

DEGRADACIÓN ACELERADA POR RADIACIÓN UV, DE MATERIALES ADHESIVOS UTILIZADOS EN EQUIPOS SOLARES¹.

Tilca F; Acosta², D.; Bárcena H; Suárez H. y C.. Cadena³
INENCO, INIQUI Institutos UNSa-CONICET
C. Bolzi⁴

Av. Bolivia 5150, 4400, Salta. Argentina. Fax: ++54-387-4255448, email: cadena@unsa.edu.ar

RESUMEN: Para estudiar la degradación o envejecimiento de ciertos materiales usados como adhesivos en equipos solares se realizaron algunos ensayos de muestras preparadas como films. Los mismos consisten en irradiar las muestras con altas dosis de radiación UV-C en una cámara de ensayos y con radiación UV-B y UV-A en otra, para luego realizar estudios de transmitancia, DRX e infrarrojo (FTIR). En este último, los cambios en regiones características indican que se producen deterioros. Los ensayos de transmitancia, permiten inferir que la misma que la misma no varía en forma significativa, aún evaluadas en diferentes situaciones.

Palabras clave: Degradación acelerada, radiación ultravioleta, cámara de radiación, adhesivos

INTRODUCCIÓN

Los materiales ensayados son adhesivos utilizados en diversos equipos solares (se denominarán en este trabajo materiales F, N, W). Para el caso que nos ocupa, en la construcción de un solarímetro del tipo fotovoltaico fabricado por la CNEA. Los adhesivos, preparados como films de 100 micras de espesor, se colocan entre la oblea de silicio y el vidrio plano en la parte superior del instrumento. Este radiómetro fue instalado en los primeros meses del año 2002 en una localidad cercana a Iruya, al Noreste de la provincia de Salta, Argentina, a una altitud de unos 3100 msnm, donde se está midiendo radiación solar global, junto a otro radiómetro del tipo térmico, ambos pueden apreciarse en la fotografía de la Figura 1. El equipo que emplea los adhesivos se encuentra en la parte superior de la foto.

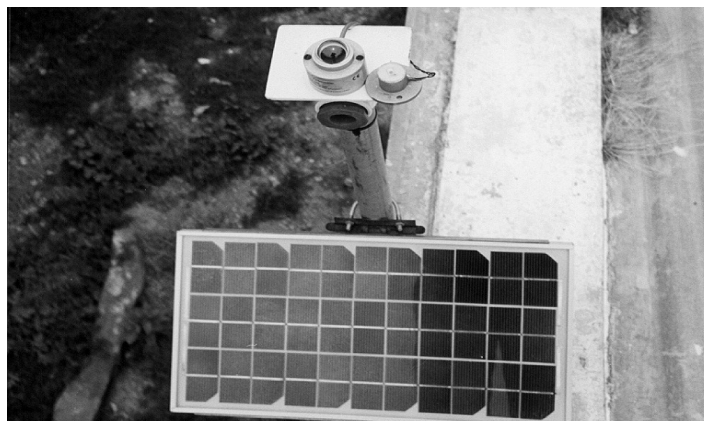


Figura 1: Fotografía de una estación de medición

Se emplearon dos cámaras de ensayos de radiación ultravioleta, una proporciona radiación UV-C (Cadena y col ASADES 2000), y la otra, UV-B y UV-A (Cadena y col, ASADES 2002).

¹ Parcialmente financiado CIUNSA

² CONICET INIQUI, Instituto UNSa-CONICET

³ CONICET

⁴ CNEA

EQUIPOS Y ENSAYOS

TRANSMITANCIA: Las mediciones de transmitancia global se efectuaron con radiómetro EPPLEY BW 20729, que mide desde 300 a 3000 nm; con un error estimado menor al 5%; la transmitancia espectral con espectro radiómetro LICOR LI-1800, portátil, mide desde 300 a 1100 nm en pasos de 5 nm. La Radiación Ultravioleta-B: con un instrumento EKO MS210W, que mide desde los 290 a 315 nm, con pico de respuesta en los 305 ± 2 nm, y salida de 0 a 1 V (o 0 a 10 mV en otro rango) para valores de entrada de 0 a 5 W/m^2 . Tiempo de respuesta de 1 s, condiciones de funcionamiento comprendidas entre los -10 y 50 °C. La Radiación Ultravioleta-A con un instrumento EKO MS140, que mide desde 315 a 400 nm, su salida va de 0 a 1 V (o 0 a 10 mV) para valores de entrada de 0 a 100 W/m^2 . Su tiempo de respuesta es de 1 s, condiciones de funcionamiento comprendidas entre los -10 y 50 °C. Todos estos instrumentos de medición de radiación son termoelectrónicos.

