

· 研究论文 ·

不同加速老化条件下聚烯烃弹性体封装膜的老化行为和机理研究

卓文越 杨子夜 赵桐 牛艳华* 李光宪*

(四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

摘要 采用多种室内加速老化实验研究了聚烯烃弹性体(POE)封装膜在热氧、湿热、氙灯、碘钨灯等条件下的老化行为,探索了POE封装膜对不同老化因子的敏感程度.通过表征力学性能、交联度、光学性能、热稳定性、表面形貌、化学结构,评价了老化前后宏观性能和微观结构的变化,对比分析了不同老化条件下POE的老化机理和助剂析出行为.研究发现热氧条件下存在氧化降解与后交联的竞争,导致宏观性能无明显变化;光氧老化对分子链的降解有显著的加速作用,低辐照度的氙灯老化后氧化降解最严重,高辐照度的碘钨灯老化后分子链大量断裂.环境温度和湿度影响着材料基体中的小分子助剂析出能力,高温高湿条件下助剂析出现象更加明显,从而影响了材料的抗老化能力.

关键词 聚烯烃弹性体;加速老化;老化机理;助剂析出

引用:卓文越,杨子夜,赵桐,牛艳华,李光宪.不同加速老化条件下聚烯烃弹性体封装膜的老化行为和机理研究.高分子学报,2026,57(7),1526-1536.

Citation: Zhuo, W. Y.; Yang, Z. Y.; Zhao, T.; Niu, Y. H.; Li, G. X. Study on the aging behavior and mechanisms of polyolefin elastomer encapsulation films under different accelerated aging conditions. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(7), 1526-1536.

随着人口增长和工业化进程的全面推进,全球能源的需求量正在不断增加.然而目前主要依赖的传统化石能源的过度使用带来了非常严重的环境问题.此外,化石燃料的有限性和不可再生性也使得其供应面临枯竭的风险,进一步加剧了能源安全问题,突显出对可持续能源的迫切需求.作为清洁能源的太阳能,对于缓解全球气候变化问题具有积极的促进作用,且资源分布广泛^[1-3].随着科技进步和生产成本的下降,太阳能发电的成本呈持续下降的态势,目前已成为21世纪兼具清洁属性与经济优势的主要能源类型之一.其中光伏发电已成为推动能源转型的支柱产业,中国2023年的光伏装机新增规模已经超过200 GW,占全球总量的35%以上^[4,5].

光伏封装膜是一种用于太阳能电池组件封装的关键材料,为光伏模块提供良好的机械和防潮保护,以防止接触腐蚀和电气性能退化.作为近十年来快速发展起来的新型光伏封装材料,聚烯烃弹性体(POE)的分子结构中不含双键,展现出较高的化学稳定性,在老化过程中不会产生腐蚀性的副产物,对电池的损耗较小,且POE是一种非极性材料,因此具有较强的水汽阻隔性和优异的电绝缘性能^[6-9].随着国内外光伏产业的不断发展和POE快速商品化,POE在光伏封装膜中的应用愈加广泛.然而在长期光照、温度和湿度等环境因素的影响下,POE封装膜会发生一定程度的老化,造成透光性、阻水性等性能下降,导致封装失效,水汽等物质侵入组件内部,进而影

2026-02-18收稿,2026-03-27录用,2026-06-17网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号U23A20588).

*通信联系人, E-mail: yhniu@scu.edu.cn; guangxianli@scu.edu.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26012; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7594

响电池片的电学性能,降低发电效率,甚至产生使组件短路损坏的严重后果^[10-12]。

近年来,国内外开始大量关注POE封装膜在老化方面的研究^[6,13-15]。Shi等^[16]将POE封装膜在90℃下热氧老化500 h,通过傅里叶红外变换光谱(FTIR)发现在1724、1666、1589和1261 cm⁻¹出现了新峰,说明老化过程中有双键、酮基和羧基生成。Mo等^[17]对POE封装膜开展了湿热老化研究,分析了老化时间对其交联度、结晶度等微观结构及力学性能的影响。结果表明老化早期以交联和结晶为主导,老化后期则转变为分子链断裂占优的降解过程。Spinella等^[18]研究对比了湿热老化条件下POE封装的单玻组件和双玻组件老化降解行为。结果表明,POE的高电阻率和低渗透性阻碍了Na和Ag离子的迁移,降低了电势诱导衰减风险和透光率损失。同时发现硅烷等助剂在老化过程中会倾向于向界面迁移。Fiandra等^[19]通过加速UV老化测试研究了不同POE基封装膜组件的老化性能差异。结果表明,POE-8110的化学稳定性较差,在所有测试封装膜中黄变现象最为明显,其结晶度在UV辐射后有所增加,降低了材料的机械性能与其他组件的黏附性。虽然目前关于POE封装膜在不同老化条件下的老化研究都有涉及,但是各个老化条件的老化降解机理及其差异性并没有得到深入探讨。此外,非极性的POE基体中的极性助剂小分子容易在老化过程中析出,这种助剂析出行为的研究还比较欠缺。因此,研究POE的老化机理,探讨POE封装膜在不同因素下的老化行为差异,对于优化材料配方设计、提高材料耐老化性、有效延长部件使用寿命等具有十分重要的意义。

本工作通过系列加速老化实验,对POE封装膜材料在热氧、湿热、氙灯、碘镓灯等老化条件下的老化行为和机理进行了对比研究和探讨,探索了POE封装膜对不同老化因子的敏感程度。通过热重分析、红外光谱、电子万能试验机、紫外-近红外-可见光分光光度计和交联度等测试研究了热稳定性、官能团、力学性能、光透过率和交联度的变化情况。最终提出了POE封装膜在不同老化条件下的老化降解及助剂析出机理,为高耐候性封装POE材料的发展提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

POE: 牌号8480, $M_w=9.54 \times 10^4$ g/mol, M_w/M_n 为2.4, 辛烯含量为20%^[20,21], 购自陶氏公司。过氧化二异丙苯(DCP)交联剂(纯度98%)、异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)交联助剂(纯度98%, 含500 mg/L BHT稳定剂)、四 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯(抗氧剂1010, 纯度 $\geq 95.0\%$ (HPLC))、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧剂168, 纯度98%)、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯(光稳定剂770, 以下简称UV-770, 纯度98%)、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(紫外线吸收剂531, 以下简称UV-531, 纯度99%), 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 样品制备

将0.6 wt% DCP、0.6 wt% TAIC、0.3 wt%抗氧剂1010、0.1 wt%抗氧剂168、0.2 wt%光稳定剂770和0.2 wt%紫外线吸收剂531加入含有POE粒料的塑料烧杯中,用保鲜膜封口,摇匀后放置于55℃的鼓风烘箱中烘干8 h。将预混后的原料加入转矩流变仪,在90℃下密炼10 min,取出剪成小块,静置24 h。

