



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO**

Dottorato in Ingegneria Civile, Ambientale e dei  
Materiali Curriculum: Ingegneria Strutturale e  
Geotecnica Dipartimento di Ingegneria  
S.S.D. ING.IND.22

**FORMULAZIONE DI INCAPSULANTI POLIMERICI PER  
MODULI FOTOVOLTAICI BIFACCIALI HJT**

**IL DOTTORE  
MARILENA BAIAMONTE**

**IL COORDINATORE  
CH.MO PROF. ANTONINA PIRROTTA**

**IL TUTOR  
CH.MO PROF. NADKA Tz. DINTCHEVA**

**CO-TUTOR  
DOTT. SANDRINE THERIAS  
DOTT. CLAUDIO COLLETTI**

**CICLO XXXIII  
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2022**

# Indice

<i>Introduzione</i> .....	6
<b>Capitolo 1</b> .....	9
<b>Cenni su Origini, Evoluzione ed Applicazioni del Fotovoltaico</b> .....	9
<b>1.1 Cenni Storici Sul Fotovoltaico</b> .....	9
<b>1.2 Il Fotovoltaico in Italia</b> .....	14
<b>1.3 Enel Green Power con 3sun S.r.l. e il Fotovoltaico; i Moduli fotovoltaici Bifacciali</b> .....	15
<b>Capitolo 2</b> .....	20
<b>Incapsulanti Fotovoltaici: Caratteristiche Proprietà e Problematiche</b> .....	20
<b>2.1 Struttura di un Modulo Fotovoltaico</b> .....	20
<b>2.1.1 Processi di Incapsulamento (Laminazione) dei Moduli Fotovoltaici</b> .	21
<b>2.2 Materiali Adoperati come Incapsulanti Fotovoltaici</b> .....	25
<b>2.3 Tecniche per Migliorare gli Effetti del Processo di Laminazione sul Materiale Incapsulante (Cooling Press: casi studio su diverse tipologie di incapsulante)</b> .....	28
<b>2.4 Etilen Vinil Acetato (EVA), Incapsulante Fotovoltaico Scelto dalle Industrie</b> .....	33
<b>2.5 Problematiche del Materiale EVA</b> .....	34
<b>2.5.1 Degradazione dell'EVA</b> .....	35
<b>2.5.2 Cause della Formazione delle Bolle all'Interfaccia tra gli Strati (Provenienza dei Silani e Cause di Delaminazione)</b> .....	43
<b>2.6 Cause di Danneggiamento dei Moduli Dovute alla Formazione di Hot-Spot (Casi Studio)</b> .....	49
<b>2.7 Verifiche di Adesione Tramite Prove Meccaniche di Peel Test e Shear Test (Casi Studio)</b> .....	53
<b>Capitolo 3</b> .....	58
<b>Parte Sperimentale Descrizione di Tecniche, Approcci e Condizioni</b> .....	58
<b>3.1 Materiali</b> .....	58

<b>3.2 Preparazione dei Campioni Prodotti in Laboratorio e Descrizione dei Campioni Forniti dall'Azienda.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3 Tecniche di Analisi e Strumentazione .....</b>	<b>64</b>
<b>3.3.1 Caratterizzazione Reologica .....</b>	<b>64</b>
<b>3.3.2 Caratterizzazione Termica (DSC).....</b>	<b>66</b>
<b>3.3.3 Prove di Termo e Foto-ossidazione.....</b>	<b>67</b>
<b>3.3.4 Spettroscopia Infrarossa.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.5 Spettroscopia UV .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3.6 Caratterizzazione Meccanica: Test a Trazione sui film Polimerici e Shear Test sui Campioni Sandwich (Progettazione ed Utilizzo di un Tool Specifico per lo Shear Test) .....</b>	<b>72</b>
<b>Capitolo 4 .....</b>	<b>73</b>
<b>Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO.....</b>	<b>73</b>
<b>A) Effetto dell'aggiunta di crosslinker e stabilizzanti .....</b>	<b>73</b>
<b>4.1. A) Caratterizzazione Meccanica delle miscele EVA/PO prima dell'invecchiamento .....</b>	<b>73</b>
<b>4.2 A) Fotodegradazione delle miscele EVA/PO .....</b>	<b>77</b>
<b>4.2.1 A) Analisi Spettroscopiche FTIR.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2.2 A) Analisi Spettroscopiche UV-vis .....</b>	<b>83</b>
<b>B) Effetto dell'aggiunta del promotore di adesione (Tegomer) .....</b>	<b>88</b>
<b>4.1 B) Caratterizzazione Reologica.....</b>	<b>88</b>
<b>4.2 B) Caratterizzazione Meccanica.....</b>	<b>90</b>
<b>4.2.1 B) Test a Trazione sui film.....</b>	<b>90</b>
<b>4.2.2 B) Shear Test sui Sandwich Laminati.....</b>	<b>95</b>
<b>4.3 B) Caratterizzazione Spettroscopica .....</b>	<b>97</b>
<b>4.3.1 B) Analisi Spettroscopiche IR .....</b>	<b>97</b>
<b>4.3.2 B) Analisi Spettroscopiche UV-vis.....</b>	<b>102</b>
<b>Capitolo 5 .....</b>	<b>105</b>
<b>Risultati e Discussioni: Caratterizzazione dei Campioni Aziendali EVA e POE.....</b>	<b>105</b>
<b>5.1 Caratterizzazione (DSC) Calorimetria Differenziale a Scansione .....</b>	<b>105</b>

<b>5.2 Caratterizzazione Reologica</b> .....	108
<b>5.3 Caratterizzazione Meccanica</b> .....	111
<b>5.3.1 Shear Test sui Sandwich Laminati di EVA e POE</b> .....	113
<b>5.4 Caratterizzazione Spettroscopica</b> .....	114
<b>5.4.1 Analisi Spettroscopiche IR</b> .....	114
<b>5.4.2 Resistenza Foto Ossidativa</b> .....	115
<b>5.4.3 Resistenza Foto Ossidativa in Presenza del Ciclo di Umidità</b> .....	122
<b>5.4.4 Resistenza Termo Ossidativa</b> .....	123
<b>5.4.5 Analisi Spettroscopiche UV-vis</b> .....	125
<b>Capitolo 6</b> .....	129
<i>Conclusioni</i> .....	129
<i>Bibliografia</i> .....	132
<i>Appendice</i> .....	144



## *Introduzione*

Il crescente interesse per la salvaguardia dell'ambiente, principalmente motivato dai disastri naturali che sono incorsi numerosi nell'ultimo ventennio, ha dato un'ulteriore spinta alla ricerca sulle fonti di energia "green" rinnovabile non derivanti da combustibili fossili, che permetta all'uomo di continuare a provvedere ai propri fabbisogni in maniera più "rispettosa". Infatti, le fonti energetiche rinnovabili che il nostro pianeta ci mette a disposizione sono innumerevoli: dall'energia meccanica ed elettrica prodotta dal vento, alle biomasse, la cui combustione in appositi impianti permette generazione termica e cogenerazione di calore ed elettricità; l'energia prodotta dalle maree e dalle correnti marine o, ancora, fonti di energia idroelettrica che sfruttano le precipitazioni tramite il dislivello di acque. Ma tra tutte queste fonti energetiche rinnovabili, quella che potrebbe di sicuro essere la più sfruttata per la produzione di energia è rappresentata dal Sole.

Lo sfruttamento dell'irraggiamento solare, infatti, ha assunto un ruolo fondamentale nella ricerca e nello sviluppo di tecnologie che possano convertire la luce solare in energia elettrica e renderla fruibile a tutti in maniera semplice e, ultimamente, anche non eccessivamente onerosa dal punto di vista economico.

Questo lavoro di ricerca di dottorato ha avuto come focus cercare di trovare nuove soluzioni per la realizzazione di un componente fondamentale per la produzione di moduli fotovoltaici di ultima generazione, nello specifico moduli fotovoltaici bifacciali con tecnologia ad etero-giunzione di silicio amorfo e cristallino; tale componente è rappresentata dall'*incapsulante polimerico*, il quale ha il compito di salvaguardare e proteggere l'intero modulo

fotovoltaico e tutte le sue componenti interne, dall'azione usurante delle condizioni ambientali.

Scopo principale di un'incapsulante fotovoltaico è quindi, riuscire a tutelare il funzionamento delle celle fotovoltaiche dagli stress atmosferici; dunque le principali proprietà che tale componente deve avere sono: elevata barriera contro l'ingresso di acqua, ossigeno o altri gas; elevate proprietà ottiche, ovvero di trasparenza nel dominio del visibile (per evitare un abbassamento del rendimento delle celle fotovoltaiche le quali in condizioni di una non adeguata trasparenza non riuscirebbero ad incamerare una sufficiente energia irradiata dal sole per poi convertirla); una buona adesione con le altre componenti del modulo, quali le celle ed i vetri esterni, al fine di evitare delaminazione e/o ingresso di umidità.

In questo lavoro si è provveduto alla formulazione e caratterizzazione di materiali alternativi per l'incapsulamento fotovoltaico, avendo come base di riferimento i materiali attualmente in uso. A tal proposito si è cercato di migliorare le prestazioni di tali materiali, creando delle miscele polimeriche contenenti agenti reticolati e additivi utili allo scopo. Dallo studio della bibliografia e dall'esperienza del tutor aziendale, si sono evinte due problematiche ricorrenti: la prima è dovuta all'ingiallimento dell'incapsulante sottoposto all'azione dell'irraggiamento, che se troppo precoce abbassa notevolmente le prestazioni dell'intero modulo; la seconda è dovuta alla delaminazione dei moduli nel corso della loro vita utile. Dunque, si è cercato di trovare una soluzione a tali problematiche, le quali, se risolte, porterebbero ad un notevole incremento delle prestazioni e ad una maggiore durata nel tempo dei dispositivi.

Nel primo capitolo di questa tesi di dottorato si è voluto inserire qualche riferimento storico riguardante gli inizi dello sviluppo della tecnologia

Fotovoltaica, fino ad arrivare alla tecnologia dei moduli bifacciali ad eterogiunzione di silicio amorfo e cristallino prodotta dalla 3 SUN S.r.l. in collaborazione con ENEL GREEN POWER.

A seguire, nel secondo capitolo, verranno riportati degli studi che ci sono in letteratura, riguardanti gli attuali incapsulanti fotovoltaici, quelli che si sono adoperati in passato e che sono stati sostituiti con nuove tecnologie, alle volte non più performanti ma di sicuro più economiche; i processi di laminazione dei moduli fotovoltaici, nonché le problematiche tecniche legate ad essi.

Gli ultimi capitoli della tesi riportano i risultati sperimentali ottenuti, relativi alla formulazione dei materiali, alle tecniche di lavorazione e di caratterizzazione ed infine, le conclusioni alle quali si è giunti.

## Capitolo 1

# Cenni su Origini, Evoluzione ed Applicazioni del Fotovoltaico

### 1.1 Cenni Storici Sul Fotovoltaico

La storia del fotovoltaico ha origini ben più antiche di quello che si possa pensare. Oltre ad essere una tecnologia sviluppatasi intorno alla metà dell'800, è il frutto della conoscenza e dell'esperienza di una moltitudine di scienziati che, alle volte senza saperlo, stavano contribuendo alla creazione di una nuova tecnologia che ai nostri giorni rappresenta un pilastro importantissimo per lo sviluppo la realizzazione e lo sfruttamento di una fonte energetica pulita ed inesauribile qual è il Sole.

Il percorso di ideazione del modulo fotovoltaico ha inizio in Francia nel 1839 quando lo scienziato Alexandre Edmond Becquerel osservò l'effetto fotoelettrico nei sistemi elettrochimici; egli aveva notato un aumento della corrente dei dispositivi elettrochimici nel momento in cui la luce solare veniva fatta incidere in prossimità degli elettrodi immersi in soluzione salina. Nonostante Becquerel sia stato il primo a notare tale fenomeno, non lo approfondì e, nel 1873 Willoughby Smith, sulla base della precedente osservazione di Becquerel, mise in evidenza la dipendenza della conduttività di un materiale solido quale il selenio, dall'intensità dell'illuminazione. Nel 1876 gli scienziati inglesi William G. Adams e Richard Evans proseguendo gli studi di Smith, riuscirono a dimostrare, con degli esperimenti riproducibili, che era possibile generare una corrente elettrica in una barretta di selenio con

la sola azione della luce. Venne così coniato per la prima volta il termine “corrente fotoelettrica” per definire il fenomeno a cui avevano dato vita.

Tuttavia, il primo dispositivo che dimostrò la possibilità di convertire la luce solare in energia elettrica lo si deve all’americano Charles Fritts nel 1883.

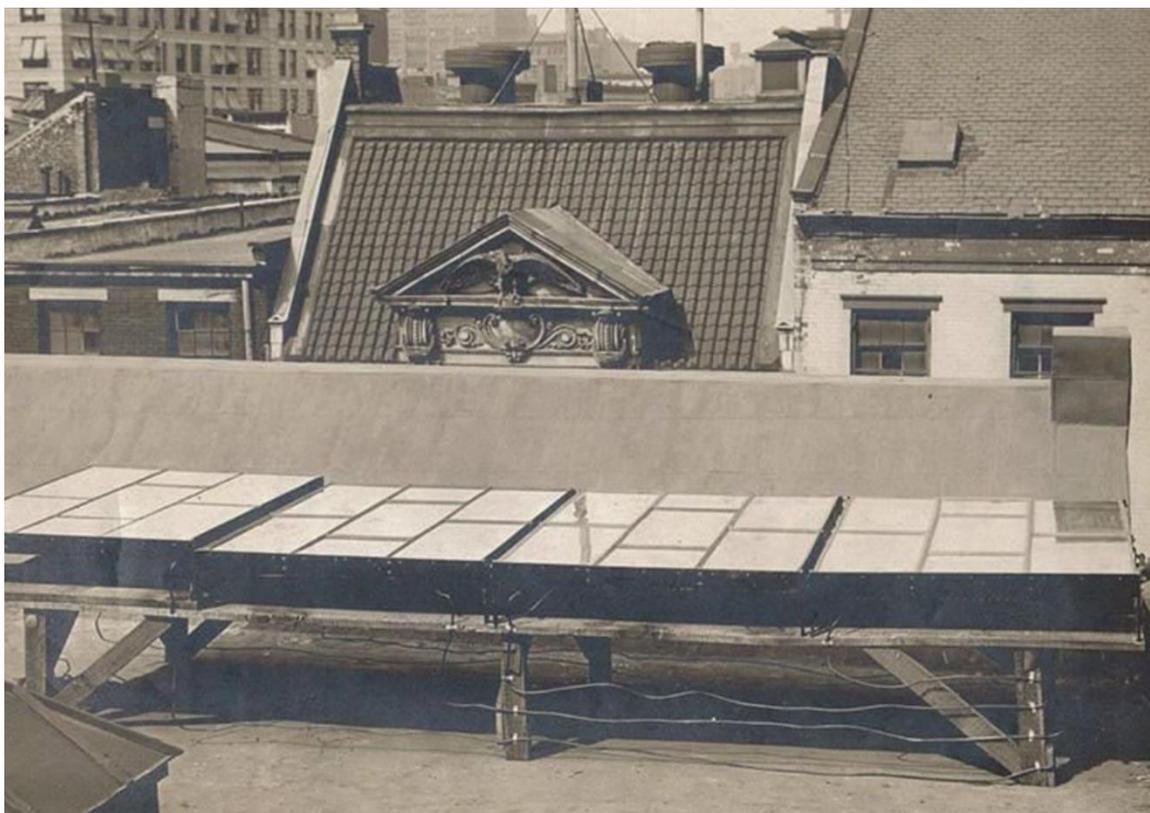


Figura 1: Primi pannelli solari inventati da Charles Fritts su un tetto di New York City nel 1884

Fritts riuscì a realizzare dei dispositivi al selenio, utilizzati come generatori di corrente, i quali erano molto simili a dei veri e propri moduli (Fig.1); l’efficienza di conversione dei dispositivi realizzati fino a quel momento non è documentata, ma comunque, di sicuro non aveva rendimenti apprezzabili. Inoltre, ancora all’epoca non erano riusciti a dare delle spiegazioni fisiche all’effetto fotoelettrico.[1]

Nel 1905 Albert Einstein riuscì per primo a dare una spiegazione fisica al fenomeno fotoelettrico proponendo l’equazione che porta il suo nome ( $E=h\nu-P$ ) la quale mette in relazione l’energia  $E$  degli elettroni emessi con la frequenza

della luce incidente  $v$  ed il potenziale di estrazione degli elettroni dal metallo  $P$ , con  $h$  che è la costante universale di Planck.

Nonostante gli scarsi rendimenti dei dispositivi realizzati, gli studi su questa tecnologia proseguirono e, si può affermare che dal 1905 al 1953 ha inizio la fase pionieristica dello sviluppo del fotovoltaico; nel 1931 venne infatti, costruito il primo pannello solare al selenio ad opera del tedesco Bruno Lange; tale pannello fu adoperato come generatore per l'illuminazione domestica. Tuttavia, questo "prototipo" non ebbe riscontro a livello industriale a causa della scarsa efficienza di conversione, che risultava aggirarsi attorno all'1%.

Nel 1954 nei Laboratori Bell, gli scienziati Gerald Pearson, Daryl Chapin e Calvin Fuller, creano la prima cella solare in silicio monocristallino capace di generare corrente elettrica misurabile e, il 1955 è la data del brevetto della prima cella solare fotovoltaica basata sul silicio, dei laboratori Bell. L'efficienza di conversione di questa prima cella si aggirava attorno al 2-3%, valore che ai giorni nostri sembra irrisorio ma che all'epoca rappresentava stupefacente poiché superava di più del doppio l'efficienza dei pannelli al selenio; comunque, in breve tempo si riuscirono ad apportare delle modifiche le quali condussero a dei miglioramenti eccezionali, fino a giungere a tecnologie tali da arrivare ad una efficienza di conversione del 5%. Nonostante gli indiscutibili miglioramenti apportati al rendimento, questo valore del 5% di efficienza tendeva a diminuire rapidamente una volta che le celle venivano esposte all'azione degradante degli agenti atmosferici, poiché questi dispositivi non godevano di alcun tipo di protezione che li tutelasse durante la loro vita di esercizio; infatti, una volta esposti alla luce solare, l'innalzamento della temperatura della giunzione, portava alla degradazione dell'efficienza di conversione (nasce probabilmente da qui l'esigenza di creare

un involucro protettivo, l'incapsulante, che servisse allo scopo). Allora si cercarono dei materiali semi conduttori che avessero un gap energetico superiore i quali, oltre ad avere un'efficienza teorica più elevata, non avessero un considerevole degrado dell'efficienza di conversione; i materiali utilizzati per realizzare questo tipo di tecnologie di conversione ad alta efficienza, però, avevano dei costi proibitivi, riportando così il focus della ricerca su materiali più accessibili come il silicio, le cui prestazioni, comunque, migliorarono notevolmente col passare degli anni. (Fig.2) [1]

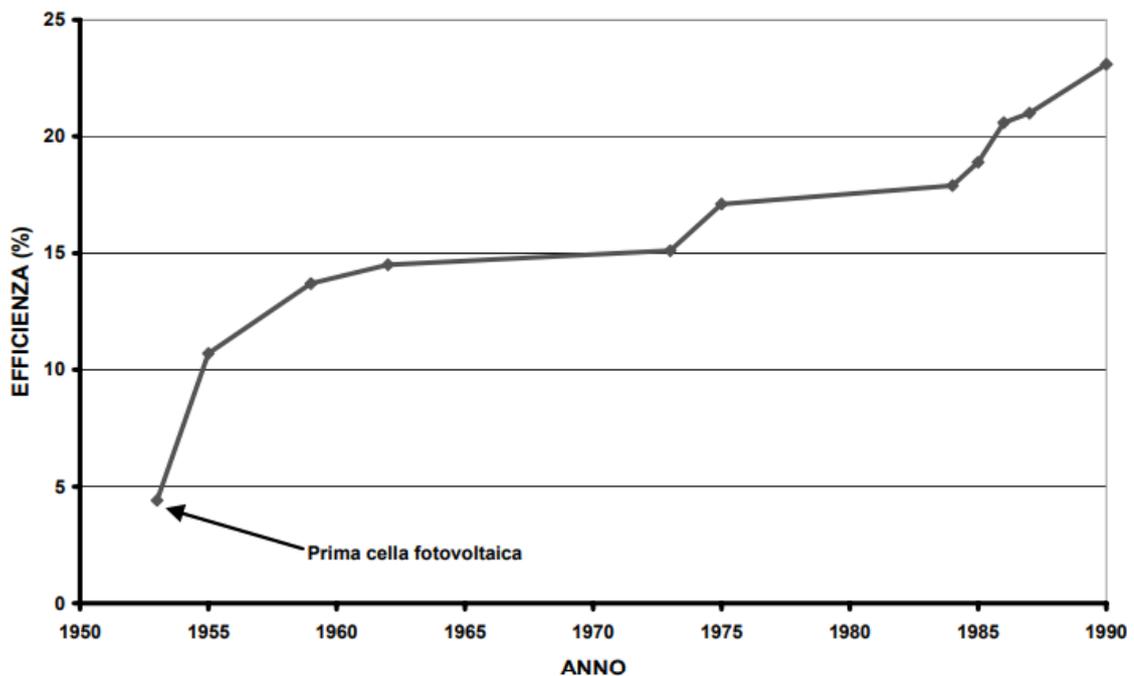


Figura 2: Andamento storico dell'efficienza di conversione su campioni di laboratorio di celle fotovoltaiche in silicio monocristallino (Jonson 1996) [1]

Come si può vedere dal grafico, a partire da circa il 1955 si ha un aumento repentino dell'efficienza di conversione che arriva fino al 15% negli anni 60. Tale miglioramento così accentuato è sicuramente dovuto al fatto che le celle solari furono destinate alle applicazioni spaziali, dove i costi dei materiali e delle tecniche adoperate passavano in secondo piano rispetto alla disponibilità di una migliore tecnologia dotata di maggiore potenza.

Una volta che l'utilità della tecnologia dei pannelli solari fu comprovata ampiamente in ambito spaziale, con il lancio in orbita di veicoli interamente alimentati da celle solari, si cercò di ampliare gli utilizzi di questi nuovi dispositivi anche per applicazioni terrestri. Infatti, il primo impiego delle celle solari in questo ambito fu sostituire con quest'ultime le batterie non ricaricabili che venivano adoperate per applicazioni remote, in luoghi situati molto lontani dove l'accessibilità non è delle più semplici (come ad esempio ponti radio per telecomunicazioni, ripetitori televisivi, postazioni radar militari etc...); la periodica sostituzione delle batterie di questi dispositivi, diventava sempre più gravosa ed, inoltre, il "culto" dell'usa e getta delle batterie esaurite all'epoca oltre a non comportare costi di smaltimento, non destava alcuna preoccupazione dal punto di vista dell'inquinamento ambientale. Solo da metà degli anni '60 cominciarono a verificarsi le prime iniziative ambientali in tal senso. Inoltre, l'utilizzo dei generatori fotovoltaici comportò una serie di agevolazioni che fino a quel momento con le applicazioni delle batterie usa e getta non potevano sussistere; di fatto la durata di tali dispositivi ha permesso di estendersi da 1 a circa 5 anni, senza contare che l'utilizzo delle batterie venne notevolmente ridotto, il ché a livello ambientale è stato notevole passo in avanti.

Il vero evento che rese possibile il passaggio al processo di industrializzazione del fotovoltaico per applicazioni terrestri, fu la scoperta, ad opera di Lindmayer ed Allison nel 1972, della "cella violetta". Questa cella, che comunque fu sviluppata per applicazioni spaziali, aveva un'efficienza di conversione del 16% in condizioni di illuminazione solare a terra; per l'epoca tale risultato era prodigioso, in quanto rappresentava un aumento dell'efficienza di conversione di circa il 30% in più. Tale miglioramento della prestazione fu dovuto alla scoperta di una zona morta di circa 0,5 micron sulla

faccia della cella solare, causata da un cattivo controllo di diffusione termica. Una volta individuata tale problematica, hanno eliminato l'effetto che causava la limitazione del rendimento. [1]

## 1.2 Il Fotovoltaico in Italia

In maniera parallela a ciò che veniva realizzato in ambito fotovoltaico nel mondo ed in particolare negli USA, anche in Italia, seppur in maniera più ridotta, cominciò a svilupparsi un notevole interesse per questa tecnologia e, l'attività scientifica degli anni '60 in tale campo fu portata avanti soprattutto nelle università con delle collaborazioni industriali. In quegli anni infatti, la Selenia riuscì a produrre delle celle con un'efficienza di conversione del 10%, ma la ricerca si concentrò soprattutto sugli impianti ionici per il drogaggio del silicio; tale tecnica, infatti, prevede l'aggiunta al semiconduttore puro di piccole percentuali di atomi non facenti parte del semiconduttore stesso (come ad esempio ioni di boro o di fosforo) al fine di modificare le proprietà elettroniche del materiale con lo scopo di aumentare la conducibilità elettrica del semiconduttore.

Un'altra prestigiosa azienda italiana che si è interessata attivamente nello sviluppo di questa tecnologia è stata senza dubbio l'ENEL. Infatti, all'inizio degli anni '80 ha sviluppato un programma sperimentale di ricerca per testare sia l'affidabilità che i costi di esercizio dei sistemi fotovoltaici. Negli anni '90 inoltre, l'ENEL ha voluto verificare, tramite la realizzazione di impianti di grandezza superiore, la possibilità di collegare tali impianti a sostegno della rete elettrica nazionale e, nel 1981 ENEL è stata, la prima società al mondo, grazie al sostegno della Comunità Economica Europea, nel riuscire ad allacciare una centrale solare (la centrale Eurelios di Adrano in Sicilia) alla rete

elettrica, in via del tutto sperimentale [2]. Di seguito vengono riportate alcune immagini relative a degli impianti realizzati in quegli anni dall'ENEL.



**Figura 3: Impianto da 80 kWp dell'Isola di Vulcano. [rapporto ENEL RICERCA – Fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico, Impianto Fotovoltaico di Vulcano: Primi Risultati di Esercizio e Nuovo Inverter, Direzione Studi e Ricerche 1986 [1]**



**Figura 4: Impianto fotovoltaico della diga di Ancipa (Enna) [ENEL: "Le nuove fonti rinnovabili", 1994 [1]**



**Figura 5: Faro dell'isola di Palmaiola (Ponza) [Rapporto ENEL: "Le nuove fonti rinnovabili", 1994 [1]**

### **1.3 Enel Green Power con 3sun S.r.l. e il Fotovoltaico; i Moduli fotovoltaici Bifacciali**

Enel Green Power ha realizzato negli stati uniti in Texas, uno dei più grandi impianti solari nello stato americano che sfrutta la tecnologia dei moduli

fotovoltaici bifacciali. Entrato del tutto in funzione a partire dal settembre del 2020, l'impianto del Roadrunner è composto da 1,2 milioni di pannelli solari bifacciali (Fig. 6) con una capacità di 497MW ed è in grado di produrre 1,2 TWh.



Figura 6: Parco Solare Roadrunner, Texas USA.  
[enelgreenpower.com]

Anche sul territorio Italiano ENEL si è occupata della realizzazione di impianti di notevole importanza e, uno dei più grandi impianti di produzione di pannelli fotovoltaici a livello europeo è rappresentato dal 3Sun Factory o “Fabbrica del Sole”.

“La fabbrica del sole” di Enel Green Power, nata a Catania nel 2010, è uno dei più grandi impianti di produzione fotovoltaica in Europa [3]. L’azienda 3SUN produce moduli fotovoltaici di nuova generazione che supportano il Gruppo Enel unendo ricerca ed innovazione per riuscire nell’impresa di garantire la produzione di energia pulita amica dell’ambiente. Dal progetto di

ricerca e innovazione 3SUN 2.0 è nato il nuovo pannello fotovoltaico di ultima generazione: il pannello bifacciale in Tecnologia Hetero Junction (HJT), basato in origine sulla multi-giunzione di silicio a film sottile, per consentire una nuova linea di moduli fotovoltaici bifacciali di ultima generazione in tecnologia ad etero-giunzione di silicio amorfo e cristallino (Hetero Junction Technology - HJT) [3].



Figura 7: Modulo fotovoltaico bifacciale HJT in fase di assemblaggio. [3]

Questa nuovissima tecnologia è un vanto per in nostro paese in quanto viene prodotto in esclusiva mondiale nella fabbrica di Catania.

A partire dal 2018, al fine di concretizzare il progetto della produzione di pannelli bifacciali, l'azienda ha realizzato una nuova linea di assemblaggio delle celle a base di silicio ed in seguito, hanno installato una nuova linea di produzione di celle HJT operativa già alla fine del 2019.

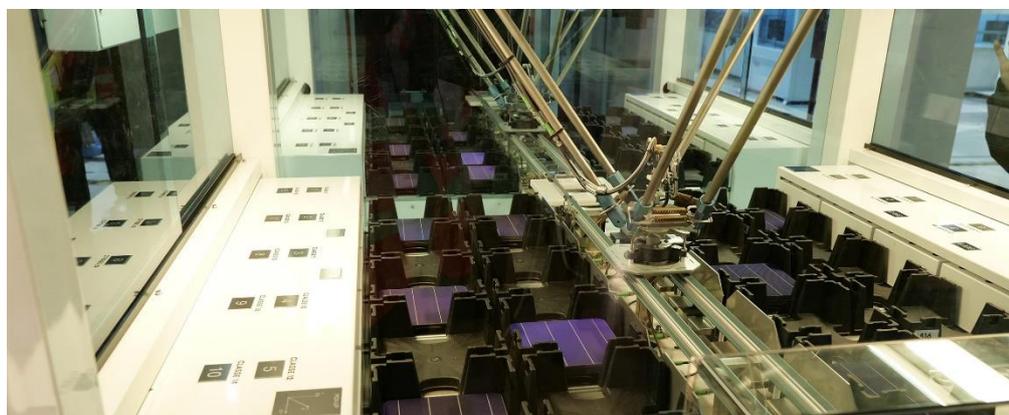


Figura 8: Linea di Produzione delle celle fotovoltaiche HJT. [3]

La 3SUN riesce a produrre circa 1300 pannelli al giorno lavorando in continuo 365 giorni all'anno 24 ore su 24.

Questa nuova tecnologia garantisce delle performance elevatissime con miglioramenti sotto molti punti di vista. Infatti, sotto l'aspetto dell'efficienza di conversione questi pannelli vantano di riuscire ad aumentarla dal 10% della precedente tecnologia adoperata, fino al 20%.

Inoltre, dal punto di vista della potenza, i moduli precedentemente prodotti riuscivano ad arrivare a 140W, mentre i moduli prodotti con la tecnologia HJT possono vantare una potenza elettrica massima variabile tra 370W e 400W per pannello.

Bisogna considerare anche il fatto che i pannelli solari bifacciali hanno la grande risorsa di potere sfruttare l'energia solare assorbita da entrambe le facce del pannello, per cui si è riusciti ad ottenere una maggiore produzione di energia elettrica di circa il 15-20% in confronto ai tradizionali mono-facciali. Quest'ultimo aspetto ha una notevole importanza oltre che impatto, in quanto riuscendo a produrre una maggiore quantità di energia elettrica è anche possibile ridurre il numero delle installazioni, con conseguente riduzione non soltanto della superficie di utilizzo ma anche e soprattutto dei costi di installazione.

L'azienda è riuscita inoltre, ad aumentare la durata della vita utile dei pannelli portandola da 25 anni fino a oltre i 30 anni. Questo è dovuto al fatto che hanno migliorato la resistenza e l'adattabilità dei moduli anche in condizioni ambientali estreme, riuscendo comunque a mantenere elevate le prestazioni del modulo [3].



**Figura 9: Modulo fotovoltaico bifacciale HJT. [3]**

## Capitolo 2

# Incapsulanti Fotovoltaici: Caratteristiche Proprietà e Problematiche

### 2.1 Struttura di un Modulo Fotovoltaico

Per meglio comprendere il ruolo occupato dagli incapsulanti fotovoltaici all'interno dei moduli, è opportuno spiegare brevemente la loro composizione.

I moduli fotovoltaici sono caratterizzati da una configurazione composta da una sovrapposizione di diversi layer, i quali formano una struttura tipica a forma di "sandwich". Tale struttura, prevede l'inserimento delle celle fotovoltaiche e di tutti i loro collegamenti, all'interno di un incapsulante polimerico, il quale a sua volta viene racchiuso rispettivamente al di sopra e al di sotto, o da due vetri (Fig.10-11) (configurazione Glass-Glass tipica dei moduli bifacciali) oppure da un vetro e da un backsheet (configurazione Glass-Backsheet dei classici moduli mono-facciali). [4]

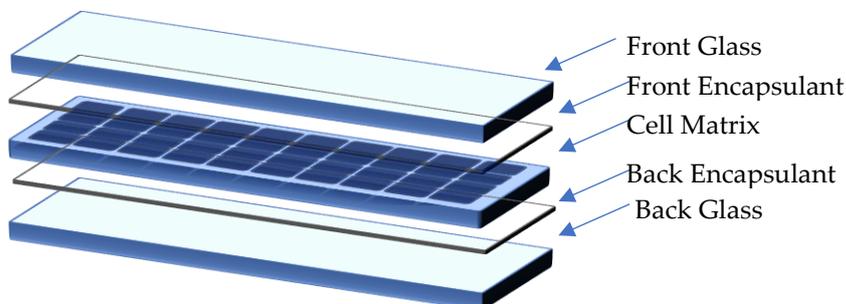


Figura 10: Schematizzazione di un Pannello Solare Bifacciale.



Figura 11: Pannello Solare Bifacciale. [3]

### 2.1.1 Processi di Incapsulamento (Laminazione) dei Moduli Fotovoltaici

Tra i passaggi fondamentali nella composizione di un modulo fotovoltaico, l'incapsulamento delle celle solari gioca senza dubbio un ruolo basilare. Questo step consiste nel collegare le celle in modo da fornire energia utile per qualsiasi applicazione e proteggerle anche dai danni ambientali che causano corrosione e shock meccanici. In altri termini è quel processo che mette insieme tutti i vari layer di cui è composto il "sandwich" fotovoltaico.

L'incapsulamento è un processo caratterizzato da dei parametri imprescindibili quali il livello di vuoto, la pressione, la temperatura ed il tempo. A seconda del materiale che viene adoperato come incapsulante fotovoltaico e a seconda della sua composizione a livello di additivi e stabilizzanti inseriti all'interno della miscela, questi parametri variano per meglio raggiungere le condizioni di processo ideali. Un fattore molto importante da tenere in considerazione è l'estrema fragilità delle celle fotovoltaiche, le quali, se sottoposte ad eccessiva pressione possono rompersi durante il processo. Di seguito (Fig.11) viene riportato lo schema di un processo di incapsulamento di un modulo fotovoltaico costituito da celle solari in silicio monocristallino, in cui è stato utilizzato un incapsulante a base di Etilen Vinil Acetato (EVA) [5].

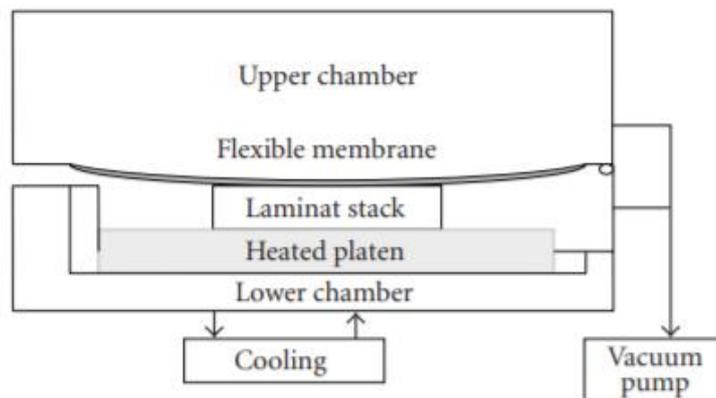


Figura 11: Visualizzazione Schematica di un Laminatore [5].

La fase più importante dell'incapsulamento è il trattamento termico del materiale polimerico adoperato come incapsulante. Il trattamento termico viene eseguito nel laminatore (Fig.11) seguendo due fasi, la laminazione e la polimerizzazione. Il principio del trattamento termico consiste nel legare insieme più strati di materiali con film polimerici termosensibili. La camera di lavorazione è dotata di temperatura, vuoto e capacità di pressione pneumatica indipendenti controllati per fornire condizioni di lavorazione ottimali [5]. In pratica, le celle collegate elettricamente sono racchiuse tra due fogli di EVA e posizionate su una lastra di vetro che formerà la superficie frontale del modulo. La superficie posteriore, come già precedentemente descritto, può essere un vetro (Glass-Glass) o una lastra multistrato di Tedlar-Aluminium-Tedlar (Glass-Backsheet).