DRX: Las muestras se analizaron empleando un Difractómetro de Polvos marca Rigaku D-MaxIIIC con radiación K_{α} de Cu y filtro de Níquel. Los films de igual espesor se montaron en placas de idénticas áreas de irradiación con una velocidad de barrido de 2 °θ/min y una potencia de 40kA y 20mA.

FTIR: Los espectros de IR fueron realizados en un equipo FT IR BRÜCKER y se midieron en absorbancia. Las muestras se colocaron de manera tal que recibieran simultáneamente radiación en forma directa y también a través de un vidrio de 2 mm de espesor como se indica en la Figura 2.

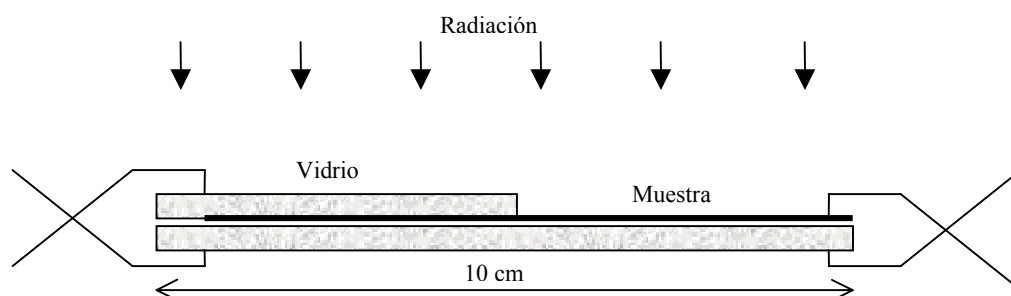
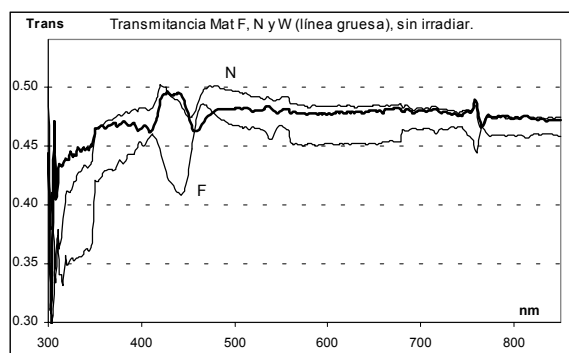


Figura 2: Disposición de las muestras dentro de las cámaras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Transmitancia global y espectral.

Las transmitancias espectrales de las muestras sin irradiar se observan en la Figura 3, a la derecha la Tabla 1 indica la transmitancia global medida; observamos concordancia entre las transmitancias espectrales y las globales de cada muestra:



MATERIAL SIN IRRADIAR	TRANSMITANCIA GLOBAL
Muestra F	0.60
Muestra N	0.52
Muestra W	0.57

Figura 3: Transmitancia global espectral de muestras vírgenes.

Tabla 1: Transmitancia global de muestras vírgenes.

Luego de irradiadas 20 días en las cámaras, los gráficos siguientes indican la transmitancia espectral de cada muestra:

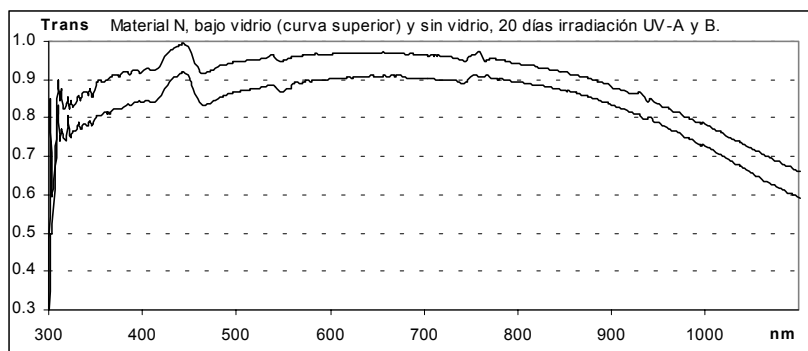


Figura 4: Transmitancia espectral del material N, expuesto 20 días con radiación UV-A y UV-B.

Se observa en la Figura 4 el efecto de protección que ejerce el vidrio, pues el material que fue irradiado directamente sin protección alguna, presenta una perceptible disminución en su transmitancia.