将密炼后的混料放入拉伸样条模框和正方形样条模框中,使用平板硫化机进行层压,压制温度设定140℃,预热抽真空2 min、保压硫化11 min压制成膜。所制得的样条为0.5 mm厚的国标5A型标准样条和0.5 mm厚的50 mm × 50 mm的正方形样条。

1.3 老化实验条件

将2种形状的POE封装膜样条置入不同条件的老化设备中进行老化实验:(1)在鼓风烘箱(Memmert UF110型)中进行热氧老化实验,老化温度为95℃。(2)在湿热老化环境试验箱(GLH405F型)中进行湿热老化实验,老化温度为85℃,湿度为85%。(3)在人工加速氙灯耐候试验机(ATLAS CI4000型)中进行氙灯老化实验,老化箱配备了波长范围300~800 nm的6500 W水冷式氙灯灯管(ATLAS, X-6500型)。箱体温度为60℃,黑板温度为85℃,湿度为50%,辐照度为1.1 W/m²。(4)在人工加速碘镓灯耐候试验机(自制)中进行碘镓灯紫外老化实验,老化箱配备了峰值波长为365 nm的碘镓灯(成都巨源科技有

限责任公司, JYP400). 老化温度为常温, 辐照度为 4.5 W/m^2 . 所有老化实验的取样时间为 100、200、400、600、800、1000 h. 后续数据图中将热氧老化简写为 HT; 同理, 湿热老化简写为 DH, 氙灯老化简写为 Xe, 碘镓灯老化简写为 IGUV.

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 交联度

将老化前后的样品剪碎, 置于 120 目不锈钢网中, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后, 用分析天平精确称重. 配置 $0.08 \text{ wt}\%$ 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的二甲苯溶液用于溶解样品未交联的部分. 将样品置于二甲苯溶液中, 煮沸 12 h 后, 取出样品并用纯二甲苯洗涤数次, 烘干后放置于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥至恒重. 通过萃取后试样与萃取前试样的重量比值确定交联度(G_i , %), 通过式(1)计算^[22]:

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

式中, W_1 为 POE 封装膜溶解前连同不锈钢网的总质量, W_2 为萃取后未溶解样品连同不锈钢网的总质量, 单位: mg.

1.4.2 力学性能

通过 Instron 5569 型电子万能试验机, 依据 ISO 527-1:2019 标准《塑料-拉伸性能的测定》开展拉伸测试. 采用哑铃型样品, 其尺寸为 $25.0 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$, 拉伸速率为 100 mm/min . 对每种样品重复测试 5 次, 最终取平均值.

1.4.3 光学性能

按照国家标准 GB/T 2410-2008《透明塑料透光率和雾度的测定》, 使用 UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计对正方形试样在可见、紫外区域内的光透过率曲线进行测试. 透过率 T 取 555、700 和 900 nm 处的透过率的平均值. 黄色指数(YI)通过式(2)计算:

$$YI = \frac{T_{600} - T_{445}}{T_{555}} \quad (2)$$

式中, T_{600} 、 T_{445} 、 T_{555} (%) 分别表示 POE 胶膜样品在波长 600、445 和 555 nm 处的透射率.

1.4.4 热重分析(TGA)

通过 TGA 550 型热失重分析仪进行热稳定性测试. 每次测试样品用量控制在 5~10 mg, 以 60 mL/min 的 N_2 流作为保护气氛, 升温程序设定为从室温开始, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4.5 示差扫描量热(DSC)分析

使用示差扫描量热仪(Q250)测试样品老化前后的熔融温度和焓变. 程序设定: 先以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的降温速率从室温降温至 $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 等温 5 min 以消除热历史, 然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 降温至 $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$. 记录并保存其最终升温过程中的 DSC 曲线. 样品用量为 5~10 mg, 氮气保护, 气体流速为 40 mL/min . 结晶度由式(3)计算:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (3)$$

式中 ΔH_f (J/g) 为测得样品的熔融焓, ΔH_f^* (J/g) 为 100% 晶态的熔融焓.

1.4.6 广角 X 射线衍射(WAXD)

通过仪器 Rigaku Ultima IV 对样品进行广角 X 射线衍射测试(靶材: Cu; 供电电压: 20~60 kV; 管电流: 20~60 mA; 测角半径: 185 mm). 衍射角 2θ 范围为 $5^\circ \sim 45^\circ$, 扫描速率: $2 \text{ }^\circ/\text{min}$.

1.4.7 扫描电镜(SEM)测试

将老化前后样品进行表面喷金处理, 吹扫后使用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜观察样品老化前后表面的形貌变化.

1.4.8 傅里叶红外光谱(FTIR)

通过 Nicolet 10 型傅里叶红外光谱仪对老化前后的样品进行红外测试. 测试采用 FTIR-ATR 全反射模式, 光谱采集范围设定在 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次以获取数据, 红外全反射附件选用锗(Ge)晶体. 为确保测试结果的准确性, 每个样品至少要选择 2 个位置进行多次扫描. 所有样品测试得到的谱图结果使用 OMNIC 软件进行处理, 处理方法为自动平滑、手动基线校正和归一化处理. 羰基指数(CI)按式(4)计算:

$$CI = \frac{A_{1800} - A_{1650}}{A_{2850}} \quad (4)$$

式中 A_x 为谱图中 x 波数处的吸光度.

1.4.9 X 射线光电子能谱(XPS)

通过英国 Kratos 公司的 XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪对老化前后的样品表面进行了测试, X 射线源是单色 Al K α . 使用 Advantage 软件对 XPS 的谱图进行了基线校正和分峰拟合等处理, 分谱用 C1s (284.8 eV) 校正.

2 结果与讨论

2.1 交联度及力学性能的变化

图1为不同老化条件下POE封装膜老化0~1000 h后交联度及力学性能的变化.可以看出热氧老化后交联度呈缓慢上升的趋势,根据文献报道,对于交联聚合物而言,在热氧条件下的后交联主要是由于高温引发了残留交联剂的分解,进一步诱导了交联反应^[23].同时,后续微观结构的表征结果显示,热氧条件下降解程度较低,因此在此条件下,后交联占据主导地位,材料的拉伸强度呈上升的趋势.湿热老化后交联度有所下降,这可能是由于在湿热老化的过程中氧化降解程度更高,老化过程中始终存在后交联和氧化降