Il ciclo di laminazione è una sequenza di eventi che vengono determinati empiricamente. L'obiettivo principale è determinare la sequenza più breve che produce una buona laminazione senza che vengano riportati effetti negativi su uno qualsiasi dei componenti laminati. La fase più critica del ciclo di laminazione è quella iniziale della fusione del film polimerico incapsulante. La maggior parte del processo di assemblaggio del modulo avviene sottovuoto; il momento in cui viene applicata la pressione, la temperatura alla quale viene applicata, la durata e quantità della stessa, influiscono sulla qualità della laminazione. Poiché la reazione di polimerizzazione è irreversibile, la fase di trattamento termico è cruciale nei processi dell'incapsulamento delle celle solari. Se durante la polimerizzazione si verifica un default (interruzione, cortocircuito, spostamento della stringa), il modulo sarà respinto. Il ciclo di laminazione viene eseguito iniziando con l'introduzione della pila di laminati (le celle e i materiali incapsulanti) nella camera inferiore del laminatore (Fig.12), dove la temperatura è mantenuta costante a 100°C. La camera

superiore è sottovuoto (0,1 mm Hg). L'operazione di laminazione avviene seguendo due fasi (Fig.12).

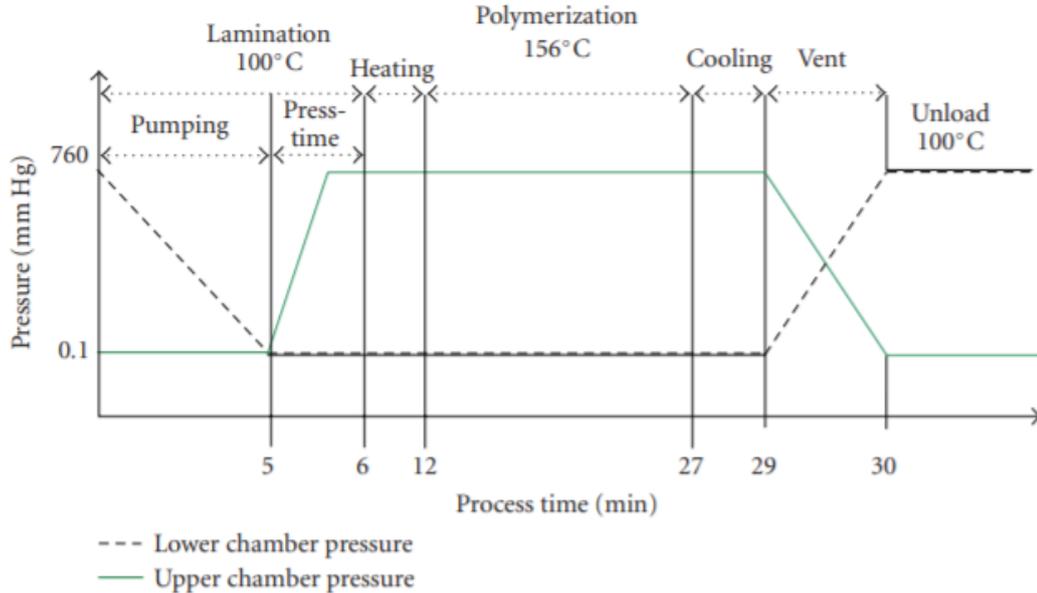


Figura 12: Profilo del Trattamento Termico all'interno del Laminatore [5].

(I) Nella prima, l'aria all'interno della camera inferiore viene rimossa per 5 minuti. La pressione viene quindi impostata a 0,1 mm Hg e mantenuta a questo valore durante sia il ciclo di laminazione che quello di polimerizzazione.

(II) Nella seconda fase, la camera superiore viene riempita con aria per fornire pressione sul modulo. Durante questa fase, la combinazione del pompaggio dell'aria della camera inferiore e della pressione applicata dalla membrana, consente di espellere l'aria residua e l'umidità presente nel laminato; nel frattempo il modulo si scalda l'EVA si scioglie e circonda il circuito elettrico formando guarnizioni al foglio di vetro anteriore e posteriore del modulo. È anche possibile che dell'EVA venga aggiunto al perimetro del modulo per garantire la completa sigillatura dei bordi del modulo stesso. La polimerizzazione avviene a 156°C e dura circa 15 minuti. Durante questa fase avviene la polimerizzazione del film polimerico. La reticolazione dell'EVA

forma un legame chimico che sigilla ermeticamente i componenti del modulo. Al termine di questa fase si ottiene una struttura compatta, ovvero, il laminato fotovoltaico. Dopo il raffreddamento a 100°C, la camera inferiore è alla pressione atmosferica e la camera superiore è a 0,1 mm Hg. Questo appena descritto, rappresenta il "ciclo lungo" del processo di incapsulamento che è condotto completamente nel laminatore (Fig.12) (i valori di tempo temperatura e pressione qui riportati, riguardano un caso studio e, quindi non sono da ritenersi uguali per ogni processo di laminazione/incapsulamento). Nell'industria, il ciclo breve o veloce viene utilizzato per maggiori portate. La sua durata media è di circa 22 minuti se non si tiene conto dei tempi di carico e scarico del modulo. Il ciclo breve termina con la fase di laminazione (della durata di circa 6 minuti). Dopo aver messo il laminatore in condizioni di scarico, il laminato viene prelevato e posto nel forno di cura per il processo di reticolazione richiesto [5].

A. Virtuani et al. [6], hanno sviluppato un protocollo per la valutazione della qualità del processo di laminazione ed incapsulamento. Tale protocollo prevede di eseguire dei test specifici per verificare che il processo di laminazione ed incapsulamento sia il più performante possibile ai fini della vita di esercizio del modulo.

Le fasi di questo protocollo di qualità sono:

- Misurare il grado di polimerizzazione del film polimerico adoperato come incapsulante; un buon grado di reticolazione raggiunto è generalmente compreso tra 80-90%.
- Effettuare una caratterizzazione ottica del campione con struttura a "sandwich" Vetro / Polimero / Vetro; buoni valori di trasmittanza, secondo tale protocollo, vengono raggiunti con  $T > 90\%$ .
- Valutare con dei test meccanici l'adesione tra gli strati del modulo.

- Sottoporre i campioni a dei test climatici in diverse condizioni di temperatura e umidità [6].

## 2.2 Materiali Adoperati come Incapsulanti Fotovoltaici

Nella formulazione di moduli fotovoltaici, dunque, un ruolo fondamentale è da attribuire ai film polimerici adoperati come incapsulanti che hanno il compito di mantenere il corretto funzionamento del modulo stesso, oltre che l'efficienza della producibilità energetica a lungo termine. Le principali funzioni che un buon incapsulante fotovoltaico deve avere sono:

- proprietà barriera contro gas, acqua e ossigeno;
- trasparenza ottica nel dominio del visibile;
- flessibilità e semplice processabilità;
- buona adesione con tutti i componenti al fine di evitare possibili delaminazioni tra gli strati [7-10].

Dalla letteratura è possibile riscontrare come nel tempo si siano utilizzati diversi tipi di materiali polimerici come incapsulanti.

Quando si iniziarono a produrre i primi moduli fotovoltaici, i principali materiali adoperati a tale scopo (intorno agli anni '60 - '70) erano a base di polidimetilsilossano (PDMS) (Fig.13), scelto per la sua ottima stabilità alle sollecitazioni termiche e a quelle indotte dall'irraggiamento UV [11-13].

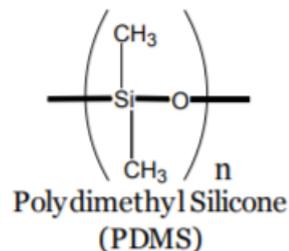


Figura 13: Struttura Chimica del PolidimetilSilossano [13]

La contemporanea presenza di gruppi "organici" annessi a una struttura principale "inorganica" offre ai siliconi una combinazione di proprietà uniche e ne consente l'uso in sigillanti e composizioni di adesivi in campi diversi come quello aerospaziale (per il loro comportamento a bassa e alta temperatura), elettronico (per la loro resistenza elettrica), medico (per la loro eccellente biocompatibilità) e l'edilizia (per la loro capacità di sigillare materiali di varia natura e la loro buona resistenza agli agenti atmosferici) [14]; dunque un perfetto candidato per la formulazione di incapsulanti fotovoltaici. Tuttavia, a causa dei costi di produzione troppo elevati, si è preferito optare per dei materiali un po' meno performanti di questo ma con costi decisamente più bassi e sostenibili.

Quindi, altri materiali sono stati prodotti per lo scopo, tra cui: ionomero, il polivinilbutirrale (PVB), poliolefine termoplastiche (TPO) [13] (Fig.14) e film a base di poliolefine (PO).

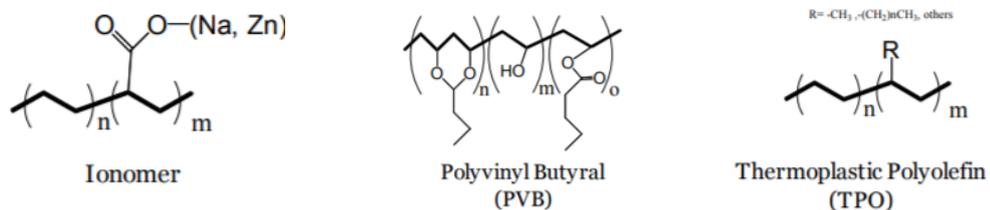


Figura 14: Strutture Chimiche dei: Ionomero, PVB e TPO [13].

Solitamente, Ionomeri, PVB e TPO vengono formulati come materiali termoplastici non reticolati; è noto che un sistema reticolato (è riportato l'esempio del PDMS in Fig.15) riesce a legarsi chimicamente alle superfici, mentre uno non reticolato per aderire ad una superficie dovrà fare affidamento solo su legami di forze ioniche, di idrogeno e/o Van der Waals [13]. Pertanto, un sistema reticolato comporta un'adesione interfacciale più duratura rispetto a materiali che non lo sono. Questo è un fattore importante da tenere in considerazione nella formulazione e nella scelta di un materiale

che deve essere adoperato come incapsulante fotovoltaico, in quanto l'adesione tra le varie interfacce dei layer di cui è composto un modulo, rappresenta un parametro fondamentale per questo tipo di applicazione.

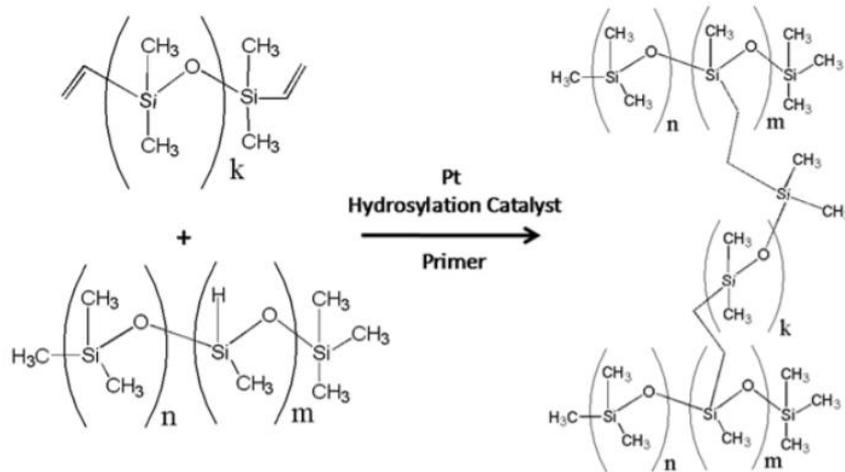


Figura 15: Schematizzazione del Processo di cura di un Incapsulante a Base di PDMS [13].

Il PVB oltre ad essere un materiale termoplastico non reticolato, ha lo svantaggio di essere molto sensibile all'idrolisi, a causa dell'elevato assorbimento di acqua [4].

Gli incapsulanti elastomerici a base di Poliolefina Termoplastica (TPO) sono una miscela polimerica costituita da poliolefine termoplastiche ed elastomeri olefinici. Questi materiali hanno un'alta resistività elettrica e sono resistenti all'idrolisi. Tali qualità fanno del TPO un candidato interessante per la formulazione di incapsulanti per moduli fotovoltaici a lunga durata.

Un altro materiale promettente è l'elastomero siliconico termoplastico (TPSE) che rappresenta una classe di incapsulanti relativamente nuova che combina le prestazioni dei siliconi con la lavorabilità termoplastica. La velocità di reticolazione fisica senza indurimento e senza aggiunta di additivi nel TPSE, rendono questo materiale adatto per il processo di laminazione in continuo

ma, a causa dei costi molto elevati, è attualmente utilizzato solo in applicazioni speciali [4].

Dalle considerazioni fin qui riportate, nasce quindi l'esigenza di ricorrere ad un materiale che sia un buon compromesso tra proprietà e costi di produzione. Ciò ha portato alla formulazione dell'Etilen Vinil Acetato (EVA) che è diventato il materiale per eccellenza nella produzione degli incapsulanti fotovoltaici.

### **2.3 Tecniche per Migliorare gli Effetti del Processo di Laminazione sul Materiale Incapsulante (Cooling Press: casi studio su diverse tipologie di incapsulante)**

Come descritto nel paragrafo precedente, gli incapsulanti più comunemente adottati nei moduli fotovoltaici commerciali sono EVA, polivinile di butirrale (PVB), TPO, silicone, ionomero ecc., con EVA che occupa oltre l'80% del mercato degli incapsulanti fotovoltaici.

Gli incapsulanti fotovoltaici sono generalmente forniti sotto forma di fogli per motivi di facile lavorabilità. Un esempio di processo di incapsulamento di moduli fotovoltaici con i fogli incapsulanti è già stato descritto nel paragrafo 2.1.1; in Fig.16 vengono mostrati gli andamenti delle curve di temperature e pressione di un altro tipico processo di incapsulamento [15]; è stato detto infatti, che il processo di laminazione non è sempre uguale ma varia a seconda del materiale e dell'impostazione dei parametri di base.

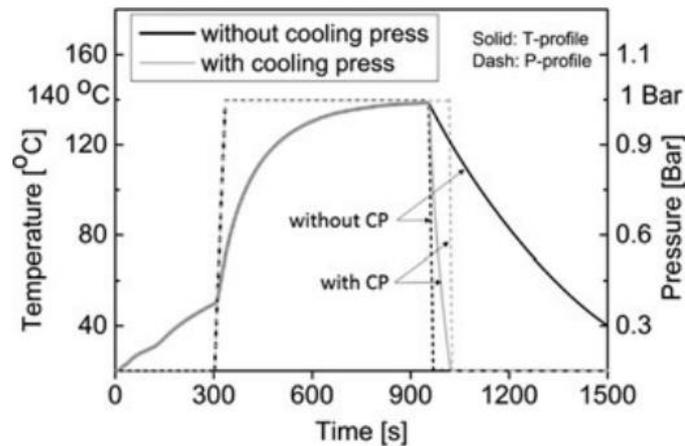


Figura 16: Curve di Tempo Temperatura e Pressione di un Processo di Laminazione/Incapsulamento, con e senza l'uso di CP [15].

Una volta terminato il processo di laminazione/incapsulamento, il modulo fotovoltaico viene trasferito fuori dalla camera di laminazione e si avvia il processo di raffreddamento.

Nella maggior parte dei laminatori il processo di raffreddamento avviene naturalmente nell'ambiente circostante; tuttavia, al fine di migliorare il controllo di qualità e l'output di produzione dei moduli fotovoltaici, viene effettuato un ulteriore passaggio alla fine del processo: è stata introdotta la cosiddetta "pressa di raffreddamento" o "Cooling Press" (CP).

In questo processo, i moduli fotovoltaici vengono trasferiti direttamente nella camera CP dopo aver lasciato la camera di incapsulamento.

Qui il processo di raffreddamento del modulo è accelerato da un sistema di circolazione d'acqua (20°C) incorporato nella piastra metallica sottostante, mentre la pressione meccanica di 1 bar è applicata su tutto il modulo dalla membrana sovrastante, come schematicamente illustrato in Fig. 17.

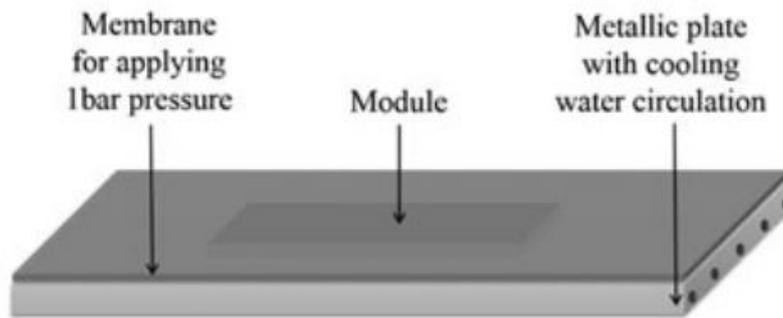


Figura 17: Schematizzazione dei Principali Componenti di una Camera di Cooling Press [15].

Gli effetti reali della CP rispetto al processo di raffreddamento naturale si trovano principalmente nei seguenti due aspetti:

- una velocità di raffreddamento del modulo più elevata e controllata, superiore a  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;
- applicazione di una pressione controllata di 1 bar durante tutto il processo di raffreddamento del modulo.

Uno studio precedente mostra che, applicando CP, lo stress normale residuo nella cella solare di Silicio nel modulo incapsulato dopo il raffreddamento può essere ridotto fino al 22 - 27 % a seconda del contenuto di gel in EVA, mentre la forza di adesione tra vetro frontale e l'incapsulante è aumentato di  $>10\%$  [16].

La rapida velocità di raffreddamento causata da CP, inoltre, influenza notevolmente la cristallizzazione degli incapsulanti fotovoltaici. Pertanto, è interessante andare a vedere l'effetto della CP sulla trasmissione ottica attraverso diversi tipi di incapsulanti fotovoltaici ed esplorare la sua potenziale applicazione sul miglioramento delle loro proprietà ottiche [15]. Nel caso studio in questione, sono stati presi in considerazione tre tipi di materiali incapsulanti classificati in base alla loro cristallinità; infatti, è stato dimostrato che l'effetto della pressa di raffreddamento sulla trasmissione ottica attraverso l'incapsulante fotovoltaico risulta essere dipendente dalla sua

cristallinità. Nello specifico è stato visto che: per incapsulanti amorfi come PVB, la CP non esercita alcuna influenza sulla trasmissione ottica. (Fig.18)

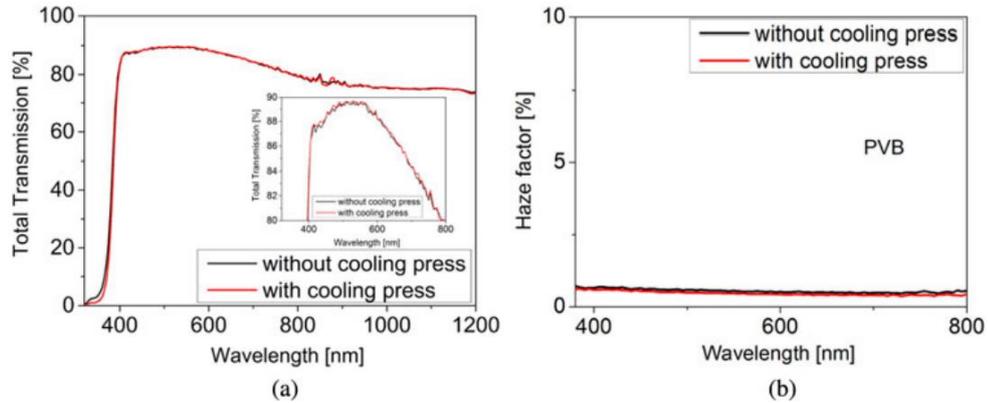


Figura 18: Studio spettroscopico UV/Vis sul laminato vetro/PVB/vetro raffreddato con e senza pressa di raffreddamento. (a) la trasmissione totale da 350 a 1200 nm attraverso i laminati, (riquadro mostra lo zoom in una regione compresa tra 400 e 800 nm); (b) il fattore di opacità della luce trasmessa, che è uguale alla percentuale di trasmissione diffusa nella trasmissione totale [15].

Per incapsulanti semicristallini con bassa cristallinità come l'EVA, la CP riduce il fattore di opacità della trasmissione luce di circa il 50%. (Fig.19)

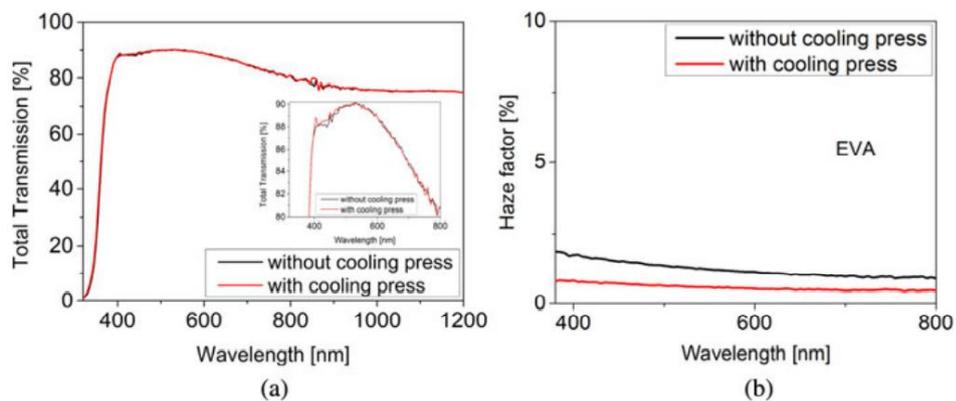


Figura 19: Studio spettroscopico UV/Vis sul laminato vetro/EVA/vetro raffreddato con e senza pressa di raffreddamento. (a) la trasmissione totale da 350 a 1200 nm attraverso i laminati, (riquadro mostra lo zoom in una regione compresa tra 400 e 800 nm); (b) il fattore di opacità della luce trasmessa, che è uguale alla percentuale di trasmissione diffusa nella trasmissione totale [15].

Per incapsulanti con cristallinità relativamente alta come il TPO, la CP mostra un effetto drastico di abbattimento del fattore di opacità della trasmissione

della luce tra 400 e 700 nm attraverso gli incapsulanti a base di TPO dopo l'incapsulamento del modulo.

Per il TPO in studio, applicando una pressa di raffreddamento, il fattore di opacità della luce trasmessa a 400 nm è ridotto al 10% rispetto al TPO raffreddato naturalmente. (Fig.20)

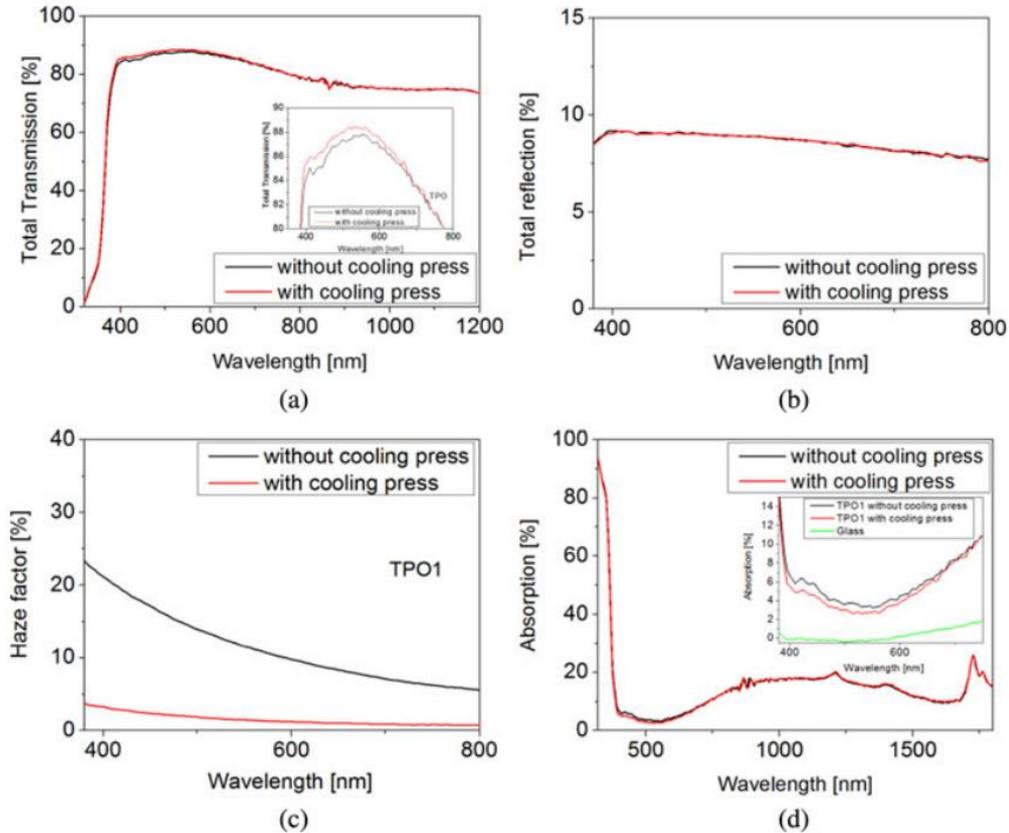


Figura 20: Studio spettroscopico UV/Vis sul laminato vetro/TPO/vetro raffreddato con e senza pressa di raffreddamento. (a) la trasmissione totale da 350 a 1200 nm attraverso i laminati, (riquadro che mostra lo zoom in una regione compresa tra 400 e 800 nm); (b) la riflessione totale tra 350 e 800 nm dai laminati; (c) il fattore di opacità della luce trasmessa, che è uguale alla percentuale di trasmissione diffusa nella trasmissione totale.; (d) l'assorbimento della luce del laminato tra 320 e 1700 nm, con inserto che mostra la regione ingrandita tra 400 e 750 nm, dove la curva verde è l'assorbimento del vetro in il laminato [15].

I risultati di questi test suggeriscono che i moduli fotovoltaici con l'incapsulante TPO studiato, utilizzato in un clima con temperatura mite, può mantenere un aspetto chiaro a lungo termine applicando la pressa di

raffreddamento dopo il processo di incapsulamento del modulo. Questa semplice soluzione migliorerà la competitività del TPO come incapsulante alternativo al tradizionale incapsulante in EVA [15].

#### **2.4 Etilen Vinil Acetato (EVA), Incapsulante Fotovoltaico Scelto dalle Industrie**

Nell'industria fotovoltaica, il materiale prevalentemente adoperato come incapsulante si basa su un copolimero costituito da circa il 67% in peso di polietilene e il 33 % in peso di vinilacetato [17-18]. È stato scelto il polietilene in quanto è un polimero molto semplice ed economico; tuttavia, se usato da solo, è tipicamente un polimero semicristallino e quindi, a seconda delle condizioni di polimerizzazione, risulta opaco o traslucido con un modulo troppo alto per proteggere meccanicamente un dispositivo fotovoltaico. Il polivinilacetato, invece, è un polimero trasparente, amorfo, ma ha una temperatura di transizione vetrosa (Tg) di circa 35 °C, che lo rende troppo fragile in condizioni di esposizione ambientale aggressiva. Ma, se una piccola quantità di acetato di vinile viene aggiunta al polietilene per rompere i cristalliti, si produce un materiale semicristallino altamente trasparente (Fig.21). Solitamente, il 33% in peso di acetato di vinile viene copolimerizzato con etilene per ottenere un buon mix di proprietà come, ad esempio, un'elevata trasmissione ottica ed una bassa temperatura di transizione vetrosa (Tg). [17]



### 2.5.1 Degradazione dell'EVA

La degradazione dell'EVA implica un meccanismo fisico-chimico che dipende dalla temperatura, dall'umidità e dall'irradiazione ultravioletta. Per un funzionamento efficiente a lungo termine, è necessaria un'indagine di questi parametri per rendere possibile il progresso tecnologico al fine di controllare o mitigare la decomposizione dell'EVA.

Come già accennato, la degradazione può verificarsi a causa di agenti atmosferici, accumulo di sporco e detriti sulla superficie del vetro, meccanismi fototermici indotti, ossidazione e degradazione dell'incapsulante e reazioni nell'interfaccia del polimero responsabili di possibili delaminazioni. Molti di questi problemi si verificano a causa di elevate concentrazioni ioniche originate dall'intrappolamento di vapori e gas, nonché dall'uso improprio di materiali e/o di prodotti durante il processo di fabbricazione del modulo fotovoltaico. Inoltre, difetti fisici come, ad esempio, celle fratturate e microcricche, possono verificarsi durante la produzione, la spedizione o l'installazione dei moduli stessi.

L'incapsulante a base di EVA può "guastarsi" secondo diverse modalità, tuttavia, le più frequenti ed analizzate dalla letteratura sono: corrosione, scolorimento e delaminazione [20] [22].

Diversi fattori esterni come l'umidità, la temperatura, l'esposizione ai raggi UV e l'invecchiamento, durante il funzionamento di un generatore fotovoltaico, influiscono negativamente sulla salute della cella e ne degradano l'efficacia, provocando un calo della potenza generata [20] [23]. I materiali polimerici possono interagire con l'ambiente per assorbimento e desorbimento di vapore acqueo e gas. L'insieme dell'incapsulante e dei suoi additivi sottoposti alle radiazioni UV può causare il verificarsi diverse reazioni chimiche, che possono provocare lo scolorimento dell'incapsulante stesso. Il

vapore acqueo, inoltre, è una specie molto reattiva che favorisce anche la corrosione dei componenti metallici come le griglie ed i connettori; pertanto, l'umidità favorisce la corrosione, la delaminazione e lo scolorimento dell'incapsulante fotovoltaico [20] [24-26].

Durante la degradazione dell'EVA si verificano il cambiamento dei legami chimici delle strutture polimeriche e la formazione di piccole molecole organiche come acqua e acido acetico [20] [27]. La maggior parte dei polimeri sintetici è suscettibile alla degradazione attivata dalla luce visibile (lunghezze d'onda da 400 a 700 nm) e dalle radiazioni ultraviolette (lunghezze d'onda da 200 a 400 nm). Lo stato eccitato che innesca tali reazioni, è generato dall'assorbimento della luce negli intervalli di lunghezze d'onda classificati come: UVA - 315-400 nm, UVB - 280-315 nm e UVC - da 100 a 280 nm. Gli UVB sono i più aggressivi e sono quelli in grado di causare più problemi ai polimeri [20].

Il meccanismo di fotodegradazione che coinvolge l'assorbimento della luce UV genera radicali liberi in presenza di ossigeno che porta ad un processo di autoossidazione conseguente ad una possibile degradazione del polimero [20] [28-29]. Il danno a lungo termine provocato all'EVA durante la sua vita utile spesso implica l'interazione tra il riscaldamento, l'assorbimento di umidità, ossigeno e, soprattutto, la radiazione ultravioletta (UV) dallo spettro solare [30-32]. La radiazione UV è stata identificata come un fattore critico nella degradazione dei moduli fotovoltaici da molti gruppi di ricerca e, sono stati identificati cambiamenti chimici nella sua struttura che portano a cambiamenti nella trasmissione, ovvero, al tipico scolorimento del polimero [20] [30]. Sebbene vari meccanismi della degradazione dell'EVA siano stati studiati nel corso degli anni, il processo di invecchiamento sotto l'influenza di calore,

umidità e soprattutto radiazioni UV non è ancora completamente spiegato e compreso in letteratura [20] [27].

L'EVA, rappresentato in Fig.22, può contenere nella sua struttura a blocchi venti o più etileni, e possono essere formate varie unità di acetato di vinile. I meccanismi di degradazione possono coinvolgere le stesse sequenze per polietilene e poli (vinilacetato) [20-21] [33].

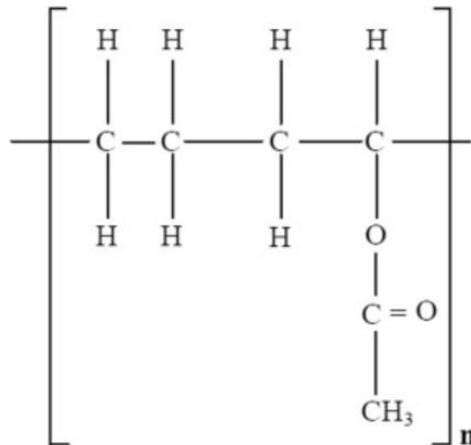
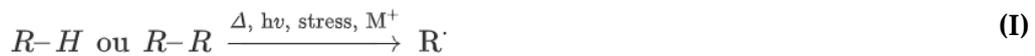


Figura 22: Struttura Chimica dell'EVA [20].

I composti saturi con legami insaturi come CC e CH assorbono solo la luce con lunghezze d'onda inferiori a 200 nm; i gruppi carbonilici assorbono nell'intervallo 200-300 nm [20]. I gruppi cromofori del polimero assorbono la radiazione UV, soprattutto sopra i 290 nm, portando al rilascio di energia che può causare la rottura della catena, creando così un radicale per processo omolitico. Tali radicali a contatto con l'ossigeno possono formare più gruppi cromofori come gruppi carbonilici e altri radicali liberi. La formazione di un macroradiale libero in presenza di ossigeno dà inizio anche ad un processo autocatalitico di ossidazione del polietilene; pertanto, si può dire che la degradazione UV è una combinazione di fotolisi ed effetti delle reazioni ossidative [20] [34]. La maggior parte dei polimeri è suscettibile all'attacco dell'ossigeno molecolare nelle reazioni di tipo auto-ossidazione. Queste reazioni sono avviate lentamente dai radicali, a seguito di un aumento di

velocità dovuto all'aumento delle specie reattive nel mezzo. Fattori come luce, calore e impurità portano alla formazione di macroradicali alchilici [20]. In presenza di ossigeno molecolare e calore, il meccanismo principale è la degradazione foto-ossidativa. Questo meccanismo comporta cicli di autoossidazione che è possibile visualizzare in Fig. 23 [20] [29]:

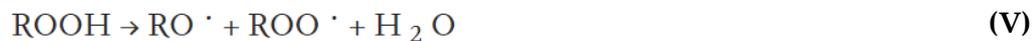
**Iniziazione:**



**Propagazione:**



**Ramificazione:**



**Terminazione:**



Figura 23: Passaggi del Meccanismo di Auto-ossidazione [20].

la combinazione di ossigeno molecolare e temperatura che causano la degradazione del materiale comprende quattro categorie di passaggi, ovvero: iniziazione, propagazione, ramificazione e terminazione.

Fattori come calore, luce, impurità metalliche (ioni metallici) contribuiscono al verificarsi della reazione di iniziazione (I). Nel passaggio successivo (II), si è verificata la rapida reazione dell'ossigeno con i radicali alchilici polimerici, formando macro-radicali; avviene l'estrazione di un atomo di idrogeno di un'altra molecola, con conseguente formazione di idroperossido che comporta la rottura di un legame CH. Il calore o la luce possono causare l'omolisi degli idroperossidi formati, dando origine a macroradicali idrossilici e alcossilici ((IV), (V)). Le due parti possono estrarre atomi di idrogeno da un'altra molecola polimerica formando nuovi macro-radicali (Fasi VI e VII) che continuano la reazione a catena. I radicali alcossilici possono subire una scissione  $\beta$  (VIII) che porta alla rottura della catena principale, generando nuovi radicali [29] [35].

I radicali idrossilici ( $\text{OH}\bullet$ ) sono anche efficienti estrattori di idrogeno e possono attaccare la catena polimerica introducendo nuovi radicali alchilici ( $\text{R}\bullet$ ). Le reazioni di ossidazione terminano accoppiando due radicali liberi  $\text{R}\bullet$   $\text{R}\bullet$  e possono formare o meno prodotti stabili. La natura autocatalitica del processo è spiegata dal fatto che anche i perossidi  $\text{ROO}\bullet$  ottenuti, sono instabili e formano nuovi radicali liberi. Dei prodotti ottenuti, solo ROH e RR, sono stabili [20] [35].

In un'atmosfera povera di ossigeno, i radicali alchilici sono prevalenti e le reazioni di terminazione (Fasi X e XII) sono più significative, portando alla formazione di legami intermolecolari e polimeri a peso molecolare più elevato (Fase XI) e/o sproporzione (Fase XII), senza cambiare la massa molare [20].

I radicali perossilici (ROO•) che reagiscono con il polimero generano idroperossidi (ROOH) e un radicale alchilico (R•). Gli idroperossidi sono composti instabili e si decompongono facilmente, continuando le reazioni di ossidazione. La Fig.24 mostra una reazione di idroperossido per EVA in una bassa concentrazione di acqua, che porta alla formazione di chetoni [32].

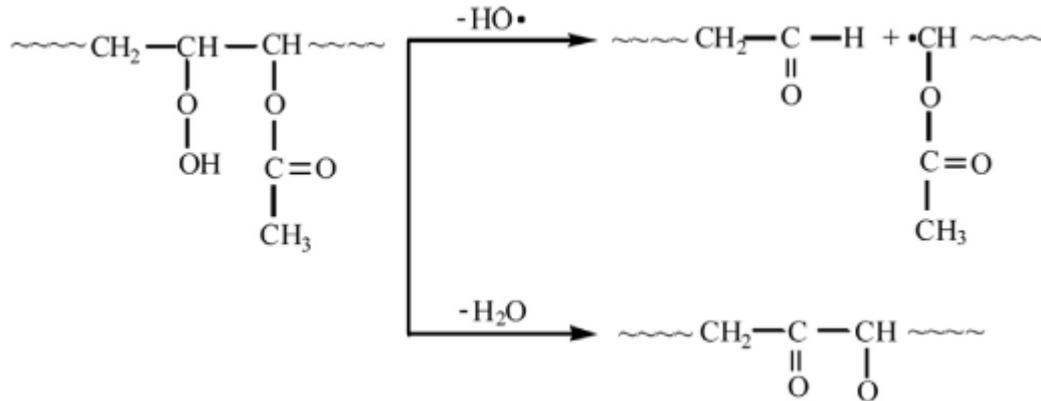


Figura 24: Reazione dell'idroperossido per EVA [20].