En la Figura 5 se muestran las curvas de transmitancia espectral de los materiales N y F, irradiados con UV-C durante 20 días. Dos muestras del material N recibieron radiación por una parte radiación directa y la otra protegida con vidrio. Del material F mostramos únicamente la muestra que recibió radiación directa.

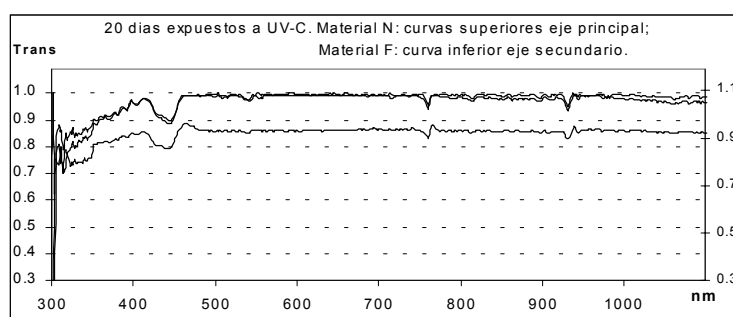


Figura 5: materiales expuestos durante 20 días a radiación UV-C; material N con y sin vidrio, curvas superiores eje principal; material F sin vidrio curva inferior eje secundario.

En la Figura 6 observamos la transmitancia espectral de dos muestras del material W, una de ellas expuesto a radiación UV-A y UV-B, bajo vidrio, y la otra expuesta directamente a la radiación UV-C; ambos durante 20 días.

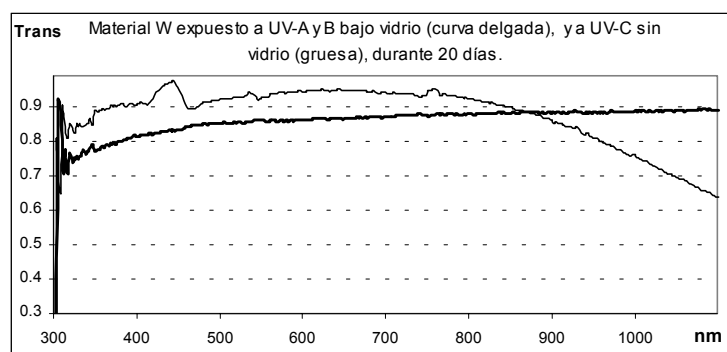


Figura 6: Material W expuesto a radiación UV-A y UV-B bajo cubierta de vidrio (curva superior), y a radiación UV-C sin cubierta (curva inferior); ambos durante 20 días.

Análisis por Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de rayos X es una herramienta muy útil cuando se quiere evaluar cambios en materiales cristalinos o semicristalinos (polímeros con proporción amorfo-cristalino mayor al 5% en volumen). En los difractogramas obtenidos para las muestras no expuestas a la radiación, puede observarse que el material original es totalmente amorfo por lo que no presenta planos de difracción. Los difractogramas de las muestras que se encuentran expuestas a radiación también resultan totalmente amorfas, por lo que se concluye que cualquier efecto que pudiera ocasionar la radiación no está vinculada a un cambio morfológico, ni un desarrollo cristalino en el material.

Análisis por Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT IR)

Es usual usar las técnicas de **FT IR** para seguir los efectos de degradación por la exposición a la radiación UV producidos en diversos materiales (Guadagno y col 2001). Los espectros de las siguientes figuras se presentan tal como fueron obtenidos, sin ninguna manipulación como ser sustracción, deconvolución de picos, etc. ya que esto podría dar lugar a la aparición de picos espurios. Dado que los efectos que produce la degradación pueden llegar a ser múltiples y muy complejos, esto conduciría a falsas interpretaciones de los resultados.

Las Figuras 7, 8 y 9 muestran los espectros de los materiales F, N y W en grupos de 4 que corresponden sucesivamente a: material inicial (inferior), expuesto luego de 2 días, expuesto luego de 9 días y finalmente expuesto al cabo de 20 días. El intervalo de frecuencias, registrados en absorción, abarca de 4000 a 600 cm^{-1} . Para el análisis se seleccionó la región comprendida entre 4000 a 1300 cm^{-1} .