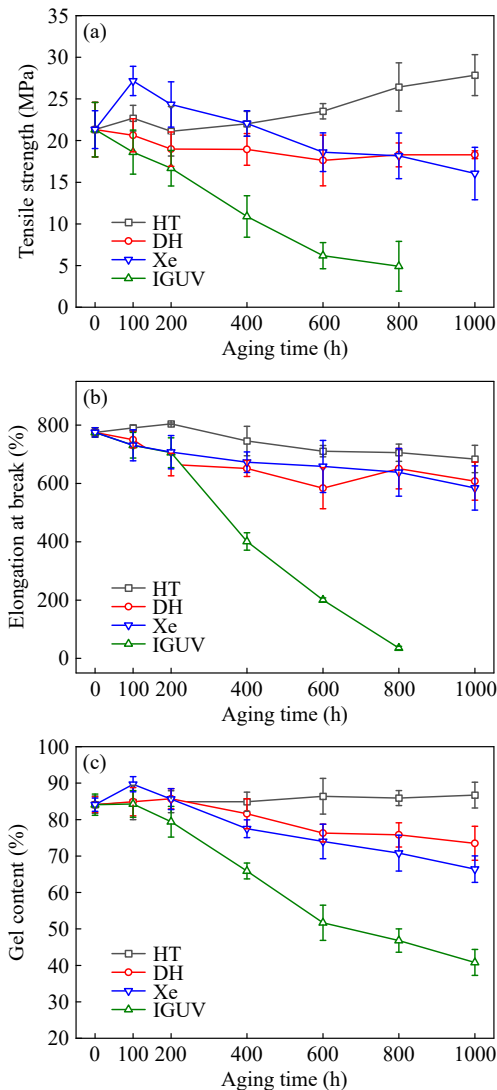


Fig. 1 The changes of tensile strength (a), elongation at break (b), and gel content (c) of POE aged under different conditions.

解的竞争,而降解反应在湿热老化中逐渐占据了主导地位^[24],导致交联度和力学性能下降.值得注意的是,在氙灯老化后交联度和拉伸强度呈“先增后减”的趋势.这说明在氙灯老化前期,氙灯辐照会激发自由基^[25],这些自由基会攻击POE分子链老化过程中产生的双键,形成大分子自由基,随后这些大分子自由基通过两两耦合形成三维网状结构,从而在早期可能有大量的后交联反应发生.而在氙灯老化后期,由于大量的氙灯辐照,POE交联网络结构大量被破坏,交联度持续下降.变化最明显的碘镓灯老化后交联度和力学性能大幅下降,且到1000 h后完全碎裂到无法进行力学测试,说明高能短波紫外老化会对分子链结构造成严重破坏,通过破坏化学键造成大量断链降解^[26].

2.2 光学性能的变化

图2统计了不同老化环境中POE封装膜老化1000 h后光透过率、黄色指数和色差的变化.胶膜老化之后出现了明显的黄化现象(老化过程中氧化生成了共轭羰基等发色基团),大大降低了膜的透光率.黄色指数和色差反映的是样品黄化的程度,可以看出不同老化条件下黄化的程度排序为:碘镓灯老化 > 氙灯老化 ≈ 湿热老化 > 热氧老化.

此外,从图2(a)中可以看出热氧老化和湿热老化1000 h后光透过率曲线在260 nm处有较强的峰,且湿热老化后峰强最高.这可能是由于在高温或者高湿条件下紫外吸收剂在老化过程中大量析出并挥发,导致短波数的紫外光透过率较高.而碘镓灯老化在260 nm处无吸收峰,说明常温下几乎不存在助剂析出现象.

2.3 热稳定性的差异

为研究POE胶膜在老化前后试样组分及热稳定性的变化,对不同条件下的老化后的试样进行了热失重分析,如图3(a)所示.以质量损失5%的温度作为热稳定性评判指标 T_d ,对比了不同条件下老化后1000 h后 T_d 的变化情况,如图3(b)所示.

可以看出,热氧老化1000 h后 T_d 变化不大,仅下降到450 °C,这是由于热氧老化中,始终存在着后交联与降解的竞争,且以后交联为主导,导致交联度不断上升,而交联网络的存在能大幅提升材料的热稳定性.湿热老化后 T_d 下降到

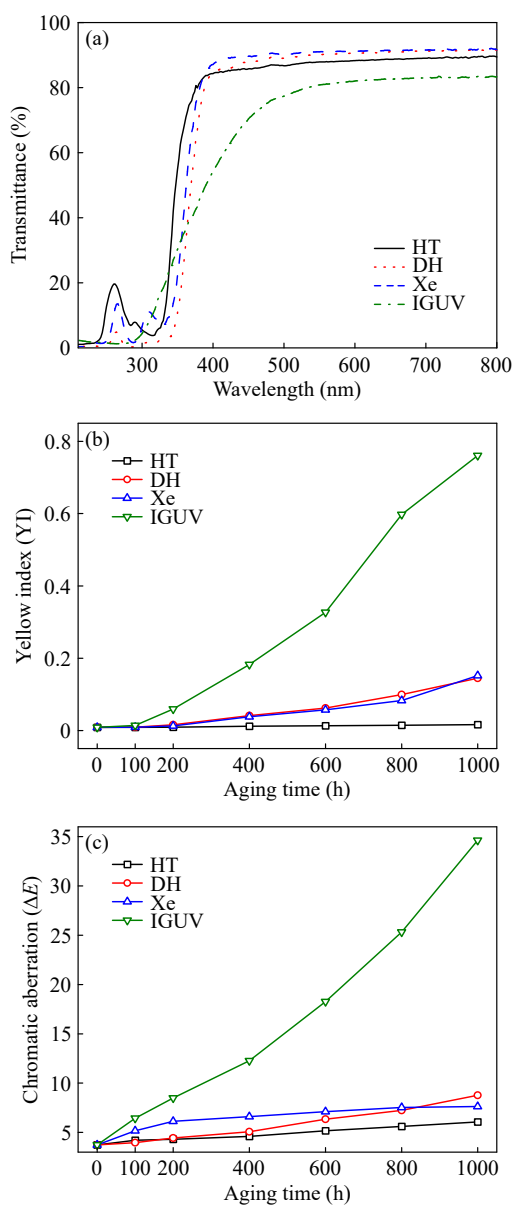


Fig. 2 The changes of transmittance (a), yellow index (YI) (b), and chromatic aberration (c) of POE aged for 1000 h under different conditions.

446 °C, 这与氧化降解及交联结构被破坏有关. 而氙灯和碘镓灯老化后样品的 T_d 大幅降低, 分别下降到了 431 和 410 °C, 这说明光氧老化条件下发生的严重的氧化降解和交联结构的破坏是造成热稳定性降低的决定性因素.