Le principali reazioni sono la Norrish tipo I per produrre acetaldeide e altri gas, come CO (monossido di carbonio), CO<sub>2</sub> (anidride carbonica) e CH<sub>4</sub> (metano), come mostrato in Fig. 25 e 26 o, del tipo Norrish II per la produzione di acido acetico e polieni, in Fig. 27a [21], [36-37].

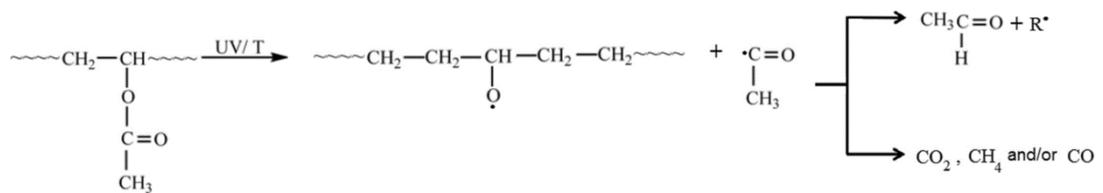


Figura 25: Reazione Norrish I di EVA [20].

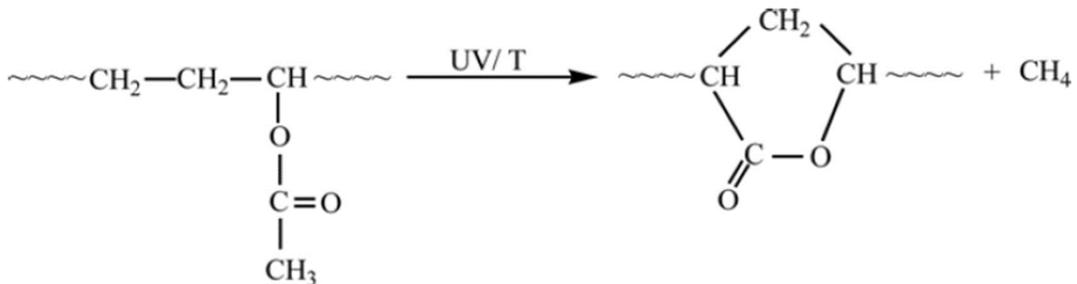


Figura 26: Reazione di degradazione dell'EVA con formazione di lattone e metano [20].

L'acido acetico e l'aldeide sono due prodotti principali che possono causare l'ingiallimento dell'incapsulante, tendente al giallo scuro e ai toni brunastri a seconda della gravità dell'esposizione ai raggi UV e della temperatura [18], [21] [32] [37-38]. In Fig. 27a e 27b, sono rappresentate le equazioni delle reazioni Norrish II e di quella che porta alla formazione di chetone e aldeide. Dunque, l'EVA sotto l'esposizione all'acqua e/o ai raggi UV si decompone producendo polieni e acido acetico mediante la reazione Norrish II, che fa abbassare il pH e fa invece aumentare i tassi di corrosione. L'acido acetico può portare alla corrosione delle parti metalliche in un modulo fotovoltaico e alla perdita di adesione con successiva delaminazione dell'incapsulamento multistrato [17] [36]; la corrosione, causata dall'acido acetico, aggredisce i contatti metallici, aumenta la resistenza in serie e riduce l'efficienza del dispositivo agendo inoltre, anche come autocatalizzatore che promuove la reazione di degradazione del polimero [39].

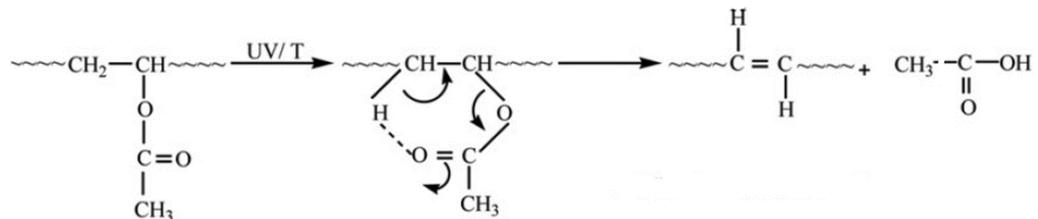


Figura 27a: Reazione Norrish II di EVA – deacetilazione [20].

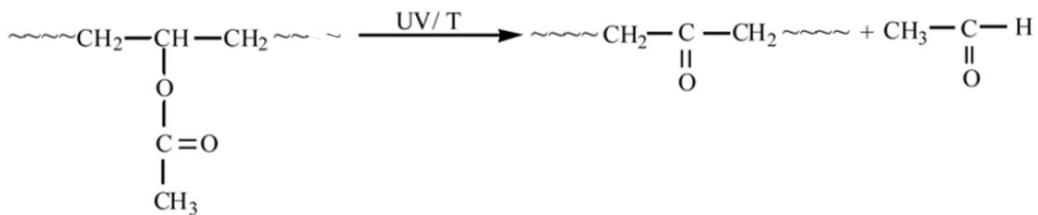


Figura 27b: Reazione di formazione di chetoni e aldeidi [20].

Per avere una visione d'insieme delle reazioni che avvengono, in Fig.28, viene riportato lo schema completo di degradazione.

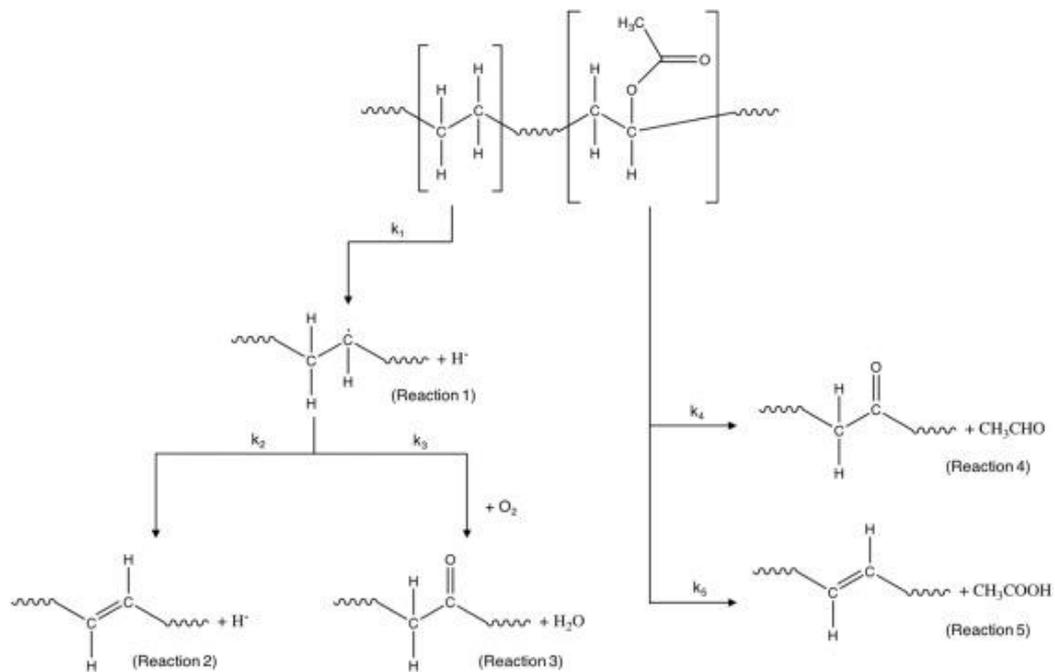


Figura 28: Reazioni chimiche che coinvolgono le parti di etilene e acetato di vinile nelle macromolecole EVA [M. Gagliardi et al [81]].

I prodotti generati nella degradazione UV ed in quella termica sono simili, tuttavia, c'è una differenza nella quantità di acido generato, che è maggiore nel processo di fotoossidazione. La degradazione dell'EVA inizia dall'acido acetico e dalla formazione di doppi legami nella catena polimerica principale. Tra i principali prodotti di degradazione delle reazioni vi sono i lattoni, metano, chetoni e acetaldeide. Inoltre, durante il processo di ossidazione si formano gruppi di  $\alpha$ -carbonile, idroperossidi e anidridi insaturi [17] [32] [36-37]. Le reazioni di fotodegradazione possono avere anche un impatto sulle proprietà ottiche della maggior parte dei polimeri e dovrebbero essere considerate come un potenziale guasto dei moduli fotovoltaici. Tali reazioni possono causare la cristallizzazione dell'incapsulante e una significativa diminuzione della trasparenza. Il ciclo termico e gli stress simultanei possono indurre la cristallizzazione e la crescita di strutture sferulitiche che diffondono la luce e diminuiscono la trasparenza. I cromofori formati a causa delle reazioni causate dalla radiazione possono aumentare significativamente l'assorbimento nella gamma dell'ultravioletto o del visibile o di entrambi, con

conseguente riduzione della trasparenza [32] [40]. Queste frazioni cromoforiche sono responsabili dell'ingiallimento (imbrunimento) dell'incapsulante. È dunque, fondamentale promuovere meccanismi di stabilizzazione dell'EVA, se lo si vuole utilizzare come incapsulante fotovoltaico, introducendo all'interno della sua formulazione degli agenti stabilizzanti che ne migliorino le prestazioni e per evitare la formazione di prodotti che pregiudichino il funzionamento e l'integrità del modulo fotovoltaico [36] [41-42]. Bisogna comunque, tenere in considerazione il fatto che sfortunatamente, alcuni di questi additivi possono indurre prematuramente ingiallimento e opacizzazione dell'EVA, influenzando negativamente l'uso di questo polimero come incapsulante fotovoltaico [43-45].

### **2.5.2 Cause della Formazione delle Bolle all'Interfaccia tra gli Strati (Provenienza dei Silani e Cause di Delaminazione)**

Come già descritto, il processo di laminazione dei moduli fotovoltaici è soggetto a molte variabili come temperatura, pressione e tempo. Questi parametri interconnessi sono della massima importanza al fine di avere un processo veloce ma soprattutto per garantire fino in fondo un modulo fotovoltaico affidabile e di lunga durata.

Tuttavia, durante il processo di laminazione, viene rilasciata una quantità significativa di gas (Composti Organici Volatili) che potrebbe portare alla formazione di bolle all'interno del modulo.

L.-E. Perret-Aebi et al. [46], hanno effettuato uno studio analitico che ha mostrato quali siano i principali composti volatili coinvolti nella formazione delle bolle in un incapsulante a base di EVA.

Tramite un'analisi di Gas-Cromatografia e Spettrometria di Massa, sono riusciti ad identificare una serie di composti organici (Tab.1), come additivi e sottoprodotti provenienti da reazioni chimiche come ad es. la reazione di reticolazione o degradazione di poli(etilene vinil acetato) (EVA). Tale studio ha permesso di evidenziare, inoltre, la formazione di CO<sub>2</sub> ed il rilascio di tert-butanol, 2-ethyl hexanol e silano.

**Tabella 1: analisi quantitativa dei COV  
rilasciato da 5 mg di EVA a 160°C durante 5 min di  
raccolta dati [46].**

Identified component	Amount released by 5mg of EVA [ mg ]	Amount needed to form a 1cm <sup>3</sup> bubble [ mg ]	Amount/module [ g ]
CO <sub>2</sub>	0.66	1.23	0.80
tert-butanol	1.12	2.07	1.35
2-ethyl hexanol	1.95	3.64	2.38
Silane (MPMA)	0.29	6.93	0.36

La Tabella 1 indica la quantità di ogni composto volatile necessaria per la formazione di una bolla delle dimensioni di 1 cm<sup>3</sup>, oltre che la quantità di questi Composti Organici Volativi (COV) prodotti per modulo.

Questi composti sono prodotti della reazione chimica radicale nella fase di polimerizzazione dell'EVA durante in processo di laminazione. Dallo studio effettuato hanno visto che sono necessarie solo pochissime quantità di questi volatili per creare una bolla nelle condizioni di laminazione di 1bar e 160°C [46].

Causa della presenza di alcuni dei composti volatili riscontrati all'interno delle bolle è dovuto al fatto che sfortunatamente, l'adesione tra EVA, PVB, incapsulanti TPO e componenti fotovoltaici deve essere migliorata utilizzando promotori/primer di adesione idonei, come il trialcossisilano. [13].

Infatti, una formulazione (ad esempio) di EVA da utilizzarsi a scopo di incapsulante fotovoltaico, non è una semplice resina EVA, ma una complessa miscela di componenti (Fig,29) [13] [18].

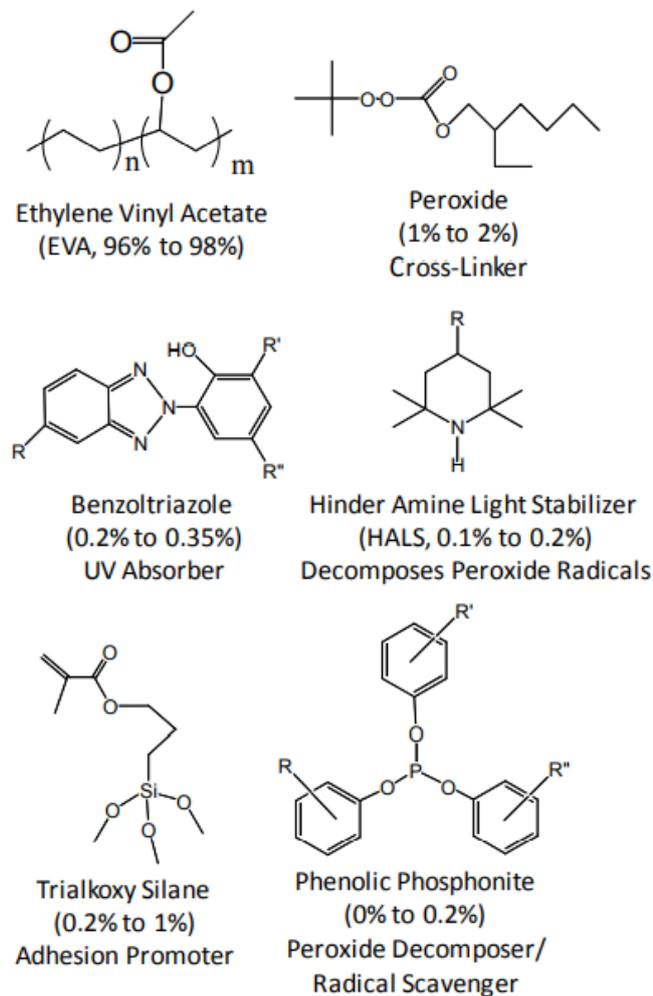


Figura 29: Esempio di Formulazione di EVA per Applicazioni Fotovoltaiche [13].

Nella composizione, oltre alla presenza del Vinil Acetato, si ritrovano: circa l'1-2% in peso perossido utilizzato per la reticolazione dell'EVA, attivato termicamente a temperature elevate durante la laminazione. Il perossido si decompone per produrre radicali, che reagiscono con il polimero utilizzando reazioni chimiche per formare legami incrociati; per mitigare gli effetti della radiazione UV viene inserito un assorbitore UV come un Benzotriazolo, mentre il trialcossisilano viene utilizzato per promuovere l'adesione tra EVA e superfici inorganiche. L'estremità del silano tende ad essere attratto dai gruppi ossidrilici della superficie polare ed è in grado di reagire con loro,

creando metanolo come gruppo uscente e formando un legame chimico covalente al posto del gruppo idrossile [47]. Gli altri due gruppi alcossi possono reagire ulteriormente con altri gruppi di superficie o con altri gruppi trialcossi silano, formando una rete tridimensionale che assicura buona adesione [13].

Secondo la letteratura, l'adesione all'interfaccia incapsulante/vetro risulta essere più forte di quella dell'interfaccia incapsulante/cella [48-50], e per entrambe le interfacce è richiesto l'uso di promotori di adesione/primer per facilitare e garantire un corretto assemblaggio del fotovoltaico [51-53].

Sfortunatamente, i promotori di adesione/primer potrebbero degradarsi, durante la laminazione e l'assemblaggio dei moduli fotovoltaici, sviluppando gas a basso peso molecolare di cui si è parlato in precedenza; la produzione di questi gas potrebbe essere causa di delaminazione, che spesso precede la corrosione nei moduli fotovoltaici [51] [54-55].

È interessante notare che i film incapsulanti in TPO sono più durevoli, rispetto ai film in EVA, perché il loro ingiallimento provocato dall'irradiazione UV è meno pronunciato; tuttavia, i film in TPO richiedono un ampio uso di promotori di adesione/primer [56] e, quindi potrebbero essere più soggetti alla formazione di bolle, dovute alla produzione di gas contenenti composti volatili, causata dalla decomposizione dei primer adoperati per promuovere l'adesione interfacciale.

L'abbassamento di efficienza delle celle fotovoltaiche dovuto a tutti questi fattori è riportato dall'analisi dell'elettroluminescenza effettuata sui moduli per verificare lo stato di funzionamento delle celle [4] [56-58]; di seguito vengono riportate alcune immagini relative a prove di elettroluminescenza e test sulle proprietà ottiche effettuate sui moduli fotovoltaici, dopo essere stati

sottoposti a test di invecchiamento e di Potenziale di Degradazione indotta PID (Potential Induced Degradation).

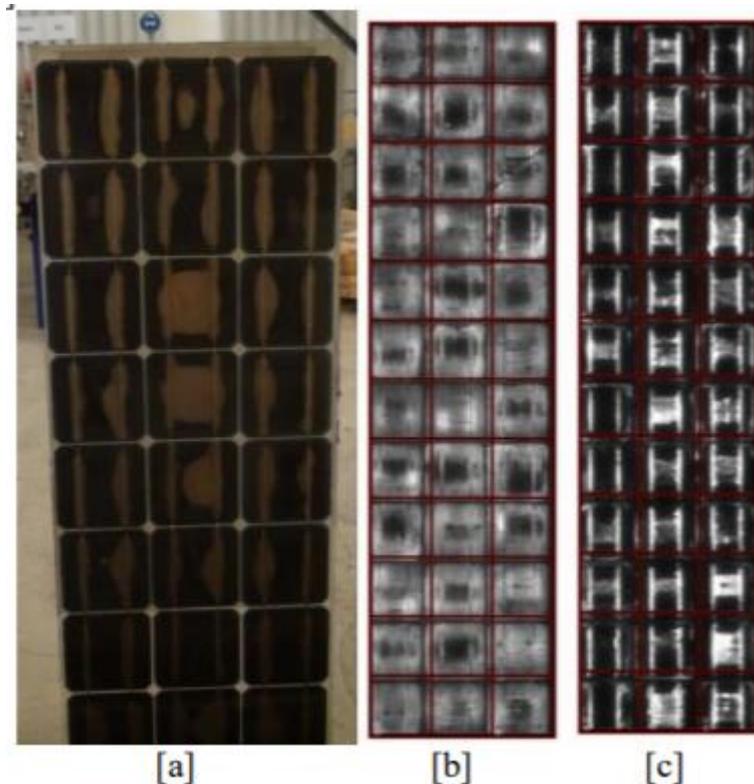


Figura 30: a) Delaminazione e ingiallimento di un modulo solare dopo 20 anni di esposizione all'aperto su un tetto di a edificio in Svizzera; b) Immagine dell'elettroluminescenza dopo 20 anni di esposizione all'aperto c) immagine di elettroluminescenza dopo ulteriori 1000 ore di DH (Dump Heat) in condizioni (85% UR, 85°C) [4].

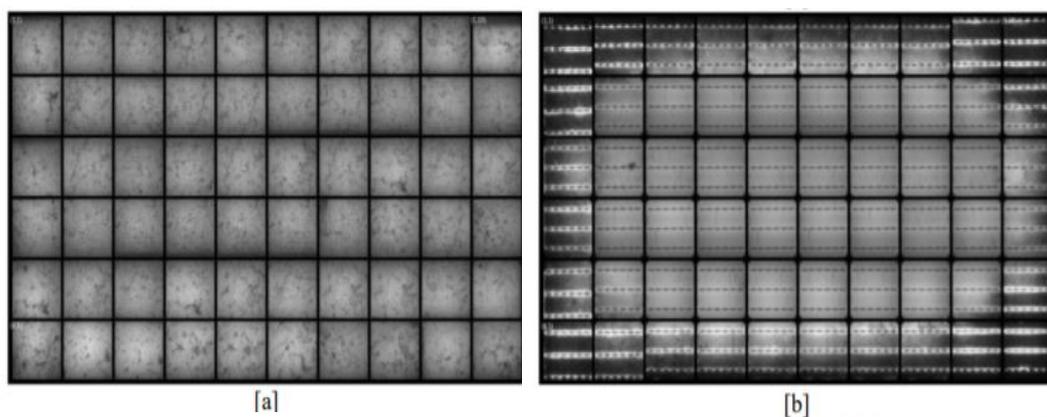


Figura 31: Elettroluminescenza dopo 7000h in DH: [a] modulo GG (SWCT) con TPO [b] Modulo GG (BB) con EVA. [4]

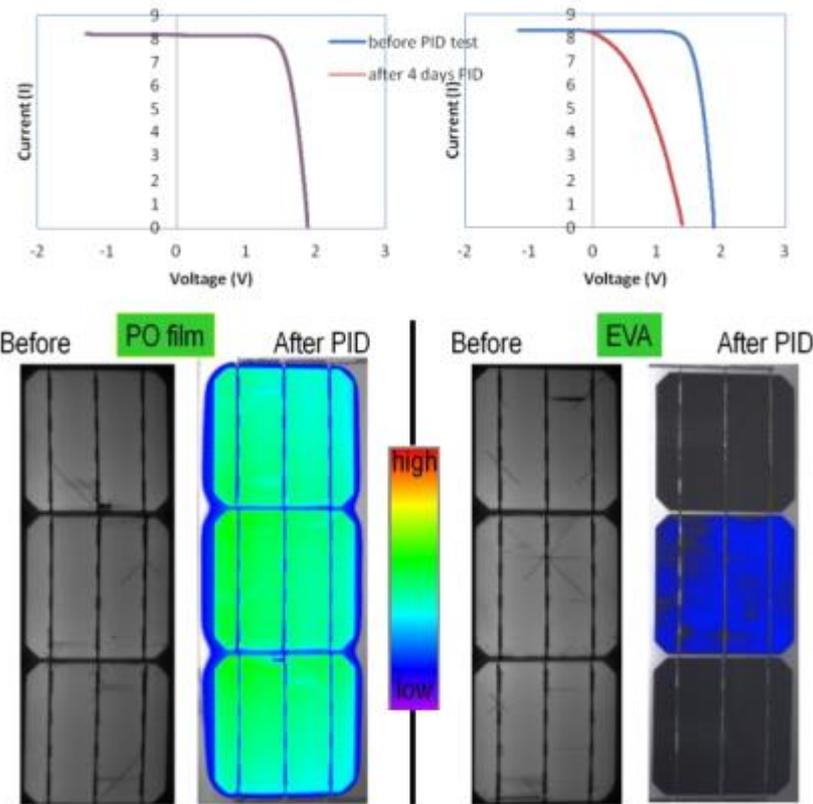


Figura 32: Curve IV per moduli a tre celle prima e dopo il test PID insieme alle rispettive immagini ad Elettroluminescenza [56].

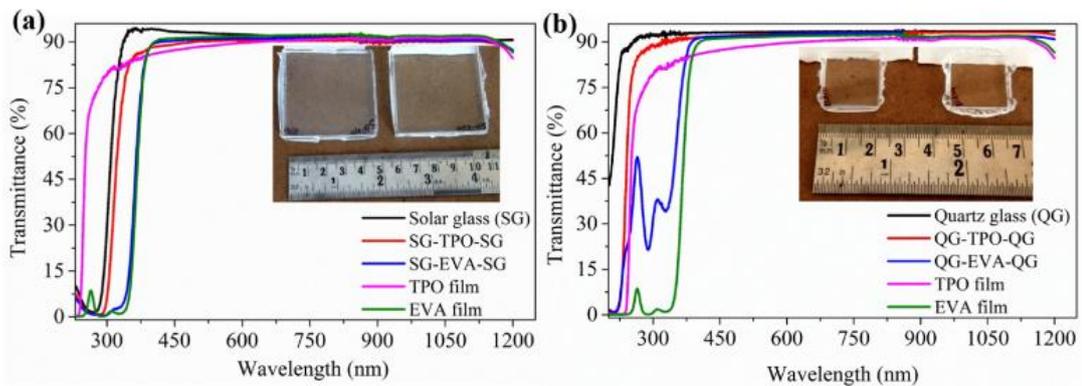


Figura 33: Spettri di trasmittanza di (a) TPO ed EVA laminati tra il vetro solare (SG) e (b) TPO ed EVA laminati tra il vetro di quarzo (QG). Sono inclusi anche gli spettri di trasmittanza del film TPO ed EVA per il confronto [58].

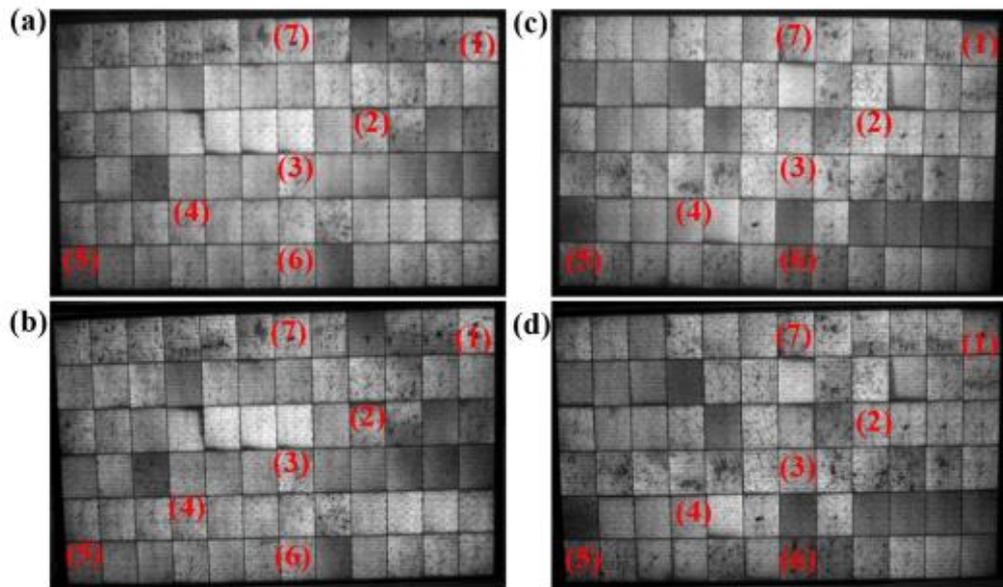


Figura 34: Immagini EL: (a) e (b) modulo FV basato su TPO, (c) & (d) modulo FV basato su EVA rispettivamente a 0 h e dopo 1000 h di test DH [58].

Pertanto, il percorso di degradazione dell'EVA è stato accuratamente studiato e documentato, [20] [32] [59-61] anche in condizioni estreme come l'invecchiamento caldo-umido, invecchiamento ad aria calda [62-63] e attualmente, a causa dell'interesse nell'uso di questo materiale come incapsulante fotovoltaico, il percorso di degradazione è confermato accuratamente dall'innovativa tecnica di spettroscopia a luminescenza [64-65] e dall'accurata analisi spettroscopica a infrarossi [66]

## 2.6 Cause di Danneggiamento dei Moduli Dovute alla Formazione di Hot-Spot (Casi Studio)

Un'altra causa di danneggiamento dei moduli fotovoltaici è da riscontrarsi nel rischio di formazione di "hot spot" all'interno dei moduli stessi. Questi hot-spot, altro non sono che dei punti caldi che si vengono a creare per dei mal funzionamenti e che rischiano di danneggiare irreversibilmente il modulo; possono verificarsi quando alcune celle hanno dei piccoli difetti o quando una o più di esse sono parzialmente ombreggiate [67].

Ma come si verifica il meccanismo dell'effetto dell'hot-spot?

Il riscaldamento dell'hot-spot si verifica in un modulo fotovoltaico quando la sua corrente di esercizio supera la corrente di cortocircuito ridotta ( $I_{sc}$ ) di una cella o di un gruppo di celle che si trovano in ombra o che risultano difettose. Quando ci si trova in queste condizioni le celle interessate sono forzate in una polarizzazione inversa dissipando potenza, la quale può causare un surriscaldamento locale. Quando la cella Y risulta parzialmente ombreggiata (Fig.35), avrà una corrente generata dalla luce incidente inferiore e, quindi, si troverà anch'essa in di polarizzazione inversa ed il riscaldamento sarà causato dalla potenza generata dalle altre celle della stessa stringa [67].

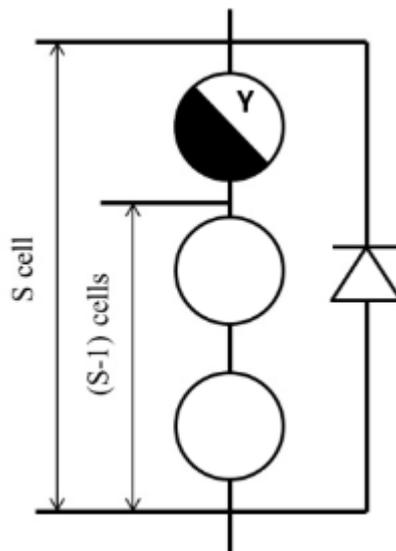


Figura 35: Singola Cella Parzialmente Ombreggiata, in una Stringa [67].

Gli studi attualmente pubblicati da Deng et al. [67], riportano un rischio di guasto dei moduli fotovoltaici a causa di questo significativo aumento della temperatura del punto caldo locale [68-69]. Secondo i risultati delle simulazioni [67], il calore dissipato raggiunge il picco massimo quando le celle risultano ombreggiate di circa il 10%; tale ombreggiamento si traduce in una fonte di calore interna che non viene uniformemente distribuito all'interno

della cella ombreggiata, ma che si concentra principalmente su piccoli difetti. Lo studio è stato condotto su difetti delle celle di diverse dimensioni, ed in particolare:  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  e  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  ed i risultati della simulazione sono riportati in Fig.36.

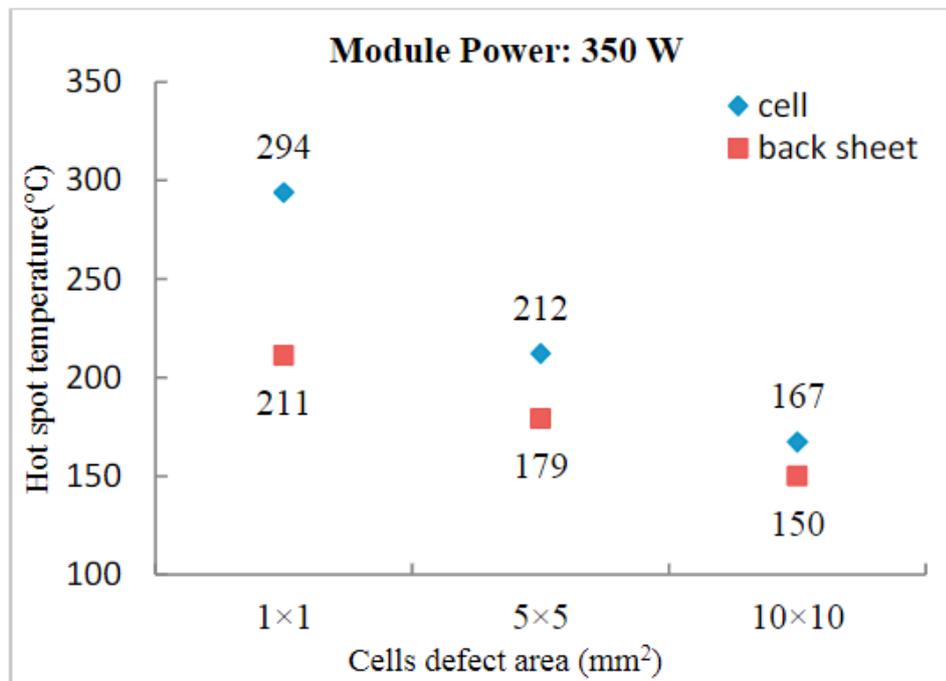


Figura 36: Temperatura degli hot-spot in Funzione di Dimensioni Diverse dei Difetti sulle Celle [67].

Come si vede dal grafico, la temperatura del modulo è inversamente correlata con l'area del difetto; in altre parole, più piccola è l'area del difetto nella cella e maggiore sarà la perdita di calore per unità di superficie e quindi la temperatura del punto caldo. Nello specifico per un modulo con una potenza di uscita pari a 350W, la temperatura nella cella col difetto di dimensioni pari a  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  arriva fino a  $294^\circ\text{C}$ .

Inoltre, la temperatura del punto caldo del modulo è direttamente correlata con la potenza di uscita del modulo stesso (Fig. 37).

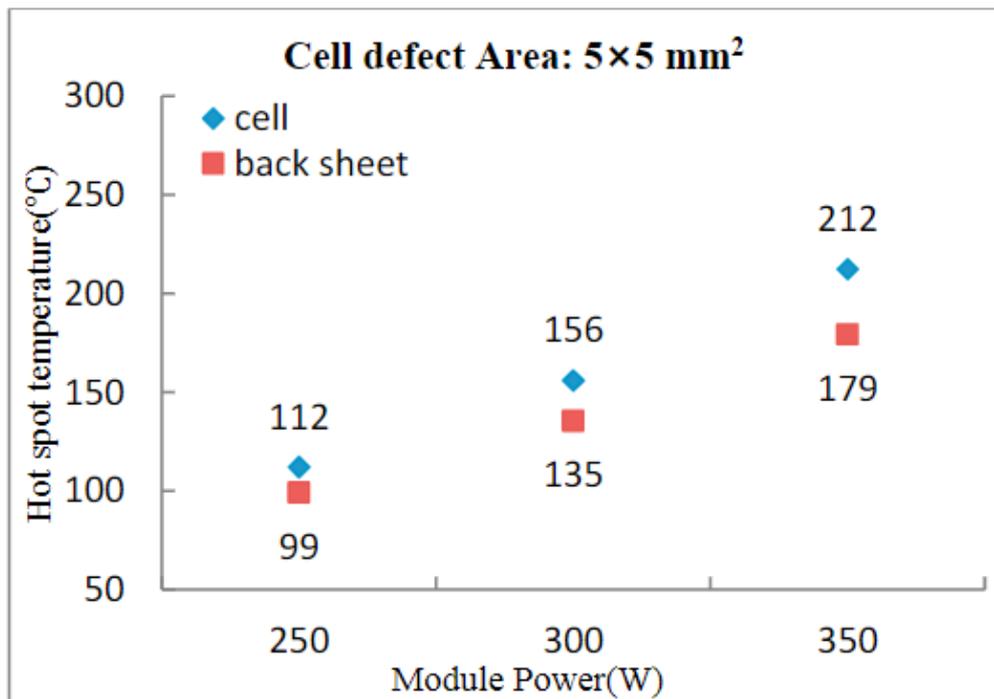


Figura 37: Temperatura degli Hot-Spot in Funzione della Potenza di Uscita del Modulo, per una Cella con Dimensioni del Difetto di 5X5mm<sup>2</sup> [67].

Minore è la potenza di uscita del modulo, minore sarà la temperatura dell'hot-spot; al crescere della potenza di uscita, aumenterà anche la temperatura del punto caldo [67].

Di seguito vengono riportare le immagini ad infrarossi di celle con diversi tipi di difetti (Fig.39).

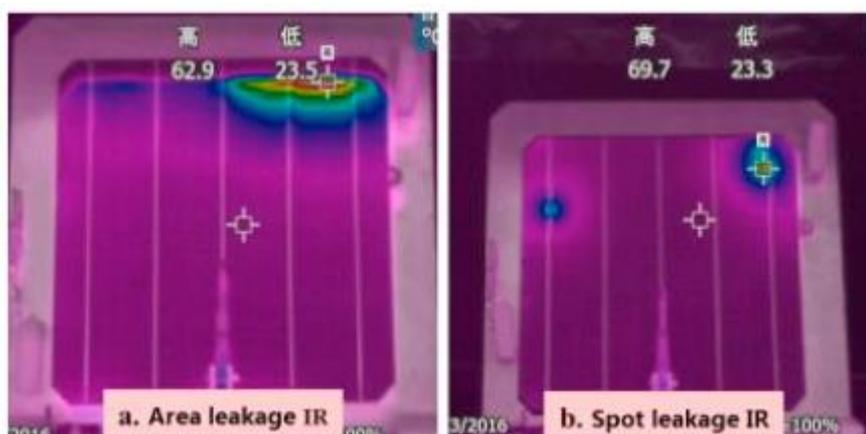


Figura 39: Immagini Infrarosse di Diversi Difetti delle Celle [67].

## 2.7 Verifiche di Adesione Tramite Prove Meccaniche di Peel Test e Shear Test (Casi Studio)

La caratterizzazione e l'ottimizzazione dell'adesione è un fattore di primario interesse nel campo del fotovoltaico. Nel corso degli anni, sono state sviluppate diverse procedure di prova per caratterizzare l'adesione in diversi sistemi e in vari campi di applicazione; più recentemente nel campo del fotovoltaico per valutare l'adesione di uno strato polimerico a substrati rigidi o flessibili, sono state ampiamente studiati in letteratura peel test, prove di taglio o prove di taglio a compressione (CST) [70-76].

Le procedure di prova menzionate di solito consistono nel registrare la forza che agisce sul campione in funzione dello spostamento applicato, che danno come risultato curve come in Fig.40 [53].

