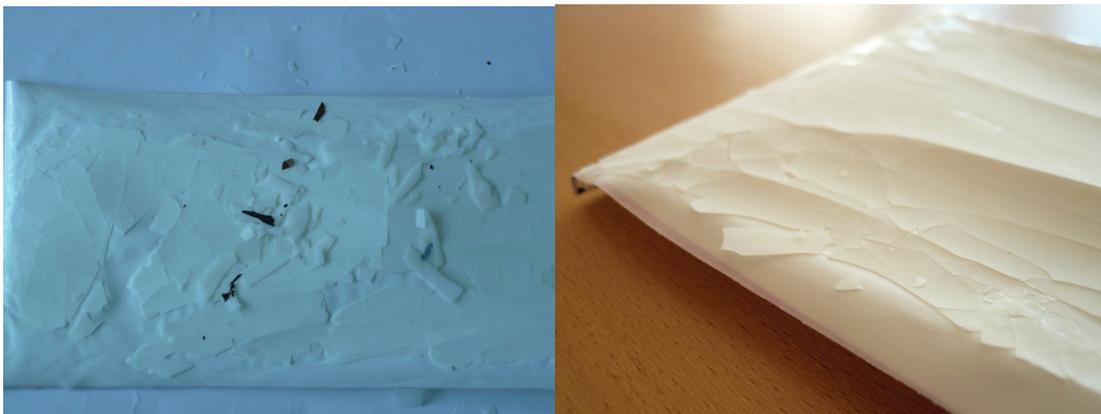


Abb. 4.69: Delaminationen der PET-Schicht nach 5000h bei 85 °C, 85 % rF.

In Abb. 4.70 sind die Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem PE/PET dargestellt. Bei Damp Heat Test 1 ist zu beobachten, dass sich die Steigung der Kraft-/Wegkurven erhöht. Im markierten Kreis befindet sich die Kraft-/Wegkurve der 1000 h Probe. Vermutlich führt die globale Alterung der PET-Schicht zum Versagen ohne plastische Deformation. Bei Test 2 treten keine signifikanten Veränderungen in den Kraft-/Wegkurven auf.

Die maximale Kraft erhöht sich bei Test 1 nach 500 h von 182 bis auf 219 N und fällt nach 1000 h auf 57 N ab. Der Bruchweg fällt von 2,1 bis auf 0,4 mm nach 1000 h ab. Bei Test 2 bleiben die maximale Kraft und der Bruchweg nahezu unverändert.