2.4 结晶结构的变化

由于光伏级 POE 分子链的规整度低, 且初始交联度高, 导致光伏级 POE 的结晶能力极差, POE 封装膜的结晶度较低. 图 4(a)~4(d) 为不同老化条件下 POE 老化后的 DSC 曲线图, 实线为第一次升温曲线, 虚线为第二次升温曲线, 第二次

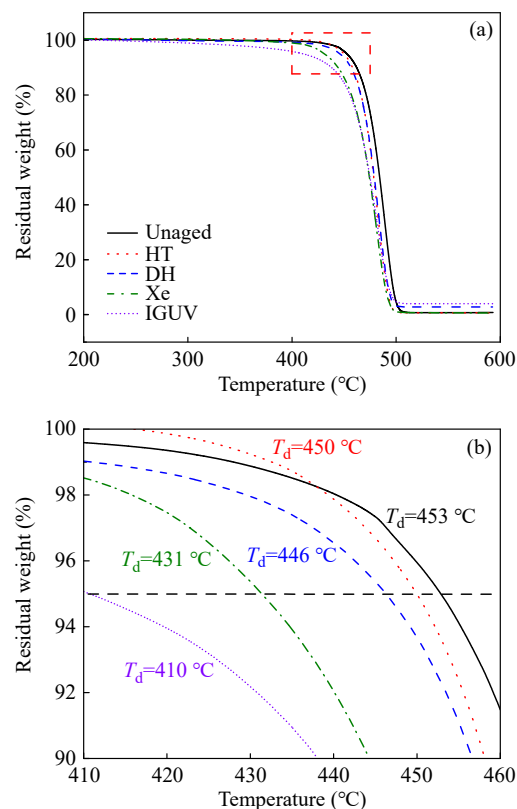


Fig. 3 TGA curves of POE aged for 1000 h under different conditions: (a) full TGA profile; (b) enlarged view of the region highlighted by the dashed rectangle in (a).

升温曲线熔融峰消失是由于 DSC 降温速率过快而来不及结晶, 因此我们主要关注第一次升温曲线的熔融峰的变化. 图 4(e) 统计了 POE 胶膜在不同老化条件下的结晶度变化情况. 图 5 为不同老化条件下 POE 老化 1000 h 后的 X 射线衍射曲线图.

在热氧条件下, POE 的熔融峰变化不大, 结晶度也没有明显变化, 这可能是因为热氧老化过程中大量的后交联反应导致材料的二次结晶能力受到抑制, 同时这种条件下的断链降解程度较低. 而在湿热老化条件下, POE 的熔融峰相对更宽, 结晶度呈上升的趋势, 这可能是因为湿热老化对交联结构有较小的破坏作用, 且氧化降解作用更强, 因此在此条件下 POE 的二次结晶能力相对更强, 原有的大晶体在老化过程中不断完善. 相比热氧和湿热老化过程中晶体的变化以“退火作用”为主, 氙灯老化条件下, POE 的 DSC 曲线在 80 °C 附近产生了一个新的熔融峰. 推测这是由于氙灯老化过程中交联结构崩塌, 发生了严重的氧化降解, 降解产生的小分子链无法进入原 POE 大分子链已形成的晶体, 从而自行

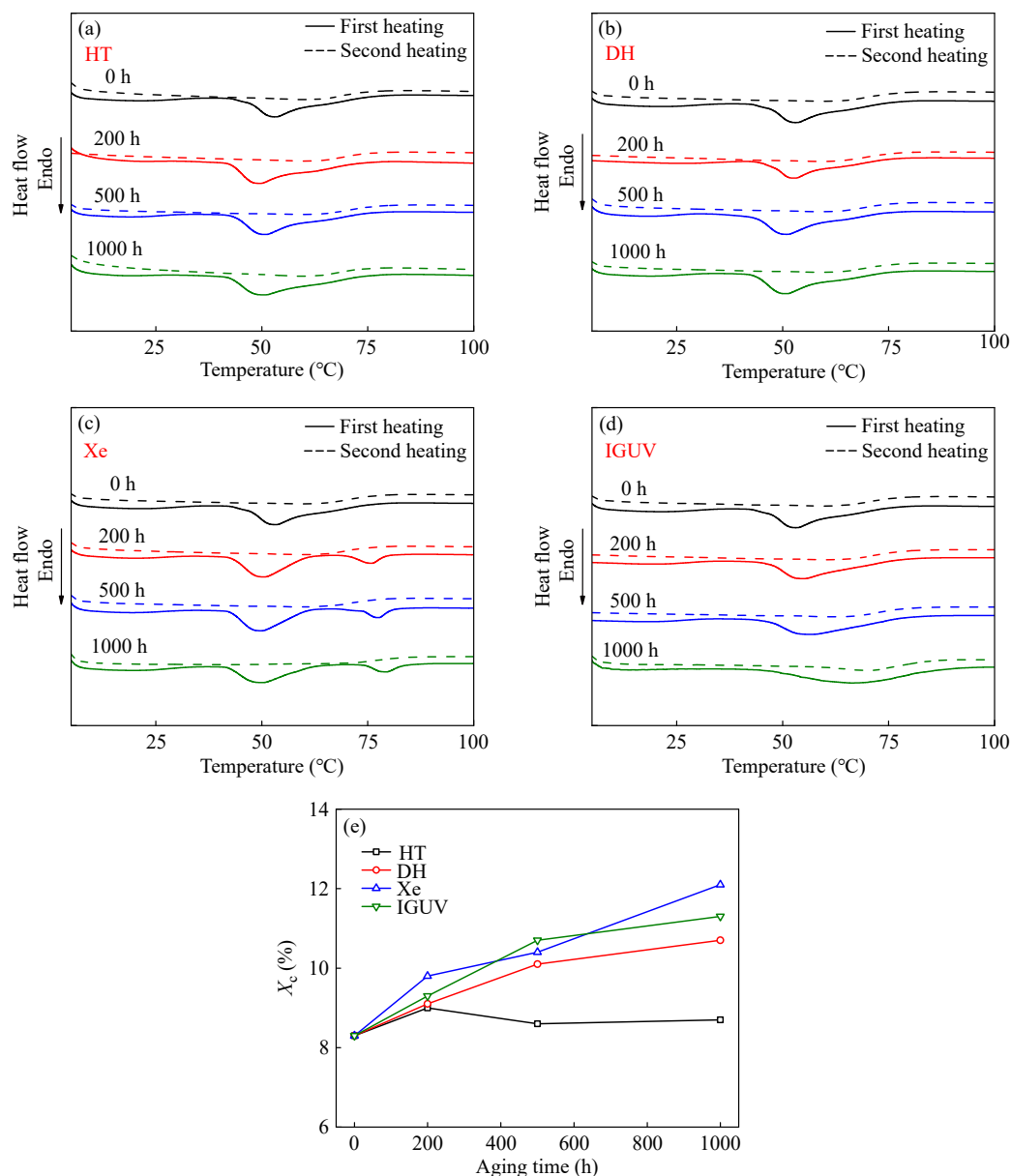


Fig. 4 DSC curves (a–d) and the changes of crystallinity (e) of POE aged under different conditions.