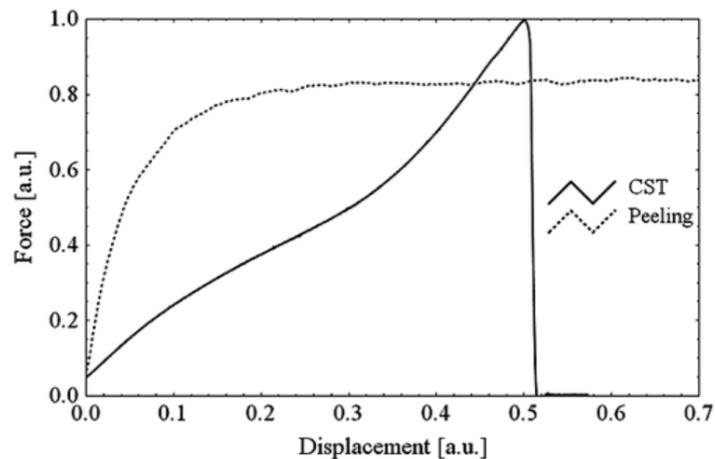


Figura 40: Curve tipiche di risposta del giunto per il peel test (tratteggiato) e il test di taglio a compressione (tratto continuo), che mostrano l'evoluzione della forza che agisce sul giunto in funzione dello spostamento applicato [53].

Da tali curve si possono estrarre diversi indicatori che hanno lo scopo di descrivere l'adesione interfacciale tra lo strato polimerico ed i substrati. I più comuni sono la forza media alla quale la delaminazione si propaga stabilmente divisa per la larghezza del campione [N/m] per i peel test e, la forza di picco

alla rottura del giunto normalizzata dalla superficie del campione [N/mm<sup>2</sup>] per i test di taglio a sovrapposizione e taglio a compressione [53].

Per questo tipo di test viene adoperato un tool specifico nelle comuni apparecchiature usate per i test meccanici a trazione (Fig. 41) [55].

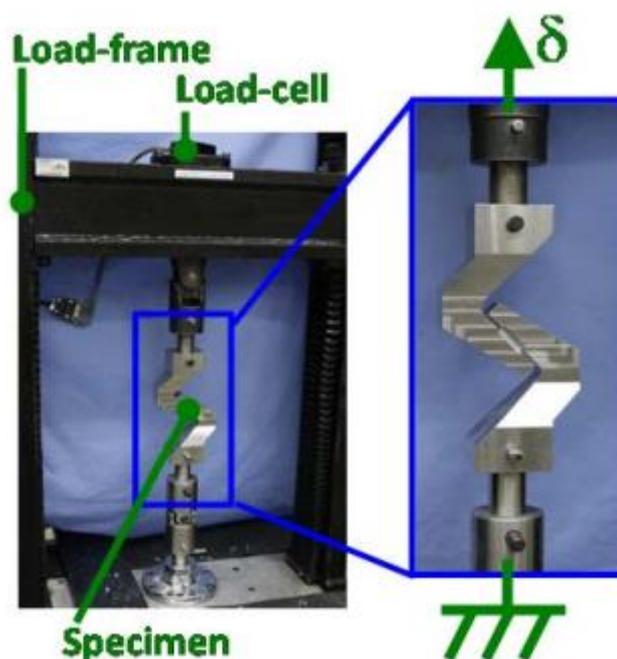


Figura 41: Strumento per la Prova di Taglio a Compressione [55].

La strumentazione per il Compressive Shear Test, comprende un telaio, una cella di carico e “ammorsaggi” personalizzati. Come indicato nel riquadro in Fig.41, i campioni vengono sottoposti a taglio quando la traversa superiore mobile viene spostata rispetto all'aggancio inferiore fisso.

Un altro tipo di strumento adoperato per il CST è rappresentato schematicamente in Fig.42 [53].

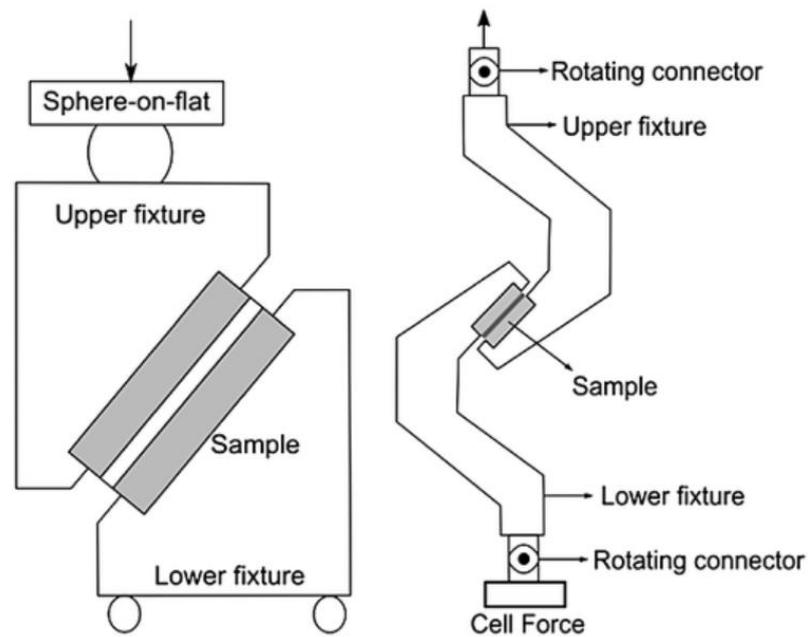


Figura 42: (Sinistra) Prova di taglio a compressione standard (CST) e (destra) adattamento della configurazione CST per una macchina di prova che lavora in trazione [53].

La CST standard prevede tre componenti principali (Fig.42 a sinistra). Una parte superiore su cui viene applicato un carico di compressione (spesso attraverso la disposizione di una sfera sul piano che garantisce la trasmissione delle sole forze verticali), una parte inferiore che può traslare perpendicolarmente alla direzione di carico e un campione piano parallelo costituito da uno strato adesivo (incapsulante) laminato tra due substrati rigidi (vetro). Il campione è orientato ad un dato angolo rispetto alla direzione di carico in modo che subisca una combinazione di sollecitazioni di taglio e compressione. Il contributo alla compressione garantisce che durante il test non si sviluppino disallineamenti del campione né sollecitazioni di distacco, con conseguente miglioramento della riproducibilità, rispetto ad altre tipologie di prova (come peel test o lap-shear). La forza e lo spostamento applicato vengono registrati fino al cedimento. Ad un angolo di carico di  $45^\circ$ , la sollecitazione di compressione è uguale alla sollecitazione di taglio.

Considerando lo strato adesivo quasi incompressibile, la sollecitazione di compressione risulta in una deformazione trascurabile. Si può quindi presumere che il campione sia sottoposto a pura deformazione di taglio.

Il sistema di CST in Fig.42 a destra consiste invece, in una geometria di fissaggio modificata che consente di utilizzare una macchina di prova che lavora in trazione e non in compressione. Il campione è fissato tra due bracci collegati tramite due connettori rotanti il braccio mobile della macchina è collegato alla cella di carico. I connettori rotanti consentono l'autoallineamento dei bracci di carico e il campione durante il test e garantisce che non si sviluppino sollecitazioni di delaminazione diretta [53].

Come risultato di queste tipologie di prova si hanno delle curve che mettono in relazione la deformazione al taglio (Shear strain) in funzione dello sforzo di taglio (Shear Stress). L'esempio di un caso studio viene riportato in Fig.43, in cui vengono riportate le curve di deformazione e sforzo di taglio di campioni sottoposti ad invecchiamento accelerato (a partire dal tempo zero, fino a 180 giorni di esposizione) sottoposti a Compressive Shear Test [55].

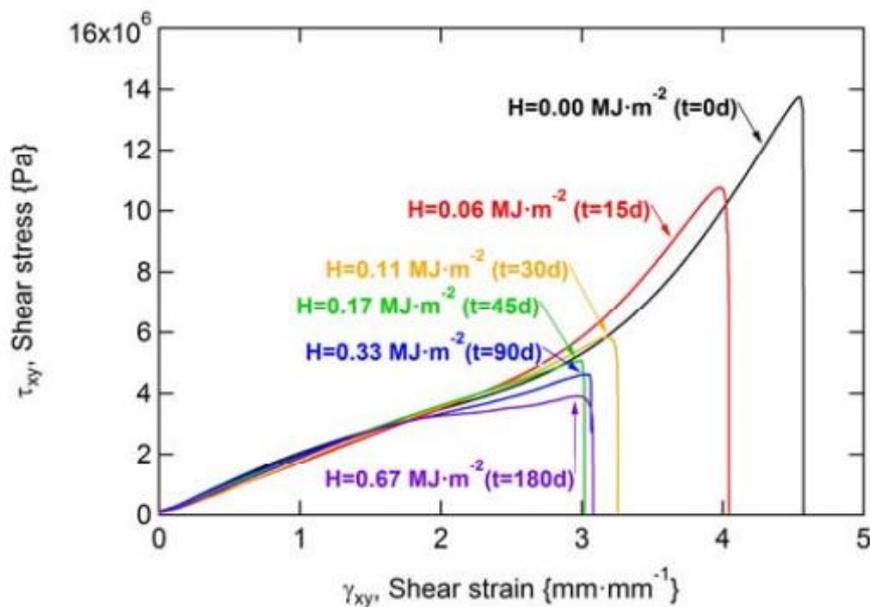


Figura 43: Curve Sforzo-Deformazione di Taglio di Campioni Sottoposti a CST [55].

In Fig.44 si vogliono riassumere, con un grafico a torta, le principali cause di fallimento di un modulo fotovoltaico. Si può ben notare come una grossa percentuale di danneggiamento sia causata dalla formazione degli hot-spot, che occupa ben il 33% delle cause di fine vita di un modulo fotovoltaico.

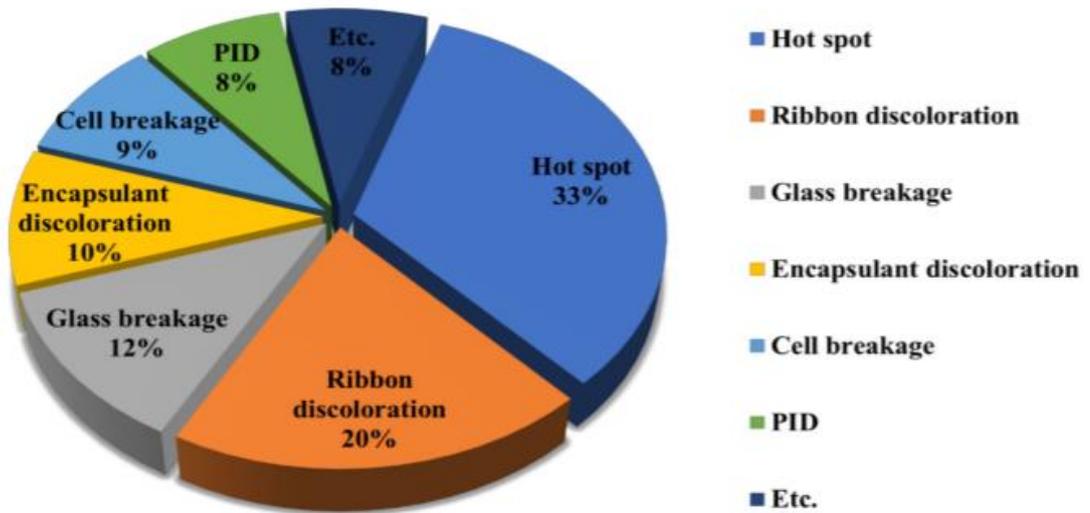


Figura 44: Modalità di degradazione rappresentative dei moduli fotovoltaici in silicio negli ultimi 10 anni [82].

## Capitolo 3

# Parte Sperimentale

# Descrizione di Tecniche, Approcci e Condizioni

### 3.1 Materiali

I materiali adoperati per la formulazione delle miscele da analizzare sono i seguenti:

- Etilene Vinil Acetato (EVA) commerciale;
- Polietilene Lineare A Bassa Densità (LLDPE) commerciale;

I campioni sono stati adoperati sia puri che miscelati tra loro con composizioni EVA/PO = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 wt/wt%.

Il Polietilene Vinil Acetato, denominato EVA, è un copolimero commerciale Greenflex® (EVA28, Versalis spa – ex Polimeri Europa) con caratteristiche fisiche: vinilacetato 28%; densità = 0,550 g/cm<sup>3</sup>; MFR (190 °C/2,16 kg) = 25 g/10 min; T<sub>m</sub> = 75 °C.

Il Polietilene Lineare Bassa Densità, denominato PO, è una poliolefina commerciale Ziegler-Natta Clearflex® (LLDPE, FG106, Versalis spa - es. Polimeri Europa) con caratteristiche fisiche: densità = 0,918 g/cm<sup>3</sup>; MFR (190 °C/2,16 kg) = 1 g/10 min; T<sub>m</sub> = 125 °C.

Sono stati inoltre utilizzati agenti di reticolazione (CA) e sistemi stabilizzanti (STAB) in diverse percentuali, come segue:

- Agente di reticolazione (CA), 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, denominato Luperox® 101 (LUP); Luperox è stato acquistato da Sigma-Aldrich. Il LUP è stato aggiunto all'1,5% in peso durante la lavorazione.

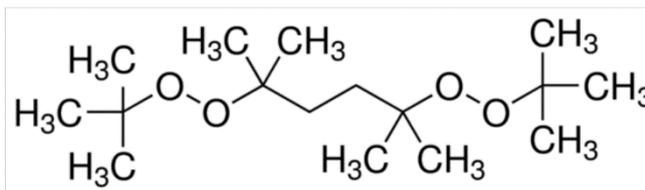


Figura A1: Struttura chimica di LUPEROX 101.

- L'assorbitore di luce ultravioletta (UVabs), il metanone, [2-hydroxy-4-(octyloxy)phenyl]phenyl, denominato Chimassorb® 81, è stato fornito da Ciba Specialty Chemicals. Gli UVabs sono stati aggiunti all'1% in peso durante la lavorazione.

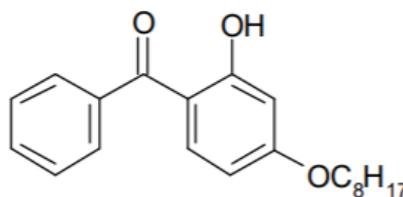


Figura A2: Struttura chimica di CHIAMAASSORB 81.

- È stato fornito un disattivatore di metalli e antiossidante (MD), 2',3-Bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyl]]propionohydrazide, denominato Irganox® MD1024, di Ciba Specialty Chemicals. Il MD è stato aggiunto allo 0,5% in peso durante la lavorazione.

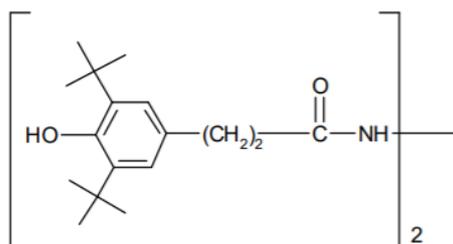


Figura A3: Struttura chimica di IRGANOX MD 1024

- L'antiossidante fenolico primario (AO), Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, denominato Irganox® 1076, è stato fornito da Ciba Specialty Chemicals. L'AO è stato aggiunto allo 0,5% in peso durante la lavorazione.

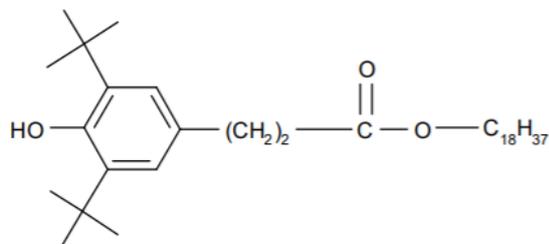


Figura A4: Struttura chimica di IRGANOX 1076

Tutte queste formulazioni sono state nuovamente prodotte con l'aggiunta di un ulteriore componente, che è rappresentato da una cera polare inserita nelle miscele con lo scopo di favorire l'adesione tra gli strati di materiale che compongono il modulo:

- Tegomer® E 525, una cera polare, (Evonik Goldschmidt Italia, s.r.l., Pandiono, Italia); TEG è una polvere bianca a grana fine con un punto di fusione vicino a 100°C e una viscosità del fuso di 200 mPa s a 140°C, è stato aggiunto al 2,5% in peso alle matrici e alle miscele EVA/PO, prima della miscelazione.

Poiché in letteratura non vi è alcun riscontro sulla formulazione chimica del Tegomer, si riporta qui una breve trattazione con analisi FTIR ed NMR di un campione di tegomer (Fig.A5 a-b) [77].

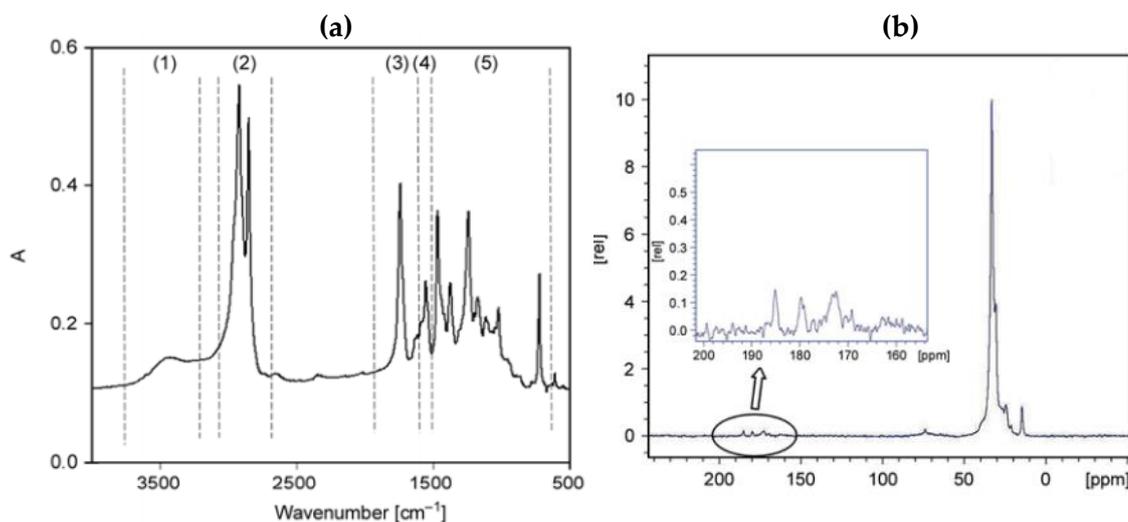


Figura A5: (a) Spettri FT-IR del campione TEG (in KBr), (b) Analisi NMR del campione TEG.

Dalla Fig. A5 (a), notiamo che lo spettro è stato suddiviso in 5 aree distinte:

Area 1: regione del gruppo ossidrilico (3200-3700 cm<sup>-1</sup>). Gli ampi picchi negli spettri suggeriscono la presenza dei legami ossidrilici.

Area 2: C-H che si estende negli alcani (3000–2800 cm<sup>-1</sup>). Nello spettro del TEG sono ben distinti i picchi di assorbimento a circa 2918 cm<sup>-1</sup> e circa 2844 cm<sup>-1</sup> a causa della vibrazione di stiramento rispettivamente asimmetrico e simmetrico dei gruppi metilenici.

Area 3: regione carbonilica (1900–1600 cm<sup>-1</sup>). Nello spettro TEG è mostrato un picco ben distinto a 1738 cm<sup>-1</sup> per la presenza di gruppi funzionali COX.

Area 4 (1640–1500 cm<sup>-1</sup>): lo spettro TEG rivela la presenza di un picco ben distinto a 1553 cm<sup>-1</sup> per la presenza di ammidi acicliche secondarie(-CONH); l'assorbimento comporta l'accoppiamento di le vibrazioni di flessione N-H e di stiramento C-N.

Area 5 (<1500 cm<sup>-1</sup>): lo spettro mostra l'assorbimento di picchi a circa 1466 e 1370 cm<sup>-1</sup> a causa delle vibrazioni di flessione nel piano e di flessione simmetrica di gruppi metilici. Inoltre, un picco ben distinto a 719 cm<sup>-1</sup> è visibile, a causa della flessione nel piano di i gruppi metilenici.

L'analisi NMR in Fig.A5 (b)n conferma la suddetta analisi FT-IR. In particolare, i picchi ben distinti nello spettro a  $<50$  ppm possono essere attribuiti alla presenza di numerosi gruppi  $-CH_2-$  e  $-CH_3$ . La piccola gobba tra 50 e 100 ppm è dovuto agli atomi di carbonio portanti gruppi ossidrilici. Inoltre, i piccoli picchi tra 150 e 200 ppm rivelano la presenza di gruppi ammidici e carbossilici. Le analisi FT-IR e NMR riportate, suggeriscono la presenza di ammidi e funzionalità carbossiliche sulle catene alifatiche a basso peso molecolare nella struttura polare della cera TEGOMER.

Oltre ai materiali prodotti in laboratorio, sono state effettuate delle caratterizzazioni su dei materiali (Fig.A6 a-d) forniti dall'azienda 3 SUN S.r.l. in collaborazione con ENEL GREEN POWER; tali materiali sono dei film di:

- EVA Pre-Laminazione
- EVA Post-Laminazione
- POE Pre-Laminazione
- POE Post-Laminazione

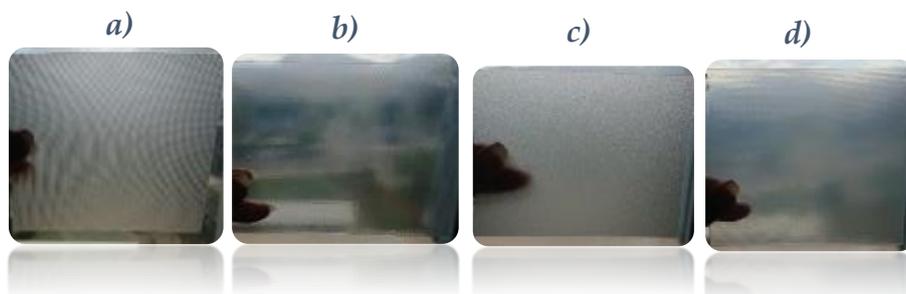


Figura A6: Immagini dei campioni forniti dall'azienda 3 SUN s.r.l. rispettivamente  
a) EVA Pre-Lam; b) EVA Post-Lam; c) POE Pre-Lam; d) POE Post-Lam

### 3.2 Preparazione dei Campioni Prodotti in Laboratorio e Descrizione dei Campioni Forniti dall'Azienda

Campioni EVA/PO, senza e con additivi (es. agente reticolante o agente reticolante/stabilizzanti), sono stati processati in un mini-estrusore Thermo Haake Minilab (Fig. A7, A8) a 150°C per 5 min a 50 rpm, nel laboratorio presso l'Institut de Chemie di Clermot-Ferrande.



Figura A7: Mini Estrusore HAAKE MINILAB



Figura A8: Interno del Mini Estrusore HAAKE MINILAB; Particolare delle viti corotanti

Nei campioni di matrici contenenti solo l'agente reticolante, il luperox è stato aggiunto dopo 4 minuti e miscelato per 1 minuto con le matrici.

Tutti gli stabilizzanti, ovvero UVabs, MD e AO, sono stati aggiunti alle matrici dopo 3 minuti di lavorazione e miscelati con esse per 2 minuti. L'agente reticolante (Luperox) è stato aggiunto alle matrici contenenti questi stabilizzanti dopo 4 min di lavorazione e miscelato con esse per 1 min.

Le stesse miscele con le medesime modalità di lavorazione sono state nuovamente riprodotte nei nostri laboratori aggiungendo il Tegomer alle matrici prima della miscelazione, utilizzando un miscelatore Brabender (Fig. A9).

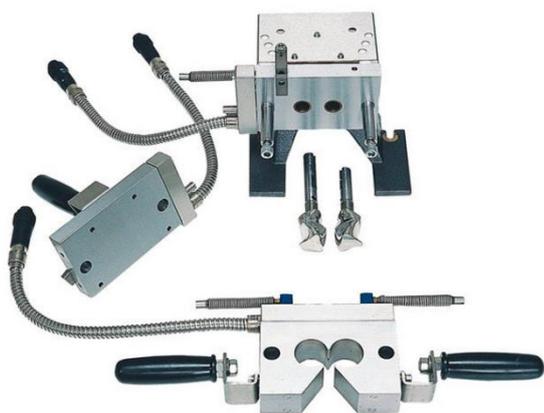


Figura A9: Piastre riscaldanti e camme del miscelatore Brabender



Figura A10: Pressa Carver da laboratorio

Quindi i campioni elaborati sono stati processati in una pressa Carver (Fig. A10) a 150 °C per 5 min (1 min di preriscaldamento e 4 min in pressione), per simulare il trattamento termico delle condizioni di laminazione/assemblaggio dei moduli fotovoltaici. I film sono stati preparati per l'invecchiamento accelerato e le caratterizzazioni spettroscopiche meccaniche e reologiche.

### 3.3 Tecniche di Analisi e Strumentazione

#### 3.3.1 Caratterizzazione Reologica

La caratterizzazione reologica è stata effettuata con un reometro rotazionale a piatti piani e paralleli, ARES G-2 (Fig. A11); il piattino inferiore è messo in collegamento ad un motore che lo pone in rotazione con moto oscillatorio a frequenza variabile mentre, quello superiore non ruota ed è collegato ad un trasduttore del momento torcente e di forza normale. Sia il campione e che i supporti (i piattini) per effettuare la prova, vengono racchiusi da una camera coibentata dotata di termostato, al fine di avere una temperatura costante per tutta la durata della prova. Il trasduttore misura la coppia necessaria a mantenere il piatto in movimento, in modo tale da poter risalire allo sforzo

applicato al provino; invece, tramite la misura della velocità di rotazione è possibile risalire al gradiente di scorrimento e, quindi alla determinazione della viscosità. Infatti, a seguito del moto di trascinamento, lungo lo spessore del polimero fuso si genera, un profilo di velocità rettilineo che va dal piatto fisso a quello in rotazione, e dunque un gradiente delle velocità di deformazione. Effettuando le prove a frequenze diverse si ottiene l'andamento della viscosità al variare del gradiente di velocità.



Figura A11: Reometro Rotazionale ARES G-2

Con questo tipo di caratterizzazione, oltre alla viscosità complessa, vengono misurati anche il modulo conservativo  $G'$  e il modulo dissipativo  $G''$ . Tali due moduli rappresentano rispettivamente la componente elastica e la componente viscosa del materiale in funzione della sola frequenza per condizioni di piccola ampiezza della deformazione e degli sforzi corrispondenti. Le curve di flusso così ottenute permettono di ricavare importanti informazioni sulle caratteristiche molecolari dei polimeri.

Le prove effettuate, sono state condotte in modalità di Flusso oscillatorio o "frequency sweep": si mantiene costante l'ampiezza di sollecitazione e la temperatura, e si fa variare la frequenza, alla temperatura (nel caso in questione) di a  $T = 140\text{ °C}$  e  $T = 170\text{ °C}$  per EVA e POE rispettivamente, e  $150\text{ °C}$  per tutte le miscele prodotte, imponendo una deformazione da applicare ai

campioni pari al 5%, valore sufficientemente basso affinché ci si trovi in regime viscoelastico lineare. Inoltre, si è indagato in un campo di frequenze che variano da 0,01 rad/s a 100 rad/s.

### 3.3.2 Caratterizzazione Termica (DSC)

La caratterizzazione termica di alcuni dei sistemi, in particolare dei campioni forniti dall'azienda, è stata effettuata tramite analisi calorimetrica. La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un metodo che permette di rilevare le differenze tra i flussi termici del campione da caratterizzare e quelli di un riferimento, nonché le temperature associate a transizioni termiche del materiale analizzato sottoposto a riscaldamento e/o raffreddamento in atmosfera controllata. Il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica riscaldata elettricamente; la differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata per mezzo di termocoppie poste sotto i campioni. Un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli (su cui sono posizionate le due capsule porta campioni) varino la propria temperatura allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante rispetto al campione di riferimento. Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte (in flusso di azoto) al fine di evitare fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rilevazione dei fenomeni transitori; i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

I dati calorimetrici sono stati acquisiti utilizzando un DSC60-Shimadzu (Fig. A12); tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in azoto su campioni di circa 10 mg in vaschette di alluminio sigillate da 40  $\mu$ l. Sia per EVA che per POE, le

scansioni calorimetriche effettuate sono state: un riscaldamento da  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  e raffreddamento da  $120^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , eseguite per ciascun campione alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di scansione di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . I valori del flusso di calore sono stati normalizzati considerando la massa dei campioni.

Il risultato prodotto da una prova DSC è un grafico (termogramma) in cui viene riportata la curva del flusso di calore in funzione della temperatura. La curva può essere utilizzata per calcolare le entalpie di transizione, integrando il picco corrispondente ad una determinata transizione, e le temperature associate alle transizioni termiche (transizione vetrosa, cristallizzazione, fusione etc).



Figura A12: Calorimetro Differenziale a Scansione DSC60-Shimadzu con relativa vista dell'alloggio per i provini e porta campione.

### 3.3.3 Prove di Termo e Foto-ossidazione

Per studiare la durabilità dei sistemi oggetto di studio sono state condotte delle prove di termo e foto-ossidazione. La termo-ossidazione è stata simulata ponendo i campioni aziendali EVA e POE Post-Laminazione all'interno di una

stufa ventilata (Fig. A13) alla temperatura costante di 70°C. Ad intervalli di circa 72 ore, è stata effettuata un'analisi spettroscopica FTIR sui campioni.



Figura A13: Stufa ventilata

La resistenza foto-ossidativa dei campioni prodotti presso L'Università Francese di Clermont-Ferrand è stata testata tramite l'invecchiamento accelerato all'interno di un SEPAP 1024 (Fig. A14).



Figura A14: Unità SEPAP 1024 con Porta Campioni rotante

L'unità SEPAP replica i cambiamenti chimici in condizioni di laboratorio accelerate e controllate che si otterrebbero attraverso condizioni meteorologiche naturali a lungo termine, come ad esempio cambiamenti delle proprietà macroscopiche nei materiali testati. La temperatura alla quale sono state testate le miscele create è di  $60^{\circ}\text{C}$ , mantenuta costante con una irradianza di  $0,90\text{ W/m}^2$ ; ad intervalli regolari, inizialmente di 20 ore e successivamente di 40 ore, sono stati analizzati gli spettri FTIR al fine di monitorare il procedere della degradazione.

Analogamente, con i campioni creati nei nostri laboratori, la fotodegradazione è stata invece valutata mediante Q-UV test (Fig. A15 che riproduce irraggiamento UV-B continuo. Le frequenze UV, in particolare sono le maggiori responsabili dei danni fotochimici che portano al degrado del film polimerico. Pertanto, l'utilizzo esclusivo dei raggi UV-B espone il materiale a condizioni ben più critiche rispetto all'irraggiamento solare, simulando quindi in tempi ridotti i danni che l'irraggiamento provoca in mesi o anni.



Figura A15: Foto-ossidatore Q-UV LAB per l'invecchiamento accelerato dei campioni

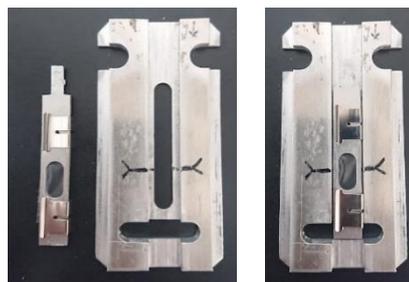
Anche in questo caso, ad intervalli di tempo regolari di 24 ore, sono stati collezionati spettri FTIR così da monitorare l'avanzamento dei fenomeni degradativi stimati ponendo l'attenzione sui picchi relativi alle specie prodotte durante i processi studiati.

### 3.3.4 Spettroscopia Infrarossa

Al fine di valutare la degradazione dei campioni sono state anche effettuate analisi spettroscopiche mediante FTIR. La Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica di analisi non distruttiva che analizza le vibrazioni dei legami chimici durante l'assorbimento da parte dei materiali della radiazione infrarossa. Lo spettrometro focalizza la radiazione infrarossa sul campione per misurare sia le lunghezze d'onda assorbite dal materiale sia l'intensità dell'assorbimento. A tal fine lo spettrometro utilizzato per l'analisi dei primi campioni prodotti è lo spettrofotometro ad infrarossi: NICOLET 6700 FT - IR THERMO SCIENTIFIC (Fig. A16); mentre per i campioni aziendali (EVA e POE Pre e Post-Laminazione) e per le miscele prodotte con l'aggiunta del Tegomer, si è adoperato uno spettrometro FT-IR della Perkin-Elmer- Spectrum Two (fig. A18). Per tutti i campioni è stata misurata la trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda sovrapponendo 16 scansioni nell'intervallo 450-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura A16: spettrofotometro ad infrarossi:  
NICOLET 6700 FT - IR THERMO  
SCIENTIFIC**



**Figura A17: Portacampione del SEPAP e  
supporto dello lo stesso per le analisi  
spettroscopiche**



Figura A18: Spettrometro FT-IR Perkin-Elmer- Spectrum Two

### 3.3.5 Spettroscopia UV

Al fine di valutare le proprietà ottiche dei campioni, si sono effettuate anche analisi di Spettroscopia UV-Vis eseguita con Spectrophotometre UV - Visibile: UV -2600 SHIMADZU (Fig. A19) per i campioni realizzati ed analizzati in Francia, e con un SPERCORDE PLUS di Analytic Jena (Fig. A20), per i campioni aziendali e per i lotti realizzati con l'aggiunta di Tegomer.



Figura A19: Spectrophotometre UV - Visibile: UV -2600 SHIMADZU



Figura A20: Spettrometro SPERCORDE PLUS di Analytic Jena

### 3.3.6 Caratterizzazione Meccanica: Test a Trazione sui film Polimerici e Shear Test sui Campioni Sandwich (Progettazione ed Utilizzo di un Tool Specifico per lo Shear Test)

Le prove di trazione sono state eseguite utilizzando una Universal Testing Machine (Instron modello 3365, UK) (Fig. A21), secondo il metodo ASTM D882, su campioni rettangolari ricavati dai film ottenuti. Le prove sono state eseguite, utilizzando una velocità di trazione a 1 mm/min per 1 minuto, al fine di valutare il Modulo di Young e, inseguito la velocità è stata aumentata a 10 mm/min fino alla rottura del campione, utilizzando una cella di carico da 1kN. È stato progettato e realizzato un tool specifico per lo shear test (Fig. A22) sui campioni una volta laminati all'interno di un sandwich tra due vetri. I campioni sono stati testati impostando il test di trazione sulla Universal Testing Machine (Instron modello 3365, UK), impostando una velocità di spostamento della traversa di 1mm/min per uno spostamento massimo di 3mm, utilizzando una cella di carico da 5kN.



Figura A21: Instron 3365, UK



Figura A22: Tool per lo Shear Test montato su Instron 3365, UK.

## Capitolo 4

# Risultati e Discussioni: Miscela EVA/PO

### **A) Effetto dell'aggiunta di crosslinker e stabilizzanti**

In questa sezione è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di Poliolefine, agente reticolante e stabilizzanti, alle miscele di EVA puro.

#### **4.1. A) Caratterizzazione Meccanica delle miscele EVA/PO prima dell'invecchiamento**

Per studiare il comportamento meccanico delle miscele EVA/PO, senza e con reticolante e stabilizzanti, sono stati preparati film sottili mediante stampaggio a compressione successivamente, gli stessi sono stati sottoposti a prova di trazione. Nella Figura A23 a-c, sono mostrati gli andamenti del modulo elastico (E), della resistenza a trazione (TS) e dell'allungamento a rottura (EB) in funzione della composizione della miscela EVA/PO.