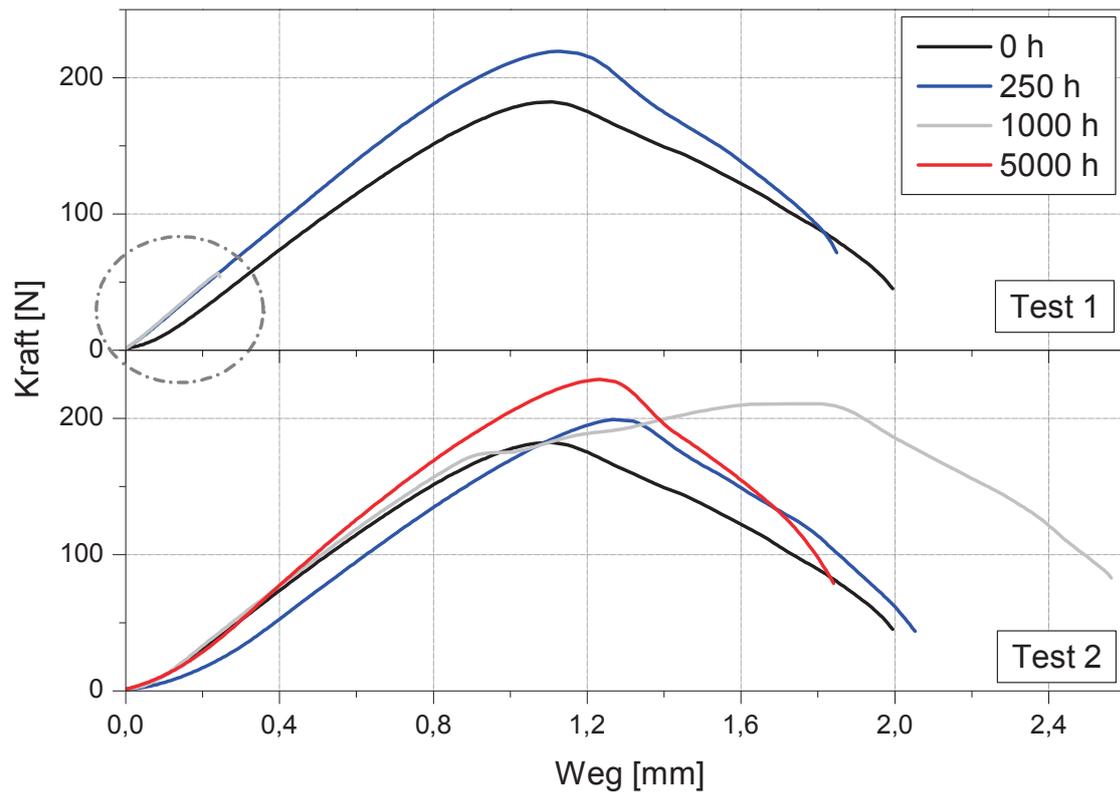


Abb. 4.70: Kraft-/Wegkurven von ungealtertem und gealtertem PE/PET.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurden optische, thermische und mechanische Analysemethoden zur Basischarakterisierung und zur Untersuchung des Alterungsverhaltens von neuartigen Polymerwerkstoffen für die Einkapselung von PV-Modulen eingesetzt. Die Folienproben wurden bei 2 verschiedenen Testbedingungen (Test 1: 85 °C / 85 % rF; Test 2: 65 °C / 85 % rF) bis zu 5000 h ausgelagert und anschließend sowohl im ungealterten und als auch im gealterten Zustand charakterisiert. Aus der Klasse der Einbettungsmaterialien wurden EVA und 2 Ionomertypen vermessen. Als Verglasung/Rückseitenmaterial wurde eine Verbundfolie aus PMMA und PVDF (Europlex) und als Rückseitenmaterialien PVF/PET/PVF (TPT) und PE/PET untersucht.

Generell ist zu beobachten, dass die Materialien nach Test 1 aufgrund der höheren Auslagerungstemperatur stärkere Änderungen in den grundlegenden optischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften aufgrund Alterung zeigen.

Test 1 und Test 2 simulierten nicht die reale Situation eines Einbettungsmaterials, denn EVA, Ionomer 1 und Ionomer 2 wurden nicht wie in einem PV-Modul unter Glas und unter UV-Licht gealtert. Die freistehenden Folien erfahren bei den Alterungstests andere Umgebungssituationen als in einem realen PV-Modul und sind deswegen nur bedingt für eine Lebensdauervorhersage verwendbar (Czanderna und Pern, 1996).

Mit Hilfe der IR Spektroskopie im ATR Modus war für EVA bei beiden Damp Heat Tests die Bildung von Essigsäure und von Doppelbindungen, welche das Anfangsstadium des chemischen Abbaus charakterisieren, nachweisbar. Die Mindestanforderung der hemisphärischen Anfangstransmission von 90 % wurde von EVA erfüllt. Der Gesamtverlust der hemisphärischen Transmission über die Auslagerungszeit lag um 5 %. Bei Test 1 war eine verbleibende hemisphärische Transmission von 80 % nach 5000 h und bei Test 2 von 84 % nach 5000 h feststellbar. Insbesondere bei Test 1 war eine signifikante Vergilbung der EVA Folie erkennbar. Die thermoanalytischen Messungen zeigten, dass während der Auslagerung Nachkristallisationseffekte und Nachvernetzung auftreten. Die untersuchte EVA Folie erfüllt die Maximalanforderung für den E-Modul bei Raumtemperatur von 20 MPa. Bezüglich der ultimativen mechanischen Eigenschaften kam es bei Lagerungszeiten bis etwa 2000 h zu einem Anstieg und

anschließend zu einem Abfall, wobei jedoch selbst nach 5000 h bei 85 °C, 85 % rF keine ausgeprägte Versprödung feststellbar war.

Bei Ionomer 1 und Ionomer 2 waren aus den ATR-Spektren keine signifikanten Hinweise auf Abbauprodukte ableitbar. In den UV/Vis/NIR Spektren war nur für Ionomer 1 bei beiden Damp Heat Tests ein Rückgang des UV Absorbers mit steigender Auslagerungszeit nachzuweisen. Ionomer 1 erfüllte mit 90 % Anfangstransmission und mit 85 % verbleibender hemisphärischer Transmission nach 5000 h Auslagerung bei beiden Tests die Anforderungen. Im Gegensatz dazu fiel für Ionomer 2 die Transmission unter 85 %. Für beide Ionomere und bei beiden Damp Heat Tests waren Nachkristallisation und eine Vereinheitlichung der Lamellendicke feststellbar. Für Ionomer 1 zeigten die ungekerbten Zugversuche sinkende Bruchdehnungswerte für beide Damp Heat Tests. Allerdings sind die Veränderungen für Test 1 wesentlich stärker ausgeprägt. Der Abfall in den ultimativen mechanischen Kennwerten verdeutlichte lokale Alterungseffekte.