排列折叠形成了尺寸更小的更稳定的晶体, 表现为一个更高的熔融峰. 而对于碘钨灯老化后的样品, 可以看出老化后的熔融峰变得极宽, 1000 h 后的熔融峰范围为 50~90 °C, 这是由于在这种高强度的紫外老化条件下交联网络严重破坏, 自由分子链大量断裂, 断链显著降低了链缠结, 增强了链段运动能力. 因此体系中各种尺寸分子链可以在没有交联结构束缚的条件下进行二次结晶, 形成了非常宽的结晶峰, 而碘钨灯老化温度较低, 二次结晶的过程非常缓慢, 因此结晶度并没有大幅的上升, 与氙灯老化的结晶度变化相似. 图 5 的 XRD 曲线可以看出老化后没有产生新

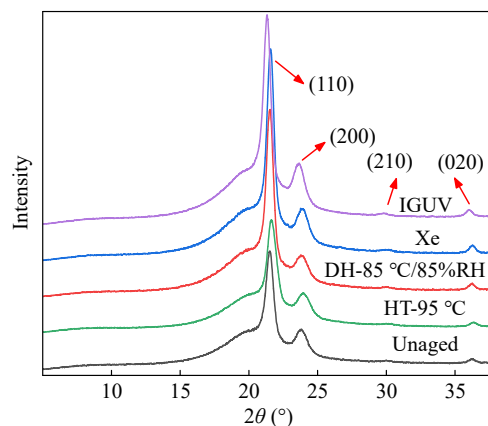


Fig. 5 XRD patterns of POE aged for 1000 h under different conditions.

的峰,表明老化过程中的二次结晶没有产生新的晶型.

2.5 表面形貌的变化

首先观察了几种助剂的微观形貌(电子支持信息图S1),发现UV770和UV531呈片状,2种抗氧化剂呈球状或颗粒状.为研究不同老化条件对POE胶膜微观形貌造成的影响,对老化后试样的

表面进行SEM分析,结果如图6所示.可以看出,热氧和湿热老化1000 h后表面粗糙度显著增加,可以观察到析出至表面的粒状或片状的助剂,尤其在湿热条件下更加明显.这说明,在高温或者高湿条件下,小分子助剂在POE基体中的迁移速率大大提高.

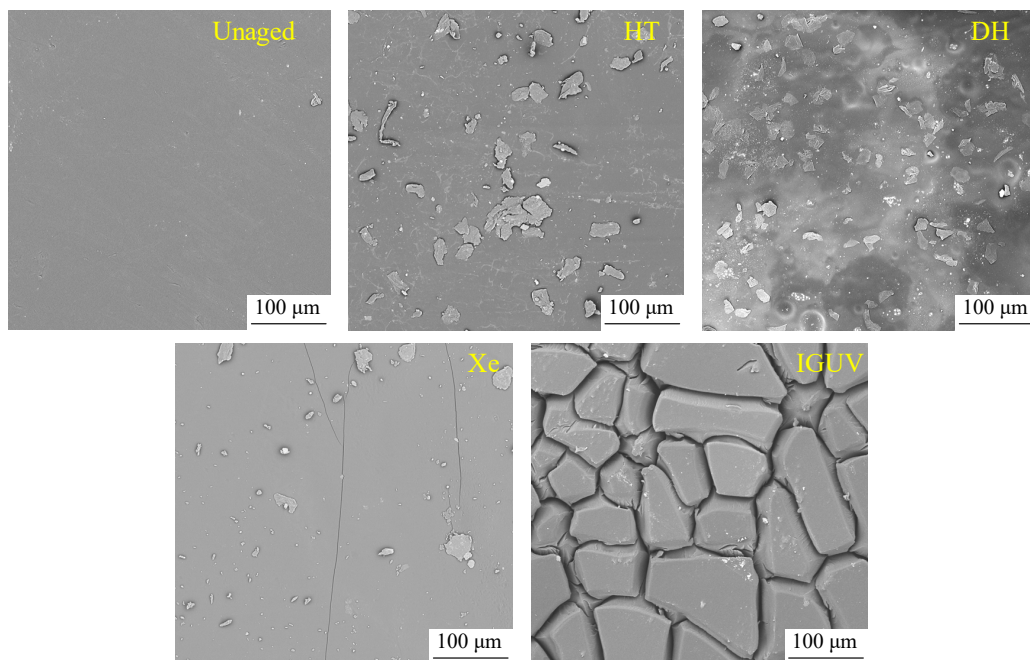


Fig. 6 SEM surface images of POE aged for 1000 h under different conditions.

氙灯老化1000 h后表面仅观察到少量的助剂析出,这是由于氙灯条件下的温度和湿度比较低,小分子的扩散行为较慢.但是氙灯老化样品表面观察到了少量的微裂纹,这是由于辐照引发的大量光氧化降解对材料的宏观结构有较强的破坏作用.此外,碘镓灯老化1000 h后样品表面出现了大量的不规则的沟壑裂纹,裂纹深度及宽度极大.在高能短波紫外作用下,分子链大量断链,交联结构严重破坏,胶膜内部与表面的应力分布不均,导致表面浅层区域应力集中,进一步促使材料表面形成裂纹.正是由于大量裂纹及缺陷的存在,碘镓灯老化后的样品的力学性能大幅降低,不具备使用价值.

2.6 化学结构的变化

为探明不同条件下老化后的材料发生的化学变化,我们使用FTIR和XPS对不同条件下老化1000 h后的样品进行了分子结构和表面元素的分析.

图7(a)显示了POE在4种老化条件下老化1000 h后的红外谱图,其中,3500~3300 cm^{-1} 处的宽峰为羟基—OH的对称伸缩振动峰,1730 cm^{-1} 处的尖峰为羰基C=O的伸缩振动峰,1630 cm^{-1} 峰对应于碳碳双键C=C的伸缩振动,1463 cm^{-1} 峰对应于亚甲基—CH₂—的弯曲振动,1386 cm^{-1} 峰对应于端甲基—CH₃的弯曲振动,1300~1100 cm^{-1} 波段是大量的醇、醚和酯中的羟基和醚结构(C—O—C)的吸收峰^[9,27].图7(b)计算并对比了几种老化条件下样品羰基指数的变化情况.