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO  
 A) Effetto dell'aggiunta di crosslinker e stabilizzanti

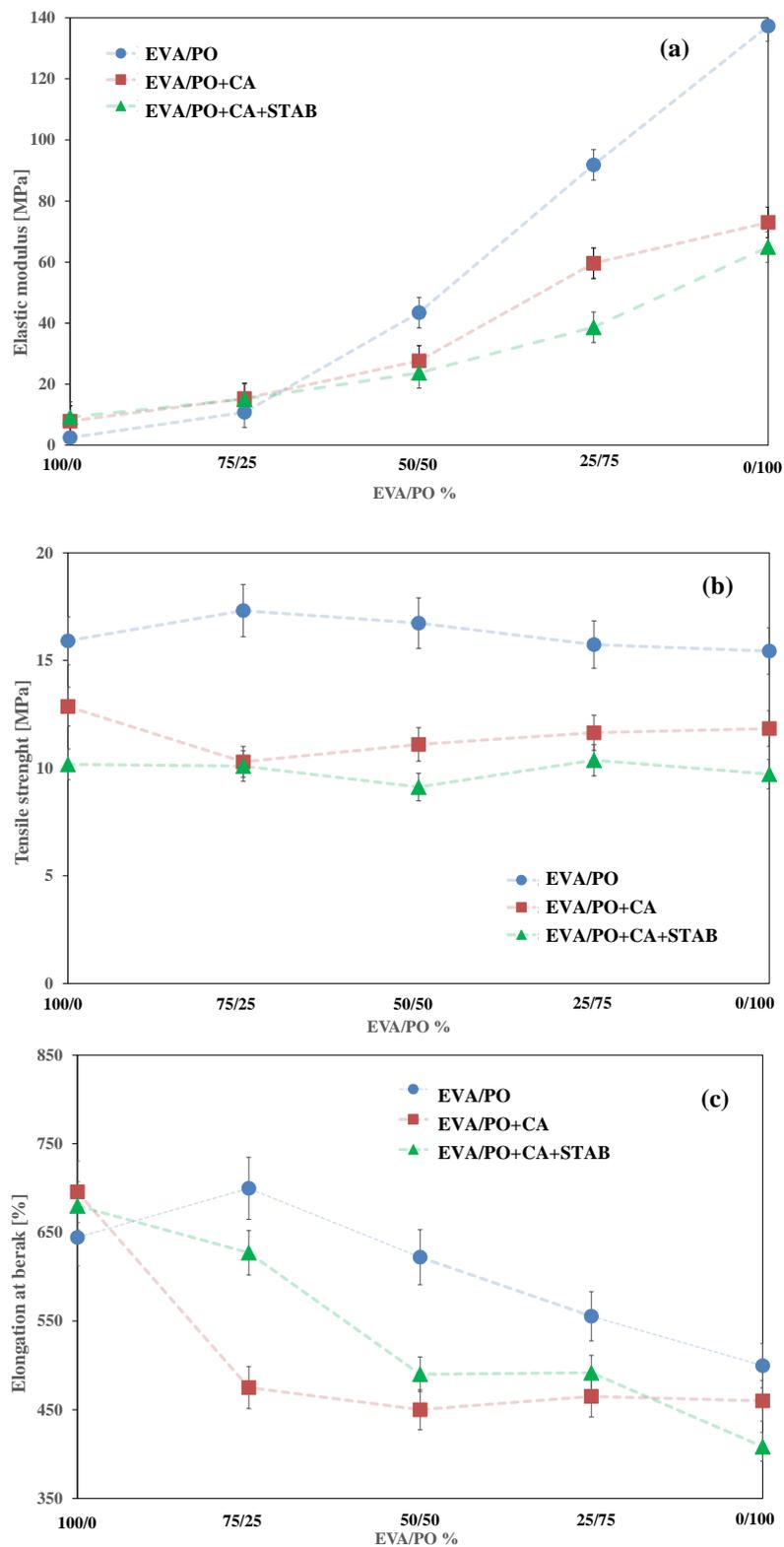


Figura A23: Proprietà meccaniche: (a) Modulo elastico, E, (b) Resistenza a trazione, TS, e (c) Allungamento a rottura, EB, per le diverse miscele di EVA/PO, EVA/PO+CA ed EVA/PO+CA+STAB

Vale la pena notare che i valori del modulo elastico aumentano significativamente con l'aggiunta di PO e le miscele ricche di PO mostrano una rigidità complessiva del sistema maggiore rispetto alle miscele ricche di EVA, (Fig.A23 a). A causa dell'aggiunta di reticolante, i valori del modulo elastico delle miscele ricche di EVA sono leggermente superiori, mentre quelli delle miscele ricche di PO sono leggermente inferiori, rispetto ai valori del modulo elastico delle miscele EVA/PO senza additivi. Analoghe considerazioni possono essere fatte anche per gli andamenti del modulo E delle miscele EVA/PO contenenti sia reticolanti che stabilizzanti. Pertanto, i valori di resistenza alla trazione delle miscele ricche di EVA e PO, senza e con additivi, sono molto simili tra loro e questi valori rimangono quasi invariati con la composizione della miscela, (Fig.A23 b). Considerazioni simili possono essere fatte anche per gli andamenti dell'allungamento a rottura di tutte le miscele EVA/PO indagate, (Fig.A23 c). Pertanto, le leggere diminuzioni delle proprietà a rottura, dovute alla presenza di CA e CA+STAB, possono essere comprese considerando che l'eterogeneità del sistema aumenta e sembra che i radicali dei CA siano più efficienti per la reticolazione di EVA, piuttosto che per la reticolazione di PO, alle condizioni di lavorazione prescelte. Come è noto, per migliorare la resistenza ambientale dei film incapsulanti per moduli fotovoltaici, i film devono contenere assolutamente sia agenti reticolanti che sistemi stabilizzanti e, per questa specifica applicazione non sono richiesti valori elevati delle proprietà a rottura. Pertanto, le diminuzioni osservate dei valori di TS ed EB delle miscele EVA/PO+CA+STAB, inferiori del 10% rispetto ai valori della miscela EVA/PO, non compromettono l'uso di film ricchi di EVA come incapsulanti fotovoltaici. Riassumendo, la miscela EVA/PO = 75/25 wt/wt%, senza e con CA e STAB, mostra un comportamento meccanico molto simile a quello dell'EVA puro, senza e con CA e STAB e quindi, può essere

considerata un buon candidato per l'applicazione di incapsulamento fotovoltaico.

Per valutare l'effetto della composizione della miscela EVA/PO sulla resistenza termica, viene eseguita un'analisi termogravimetrica in atmosfera inerte di EVA/PO+CA+STAB e in Fig.A24 vengono riportati i termogrammi ottenuti.

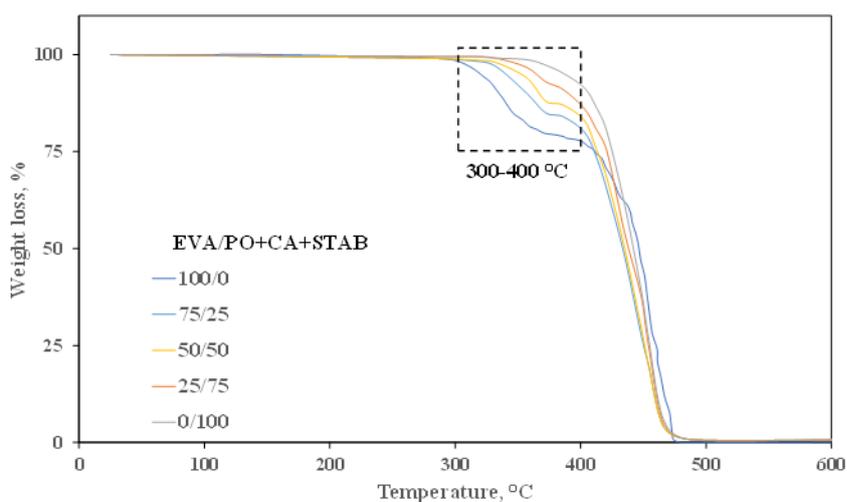


Figura A24: Curve TGA di miscele EVA/PO contenenti agente reticolante (CA) e stabilizzanti (STAB)

L'EVA+CA+STAB è stabile fino alla temperatura di 290 °C e poi inizia la perdita di peso, per deacetilazione dell'EVA, ad alta temperatura (> 400 °C), per decomposizione del polimero. Si può notare che le perdite di peso di EVA+CA+STAB sono di ca. 2% a 300 °C, ca. 17 % a 350 °C e ca. 23 % a 400 °C, suggerendo una ridotta resistenza termica di questo materiale in questo intervallo di temperatura. Il PO+CA+STAB è più stabile nell'intervallo di temperatura tra 300 e 400 °C, la sua perdita di peso risulta di ca. 8% a 400 °C. Pertanto, è evidente che le miscele EVA/PO+CA+STAB mostrano una stabilità termica leggermente migliorata a temperature comprese tra 300 e 400 °C, rispetto a EVA+CA+STAB, suggerendo un effetto benefico dovuto alla presenza di PO. Considerando che i moduli fotovoltaici in condizioni di servizio potrebbero essere soggetti ad occasionali aumenti di temperatura dei

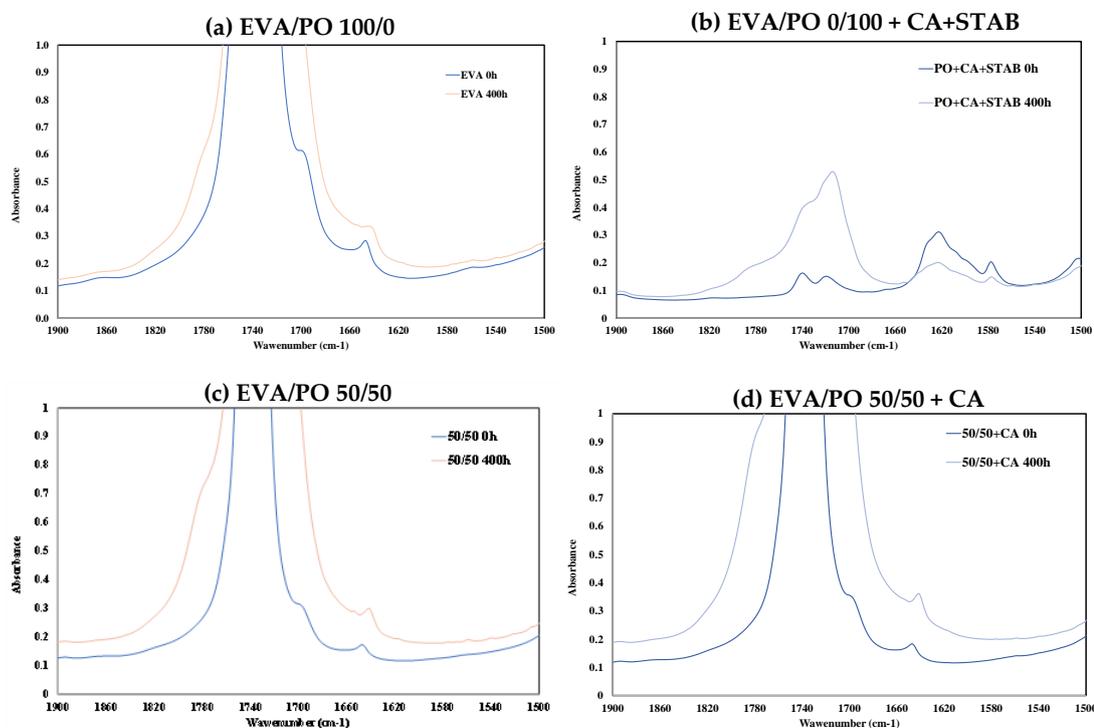
punti caldi, la migliore resistenza termica delle miscele EVA/PO ad alte temperature, ovvero tra 300-400 °C, rende queste miscele buoni candidati per incapsulanti fotovoltaici.

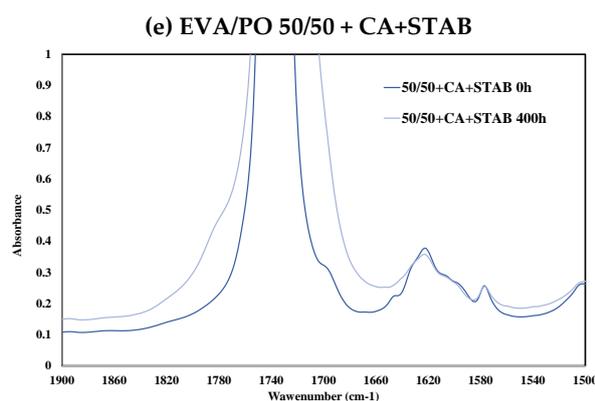
## 4.2 A) Fotodegradazione delle miscele EVA/PO

### 4.2.1 A) Analisi Spettroscopiche FTIR

Per studiare la resistenza foto-ossidativa delle miscele EVA/PO, senza e con agenti reticolanti e stabilizzanti, film sottili (spessore ca. 94  $\mu\text{m}$ ) sono stati sottoposti ad invecchiamento artificiale accelerato e l'entità della degradazione è stata monitorata mediante analisi all'infrarosso.

Le Fig.A25 a-e, mostrano gli spettri FTIR di una selezione di film di miscele EVA/PO con diversi rapporti EVA vs PO, senza e con CA e STAB, prima dell'esposizione e dopo 400 h di esposizione alla luce UV.





**Figura A25: Spettri FTIR di film (94 micron) di: (a) EVA/PO 100/0, (b) EVA/PO 0/100 +CA+STAB e (c) EVA/PO 50/50, (d) EVA/PO 50/50 +CA e (e) EVA/PO 50/50 +CA+STAB prima (0h) e dopo esposizione ai raggi UVB (400h)**

Lo spettro di EVA/PO 100/0 (Fig. A25 a) è quello di EVA, caratterizzato dalle tipiche bande di assorbimento attribuite ai gruppi estere dell'EVA a 1734, 1234, 1018, 607 cm<sup>-1</sup>. Gli spettri di EVA/PO con quantità crescenti di polietilene (Fig. A25 c e A25 d ad esempio) mostrano una progressiva diminuzione delle bande di assorbimento dell'EVA, che ovviamente non si osservano nel caso del campione EVA/PO = 0/100 (Fig. A25 b). L'elaborazione dei campioni con l'agente reticolante fornisce una banda di assorbimento debole a 1720 cm<sup>-1</sup>, come osservato sullo spettro del campione EVA/PO = 0/100 (Fig. A25 b). Ciò riflette sicuramente una leggera ossidazione della matrice polimerica indotta dalla lavorazione in presenza dell'agente reticolante. Ovviamente questa banda non può essere osservata negli spettri dei campioni contenenti EVA poiché l'ampia banda di EVA a 1734 cm<sup>-1</sup> impedisce di osservare qualsiasi altra banda di assorbimento debole alla stessa frequenza. L'introduzione del sistema stabilizzante fornisce alcune fasce di assorbimento supplementari. Si può osservare a 1740 cm<sup>-1</sup>, ma solo nel caso del campione EVA/PO 0/100 (Fig. A25 b), per i motivi appena spiegati. Questo massimo di assorbimento è attribuibile alla presenza di Irganox® 1076. Si osserva anche una banda larga tra 1650 e 1550 cm<sup>-1</sup>, con diversi massimi a 1610, 1595 e 1580 cm<sup>-1</sup> per i

massimi principali (Fig.A25 b ed A25 e). Questa banda larga viene osservata per tutti i campioni contenenti il sistema stabilizzante.

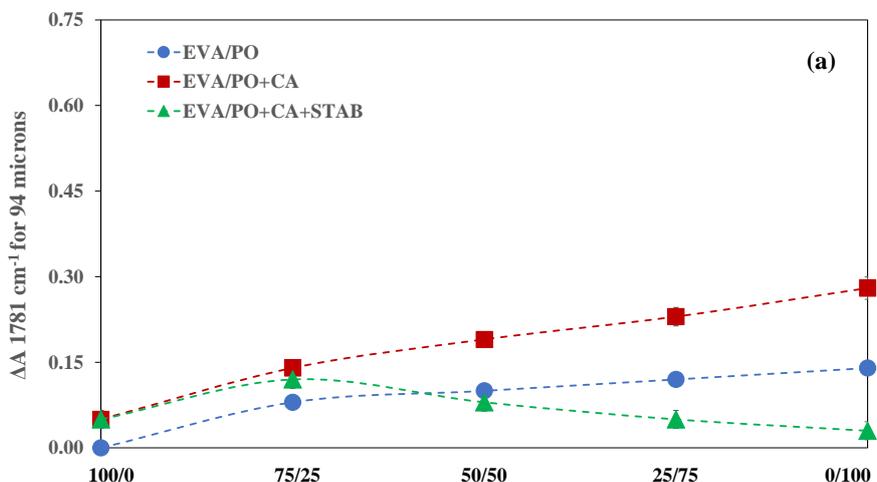
L'esposizione dei campioni all'irraggiamento in presenza di ossigeno atmosferico provoca modifiche drammatiche degli spettri infrarossi. Le principali alterazioni avvengono nel dominio 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  e riflettono l'ossidazione della matrice polimerica. Nel caso del campione EVA/PO = 0/100 (Fig. A20 b), si osservano le note bande di ossidazione del polietilene riportate più volte in letteratura (si veda ad esempio [78]). Secondo la letteratura, la fotodegradazione del PO procede complessivamente con la formazione di nuove bande nell'intervallo carbonilico 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$ , come segue: a 1715  $\text{cm}^{-1}$ , per le vibrazioni degli acidi carbossilici, a 1725  $\text{cm}^{-1}$ , per le vibrazioni di stiramento del carbonile (aldeide e chetone), a 1738  $\text{cm}^{-1}$ , per le vibrazioni di stiramento degli esteri, e a 1780  $\text{cm}^{-1}$ , per le vibrazioni del  $\gamma$ -lattone, nuova banda a 1645  $\text{cm}^{-1}$ , per le vibrazioni degli alcheni vinilici, e nuove bande nell'intervallo ossidrile 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , dovute alle vibrazioni dei gruppi idrossilici [79].

Nel caso dei campioni contenenti EVA (Fig.A25 a, c, d, e) si nota l'allargamento della banda di acetato a 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Nel dominio carbonilico (1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) gli spettri sottratti rivelano la formazione di acido carbossilico e lattone, rispettivamente, a 1718 e 1780  $\text{cm}^{-1}$  [20-32]. Il meccanismo di foto ossidazione dell'EVA può essere considerato abbastanza ben compreso [61]. L'estrazione dell'idrogeno sullo scheletro polimerico o su un gruppo metilene (nelle sequenze PE), o su un atomo di carbonio terziario in posizione  $\alpha$  della funzione acetato produce macroradicali. Questi radicali reagiscono con l'ossigeno, portando ad un radicale perossidico che dà un idroperossido per estrazione di un atomo di idrogeno labile. Il radicale alcossi formato sulle sequenze PE porta alla formazione di alcol o chetoni. L'ossidazione degli atomi di carbonio

terziario porta solo alla formazione di chetoni, da questa via non si ottengono alcoli. Entrambe le vie di ossidazione portano a chetoni a catena simili. La fotolisi dei chetoni da reazioni Norrish I e Norrish II produce varie specie che danno origine ad acidi carbossilici o lattoni, e a gruppi vinil insaturi (da reazioni Norrish II).

Tenendo conto di queste considerazioni, per confrontare il comportamento alla foto ossidazione delle miscele di EVA/PO = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 wt/wt%, con e senza l'aggiunta di CA e Stab, si è scelto di seguire le variazioni di assorbanza a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , dovute alle vibrazioni del lattone carbonile.

Le Fig.A26 a e A261 b mostrano le variazioni di assorbanza a  $1780\text{ cm}^{-1}$  calcolate come differenza tra l'assorbanza dopo esposizione alla luce per 200 h e 400 h rispettivamente e l'assorbanza prima dell'esposizione (0 h).



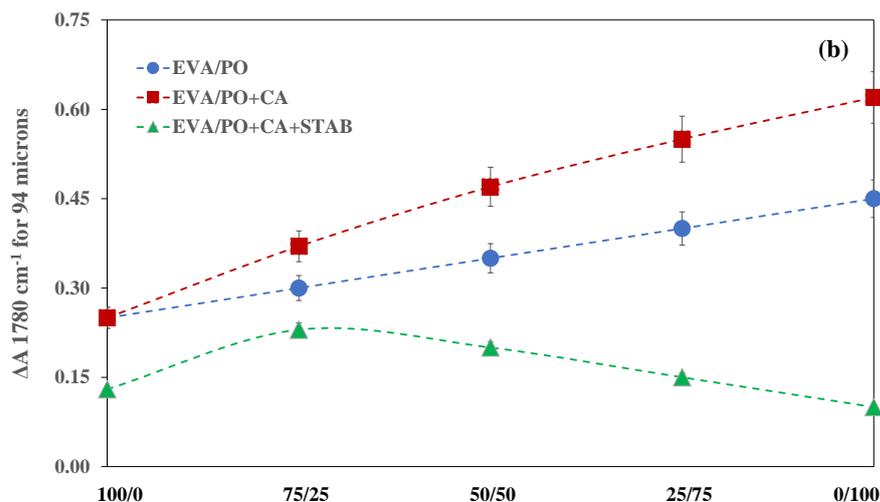


Figura A26: Variazione dell'assorbanza ( $\Delta A$ ) a  $1780\text{ cm}^{-1}$  di EVA/PO, EVA/PO+CA e EVA/PO+CA+STAB dopo (a) 200 ore e (b) 400 ore di esposizione SEPAP  $12,24/60^\circ\text{C}$

Di seguito vengono presentati i dati relativi a tutti i campioni qui studiati.

- Per quanto riguarda i campioni non reticolati (curve blu), i risultati indicano che il polietilene (EVA/PO = 0/100) è più sensibile alla foto ossidazione dell'EVA (EVA/PO = 100/0). Il risultato più evidente riguarda i campioni con diverse percentuali di EVA vs PO: si osserva infatti che l'assorbanza a  $1780\text{ cm}^{-1}$  varia linearmente con la rispettiva quantità di EVA e PO. Ciò suggerisce che non vi è alcuna interazione di un polimero sull'altro, per quanto riguarda la foto ossidazione. Questa non è una regola generale ed è stato riportato che nel caso di miscele polietilene-poliammide con composizioni diverse, le velocità di foto ossidazione per tutte le miscele sono superiori alle velocità corrispondenti ai due omopolimeri [80].

- Nel caso dei campioni reticolati (curve rosse), i risultati indicano che non vi è alcun effetto della reticolazione sulla velocità di ossidazione dell'EVA, mentre si osserva che la reticolazione determina un leggero effetto degradante sui campioni contenenti polietilene. Si osservano anche variazioni lineari dell'assorbanza con la rispettiva quantità di EVA e PO. L'effetto degradante

potrebbe derivare dalla debole ossidazione del PO dovuta alla lavorazione in presenza dell'agente reticolante. L'ossidazione dell'EVA dovuta alla lavorazione non può essere osservata a causa della presenza dell'ampia banda dell'EVA a 1734 cm<sup>-1</sup>. I risultati qui ottenuti, suggeriscono che l'EVA è meno sensibile all'ossidazione derivante dalla lavorazione in presenza dell'agente reticolante.

- Nel caso di quei campioni reticolati e stabilizzati (curve verdi), le variazioni con la relativa quantità di EVA e PO sono di gran lunga differenti. Nel caso dell'EVA (EVA/PO = 100/0) si osserva un effetto stabilizzante dello stabilizzatore, intorno a un fattore 1,9. Un fattore più debole intorno a 1,6 si osserva nel caso del campione EVA/PO = 75/25. Tuttavia, quando la quantità di PO aumenta (campioni EVA/PO = 75/25 a 0/100), l'effetto stabilizzante aumenta molto di più e le differenze con la curva rossa aumentano con la quantità di polietilene, raggiungendo un valore intorno a 5,6 per effetto della stabilizzazione nel caso del polietilene. In questo caso non c'è variazione lineare contraria a quella sopra riportata. Lo stabilizzatore è molto più efficiente nella stabilizzazione del polietilene rispetto all'EVA.

Questi risultati indicano che la reticolazione non ha influenza sulla fotostabilità dell'EVA, ma ha un leggero effetto prodegradante nel caso di miscele con polietilene. Vale la pena notare che il sistema stabilizzante può proteggere le varie miscele ma è molto più efficiente nel caso del polietilene che nel caso dell'EVA.

Di seguito vengono riportati tutti gli spettri FTIR dei campioni analizzati, prima e dopo il tempo massimo di fotodegradazione (Fig. A27). (In appendice sono riportati gli interi spettri a tutte le ore di degradazione effettuate).

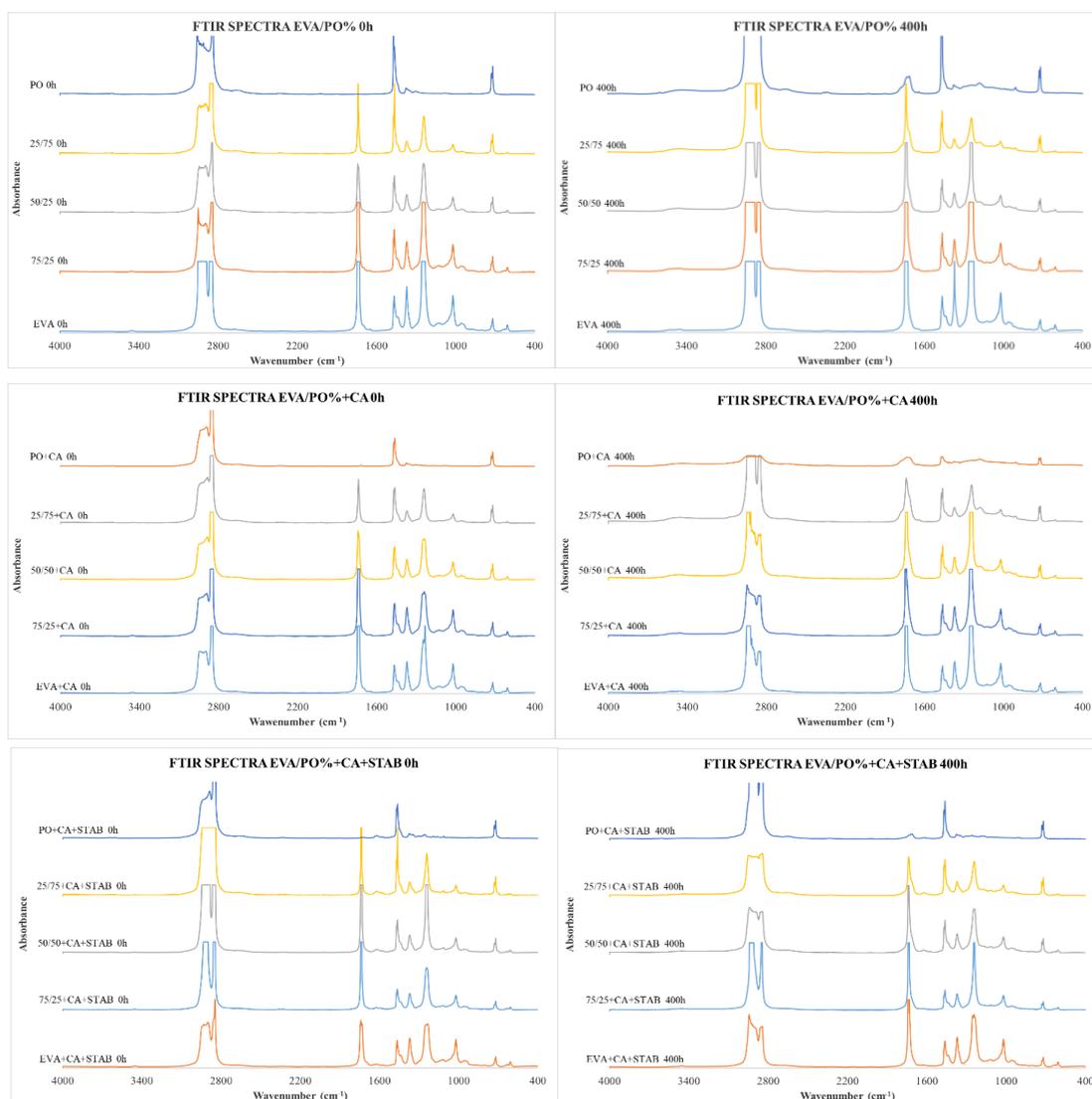


Figura A27: Spettri FTIR di tutte le miscele di campioni analizzate, a 0h ed a 400h di invecchiamento accelerato.

#### 4.2.2 A) Analisi Spettroscopiche UV-vis

Per studiare le prestazioni ottiche dei film delle miscele EVA/PO, è stata eseguita l'analisi spettroscopica UV-visibile e in Fig.A28 vengono tracciati gli spettri ottenuti prima (0 ore) e dopo l'invecchiamento accelerato (400 ore). Inoltre, tutti gli spettri UV-visibili acquisiti di tutti i film studiati, ovvero EVA/PO, EVA/PO+CA ed EVA/PO+CA+STAB a diverso rapporto in peso EVA/PO = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 wt/wt%, sono riportati in appendice.

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscela EVA/PO  
 A) Effetto dell'aggiunta di crosslinker e stabilizzanti

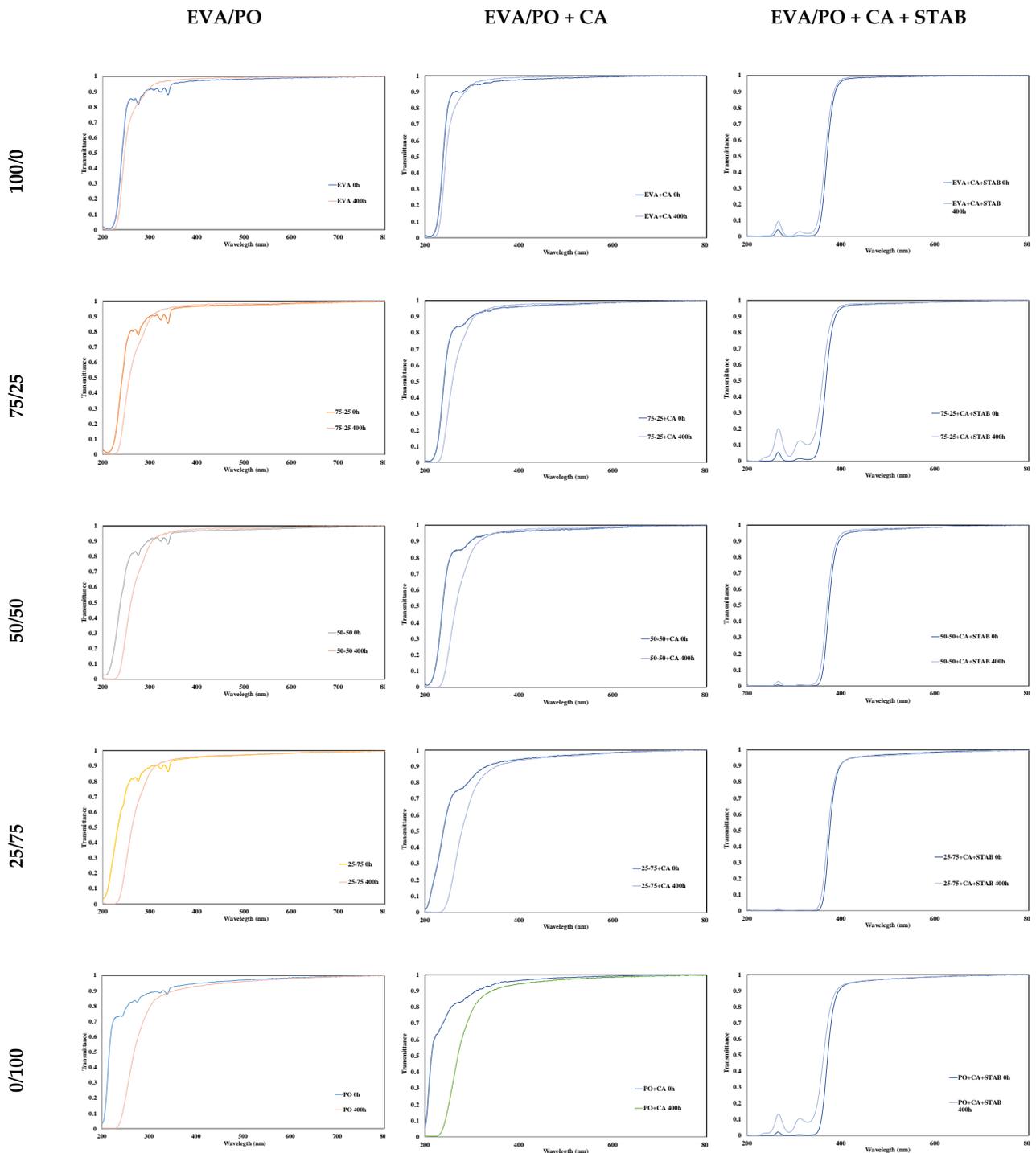


Figura A28: Spettri UV-visibili di EVA/PO, EVA/PO+CA e EVA/PO+CA+STAB prima (0h) e dopo esposizione UVB (400h)

È interessante notare che negli spettri UV-vis di film EVA/PO contenenti sia agenti reticolanti che stabilizzanti, sia evidente un effetto benefico dovuto alla presenza degli stabilizzanti. Come previsto, i film EVA/PO+CA+STAB

mostrano un pronunciato assorbimento nell'intervallo UV, che può essere attribuito all'attività di protezione degli stabilizzanti aggiunti ed in particolare degli assorbitori UV. Di seguito vengono riportati tutti gli spettri UV-vis dei campioni analizzati, prima e dopo il tempo massimo di fotodegradazione (Fig.A29).

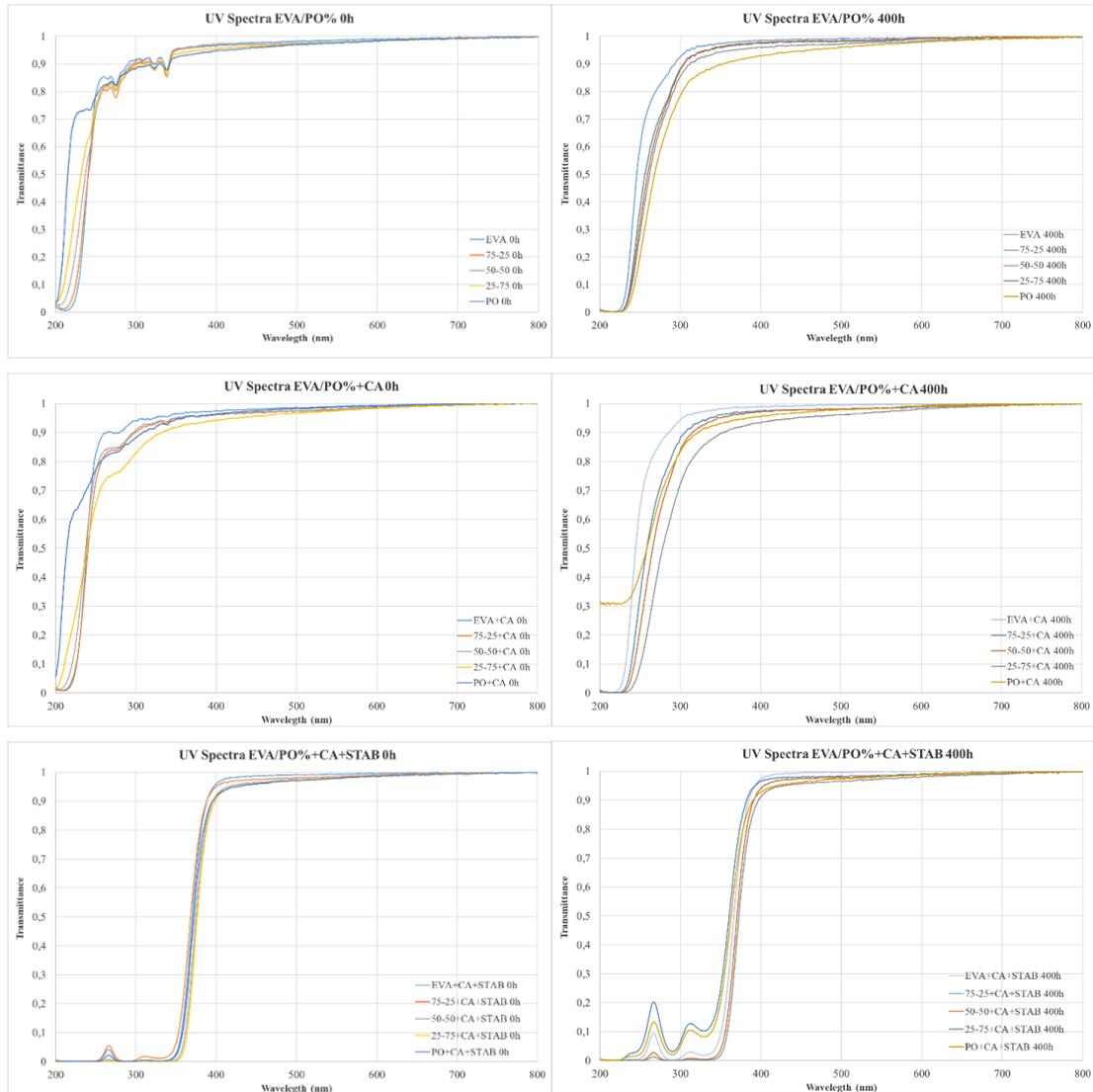
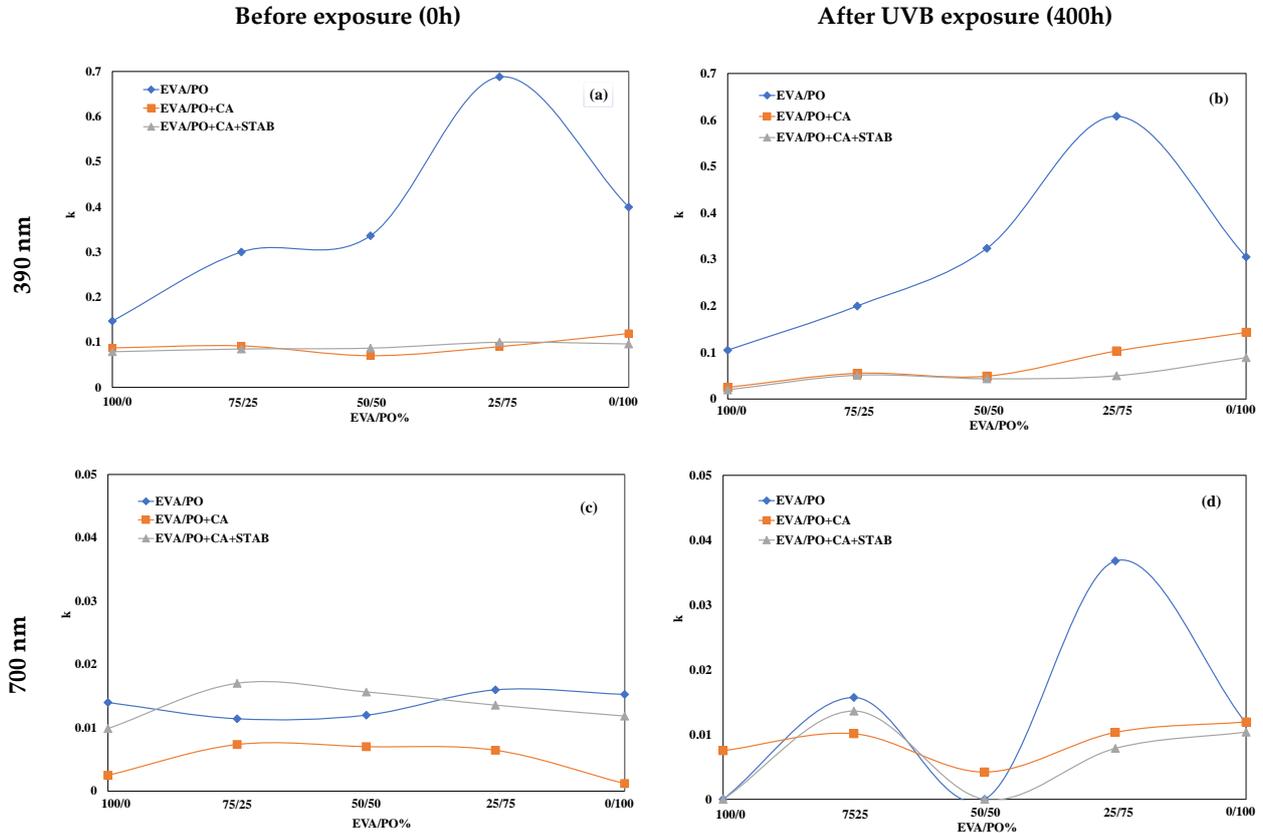


Figura A29: Spettri UV di tutte le miscele di campioni analizzate, a 0h e 400h di invecchiamento accelerato.