Los espectros de los polímeros sin exponer, como el inicial en la Figura 7, nos permite realizar la asignación de las bandas más importantes:

- En la zona de los 3500 a 3100 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos OH el material libres y asociados con agua ambiental.
- En la zona de 2900 a 2800 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos CH_2 (metilenos) y CH_3 , (metilos), característicos de un hidrocarburo lineal.
- La banda de 1464 cm^{-1} corresponde a la deformación de los grupos metilos terminales.

En las muestras expuestas aparecen en general los mismos grupos de picos que en la muestra virgen, pero se hacen evidentes algunos cambios que denotan la presencia de los productos de degradación.

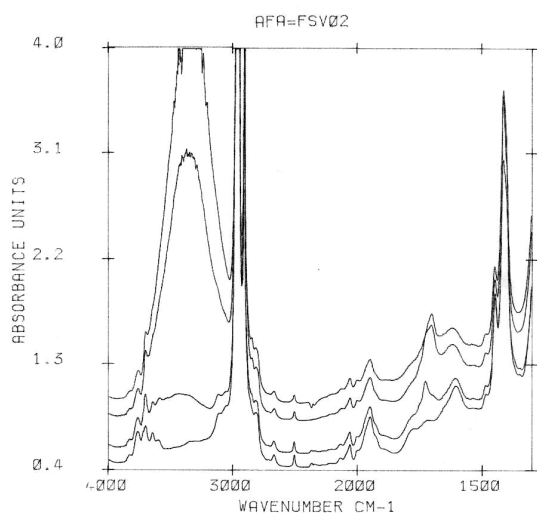


Figura 7: Ensayo FTIR en material F :material inicial, 2, 9 y 20 días.

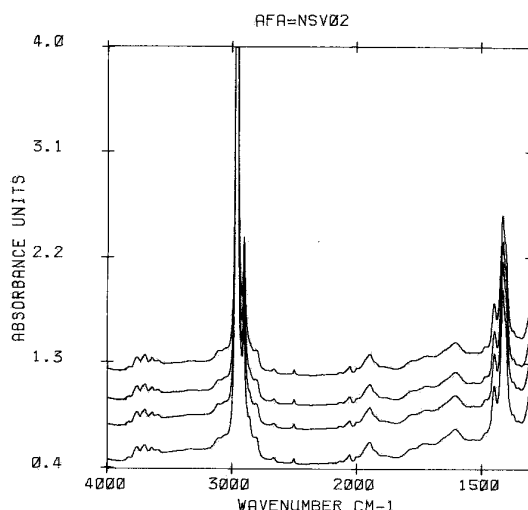


Figura 8: ensayos FTIR en el material N: material inicial, 2, 9 y 20 días.

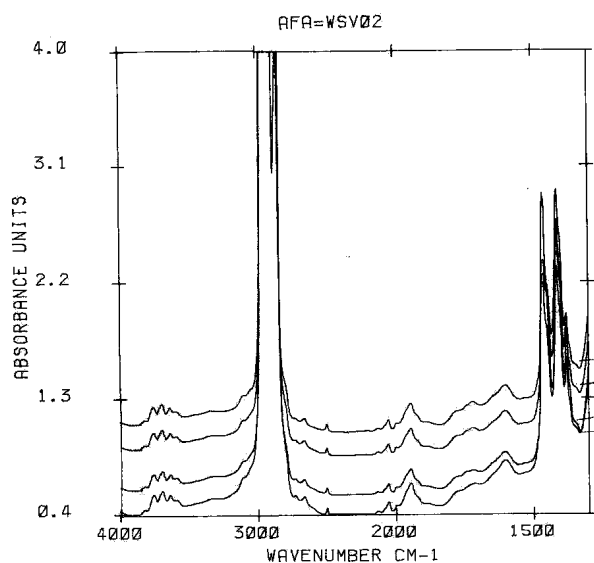


Figura 9: Ensayo FTIR en material W: material inicial, 2 días, 9 días, 20 días.

MATERIAL F (Figura 7)

- Existe un cambio significativo en función del tiempo de exposición. Este comportamiento se verifica tanto para el material expuesto en la cámara UV-C como para los sometidos a UV-B. El cambio está asociado en principio a la existencia de productos de degradación que se evidencian en la aparición de grupos OH asociados (región comprendida en los 3500 cm^{-1}).
- No se evidencian diferencias notables en los espectros entre una cámara y otra (cámara UV-C y UV-B), los materiales manifiestan idéntico comportamiento.
- La banda de 1460 cm^{-1} cambia su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, probablemente debido a la rotura de las cadenas.