可以看出,氙灯老化1000 h后的样品具有最强的羰基峰,且出现了较强较宽的碳碳双键和端甲基峰,这些都是氧化降解反应的中间体.碘镓灯老化1000 h后产生的新峰与氙灯老化样品类似,但降解中间体的峰强较低,说明碘镓灯老化样品的氧化程度不如氙灯老化,但是降解程度更高.氙灯老化的辐照强度较低,长时间的低能辐照提供持续但温和的能量输入,使氧气充分扩散

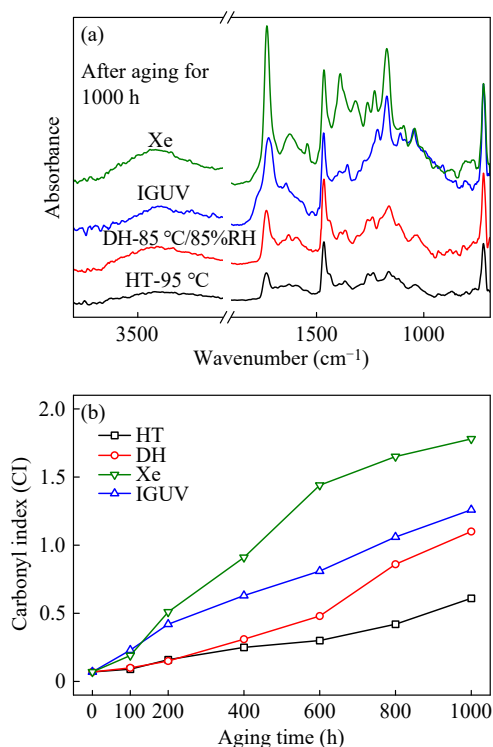


Fig. 7 FTIR spectra (a) and changes of carbonyl index (b) of POE aged for 1000 h under different conditions.

至材料内部, 促进氧化反应的持续进行, 缓慢的引发体系中的自由基并发生氧化反应, 逐步断链降解, 因此羰基指数最高. 而碘镓灯老化的辐照强度较高, 短时间的高能辐照就能直接破坏共价键, 造成交联网络的崩塌和分子链的严重降解. 湿热和热氧老化由于没有额外的辐照提供能量, 氧化程度都较低. 此外, 湿热和热氧老化后的红外谱图在 1585 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰(湿热老化后的谱图更加明显), 而碘镓灯老化后的谱图不存在这个峰. 我们推测这个吸收峰归属于抗氧化剂 1010 或 UV531 的苯环骨架的伸缩振动, 这也说明湿热和热氧老化后的样品有着明显的助剂析出现象, 与前文的结果对应.

图 8(a)和 8(b)为不同老化环境中 POE 封装膜老化 1000 h 后的 XPS O 1s 和 C 1s 分谱谱图, 图 8(c)统计了由 XPS 全谱计算得到的氧碳比的变化情况. 由于不同的碳原子处在不同的化学环境中, 不同电子结合能的碳原子即不同的碳峰被分配给了不同的化学基团中的碳, 其 C—C/C—H、C—O 和 C=O 基团中的碳的电子结合能分别为 284.8、286.3 和 288.9 eV; 氧原子的结合能 O—H 为 532.3 eV, C—O 为 533.6 eV. 可以看出, 不同条件下老化 1000 h 后生成了羰基、羟基等含氧基

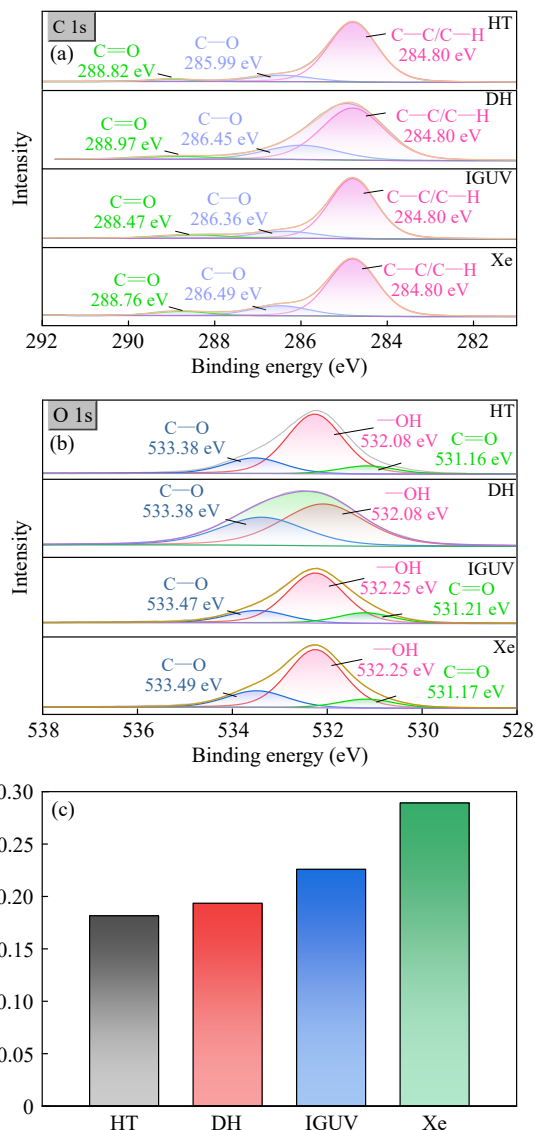


Fig. 8 XPS C1s spectra (a), O1s spectra (b) and O/C ratio (c) of POE aged for 1000 h under different conditions.

团, 与红外的结果一致. 同样, 氙灯老化后统计得到的氧碳比也是所有老化条件中最高的, 氧碳比值的大小顺序与羰基指数的大小顺序一致. 即不同环境老化后 POE 胶膜氧化程度为氙灯 > 碘镓灯 > 湿热 > 热氧. 特别地, 湿热老化的碳谱和氧谱都显示出现了较高的 C—O 峰, 这可能是由于仪器探测到了析出至样品表面的助剂, 助剂中含有大量 C—O 结构.

2.7 老化机理总结

根据上述对 POE 在不同老化条件下的老化行为的研究结果, 总结了 POE 封装膜在不同老化条件下的老化机理, 对比了不同条件下的降解机理和助剂析出行为, 示意图如图 9 所示, 图中绿色小球代表的是交联点, 黑色小球代表小分子

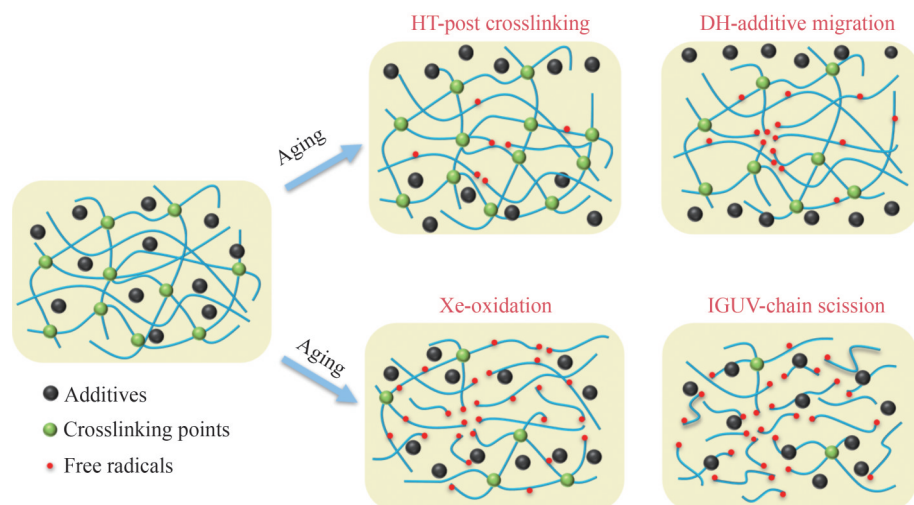


Fig. 9 Aging mechanism and additive migration behavior of POE aged under different conditions.