Per valutare la trasparenza del film EVA/PO, sono stati calcolati i valori del coefficiente di attenuazione lineare ( $k$ ) considerando i valori di assorbimento misurati ( $A$ ) e lo spessore dei campioni ( $D$ ), utilizzando la formula  $k=A/(2.3D)$ .

In Fig.A30 a-d, sono riportati i valori del coefficiente di attenuazione lineare ( $k$ ) a diversi numeri d'onda 390 e 700 nm, per tutti i film EVA/PO studiati, senza e con additivi, prima e dopo l'esposizione a UVB.



**Figura A30: Coefficiente di attenuazione lineare,  $K$ , di EVA/PO, EVA/PO+CA ed EVA/PO+CA+STAB a diverse condizioni: (a) 0 ore, a 390 nm, (b) 400 ore, a 390 nm, (c) 0 ore, a 700 nm, (d) 400 ore, a 700 nm.**

Si è scelto di calcolare i valori del coefficiente di attenuazione lineare a 390 e 700 nm in quanto, tali variazioni possono essere correlate alla trasparenza dei film. Vale la pena notare che i valori dei coefficienti di attenuazione lineare a 390 nm per i film EVA/PO+CA+STAB, prima dell'esposizione, sono superiori ai valori delle miscele EVA/PO ed EVA/PO/CA, Fig.A30 a. Stesse tendenze si possono notare anche dopo 400h di esposizione, vedi Fig.A30 b e, quest'ultima è da attribuire alla presenza di stabilizzanti in grado di assorbire l'irradiazione UV. Nel visibile, cioè a 700 nm, i valori dei coefficienti di attenuazione lineare per le miscele EVA/PO+CA+STAB sono inferiori a quelli per i film EVA/PO ed

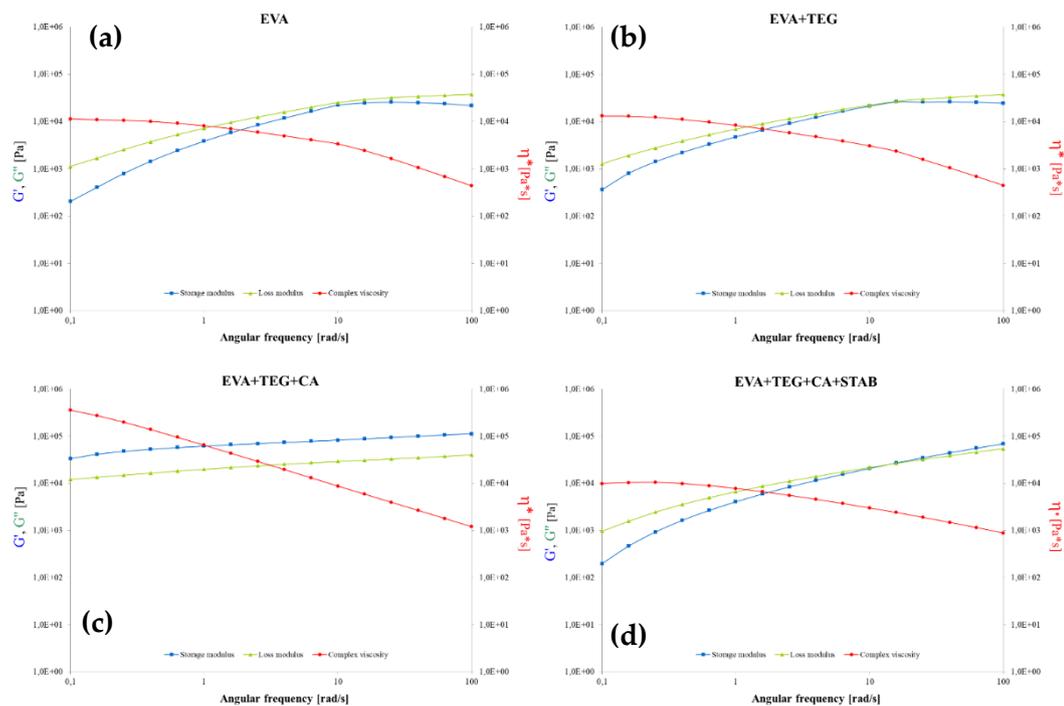
EVA/PO+CA, evidenziando ancora una volta l'effetto benefico del sistema di stabilizzazione utilizzato. Inoltre, tutti i dati ottenuti dall'analisi UV-visibile suggeriscono che EVA/PO = 75/25 wt/wt%, contenente CA e STAB, mostra una trasparenza simile a quella di EVA+CA+STAB puro, rendendo questa miscela un buon candidato come materiale incapsulante per moduli fotovoltaici bifacciali.

## B) Effetto dell'aggiunta del promotore di adesione (Tegomer)

In questa sezione è stato studiato l'effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer) alle miscele di EVA/PO. Il Tegomer a livello commerciale è venduto come agente disperdente; tuttavia, essendo polare, in questa sperimentazione è stato adoperato per promuovere l'adesione interfacciale tra le interfacce del modulo fotovoltaico. Inoltre, è raccomandato dal produttore come perfetto compatibilizzante di EVA con Poliolefina.

### 4.1 B) Caratterizzazione Reologica

In Fig.A31 a-h, vengono riportati gli andamenti delle curve di flusso delle materiali contenenti il Promotore di Adesione, a partire dai materiali puri fino a quelli contenenti anche agente reticolante e stabilizzanti.



Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscela EVA/PO  
 B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)

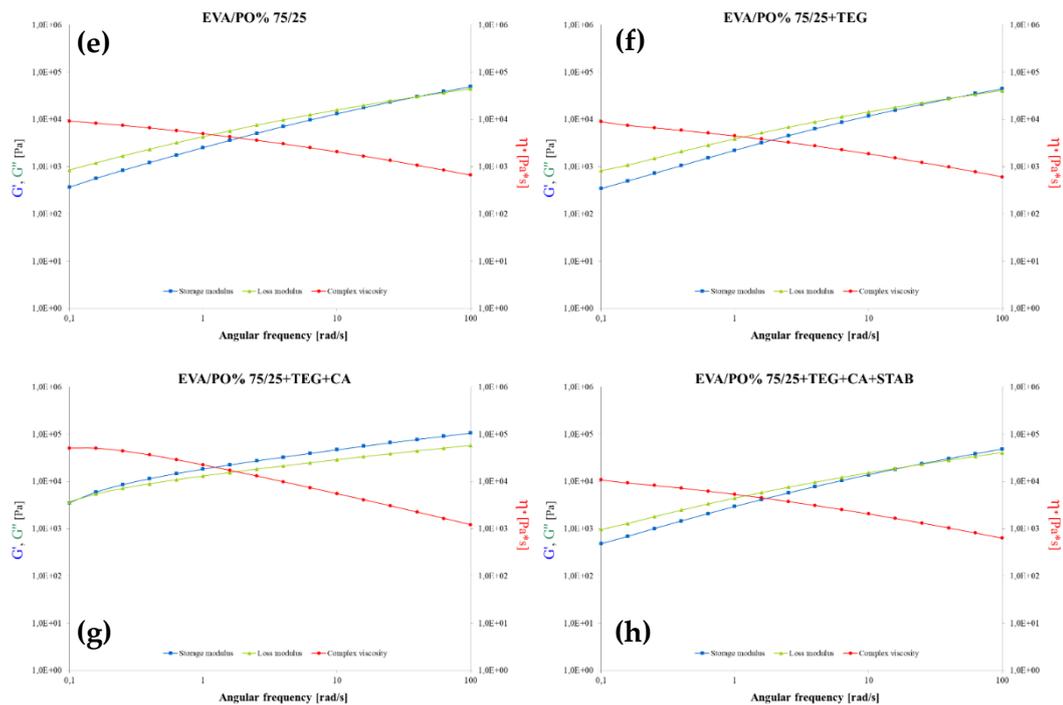


Figura A31: andamenti delle curve di flusso delle miscele con e senza tegomer, agente reticolante e stabilizzanti.

È ben visibile come l'andamento delle curve venga modificato non appena alla miscela è aggiunto l'agente reticolante (Fig.A31 c e g): si ha un aumento di circa un ordine di grandezza della viscosità complessa  $\eta^*$ , sia per il campione EVA+TEG+CA che per la miscela al 75/25 EVA/PO%+TEG+CA. Questo sta a sottolineare il fatto che, l'agente introdotto ha effettivamente reticolato provocando quindi un incremento della viscosità. Inoltre, i valori di  $G'$  e  $G''$  per il campione EVA+TEG+CA (Fig.A31 c), si mostrano con un andamento parallelo tra loro, altra conferma della presenza di una struttura ben reticolata. Una volta aggiunti anche gli stabilizzanti alle miscele (Fig.A31 d ed h), le curve di flusso ritornano pressoché a come si presentavano inizialmente, prima dell'aggiunta degli additivi (Fig.A31 a ed e).

Di seguito vengono riportati dei grafici di curve di flusso che mettono a confronto le viscosità complesse di tutte le miscele e gli andamenti dei valori di  $G'$  e  $G''$  dei campioni in esame (Fig.A32 a-b).

(a)

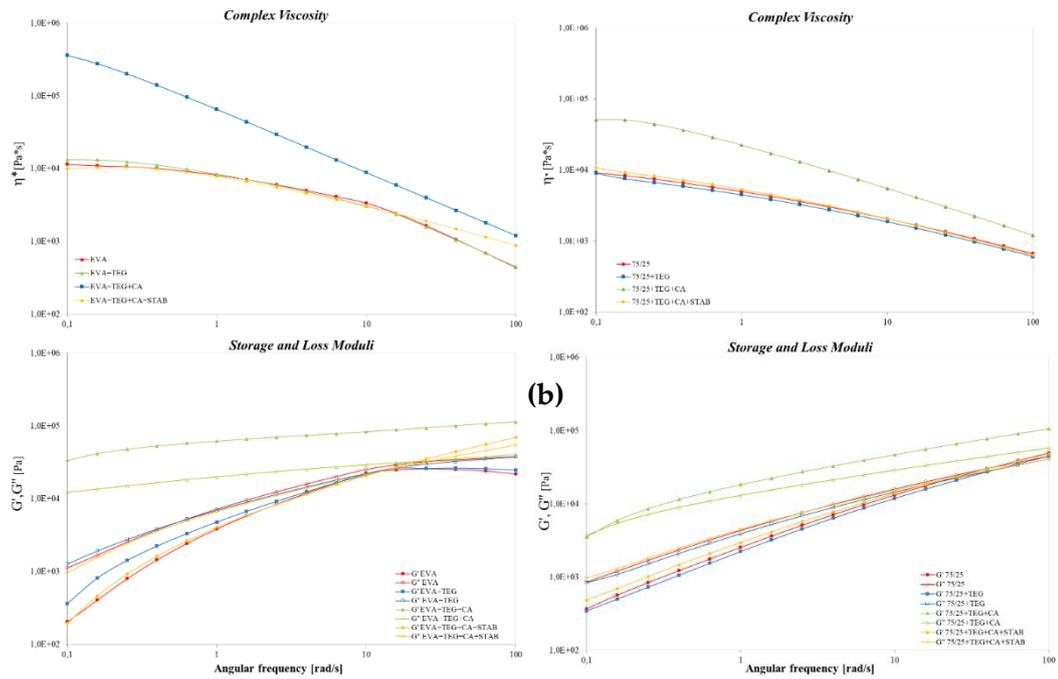


Figura A32: Confronto tra (a) i valori viscosità complesse di tutte le miscele e (b) andamenti dei valori di  $G'$  e  $G''$  dei campioni in esame.

## 4.2 B) Caratterizzazione Meccanica

### 4.2.1 B) Test a Trazione sui film

Per analizzare il comportamento meccanico di questi materiali, si sono ricavati dai film dei materiali ottenuti per stampaggio a compressione, dei provini per i test a trazione.

Di seguito, in Fig.A33 a-c, sono riportati gli andamenti del modulo elastico  $E$ , dello sforzo a rottura  $\sigma$  e dell'allungamento a rottura  $\varepsilon$ , in funzione delle composizioni delle miscele.

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO  
 B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)

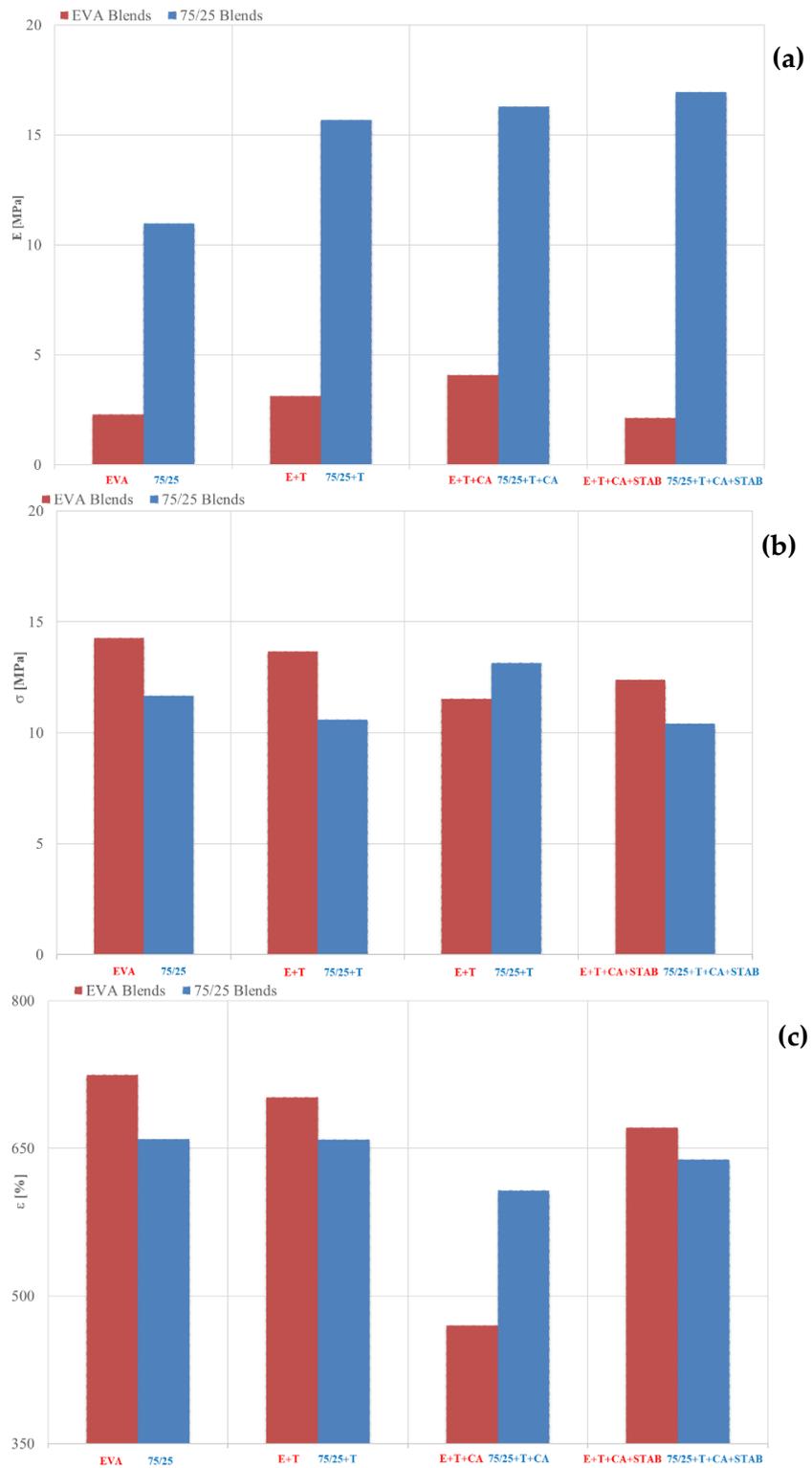


Figura A33: Proprietà meccaniche: (a) Modulo elastico, E, (b) Sforzo a Rottura,  $\sigma$ , e (c) Allungamento a rottura,  $\epsilon$ , per le diverse miscele di EVA e 75/25 EVA/PO% con e senza l'aggiunta di Tegomer, Agente Reticolante e Stabilizzanti.

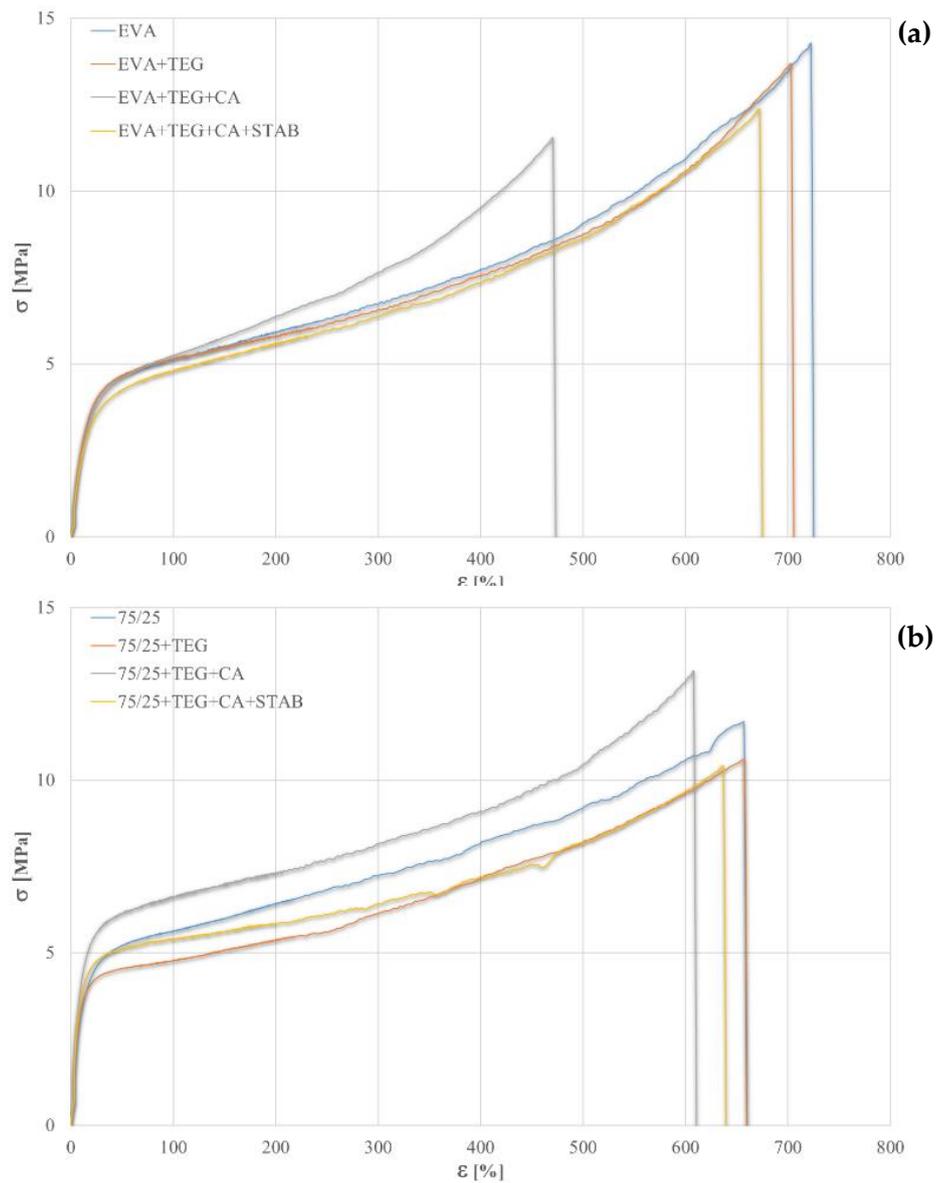
Si nota come i valori del modulo elastico (Fig.A33 a) siano nettamente più elevati per le miscele contenenti il 25% di PO rispetto alle miscele di EVA. L'inserimento del promotore di adesione e dell'agente reticolante ha evidenziato un lievissimo aumento del modulo nei campioni a base di EVA, mentre per i campioni 75/25 EVA/PO%, l'aggiunta del promotore di adesione, ha comportato un aumento del modulo più apprezzabile che si è mantenuto tale anche dopo l'inserimento dell'agente reticolante e degli stabilizzanti.

I valori dello Sforzo a Rottura (Fig.A33 b) per entrambi i lotti di campioni non sembrano subire cambiamenti degni di nota sia in base alla composizione che in base all'aggiunta di agente reticolante e degli stabilizzanti.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura (Fig.A33 c), nelle miscele a base di EVA notiamo valori di poco superiori ai valori delle miscele 75/25 EVA/PO%, eccetto che per i campioni contenenti l'agente reticolante, il quale ha reso più rigidi entrambi i sistemi, ma con un effetto maggiore sui provini a base di EVA. Tale effetto viene mitigato con l'inserimento degli agenti stabilizzanti che riportano i valori dell'allungamento a rottura di entrambi i lotti di sistemi, quasi ai valori iniziali (ovvero prima dell'aggiunta degli additivi).

In Fig.A34 a-b, sono tracciate le tipiche curve sforzo-deformazione dei campioni EVA e 75/25 EVA/PO%, con e senza additivi, mentre in Tabella A1 sono riportati i valori delle principali proprietà meccaniche studiate ovvero: modulo elastico,  $E$ , sforzo a rottura,  $\sigma$  e allungamento a rottura,  $\epsilon$ .

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO  
B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)



**Figura A34: Curve Sforzo- Deformazione dei Campioni (a) EVA, EVA+TEG, EVA+TEG+CA ed EVA+TEG+CA+STAB e (b) 75/25, 75/25+TEG, 75/25+TEG+CA e 75/25+TEG+CA+STAB**

**Tabella A1: Principali proprietà meccaniche, ovvero modulo elastico (E), sforzo a rottura ( $\sigma$ ) e allungamento a rottura ( $\epsilon$ ) di campioni (a) EVA, EVA+TEG, EVA+TEG+CA ed EVA+TEG+CA+STAB e (b) 75/25, 75/25+TEG, 75/25+TEG+CA e 75/25+TEG+CA+STAB**

	<i>EVA</i>	<i>EVA+TEG</i>	<i>EVA+TEG+CA</i>	<i>EVA+TEG+CA+STAB</i>
<i>E [Mpa]</i>	2,293	3,127	4,079	2,122
<i><math>\sigma</math> [Mpa]</i>	14,26	13,67	11,53	12,38
<i><math>\epsilon</math> [%]</i>	724,66%	702%	470%	671%
	<i>75/25</i>	<i>75/25+TEG</i>	<i>75/25+TEG+CA</i>	<i>75/25+TEG+CA+STAB</i>
<i>E [Mpa]</i>	10,71	15,66	16,29	16,93
<i><math>\sigma</math> [Mpa]</i>	11,67	10,59	13,15	10,4
<i><math>\epsilon</math> [%]</i>	659,33%	658,66%	607,33%	638,66%

Si può notare che per il lotto di campioni a base di EVA il modulo elastico E rimane pressoché costante mentre, per i campioni 75/25 EVA/PO%, si ha un incremento di circa 58% del valore del campione puro a quello in cui sono stati inseriti tutti gli additivi; tuttavia tale incremento è già visibile dopo l'aggiunta del solo tegomer che quindi, rende più rigido tale sistema.

I valori della resistenza a rottura  $\sigma$ , per entrambi i lotti dei campioni rimangono quasi del tutto invariati.

L'allungamento a rottura  $\epsilon$ , invece, subisce una notevole variazione nei campioni a base di EVA dopo l'aggiunta dell'agente reticolante, il quale fa ridurre di circa il 54% tale valore rispetto al campione puro. Tuttavia, l'aggiunta degli agenti stabilizzanti riesce ad incrementare nuovamente il valore dell'allungamento a rottura che così risulta inferiore a quello del campione puro di solo circa l'8%. Stessa analisi vale per i campioni 75/25 EVA/PO% anche se con percentuali decisamente inferiori rispetto ai campioni di EVA; infatti, l'aggiunta dell'agente reticolante fa diminuire il valore dell'allungamento a rottura solo di circa l'8,5% mentre, una volta inseriti gli stabilizzanti al sistema, tale percentuale si riduce al 3,2%.

#### 4.2.2 B) Shear Test sui Sandwich Laminati

Per questo tipo di test, sono stati creati dei campioni che simulano la struttura di un modulo fotovoltaico, ma senza la presenza della cella fotovoltaica al suo interno. I campioni sono stati laminati sottovuoto, pressione e temperatura, seguendo le procedure di laminazione che si riscontrano in letteratura. Di seguito in Fig.A35 è riportato uno schema che riproduce la struttura dei laminati realizzati.

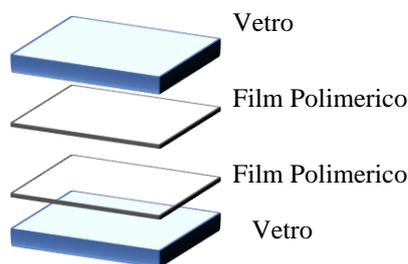


Figura A35: Schema dei Sandwich Laminati

I campioni presi in considerazione per questo tipo di test sono:

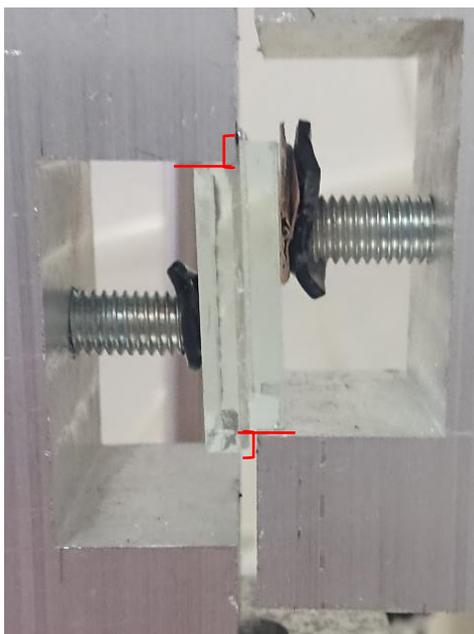
- Le miscele EVA ed EVA+TEG+CA+STAB
- Le miscele 75/25 EVA/PO% e 75/25 EVA/PO%+TEG+CA+STAB

Questi campioni in esame sono stati fotografati prima del test e le immagini sono riportate in Fig.A36.



Figura A36: Immagini relative ai campioni laminati da sottoporre a Shear Test con Tool Sperimentale.

Di seguito viene riportata un'immagine (Fig.A37) relativa ad uno dei campioni in esame, dopo la prova in cui viene evidenziato lo spostamento tra le interfacce imposto durante il test, condotto con un tool sperimentale realizzato per lo scopo.



**Figura A37: Immagine di uno dei campioni sottoposti allo Shear Test, a fine prova.**

In Fig.A38 vengono mostrati i risultati delle prove di Shear Test sui campioni in esame. Si riporta la Forza in funzione dello Spostamento; per tale prova è stata imposta una velocità di spostamento della traversa molto bassa ed uno spostamento massimo di 3mm al fine di evitare la frattura prematura dei vetri e, riuscire così ad estrarre dei dati sull'adesione dei film ai vetri stessi.

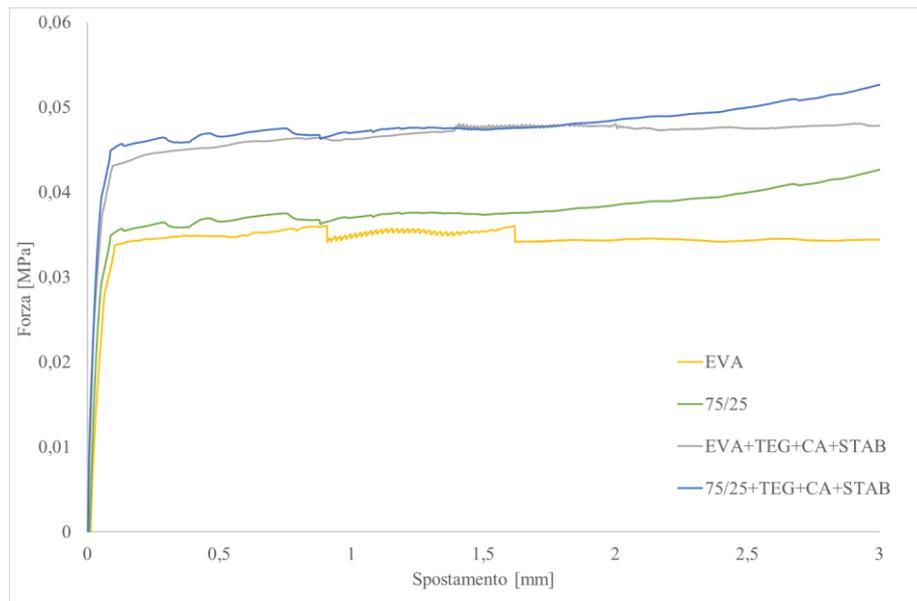


Figura A38: Diagramma Forza Spostamento risultante dalle prove di Shear Test effettuate sui campioni in esame.

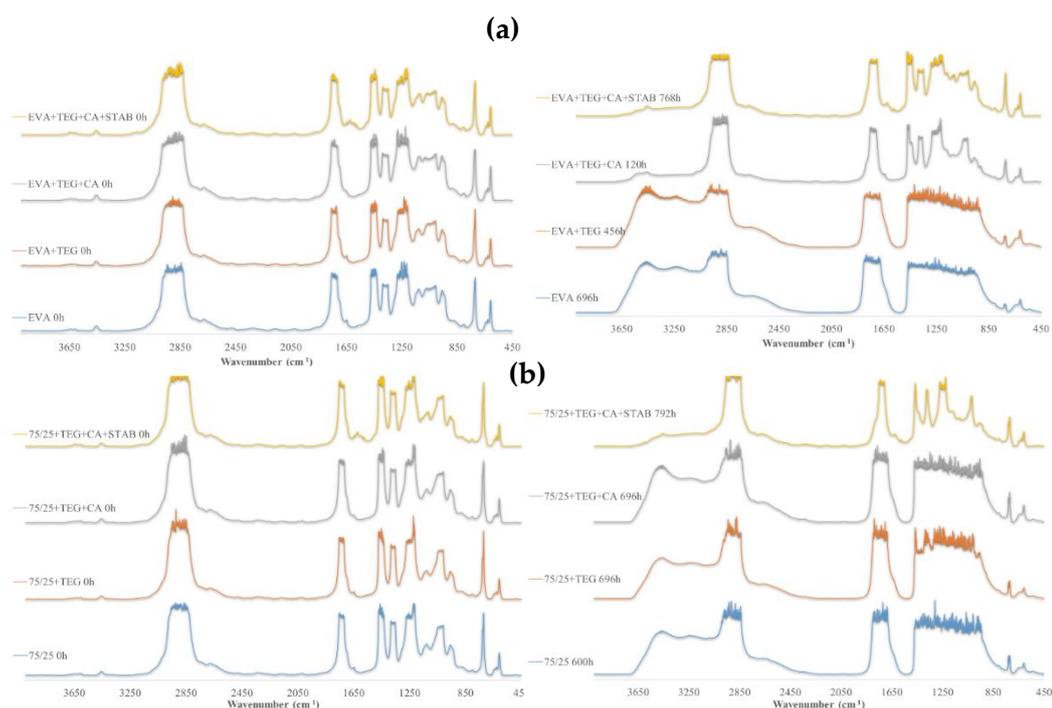
Dal test si vede come si sia migliorata l'adesione dei campioni realizzati in laboratorio dopo l'inserimento del Tegomer e di tutti gli altri additivi, rispetto ai polimeri puri.

### 4.3 B) Caratterizzazione Spettroscopica

#### 4.3.1 B) Analisi Spettroscopiche IR

Anche per questi campioni, la degradazione foto ossidativa è stata studiata mediante analisi FTIR.

In Fig.A39 a-b sono riportati gli spettri IR dei campioni in esame, ovvero EVA e 75/25 EVA/PO% con e senza l'aggiunta di promotore di adesione, agente reticolante e stabilizzanti, prima e dopo l'invecchiamento accelerato prodotto dall'esposizione degli stessi ai raggi UVB. (In appendice sono inseriti gli spettri completi a tutte le ore di fotodegradazione).