MATERIAL N (Figura 8)

- No se evidencia un cambio significativo en función del tiempo de exposición, tanto para el material expuesto en la cámara UV-C como para los UV-B.
- No se evidencian cambios notables entre una cámara y otra (cámara UV-C y UV-B), los materiales manifiestan idéntico comportamiento.

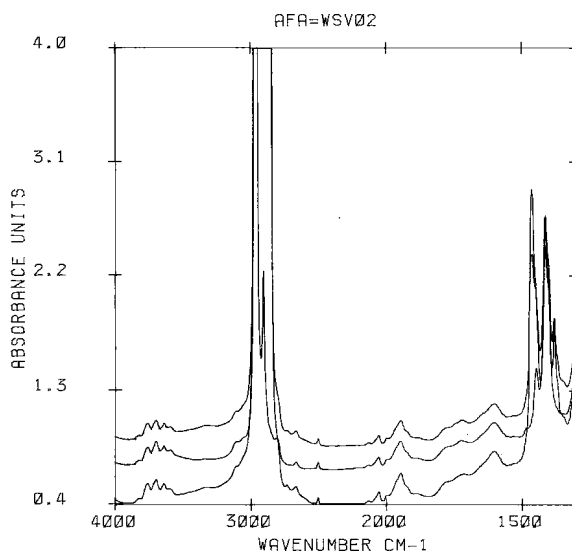


Figura 10: Ensayos FTIR en muestra W para ambas cámaras: material inicial, 9 días en UV-B y 9 días en UV-C

MATERIAL W (Figura 9)

- Existe un cambio moderado en función del tiempo de exposición, tanto para el material expuesto en la cámara UV-C como para los UV-B.
- En la Figura 10 se estudia en forma comparativa al material expuesto a un mismo tiempo en la cámara UV-B y UV-C. Como resulta evidente se observa un cambio notable de comportamiento, el cual está asociado a la aparición de productos de degradación que se evidencian en la modificación de la señal correspondiente a los grupos metilos.
- La banda de 1460 cm^{-1} cambia su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, probablemente debido a la rotura de las cadenas.
- Se evidencian cambios notables entre una cámara y otra (cámara UV-C y UV-B). Los materiales sometidos a un mismo tiempo de irradiación en la cámara UV-B muestran un proceso degradativo mayor, evidenciado en la disminución de grupos metilenos, que se corrobora por los cambios de altura en la relación metilo/metileno en la región de 1464 cm^{-1} .

CONCLUSIONES

Tanto para las radiaciones UV-C como UV-A y B, se observan deterioros notorios y progresivos en el material tipo F, mientras que para los materiales N y W el efecto no es observable con la misma intensidad. La técnica empleada permite en principio identificar la naturaleza del deterioro producido en estos adhesivos, por la radiación en general. El espesor del material es crítico, ya que en muestras de más de 100 micrones, se pierde información en regiones espectrales por debajo de los 1300 cm^{-1} donde el espectro no puede ser registrado en el modo simple de absorbancia.

Además el vidrio ejerce un efecto de protección evidente a la radiación UV-A y UV-B, dado que los ensayos de transmitancia muestran que ésta se ve menos afectada cuando el vidrio protege al material.

Finalmente se puede afirmar que ciertos adhesivos no cambian su transmitancia cuando son irradiados con UV-C, lo cual se corroboró también por FTIR.

BIBLIOGRAFÍA

Cadena,C.; Tilca, f.; Vicente, M.S. (2000) “Diseño de una cámara de ensayos de radiación ultravioleta”. Revista de la ASADES, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol.3, (pag. 03.57-03.60). ISSN 0329-5184.

Suarez, H; Tilca, F; Cadena, C, (2002). “Degradación de materiales adhesivos y de junta sometidos a la acción de radiación UV-C”. (Comunicación). Revista de ASADES, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol 7, pp 08.01 – 08.02 , ISSN 0329 5184.

Guadagno y col. (2001). “Modificaciones químicas y morfológicas de polietileno lineal de baja densidad”. Polymer Degradation and Stability, 72, 175-186.

ABSTRACT

Several materials which are used as common adhesives in photovoltaic cells, were tested in order to study their stability. Accelerated degradation effects were produced using high radiation doses of UV-C and UV-b in a previously described camera at different times. The exposed and unexposed films were studied by Transmittance, X-ray Diffraction and Infrared. The results are in agreement with complex degradation process at long exposition times, while transmittance doesn't change significantly.

Keywords: Accelerated degradation, ultraviolet radiation, radiation camera.