Beim Verglasungs-/Rückseitenmaterial PMMA/PVDF (Europlex) zeigten die ATR Spektren der PMMA und der PVDF Seite sowohl bei Test 1 als auch bei Test 2 keine signifikanten Veränderungen. Trotzdem war ein Abfall der hemisphärischen Transmission im Bereich unter 420 nm feststellbar. Die Ergebnisse der beiden Damp Heat Tests unterscheiden sich nur geringfügig. Die solaren hemisphärischen Transmissionsgrade blieben nahezu konstant bei 89 %. In den DSC Kurven war physikalische Alterung von PMMA beobachtbar. Auf Grund des Einrollens der Prüfkörper war eine mechanische Charakterisierung der unter Test 1 ausgelagerten Folien nicht möglich. Für Damp Heat Test 2 ergab sich ein Abfall der Bruchdehnung.

Für das Rückseitenmaterial TPT waren in den ATR Spektren bei beiden Tests C=C Bindungen feststellbar. Bei Test 1 ergaben sich im Gegensatz zu Test 2 eine starke Absorption zwischen 400 und 500 nm und somit Vergilbung. In den DSC Kurven war Nachkristallisation für beide Damp Heat Tests nachweisbar. Für die ungekerbten Proben der Zugprüfung war nach beiden Tests lokale chemische Alterung feststellbar. Bei den gekerbten Zugprüfungen waren nach 5000 h nach Damp Heat Test 1 Delaminationseffekte detektierbar.

Die signifikantesten Veränderungen in den ATR Spektren der PE/PET Rückseitenfolie traten auf der PET Seite auf. Nach 5000 h bei Test 1 waren zusätzliche Banden und Peakverschiebungen erkennbar, die auf signifikanten

chemischen Abbau hindeuteten. Auch aus den abnehmenden hemisphärischen Reflexionsgraden waren Hinweise auf chemische Alterung nach Damp Heat Test 1 ableitbar. Aus den DSC Kurven war nach Test 1 ein signifikanter Abfall der PET-Schmelzpeaktemperatur erkennbar. Ab 3000 h Auslagerungszeit bei Damp Heat Test 1 zeigten sich in der PET-Schicht Mikrorisse. Nach 5000 h bei 85 °C 85 % rF kamen Delaminationen hinzu. Während nach Damp Heat Test 1 (85 °C, 85 % rF) aus den Zugversuchen an ungekerbten Proben eindeutig globale Alterung nachweisbar war, kam es bei Test 2 (geringere Temperatur von 65 °C) zu keiner globalen Alterung.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ADHAS Data Bank*, <http://web.utk.edu/~athas/databank/> Ed. M. Pyda (1994).
- Agroui, K., Belghachi, A., Collins, G., Farenc, J.* (2007). *Desalination* **209**, 1.
- Allen, N.S., Edge, M., Rodriguez, M., Liauw, C.M., Fontan, E.* (2000). *Polymer Degradation and Stability* **68**, 363.
- Allen, N.S., Edge, M., Rodriguer, M., Liauw, C.M., Fontan, E.* (2001). *Polymer Degradation and Stability* **71**, 1.
- Androsch, R.* (1999). *Polymer* **40**, 2805.
- Bittmann, E., Mayer, O., Zettl, M., Stern, O.* (2008). In Proc. „23. Symposium Photovoltaische Solarenergie“, (Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut, Hrsg.), pp. 381-384, Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut, Regensburg, D.
- Boccaccio, T., Bottino, A. Capannelli, G., Piaggio, P.* (2002). *Journal of Membrane Science* **210**, 315.
- Botelho, G., Lanceros-Mendez, S., Gonçalves, A.M., Sancadas, V. Rocha, J.G.* (2008). *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 72.
- Bormashenko, Ed., Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O.* (2004). *Polymer Testing* **23**, 791.
- Brogly, M., Nardin, M., Schultz, J.* (1997). *Journal of Applied Polymer Science* **64**, 1903.
- Chartoff, R.P.* (1997). In “Thermal characterization of polymeric materials”, (E.A. Turi, Hrsg.), Vol 1, pp. 483-743, Academic Press, San Diego, US.
- Colom, X., García, T., Suñol, J.J., Saurina, J., Carrasco, F.* (2001). *Journal of Non-Crystalline Solids* **287**, 308.
- Czanderna, A.W., Pern, F.J.* (1996). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43**, 101.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P.* (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München, Wien.
- Eyerer, P., Elsner, P., Hirth, T.* (2005). „Domininghaus – Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 6. Aufl., Springer, Berlin, D.