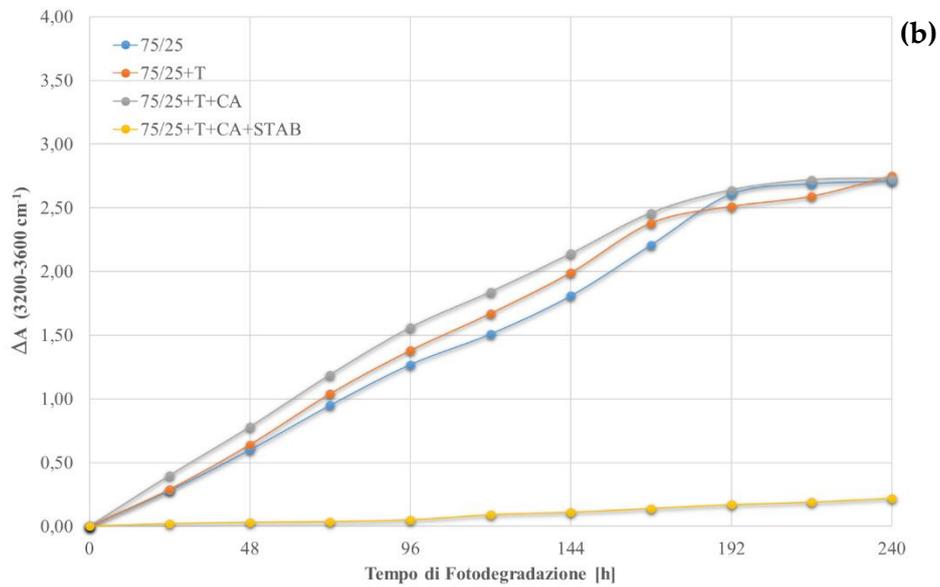
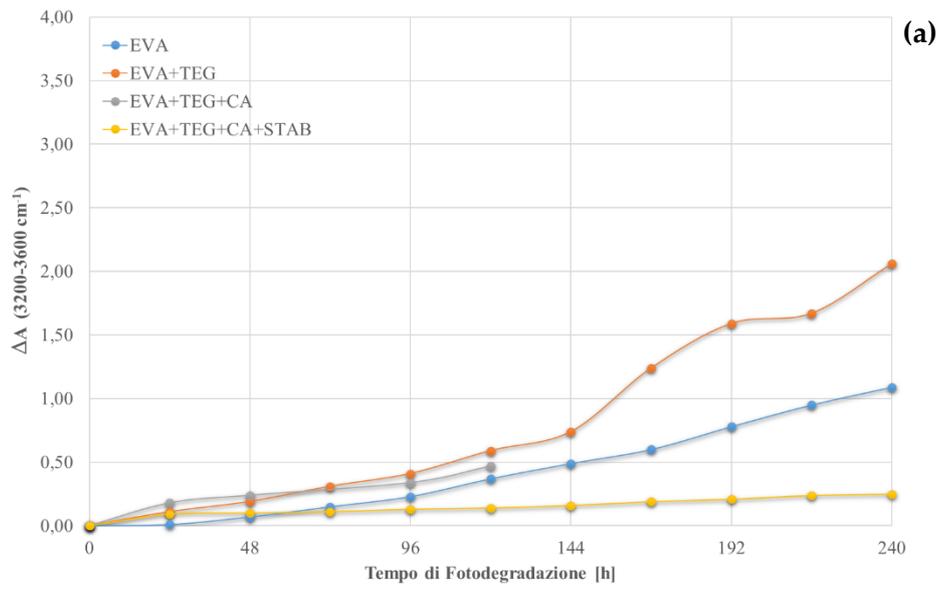


**Figura A39: Spettri IR dei campioni (a) a base di EVA e (b) 75/25 EVA/PO% con e senza l'aggiunta di tegomer, agente reticolante e stabilizzanti, prima e dopo l'esposizione ai raggi UVB.**

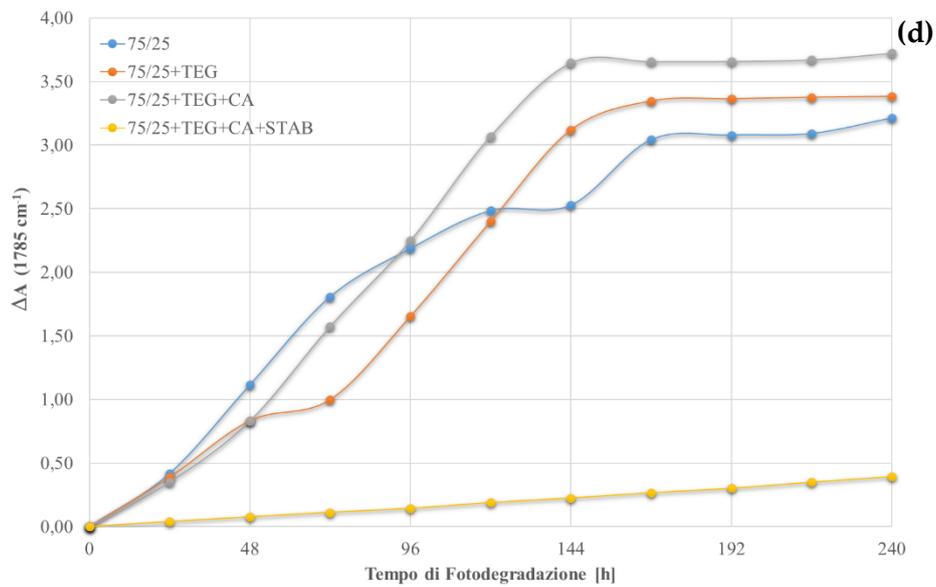
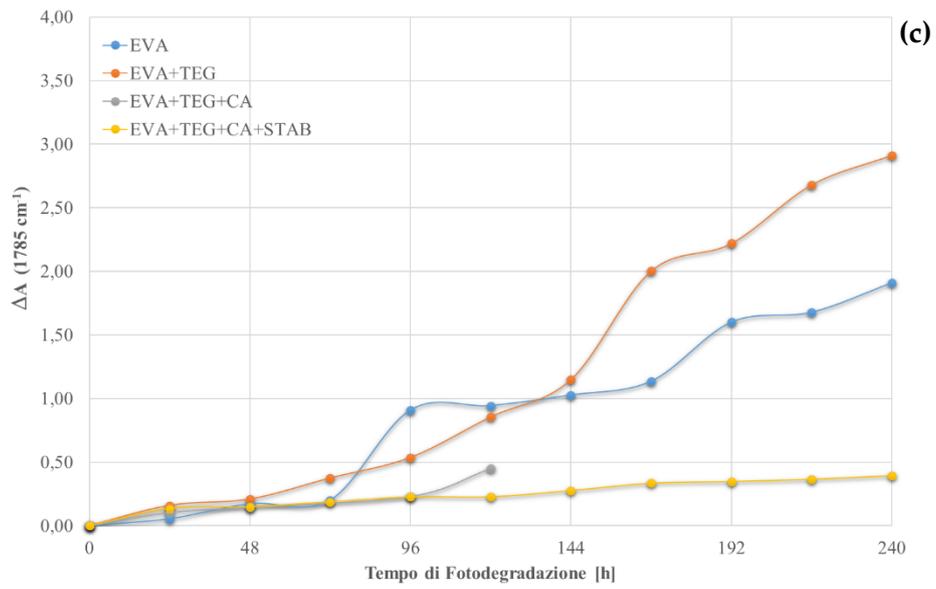
Anche per questi campioni si fa riferimento alla crescita di picchi nel dominio ossidrilico (3200-3600 cm<sup>-1</sup>) e nel dominio carbonilico (1600-1800 cm<sup>-1</sup>). Le principali bande di assorbimento di questi campioni risultano saturate in quanto, al fine di rendere la sperimentazione più conforme alla realtà, sono stati prodotti dei campioni con spessori elevati di circa 450 μm, come i campioni che ci sono stati forniti dall'azienda.

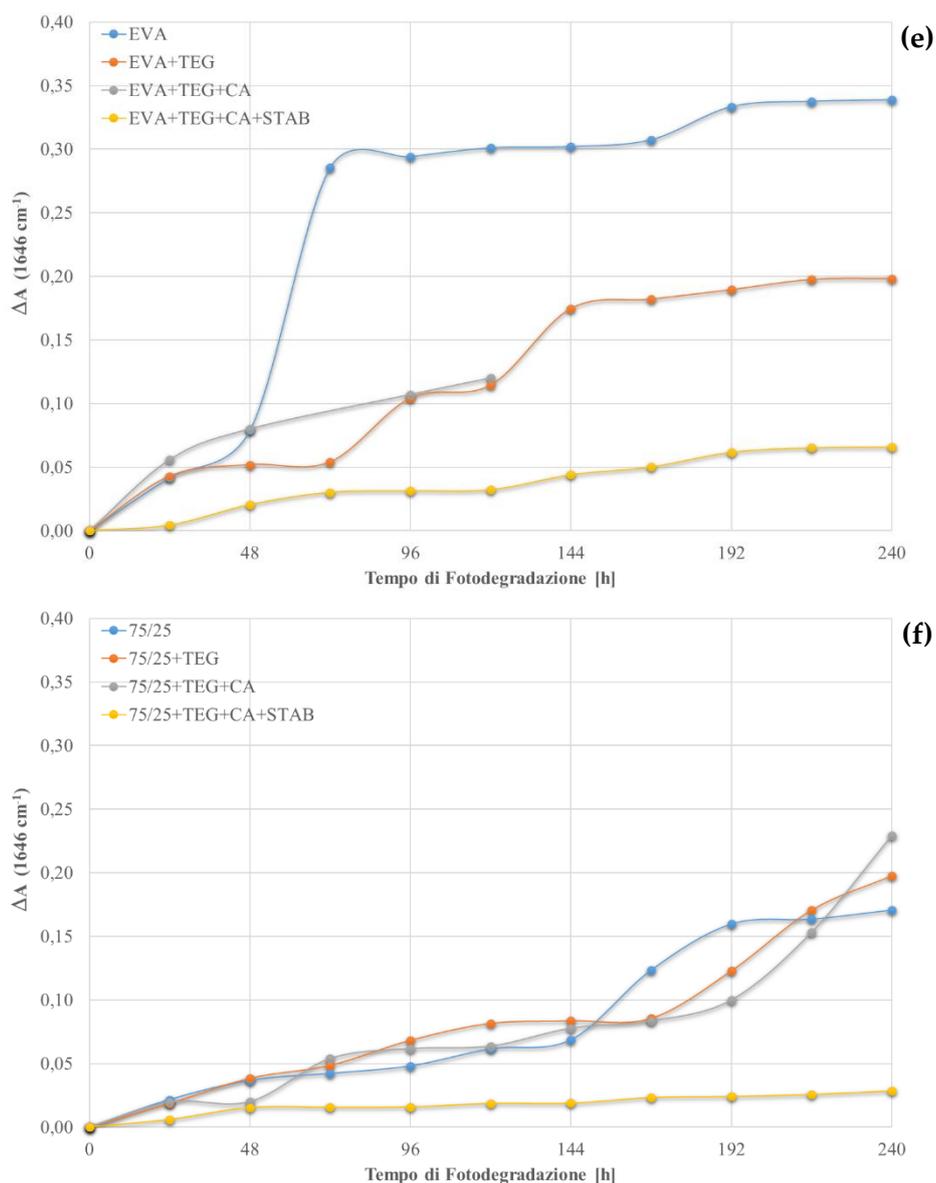
Al fine di confrontare il comportamento delle miscele a base di EVA e quelle 75/25 EVA/PO% con e senza l'aggiunta di promotore di adesione, agente reticolante e stabilizzanti, si sono calcolate le variazioni dell'altezza del picco di assorbimento a 3200-3600 cm<sup>-1</sup>, 1785 cm<sup>-1</sup> e a 1646 cm<sup>-1</sup> (Fig.A40 a-f).

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO  
B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)



Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscele EVA/PO  
B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)





**Figura A40: Variazione dell'altezza del picco di assorbanza (a-b) a 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , (c-d) a 1785  $\text{cm}^{-1}$ , (e-f) a 1646 $\text{cm}^{-1}$ , per campioni EVA e 75/25 EVA/PO%, rispettivamente.**

Si è scelto di effettuare tale analisi facendo riferimento solo alle prime 240 ore di foto ossidazione, poiché sono le più significative dal punto di vista della degradazione foto ossidativa, considerando, però, che la sperimentazione è stata condotta fino a circa 800 ore di invecchiamento accelerato.

Per quanto riguarda la variazione dell'altezza del picco nel dominio ossidrilico (3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), i risultati indicano che i campioni 75/25 EVA/PO%

puro, con promotore di adesione e con agente reticolante, sono più sensibili alla degradazione foto ossidativa rispetto ai campioni a base di EVA, anche se il campione EVA+TEG+CA si è degradato irreversibilmente dopo sole 120 ore di invecchiamento. Tuttavia, il campione 75/25 EVA/PO% contenente gli agenti stabilizzanti, risulta resistere molto bene così come il suo corrispettivo campione a base di EVA, presentando un andamento lineare della crescita con un aumento minimo dei valori di assorbanza (Fig.A40 a-b).

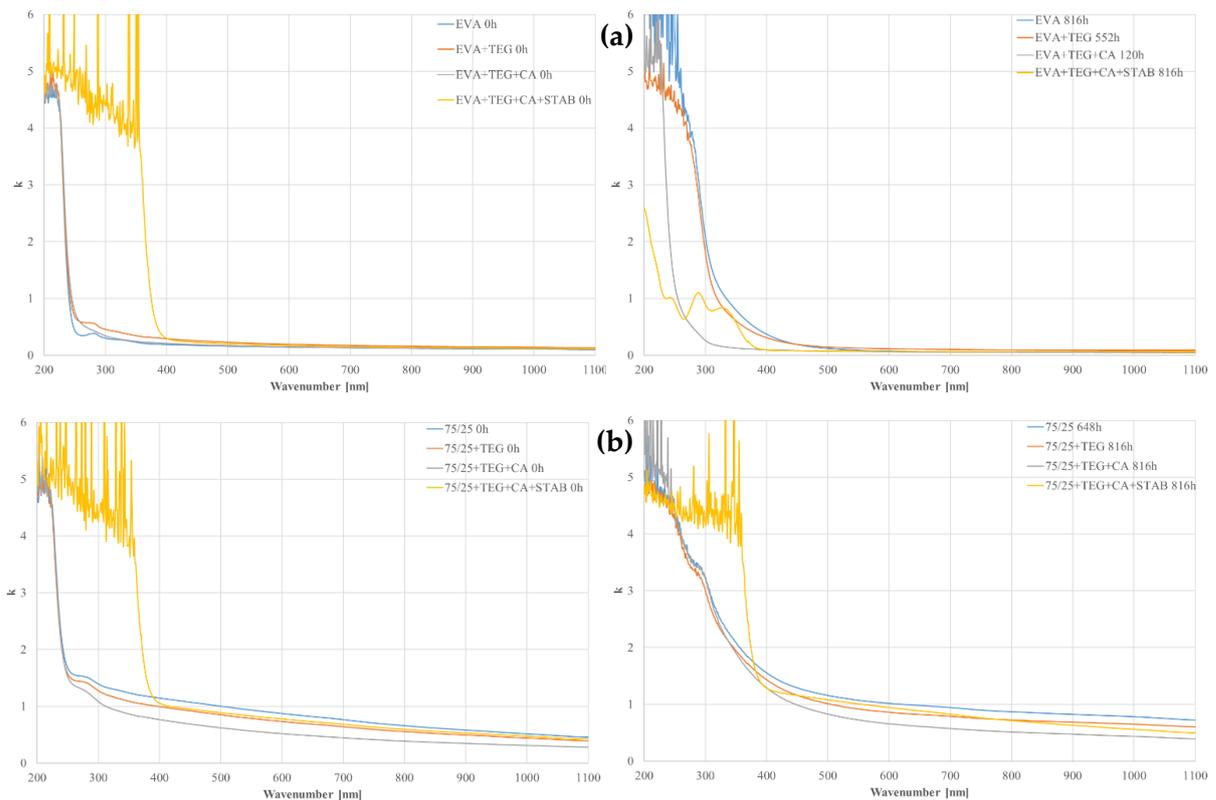
Per quanto riguarda il dominio carbonile (1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig.A40 c-f) invece, la crescita della variazione è più pronunciata per i campioni puri, per quelli contenenti tegomer e agente reticolante, mentre diminuisce drasticamente con l'inserimento degli stabilizzanti, infatti, il campione 75/25 EVA/PO% contenente gli agenti stabilizzanti presenta un andamento lineare con una crescita minima inferiore (anche se di poco) al suo corrispettivo campione a base di EVA.

Si può concludere quindi che, il sistema stabilizzante riesce a proteggere molto bene entrambe le miscele, con un'efficienza leggermente migliore nel caso dei campioni 75/25 EVA/PO%.

#### **4.3.2 B) Analisi Spettroscopiche UV-vis**

In Fig.A41 a-d, sono riportati i grafici che mostrano i valori del coefficiente di attenuazione lineare ( $k$ ) per tutti i sistemi analizzati.

Capitolo 4 Risultati e Discussioni: Miscela EVA/PO  
B) Effetto dell'aggiunta del Promotore di Adesione (Tegomer)

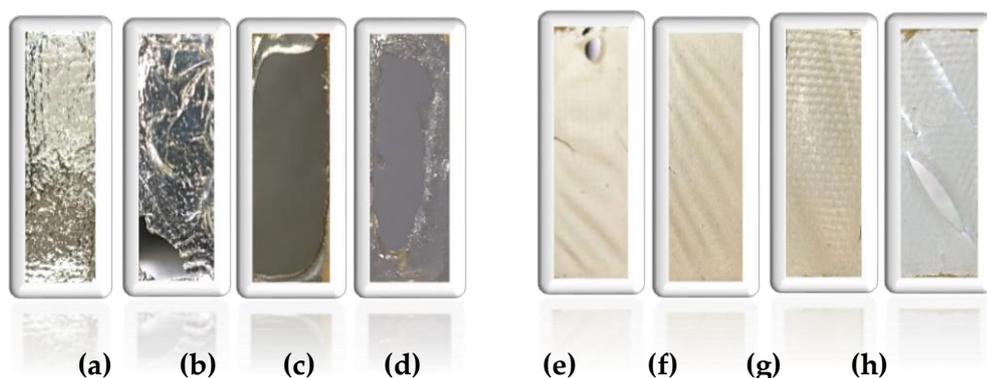


**Figura A41: Coefficiente di attenuazione lineare (K) di (a) campioni a base di EVA e (b) campioni 75/25 EVA/PO%, prima e dopo l'esposizione ai raggi UVB.**

Tale analisi viene effettuata per testare le proprietà ottiche del materiale in esame, al fine di valutarne la trasparenza.

Il materiale, come già precedentemente detto, risulterà più trasparente, tanto più il valore del coefficiente di attenuazione lineare  $k$  si avvicina allo zero. Come si può notare, il valore di  $k$  nel campo del visibile, risulta molto più basso per i campioni a base di EVA nei quali, dopo essere stati sottoposti al processo foto degradativo, si abbassa ulteriormente. Per i campioni 75/25 EVA/PO% invece, il valore di  $k$  risulta un po' più elevato; questo è dovuto al fatto che i campioni testati hanno uno spessore considerevole che ne abbassa la trasparenza.

Di seguito vengono riportate le foto dei campioni in esame alla fine del test di fotodegradazione (Fig.A42 a-h).



**Figura A42: immagini dei campioni (a) EVA, (b) EVA+TEG, (c) EVA+TEG+CA, (d) EVA+TEG+CA+STAB, (e) 75/25 EVA/PO%, (f) 75/25 EVA/PO%+TEG, (g) 75/25 EVA/PO%+TEG+CA, (h) 75/25 EVA/PO%+TEG+CA+STAB, al massimo tempo di fotodegradazione.**

Dalle immagini si può vedere come i campioni senza l'aggiunta degli stabilizzanti siano molto ingialliti, al contrario di quelli che li contengono i quali anche dopo parecchie ore di esposizione ai raggi UVB non mostrano ingiallimento anche se visibilmente degradati. Si deve altresì notare come il campione 75/25 EVA/PO%+TEG+CA+STAB abbia resistito meglio all'azione dell'invecchiamento accelerato, nonostante si mostri un po' più opaco del suo corrispettivo a base di EVA.

## Capitolo 5

# Risultati e Discussioni: Caratterizzazione dei Campioni Aziendali EVA e POE

In questo capitolo vengono effettuate le caratterizzazioni sui campioni di EVA e di POE che l'azienda 3SUN S.r.l. in collaborazione con ENEL GREEN POWER ha fornito per questa sperimentazione. I materiali sono stati consegnati sotto forma di film polimerici pre-laminati e post-laminati; in base a questa differenziazione sono state condotte le prove per studiarne il comportamento e confrontarle con i risultati dei campioni formulati in laboratorio.

### 5.1 Caratterizzazione (DSC) Calorimetria Differenziale a Scansione

L'identificazione delle temperature di transizione per i film di EVA e POE commerciali viene eseguita mediante calorimetria a scansione differenziale. In Fig.A43 a-b sono riportati i termogrammi da -80 °C fino a 120 °C dei materiali EVA e POE sia pre-laminati che post-laminati e, nella Tabella A1 vengono riportate le principali temperature di transizione identificate.

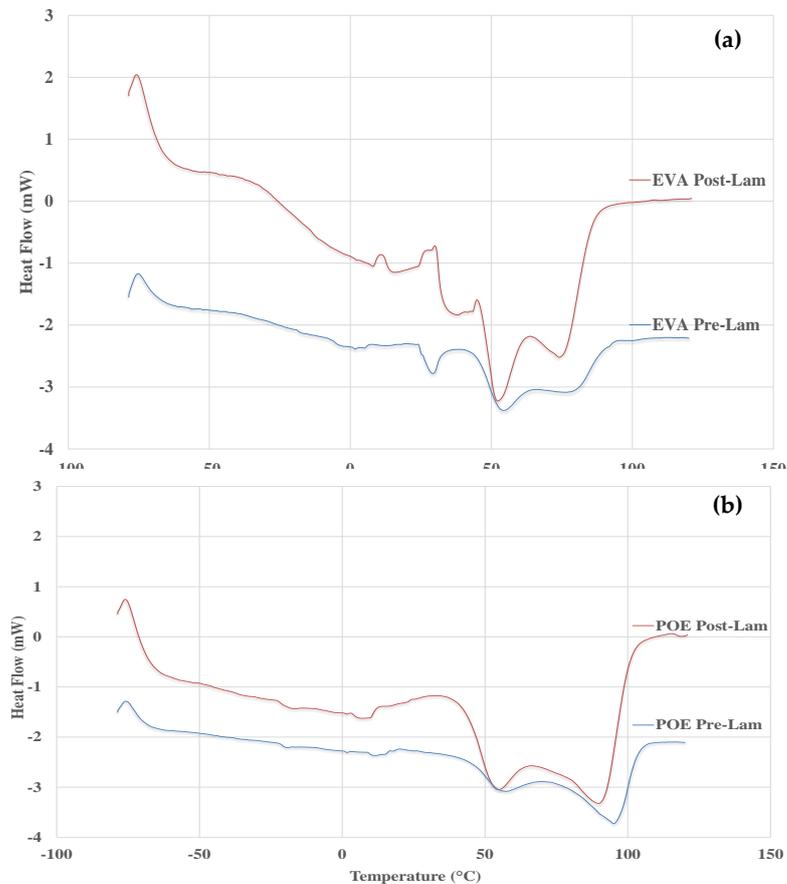


Figura A43: Termogrammi DSC di (a) EVApre-lam e EVApost-lam e (b) POEpre-lam e POEpost-lam campioni aziendali.

Tabella A2: Transizione vetrosa ( $T_g$ ), picchi esotermici ed endotermici ( $T_c$  &  $T_f$ ) ed entalpia di fusione ( $\Delta H$ ) di campioni EVA e POE pre e post-laminati

	<i>Glass transition</i>	<i>Exothermic phenomenon</i>	<i>Endothermic phenomenon</i>			$\Delta H$ , J/g
	$T_g$ , °C	$T_c$ , °C	$T_{f1}$ , °C	$T_{f2}$ , °C	$T_{f3}$ , °C	
EVA <sub>pre-lam</sub>	-66.9	5.27	29.92	54.78	78.77	12.32
EVA <sub>post-lam</sub>	-63.0	8.15 / 25.40(*)	37.32	51.45	73.16	32.13
POE <sub>pre-lam</sub>	-67.4	12.02	29.26	58.36	78.11	12.54
POE <sub>post-lam</sub>	-62.6	7.06	37.66	55.03	74.49	46.83

Nota: (\*) questo picco esotermico appare come un picco complesso e l'identificazione della temperatura è difficile

In Fig.A43 a, è rilevabile la transizione vetrosa tra  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ovvero una  $T_g$  intorno a  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sia per i campioni EVA pre-lam che EVA post-lam e, questa transizione è ben evidente per il campione post-laminato. Si può osservare che il campione EVA pre-lam mostra tre picchi endotermici nell'intervallo da  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , curva blu in Fig. A26 a. Il primo piccolo picco a circa  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , probabilmente, è da attribuire alla presenza di additivi a basso peso molecolare, aventi transizione di fusione a bassa temperatura. Gli altri due picchi di fusione, a circa  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rispettivamente, possono essere attribuiti alla transizione di fusione di due diverse strutture cristalline del campione di EVA. Dopo la laminazione, il termogramma di EVA post-lam appare leggermente diverso, curva rossa in Fig.A43 a, e si notano due piccoli picchi esotermici nell'intervallo da  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , probabilmente a causa del verificarsi di reticolazione e dispersione di additivi durante la laminazione in seguito a trattamento termico prolungato ad alta pressione. È interessante notare che il picco a circa  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  non è ben distinto e si può osservare una spalla molto ampia nell'intervallo tra  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , evidenziando un cambiamento strutturale nell'organizzazione degli additivi a basso peso molecolare e la loro interazione con macromolecole di EVA. Inoltre, entrambi i picchi di fusione a circa  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$  diventano ben pronunciati, evidenziando la presenza di due differenti strutture cristalline polimeriche. Sorprendentemente, l'entalpia di fusione per l'EVA aumenta di ca. 1,6 volte dopo il processo di laminazione, suggerendo la formazione di strutture 3D meglio ordinate, come si evince dai valori riportati nell'ultima colonna in Tabella A2.

In Fig.A43 b è riportato il termogramma dei campioni POE pre-lam e POE post-lam. In questo caso, sia i campioni di POE pre-lam che di POE post-lam mostrano una transizione vetrosa a circa  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e non si osserva alcuna differenza significativa per la transizione vetrosa di questi campioni prima e

dopo il processo di laminazione. Il campione di POE pre-lam mostra due picchi di fusione ben visibili nell'intervallo di temperatura da +50°C a +100°C, come si vede dalla curva blu in Fig.A43 b. Si può osservare che dopo il processo di laminazione entrambi i picchi a circa +60 °C e +95 °C diventano ben pronunciati, evidenziando nuovamente la presenza di due diverse strutture cristalline polimeriche. È interessante notare che l'aumento dell'entalpia di fusione per POE al momento della laminazione è di ca. 2,7, suggerendo la formazione di una struttura 3D meglio ordinata anche per POE, come si legge nell'ultima colonna della Tabella A2.

Per riassumere, vale la pena notare che la transizione vetrosa e i fenomeni esotermici sia per EVA che per POE non sono quasi per nulla influenzati dal processo di laminazione, mentre l'avvenimento della fusione rivela che il processo di laminazione potrebbe essere considerato responsabile della formazione di grandi quantità di strutture cristalline 3D ordinate. Nello specifico, le aree dei picchi totali dei campioni EVA post-lam (da +25 °C fino a 95 °C) e POE post-lam (da +30 fino a +110 °C) sono maggiori di ca. 1,6 volte e 2,7 volte rispetto alle aree dei picchi dei campioni EVA pre-lam e POE pre-lam, rispettivamente. Sulla base di questi risultati, si può supporre che il processo di laminazione abbia un effetto benefico sulla formazione di strutture cristalline 3D ordinate e sembra che la struttura finale del POE sia organizzata meglio rispetto a quella dell'EVA.

## 5.2 Caratterizzazione Reologica

In Fig.A44 a-b, vengono tracciati gli andamenti dei moduli conservativo e dissipativo,  $G'$  e  $G''$ , e la viscosità complessa,  $\eta^*$ , dei materiali EVA e POE sia pre-laminati che post-laminati, in funzione della frequenza.

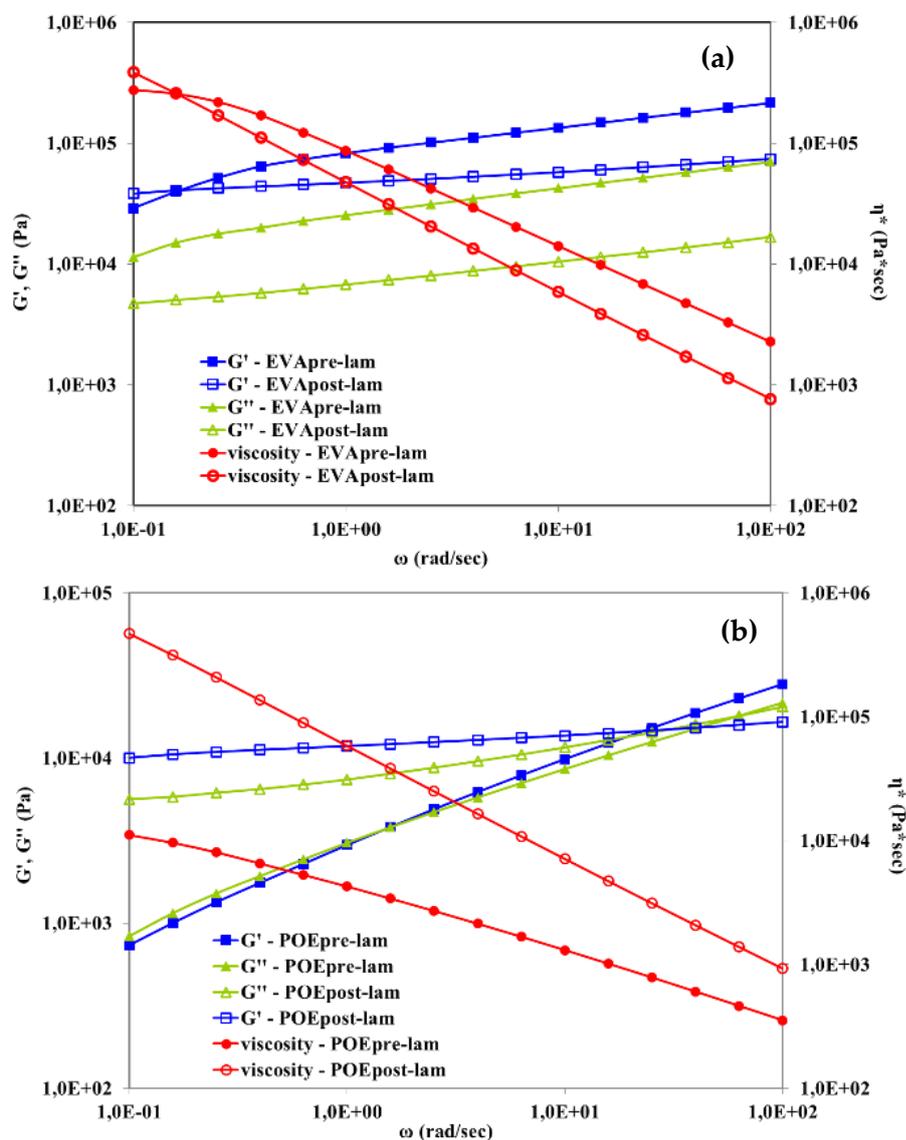


Figura A44: Moduli conservativo e dissipativo ( $G'$  e  $G''$ ) e viscosità complessa ( $\eta^*$ ) di (a) EVApre-lam (simboli pieni) e EVApost-lam (simboli aperti) e (b) POEpre-lam (simboli pieni) e Campioni commerciali POEpost-lam (simboli aperti)

Il comportamento reologico di EVA pre-lam ed EVA post-lam (Fig.A44 a) è leggermente diverso e va notato che sia per EVA pre-lam che per EVA post-lam, non si osserva alcun plateau newtoniano ed è visibile un assottigliamento del taglio ben pronunciato, suggerendo la presenza di una struttura 3D reticolata. Inaspettatamente, i valori di entrambi i moduli  $G'$  e  $G''$  e della viscosità complessa prima del processo di laminazione risultano superiori

rispetto a quelli che si riscontrano nei campioni post-laminati; ciò potrebbe essere compreso considerando che, durante il processo di laminazione prolungato, cioè fino a 20 minuti ad alta temperatura e pressione, l'EVA ha subito una degradazione termica che ha portato alla formazione di acido acetico volatile. Pertanto, l'eliminazione delle molecole di acido acetico durante la laminazione provoca una diminuzione sia dei moduli che della viscosità, sebbene si verifichi la reticolazione. Questo può essere compreso considerando che allo stato fuso le macromolecole di EVA post-lam sono in grado di muoversi da sole e la rigidità del sistema è inferiore a EVA pre-lam. È interessante notare che le tendenze  $G'$  e  $G''$  rimangono quasi parallele tra loro, ovvero non si osserva alcun punto di incrocio, sia per EVA pre-lam che per EVA post-lam, suggerendo la presenza di una struttura reticolata, che non cambia significativamente al momento della laminazione.

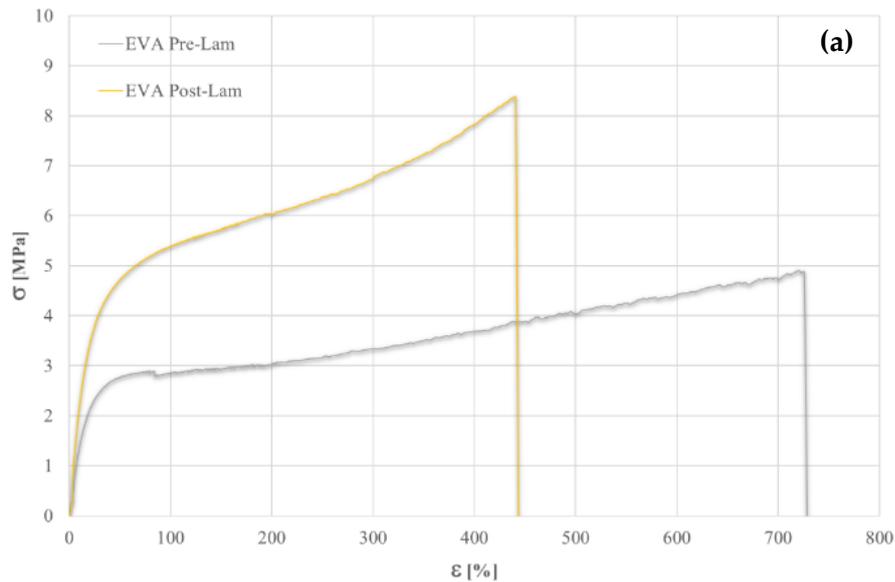
Al contrario, la viscosità di POE post-lam è significativamente superiore alla viscosità di POE pre-lam (Fig.A44 b), cioè la differenza è più di un ordine di grandezza ed inoltre, le pendenze degli andamenti sono diverse evidenziando un effetto benefico del processo di laminazione sulla reticolazione del POE. Il cambiamento da comportamento solido a liquido per il POE pre-laminato e post-laminato avviene a frequenze diverse, ovvero il punto di incrocio cambia da 1,58 rad/s per POE pre-lam a 25,11 rad/s per POE post-lam. Pertanto, il comportamento reologico del campione POE pre-laminato rivela l'esistenza di un materiale non ben strutturato in 3D e, anche in questo caso, non si nota alcun plateau newtoniano. Il comportamento reologico del POE post-lam è significativamente modificato durante il processo di laminazione e si mostra come un campione reticolato ben strutturato in 3D.

Sulla base del comportamento reologico, è possibile riassumere che il processo di laminazione ha un effetto benefico ben pronunciato sulla

strutturazione 3D per il POE, piuttosto che per l'EVA. Dopo la laminazione, il campione EVA mostra un affinamento della struttura 3D esistente, senza cambiamenti significativi nel comportamento dello stato di fusione. Il POE post-lam mostra una transizione da solido a liquido ad alta frequenza, un significativo miglioramento della viscosità e un assottigliamento al taglio ben pronunciato rispetto al POE pre-lam, evidenziando un'ottima struttura 3D.

### 5.3 Caratterizzazione Meccanica

In Fig.A45 sono tracciate le tipiche curve sforzo-deformazione dei campioni EVA e POE pre-laminati e post-laminati e, in Tabella A3 sono riportati i valori delle principali proprietà meccaniche ovvero: modulo elastico,  $E$ , resistenza a trazione,  $TS$  e allungamento a rottura,  $EB$ .



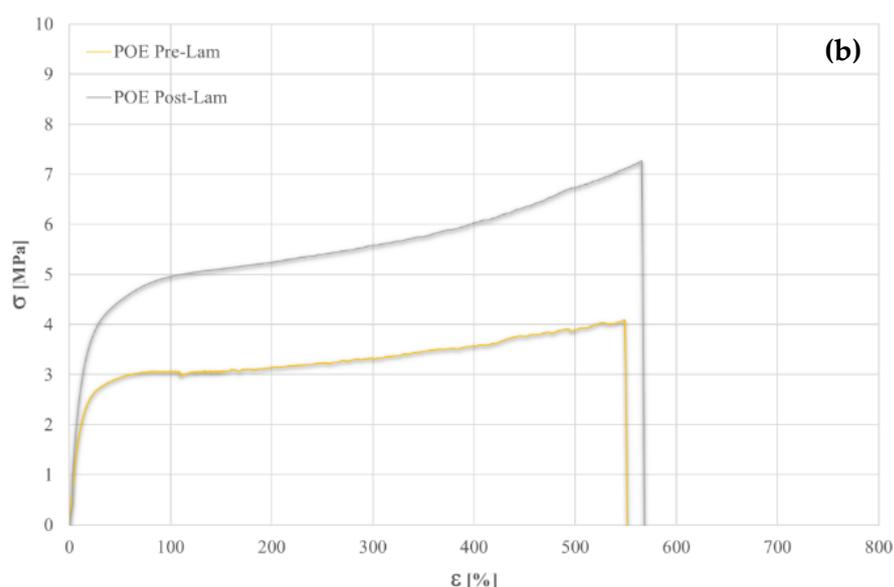


Figura A45: Curve sforzo-deformazione di (a) EVA pre-lam e EVA post-lam e (b) POE pre-lam e POE post-lam campioni commerciali

Tabella A3: Principali proprietà meccaniche, ovvero modulo elastico (E), resistenza a trazione (TS) e allungamento a rottura (EB) di campioni EVA e POE pre e post-laminati

	E, MPa	TS, MPa	EB, %
EVA <sub>pre-lam</sub>	11,6 ± 0.7	4.9 ± 0.3	725 ± 45
EVA <sub>post-lam</sub>	16.5 ± 1.2	8.3 ± 0.5	441 ± 27
POE <sub>pre-lam</sub>	21.4 ± 1.5	4.9 ± 0.3	550 ± 25
POE <sub>post-lam</sub>	31.6 ± 2.5	7.3 ± 0.5	567 ± 25

Si nota chiaramente che il processo di laminazione ha un effetto positivo sulla rigidità sia dell'EVA che del POE, ovvero i valori del modulo elastico dopo la laminazione aumentano di circa il 45% rispetto ai valori prima della laminazione. Come previsto, per il campione EVA, al momento della laminazione, la resistenza alla trazione aumenta di circa il 70%, mentre l'allungamento a rottura si riduce di circa il 40%. È interessante notare che per il campione POE, al momento della laminazione, la resistenza alla trazione aumenta di circa il 48%, mentre l'allungamento a rottura rimane pressoché invariato. Questi risultati possono essere compresi considerando che durante la laminazione avviene il processo di reticolazione e questo, porta ad un

aumento della rigidità, anche in base ai risultati delle analisi calorimetriche e reologiche, sopra commentate.

### 5.3.1 Shear Test sui Sandwich Laminati di EVA e POE

Come per i materiali precedenti, anche per i campioni aziendali sono stati creati i sandwich laminati (Fig.A46) per sottoporli allo shear test col tool sperimentale, al fine di valutarne l'adesione tra gli strati.