助剂, 红色小球代表降解或氧化产生的自由基.

结合目前已有的数据对不同条件下老化后的助剂析出行为进行分析, 我们认为温度和湿度是影响有机小分子助剂析出的关键因素. 为了验证析出助剂的具体成分, 我们对析出的助剂进行了GC-MS和TOF-SIMS分析(电子支持信息图S2和图S3). 结果表明老化后会析出大量的光稳定剂和紫外吸收剂, 且光稳定剂会发生一定的水解, 2种抗氧剂的析出量较少, 而交联剂几乎不析出.

在高温条件下, 分子热运动加剧, 小分子助剂的运动能力大大提高. 而在高湿条件下, 水分子扩散进入基体后, 将会形成扩散通道, 导致小分子助剂与聚合物基体的相容性降低. 此外UV770等助剂可能会发生一系列的水解和氧化反应, 生成分子量更小的降解产物而更容易析出. 因此, 双85湿热老化条件下同时具有高温和高湿度, 小分子助剂极易扩散至胶膜表面; 95 °C热氧条件下虽然温度较高, 但湿度极低, 助剂析出的能力不如湿热条件; 氙灯条件由于温度和湿度都相对较低, 也有一定的助剂析出现象; 而碘镓灯条件为常温常湿, 小分子扩散能力差, 因此没有观察到助剂析出现象.

在95 °C热氧条件下, 虽然析出的助剂会对抗老化能力有一定的影响, 然而在高温下残留的交联剂容易引发体系的大量后交联, 导致宏观性

能变化不大. 在双85湿热条件下, 由于助剂大量析出, 由氧气进攻导致的氧化降解的程度较热氧更大, 在与后交联的竞争中占据了主导地位, 因此材料的宏观性能有一定的下降. 在氙灯条件下, 虽然助剂析出量较少, 材料有一定的抗氧化能力, 但长时间的辐照能量会大面积引发烷基自由基进一步形成过氧自由基, 产生一系列氧化反应, 因此氙灯老化过程中的氧化降解行为是最明显的. 在碘镓灯条件下, 虽然助剂没有析出, 但短波紫外的高能辐射对于POE来说是毁灭性的, 除了引发自由基氧化降解之外, 更多的是直接破坏C—C共价键造成聚合物大量断链, 最终丧失使用性能.

3 结论

通过热氧、湿热、氙灯、碘镓灯四种不同的典型老化条件, 系统研究了POE封装膜在不同条件下的老化行为, 对比分析了不同条件下的老化机理和助剂析出现象. 研究发现热氧条件下氧化降解与后交联相互竞争, 宏观性能无明显变化; 在高温高湿条件下小分子助剂容易析出至材料表面, 影响了材料的抗氧化能力. 光氧老化对分子链的降解有明显加速作用, 低辐照的氙灯老化后氧化降解最严重, 高辐照的碘镓灯老化后出现大量断链.

REFERENCES

- 1 Ray, A.; Bhonsle, A. K.; Singh, J.; Trivedi, J.; Atray, N. Examining alternative carbon resources for sustainable energy generation: a comprehensive review. *Next Energy*, **2025**, *6*, 100194.