- Gugumus, F.* (2002). *Polymer Degradation and Stability* **76**, 329.
- Günzler, H., Heise, H.M.* (1996). „IR-Spektroskopie – Eine Einführung“, 3. Aufl., VCH, Weinheim
- Holland, B.J., Hay, J.N.* (2002). *Polymer* **43**, 1835.
- Klemchuk, P., Ezrin, M., Lavigne, G., Holley, W., Galica, J., Agro, S.* (1996). *Polymer Degradation and Stability* **55**, 347.
- Ling, M.T.K., Westphal, S.P., Sadik, A., Woo, L.* (1996). In Proc. „ANTEC ‘96“, (Society of Plastics Engineers, Hrsg.), pp. 2842, Taylor & Francis, Boca Raton, US.
- Loo, Y.L., Wakabayashi, K., Huang, E., Register, R.A., Hsiao, B.S.* (2005). *Polymer* **46**, 5118.
- Marcilla, A., Reyes-Labarta, J.A., Sempere, F.J.* (2001). *Polymer* **42**, 5343.
- McNeill, I.C., Barbour, M.* (1987). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **11**, 163.
- McNeill, I.C., Alston, A.* (1998). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **261/262**, 157.
- Namouchi, F., Smaoui, H., Fourati, N., Zerrouki, C., Guermazi, H., Bonnet, J.J.* (2009). *Journal of Alloys and Compounds* **469**, 197.
- Ochs, C., Hiemeyer, R., Schäfer, O.* (2007). „Laminate mit thermoplastischen Polysiloxan-Harnstoff-Copolymeren“, WO 2008/043749, Wacker Chemie AG, München, D.
- Oreski, G.* (2004). „Untersuchung des Delaminationsverhaltens von Folienverbunden für die Einkapselung von PV-Modulen“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Oreski, G.* (2008). „Polar Ethylene Copolymer Films for Solar Applications – Optical Properties and Aging Behavior“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Oreski, G., Wallner, G.* (2005). *Solar Energy* **79**, 612.
- Papadakis, G., Briassoulis, D., Scarascia Mugnozza, G., Vox, G., Feuilleley, P., Stofffers, J.A.* (2000). *Journal of Agricultural Engineering Research* **77**, 7.

- 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 GmbH, A.
- Plessing, A.K.* (2008). „Photovoltaik – Energie mit Zukunft“, Vortrag, FH JOANNEUM Kapfenberg, A.
- Rodríguez-Vázquez, M., Liauw, C.M., Allen, N.S., Edge, M., Fontan, E.* (2006). *Polymer Degradation and Stability* **91**, 154.
- Roekens, H., Beyer, A.* (2007). *Kunststoffe* **5/2007**, 92.
- Sammon, C., Yarwood, J., Everall, N.* (2000). *Polymer Degradation and Stability* **67**, 149.
- Start, P.* (1997). <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/surlyn.html>.
- 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 GmbH, A.
- Stollwerck, G., Ehbing, H., Hoffmann, A., Peerlings, H.* (2004). *Kunststoffe* **8/2004**.
- 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.
- Tsai, T.-L., Lin, C.-C., Guo, G.-L., Chu, T.-C.* (2008). *Materials Chemistry and Physics* **108**, 382.
- Wallner, G.M.* (2000). „Kunststoffe für die transparente Wärmedämmung – Polymerphysikalische Einflüsse und Modellierung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Wallner, G.M., Lang, R.W., Platzer, W., Teichert, C.* (2002). *Macromol.Symp.* **181**, 399.
- Wallner, G.M., Zoltan, M., Maier, G.A., Lang, R.W.* (2008). *Polymer Testing* **27**, 392.
- Wentink, T., Willwert, L.J., Phaneuf, J.P.* (1961). *Journal of Polymer Science* **55**, 551