- 2 Höök, M.; Tang, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change: a review. *Energy Policy*, **2013**, 52, 797–809.
- 3 Zhironkin, S.; Abu-Abed, F. Fossil fuel prospects in the energy of the future (energy 5.0): a review. *Energies*, **2024**, 17(22), 5606.
- 4 Sharma, V.; Chandel, S. S. Performance and degradation analysis for long term reliability of solar photovoltaic systems: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2013**, 27, 753–767.
- 5 Cotfas, D. T.; Sera, D.; Kaplani, E.; Cotfas, P. A.; Rezaniakolaei, A. Advancements in photovoltaic cell and system technologies. *Int. J. Photoenergy*, **2019**, 2019, 8129137.
- 6 Oreski, G.; Omazic, A.; Eder, G. C.; Voronko, Y.; Neumaier, L.; Mühleisen, W.; Hirschl, C.; Ujvari, G.; Ebner, R.; Edler, M. Properties and degradation behaviour of polyolefin encapsulants for photovoltaic modules. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2020**, 28(12), 1277–1288.
- 7 Lin, B.; Zheng, C.; Zhu, Q. Y.; Xie, F. A polyolefin encapsulant material designed for photovoltaic modules: from perspectives of peel strength and transmittance. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2020**, 140(5), 2259–2265.
- 8 Park, J. H.; Hwang, S. H. Construction and characterization of polyolefin elastomer blends with chemically modified hydrocarbon resin as a photovoltaic module encapsulant. *Polymers*, **2022**, 14(21), 4620.
- 9 Fiandra, V.; Sannino, L.; Andreozzi, C.; Flaminio, G.; Pellegrino, M. New PV encapsulants: assessment of change in optical and thermal properties and chemical degradation after UV aging. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 220, 110643.
- 10 Shen, J.; Han, B. G.; Kim, J. M.; Choi, S. M.; Kim, K. H.; Lee, H. D.; Tae, D. H.; Rho, D. S. Degradation evaluation method with a test device for aging diagnosis in PV modules. *Energies*, **2022**, 15(11), 3851.
- 11 Oreski, G.; Wallner, G. Delamination behaviour of multi-layer films for PV encapsulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, 89(2–3), 139–151.
- 12 Uličná, S.; Sinha, A.; Miller, D. C.; Habersberger, B. M.; Schelhas, L. T.; Owen-Bellini, M. PV encapsulant formulations and stress test conditions influence dominant degradation mechanisms. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2023**, 255, 112319.
- 13 Liu, K.; Miller, D. C.; Bosco, N.; Newkirk, J. M.; Sakamoto, T.; Dauskardt, R. H. Investigating the crosslinking, degradation, and adhesion behavior of photovoltaic encapsulants under thermal accelerated aging. *IEEE J. Photovoltaics*, **2025**, 15(2), 309–319.
- 14 Tiefenthaler, M.; Wallner, G. M.; Pugstaller, R. Effect of global damp heat ageing on debonding of crosslinked EVA- and POE-glass laminates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2024**, 264, 112602.
- 15 Sommeling, P. M.; Liu, J.; Kroon, J. M. Corrosion effects in bifacial crystalline silicon PV modules; interactions between metallization and encapsulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2023**, 256, 112321.
- 16 石俊杰, 余鹏, 汪加胜, 唐航成. 聚烯烃封装胶膜的热氧老化性能研究. *广东化工*, **2014**, 41(12), 257–258.
- 17 莫海彬, 李顺. 老化时间对太阳能电池封装膜微观结构与力学性能的影响. *工程塑料应用*, **2017**, 45(04), 91–94.
- 18 Spinella, L.; Uličná, S.; Sinha, A.; Sulas-Kern, D. B.; Owen-Bellini, M.; Johnston, S.; Schelhas, L. T. Chemical and mechanical interfacial degradation in bifacial glass/glass and glass/transparent backsheets photovoltaic modules. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2022**, 30(12), 1423–1432.
- 19 Fiandra, V.; Sannino, L.; Andreozzi, C.; Flaminio, G.; Romano, A.; Rametta, G. New high UV transparency PV encapsulants: properties and degradation after accelerated UV aging tests. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 234, 111257.
- 20 Wang, Y. X.; Wang, C. C.; Shi, Y.; Liu, L. Z.; Bai, N.; Song, L. F. Effects of dynamic crosslinking on crystallization, structure and mechanical property of ethylene-octene elastomer/EPDM blends. *Polymers*, **2022**, 14(1), 139.
- 21 Du, B. X.; Yin, Y. F.; Zhao, S.; Li, Z. L. Effect of antioxidant grafting on conductivity and carrier migration characteristics of polypropylene composite cable insulation. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, **2026**, 33(1), 89–96.
- 22 Oreski, G.; Rauschenbach, A.; Hirschl, C.; Kraft, M.; Eder, G. C.; Pinter, G. Crosslinking and post-crosslinking of ethylene vinyl acetate in photovoltaic modules. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(23), app.44912.
- 23 Su, Y. P.; Shi, Y. M.; Pang, J. G.; Hu, S.; Shi, X. Y. Thermal degradation and thermo-oxidative aging behavior of vinylidene fluoride-containing fluoroether rubber. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 226, 110829.
- 24 王欣欣, 何成, 郑义, 游溢, 刘阳, 赵建平. 三元乙丙橡胶密封材料的湿热老化特征与机理认识. *合成橡胶工业*, **2025**, 48(4), 301–305.
- 25 Wang, P. C.; Huang, W.; Liu, B.; Liu, J. Y.; Chen, H. B. Post-irradiation crosslinking of silicone foam induced by 60Co gamma ray. *Polym. Degrad. Stab.*, **2019**, 160, 73–79.
- 26 张媛娟, 申福花, 徐锦波, 张立军, 林欢. PCB封装胶膜复合改性及紫外老化机理研究. *太阳能学报*, **2025**, 46(11), 272–279.

- 27 Barretta, C.; Oreski, G.; Feldbacher, S.; Resch-Fauster, K.; Pantani, R. Comparison of degradation behavior of newly developed encapsulation materials for photovoltaic applications under different artificial ageing tests. *Polymers*, **2021**, 13(2), 271.

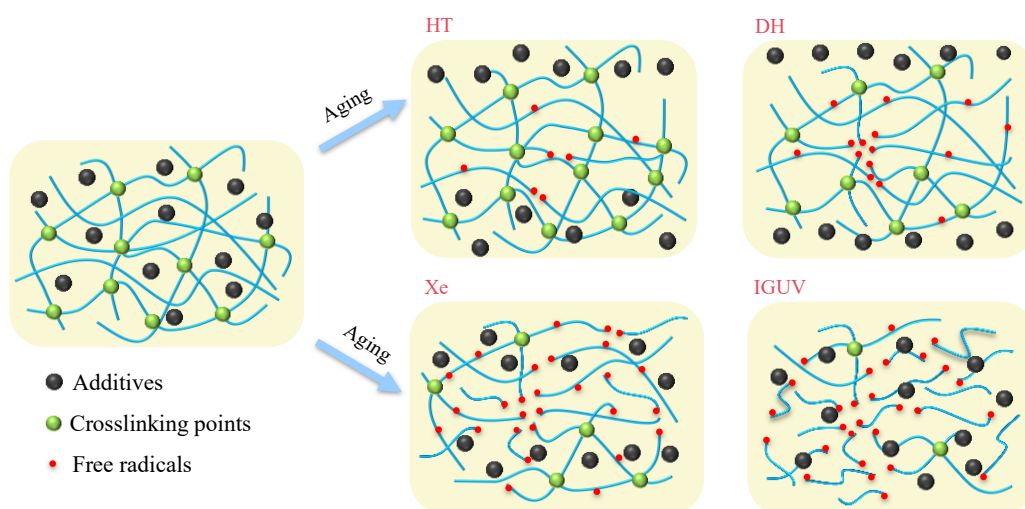
Research Article

Study on the Aging Behavior and Mechanisms of Polyolefin Elastomer Encapsulation Films under Different Accelerated Aging Conditions

Wen-yue Zhuo, Zi-ye Yang, Tong Zhao, Yan-hua Niu*, Guang-xian Li*

(National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A variety of indoor accelerated aging experiments were conducted to study the aging behavior of polyolefin elastomer (POE) encapsulation films under conditions such as thermal oxygen, damp heat, xenon lamps, and iodized gallium lamps, and to explore the sensitivity of POE encapsulation films to different aging factors. By characterizing the changes in mechanical properties, crosslinking degree, optical properties, thermal stability, surface morphology, chemical structure, *etc.*, the changes in macroscopic properties and microstructure before and after aging were evaluated. The aging mechanism and additive precipitation behavior of POE under different aging conditions were compared and analysed. It was found that under thermal oxygen conditions, there is a competition between oxidative degradation and post-crosslinking, resulting in no significant change in macroscopic properties. Photo-oxidative aging showed a significant accelerating effect on the degradation of molecular chains. Xenon lamps with low irradiation showed the most severe oxidative degradation after aging, while iodized gallium lamps with high irradiation led to the break of molecular chains after aging. The temperature and humidity of the environment affected the precipitation ability of small-molecule additives in the material matrix. Under high-temperature or high-humidity conditions, the precipitation phenomenon of additives was more obvious, thereby affecting the anti-aging ability of the material.



Keywords Polyolefin elastomer; Accelerated aging; Aging mechanism; Additive migration

* Corresponding authors: Yan-hua Niu, E-mail: yhniu@scu.edu.cn

Guang-xian Li, E-mail: guangxianli@scu.edu.cn