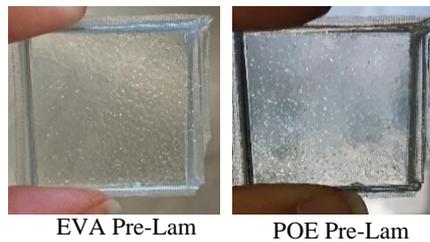


Figura A46: Foto dei Sandwich Laminati EVA e POE

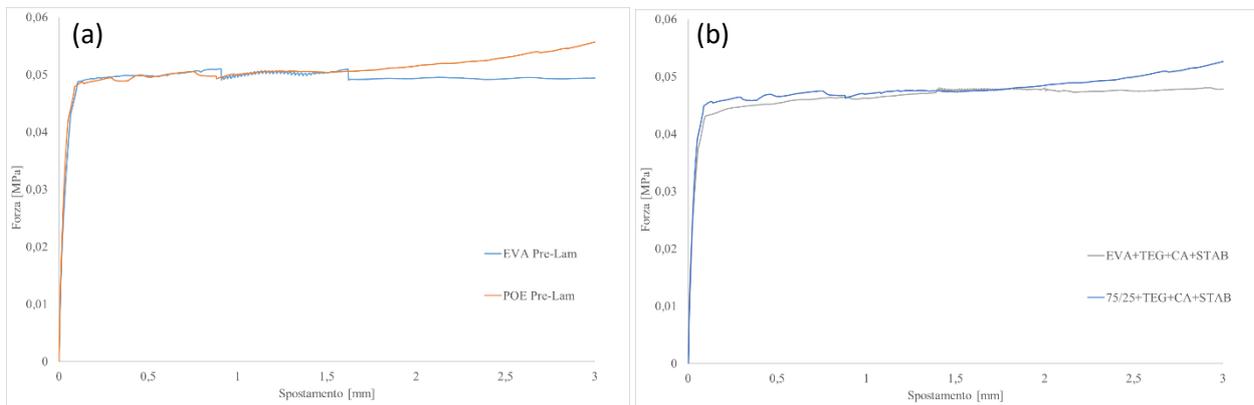


Figura A47: Curve Forza-Spostamento (a) dei Sandwich Laminati di EVA e POE messi a Confronto con (b) i Materiali a Base di EVA/PO Formulati con il Promotore di Adesione, l'Agente Reticolante e gli Stabilizzanti.

Come si può vedere in Fig.A47, dal confronto dei risultati ottenuti i sandwich laminati ottenuti dai campioni aziendali hanno delle proprietà di adesione migliore rispetto ai nuovi campioni formulati in laboratorio. Tuttavia, è anche possibile notare come comunque i valori ottenuti non si discostino di molto, per cui possiamo affermare che i campioni formulati possono considerarsi buoni candidati per l'incapsulamento fotovoltaico.

## 5.4 Caratterizzazione Spettroscopica

### 5.4.1 Analisi Spettroscopiche IR

In Fig.A48 a-b, sono tracciati rispettivamente gli spettri FTIR di EVA e POE pre- e post-laminati. Da notare che le principali bande di assorbimento negli spettri FTIR (ca. 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$ , dovute all'allungamento del CH, ca. 1700  $\text{cm}^{-1}$  dovute all'allungamento della banda del carbonile, e altre bande a 1400-800  $\text{cm}^{-1}$ , dovute alla diversa natura chimica e strutture) sono in saturazione in quanto i campioni aziendali originali hanno uno spessore considerevole.

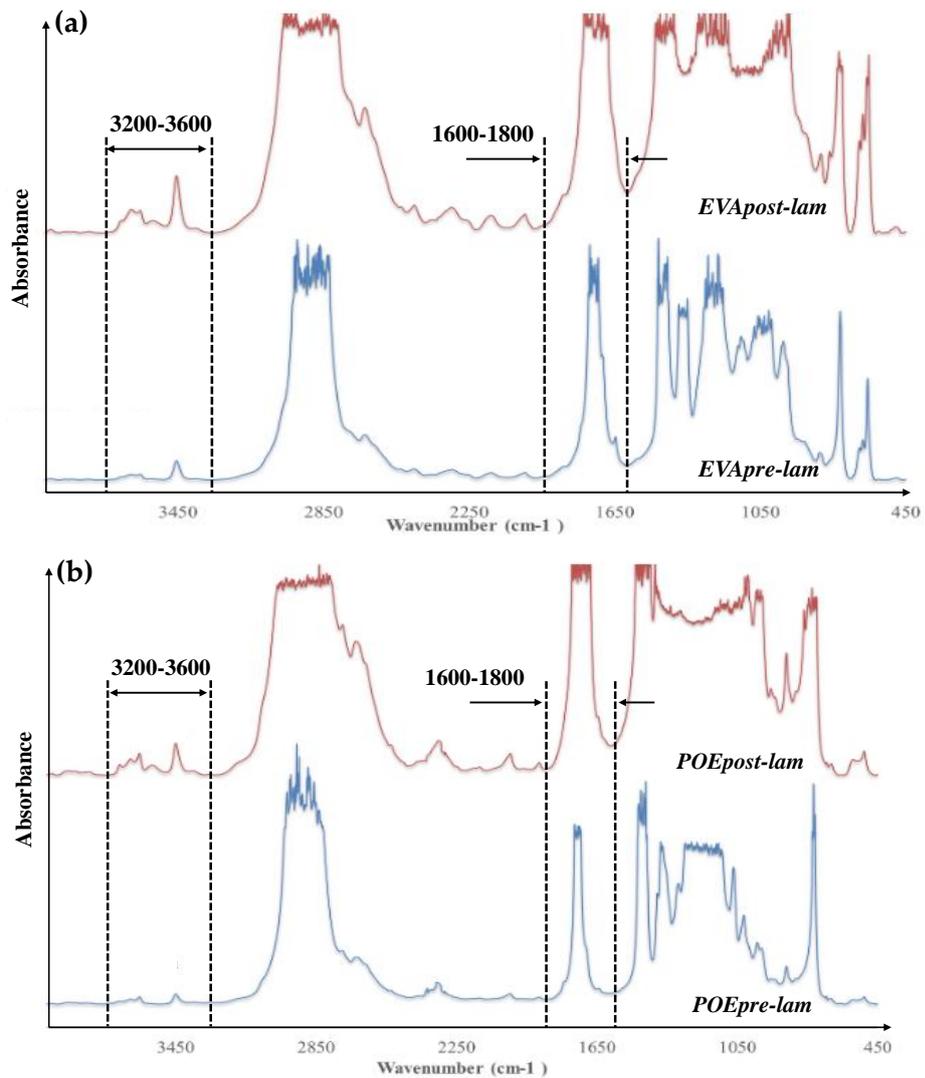
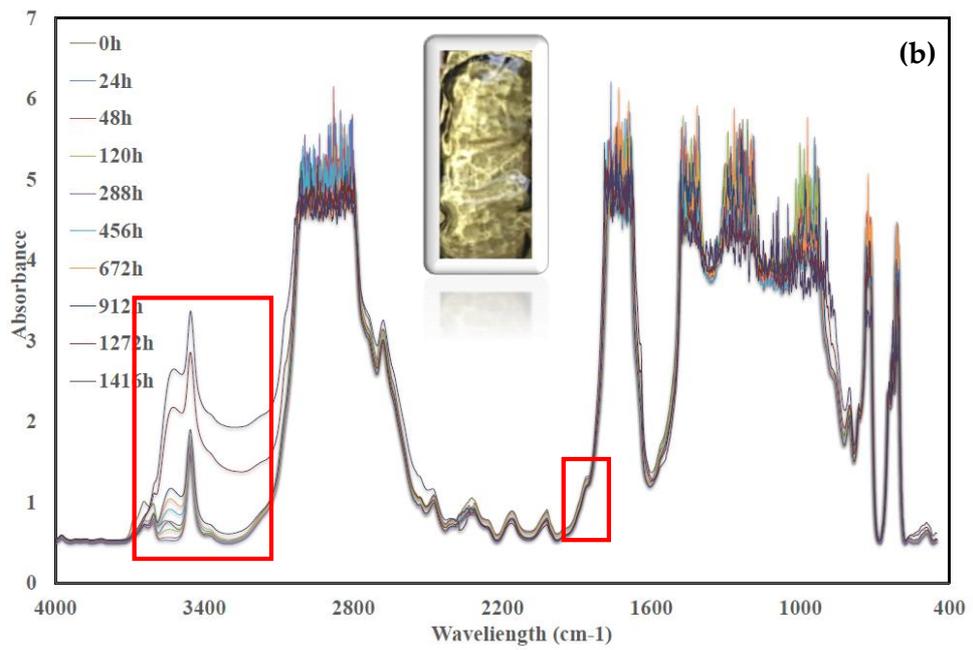
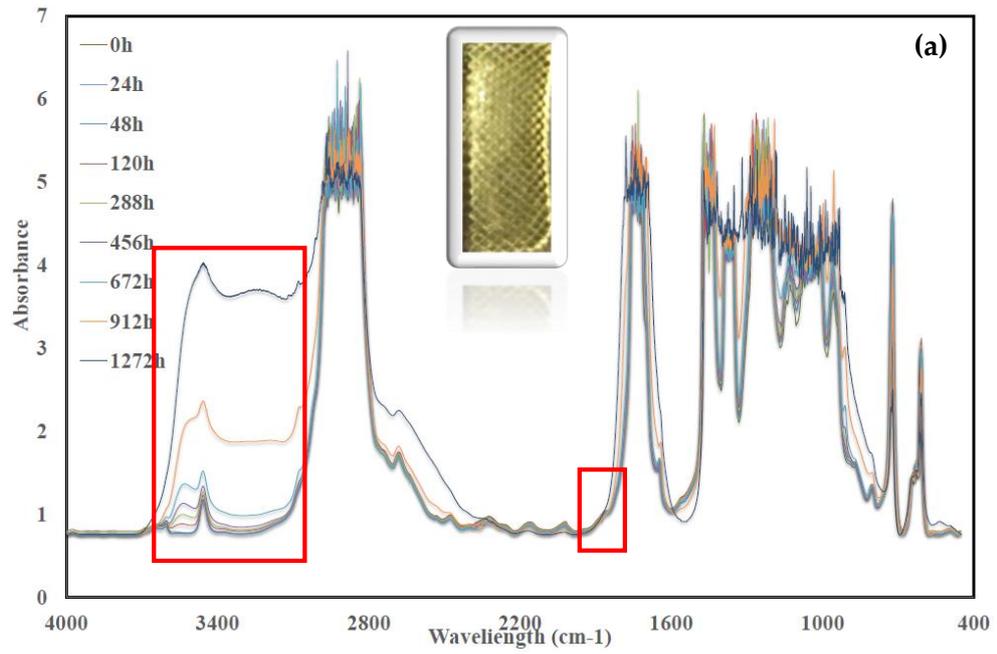


Figura A48: Spettri FTIR dei campioni aziendali (a) EVApre-lam e EVApost-lam e (b) POEpre-lam e POEpost-lam

Secondo la letteratura, i principali intervalli FTIR rappresentativi per le poliolefine e i derivati poliolefinici sono sia l'intervallo carbonilico (ca 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) che ossidrilico (3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) ed inoltre, può essere produttivo seguire la degradazione per ossidazione di questi polimeri monitorando i cambiamenti in questi due principali range. Vale la pena notare che negli spettri di EVA pre-lam si nota una piccola spalla a circa 1650  $\text{cm}^{-1}$  e ciò potrebbe essere attribuito alla presenza di qualche insaturazione in questo materiale. Negli spettri di EVA post-lam, la spalla a circa 1650  $\text{cm}^{-1}$  non è visibile, anche perché le bande carboniliche appaiono più grandi a causa del maggior spessore del campione, mentre una piccola spalla a circa 1780  $\text{cm}^{-1}$  appare, probabilmente, per la formazione di alcuni esteri durante il processo di laminazione prolungato. Inoltre, le bande ossidriliche negli spettri EVA post-lam appaiono più pronunciate rispetto alle bande negli spettri EVA pre-lam. Analoga considerazione può essere fatta anche per gli spettri dei campioni POE pre-lam e POE post-lam; durante il processo di laminazione, negli spettri di POE post-lam appare una piccola spalla a circa 1650  $\text{cm}^{-1}$  e le bande ossidriliche sono più pronunciate rispetto a POE pre-lam.

#### **5.4.2 Resistenza Foto Ossidativa**

Per studiare la resistenza alla foto ossidazione di EVA e POE, i film originali sono stati sottoposti a esposizione ai raggi UVB e la degradazione è stata monitorata nel tempo mediante analisi FTIR. In Fig.A49 a-d, sono riportati gli spettri FTIR dei campioni aziendali EVA pre-lam, EVA post-lam, POE pre-lam e POE post-lam a diversi tempi di esposizione.



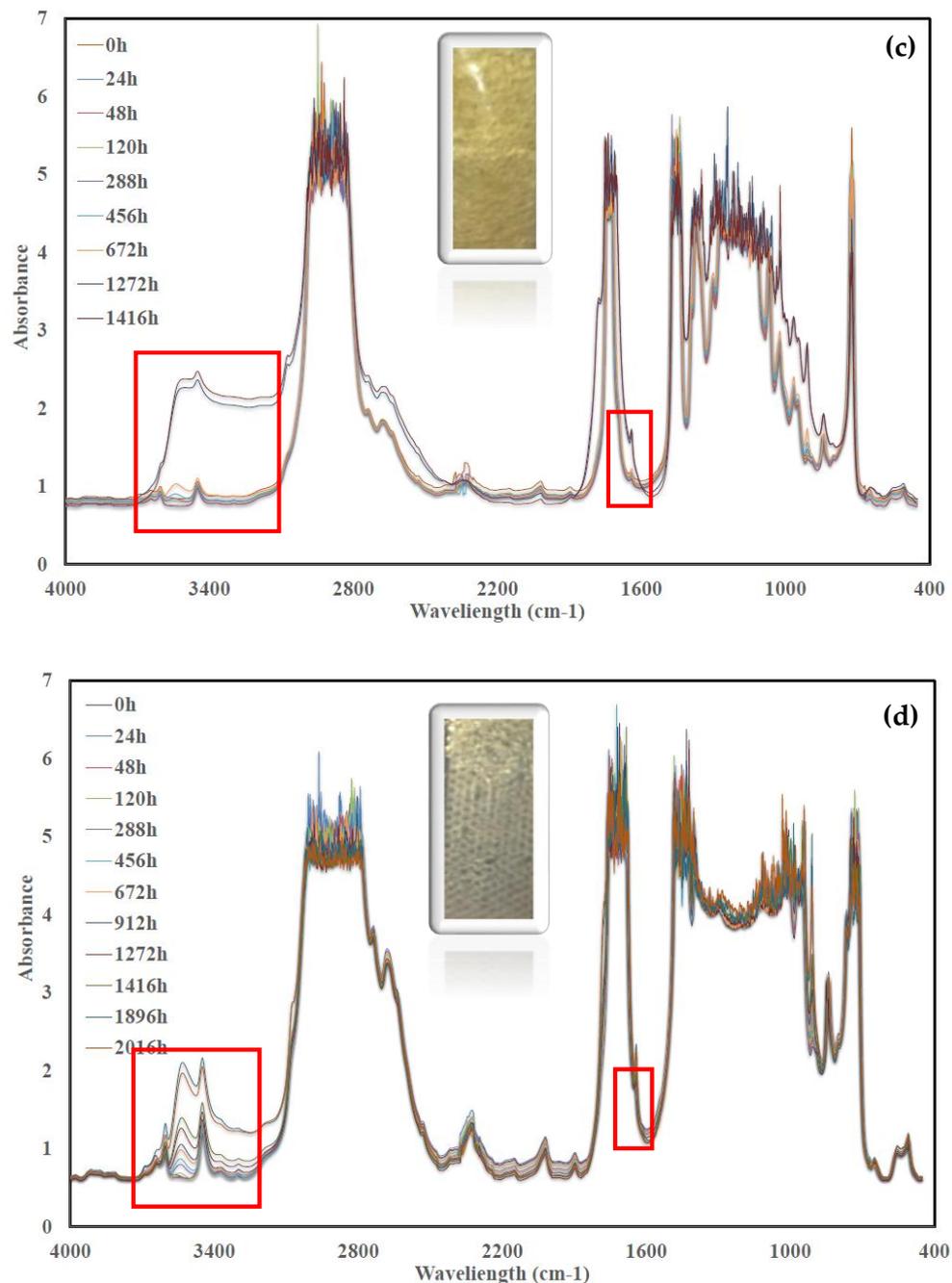


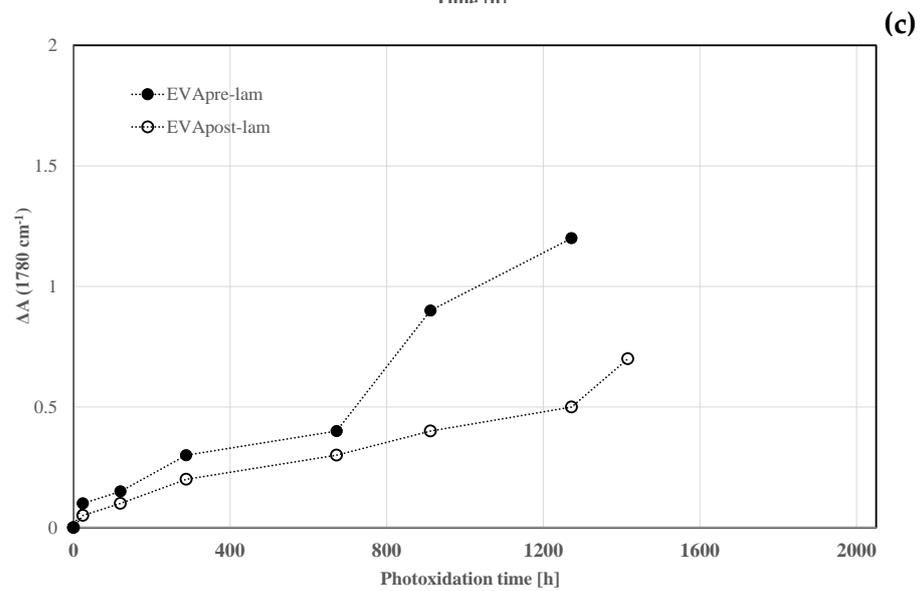
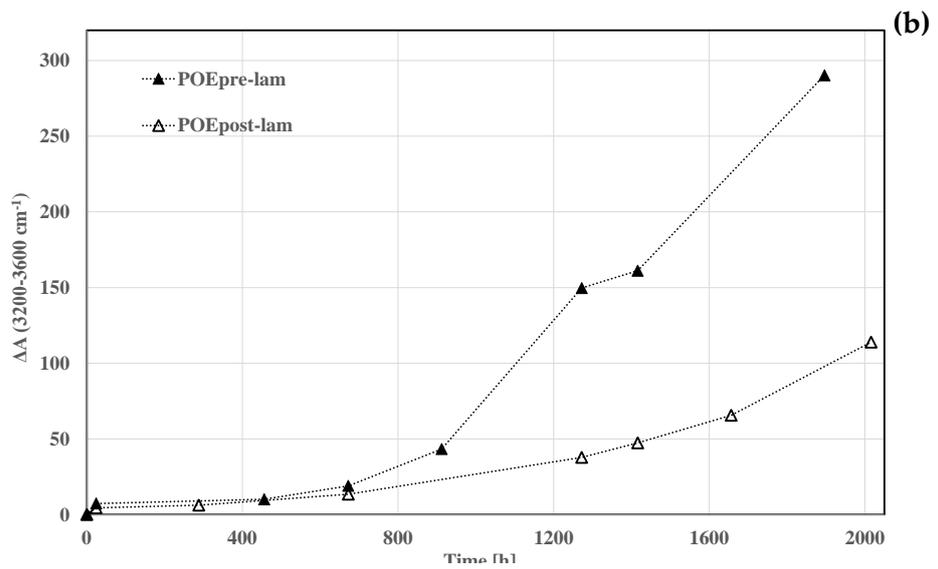
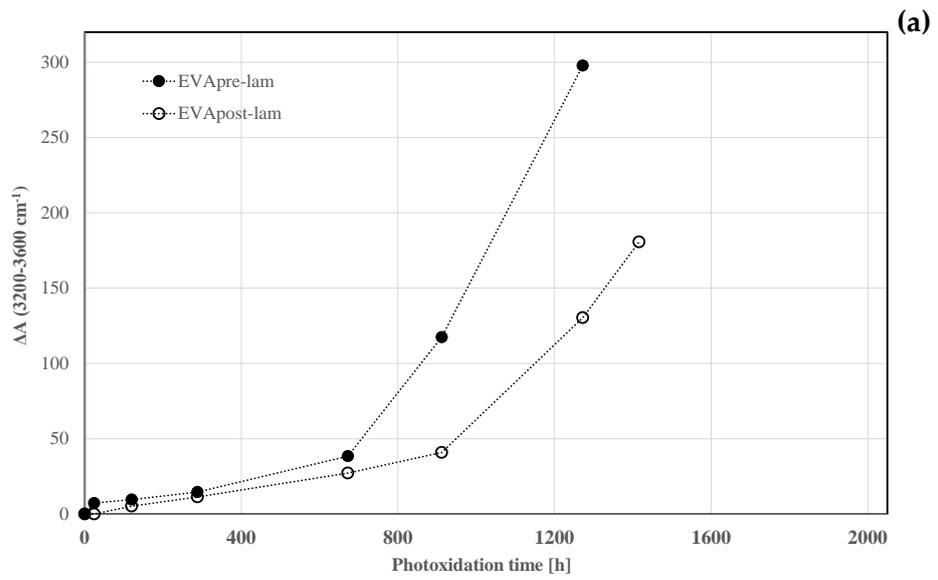
Figura A49: Spettri FTIR dei campioni aziendali (a) EVApre-lam, (b) EVApost-lam, (c) POEpre-lam e (d) POEpost-lam in funzione del tempo di fotoossidazione

Secondo la letteratura, la fotodegradazione dell'EVA procede con accumulo di prodotti di ossidazione che portano alla formazione di nuove bande di assorbimento nel dominio carbonilico (spalle a 1780 cm-1 e 1715 cm-1 negli spettri IR), nel dominio ossidrilico (3200 -3600 cm-1) e formazione di acido acetico, che porta all'abbassamento del pH e all'aumento della capacità di

corrosione. Inoltre, l'EVA mostra un ingiallimento molto rapido, dovuto alla formazione di prodotti di ossidazione e, per evitare effetti indesiderati è indispensabile l'aggiunta di stabilizzanti, soprattutto per materiali che in servizio sono esposti a luce solare [20-32]. Tuttavia, come è noto, la fotodegradazione delle poliolefine e dei polimeri a base di poliolefine procede principalmente con accumuli di gruppi nel dominio carbonilico (1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) e nel dominio ossidrile (3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) e conseguente peggioramento della loro proprietà macroscopiche [79]. Tenendo conto di tutte queste considerazioni e dell'analisi FTIR sopra riportata dei campioni aziendali EVA e POE, l'andamento della foto ossidazione sia per EVA che per POE può essere seguita in modo produttivo tenendo conto dei cambiamenti nei domini carbonilici e idrossilici. Inoltre, come detto sopra, sugli spettri FTIR, le principali bande di assorbimento sono saturate a causa dell'elevato spessore dei campioni aziendali originali.

In Fig.A49 a-b, le variazioni nel dominio idrossile per i film di EVA sono significative e ben apprezzabili, mentre, nel dominio carbonilico si nota la presenza solo di una piccola spalla a circa 1780  $\text{cm}^{-1}$ . Analogamente, per i film di POE, sono evidenti le variazioni nel dominio idrossile, mentre nel dominio carbonilico una piccola spalla a circa 1640  $\text{cm}^{-1}$  è appena percettibile, per la presenza di insaturazioni.

In Fig.A50 a-b, sono tracciate le variazioni delle aree di banda totali nei domini idrossilici per EVA e POE, rispettivamente.



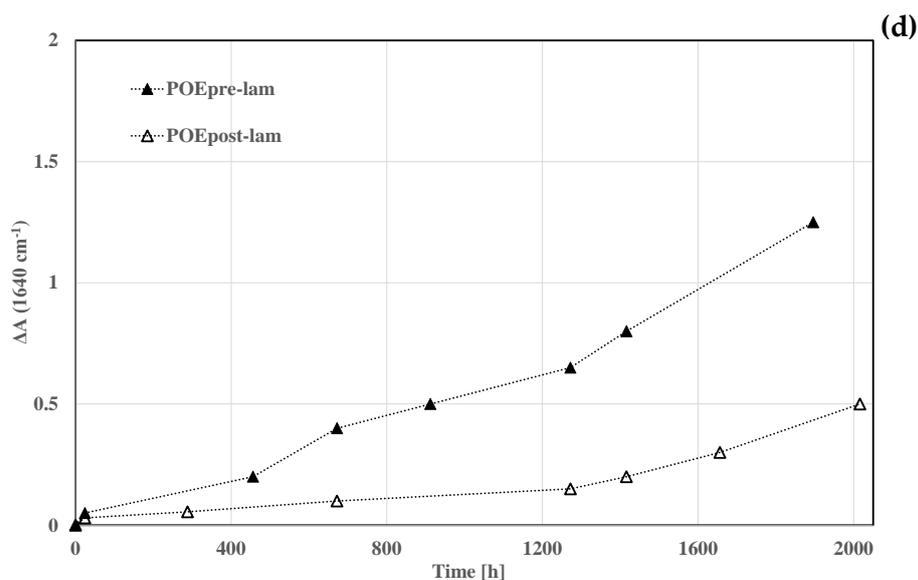
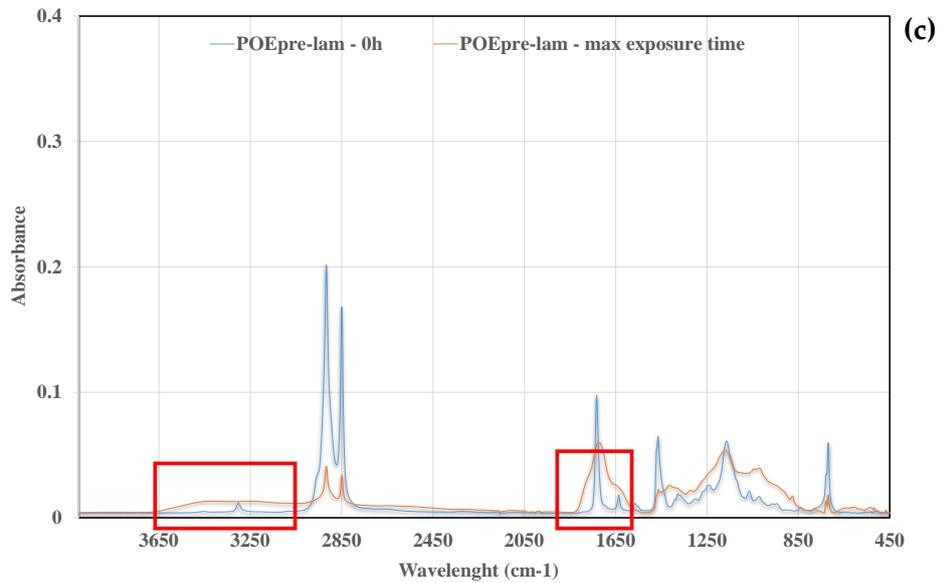
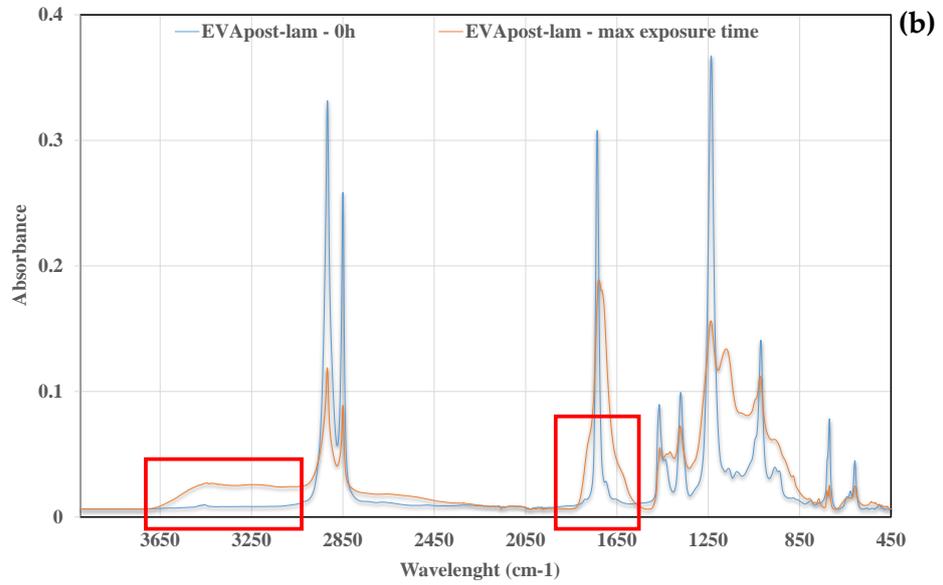
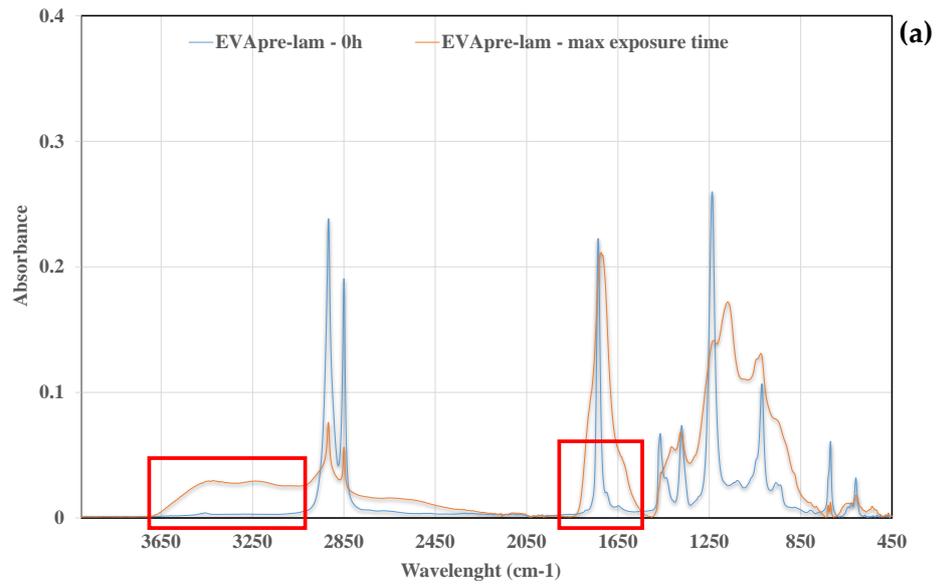
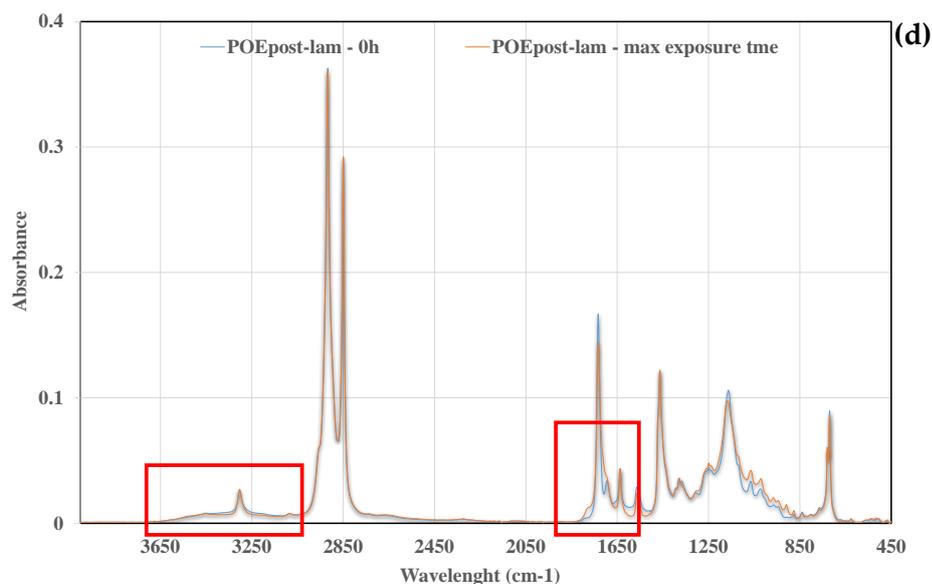


Figura A50: Variazione dell'assorbanza (a-b) a 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  per campioni EVA e POE, rispettivamente, (c) a 1780  $\text{cm}^{-1}$  per EVA e (d) a 1640  $\text{cm}^{-1}$  per POE

Vale la pena notare che i campioni EVA pre-lam e POE pre-lam mostrano accumuli di idrossili maggiori rispetto ai campioni EVA post-lam e POE post-lam, specialmente a lunghi tempi di esposizione. Inoltre, in Fig.A50 c-d, i campioni pre-laminati mostrano aumenti più pronunciati per le spalle a 1780  $\text{cm}^{-1}$  per EVA e a 1640  $\text{cm}^{-1}$  per POE, piuttosto che i campioni post-laminati. Questi risultati evidenziano che il processo di laminazione ha un effetto benefico anche sulla resistenza alla foto ossidazione ed inoltre, sembra che il POE mostri una resistenza alla foto ossidazione migliore di quello dell'EVA.

Ulteriore conferma arriva anche dall'analisi ATR-FTIR dei campioni investigati. In Fig.A51 a-d, sono riportati gli spettri ATR-FTIR dei campioni aziendali EVA pre-lam, EVA post-lam, POE pre-lam e POE post-lam, prima dell'esposizione e al massimo tempo di esposizione ai raggi UVB.



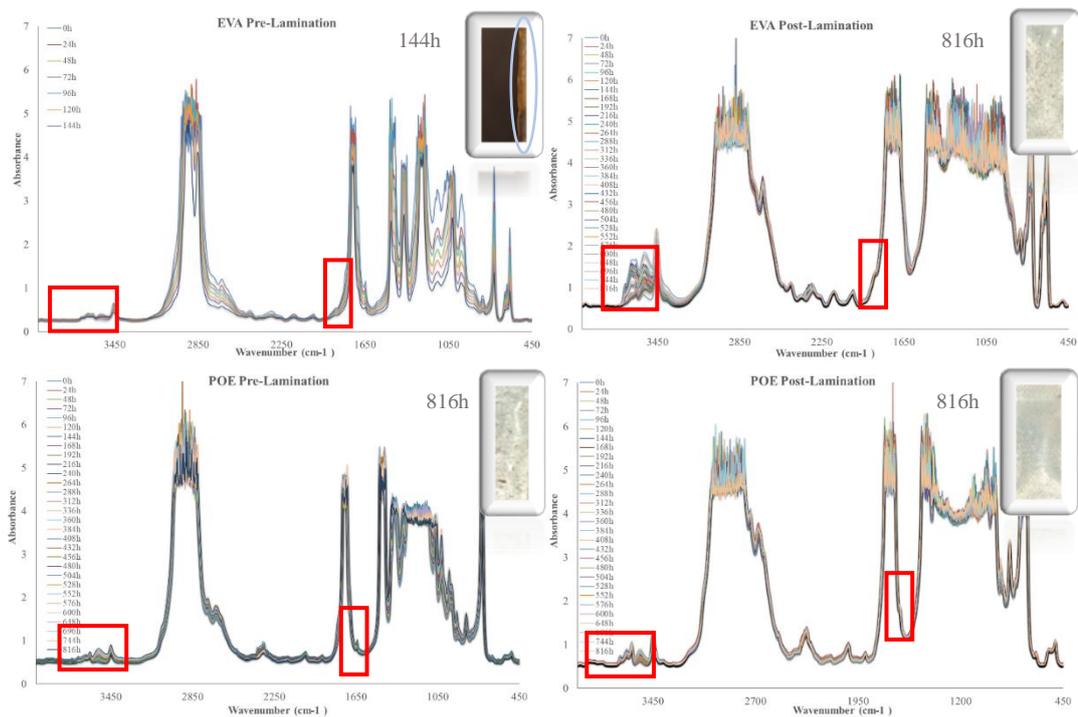


**Figura A51: Spettri ATR-FTIR dei campioni aziendali (a) EVApre-lam, (b) EVApost-lam, (c) POEpre-lam e (d) POEpost-lam, prima dell'esposizione e al massimo tempo di esposizione UVB**

Pertanto, l'analisi ATR-FTIR può essere considerata un'analisi qualitativa superficiale adeguata a confermare la presenza di alcune specie chimiche. Le bande in entrambi i domini ossidrilico e carbonilico negli spettri dei quattro campioni investigati al tempo massimo di esposizione appaiono più grandi delle stesse bande prima dell'esposizione e, quest'ultima è chiaramente esacerbata per i campioni pre-laminati, confermando ancora una volta l'effetto benefico del processo di laminazione sulla resistenza alla foto ossidazione.

### 5.4.3 Resistenza Foto Ossidativa in Presenza del Ciclo di Umidità

Su questi campioni è stata anche effettuata un'ulteriore sperimentazione impostando il ciclo di invecchiamento accelerato in maniera tale da avere la simulazione giorno – notte e la presenza di umidità col ciclo di condensazione; per cui è stato impostato un ciclo di 12 ore suddiviso in 8 ore di irraggiamento UVB a 70°C e 4 ore di "buio" a 40°C con condensazione. I risultati di tale test sono stati analizzati sempre tramite spettroscopia FTIR; i dati vengono riportati nei grafici seguenti (Fig.A52).

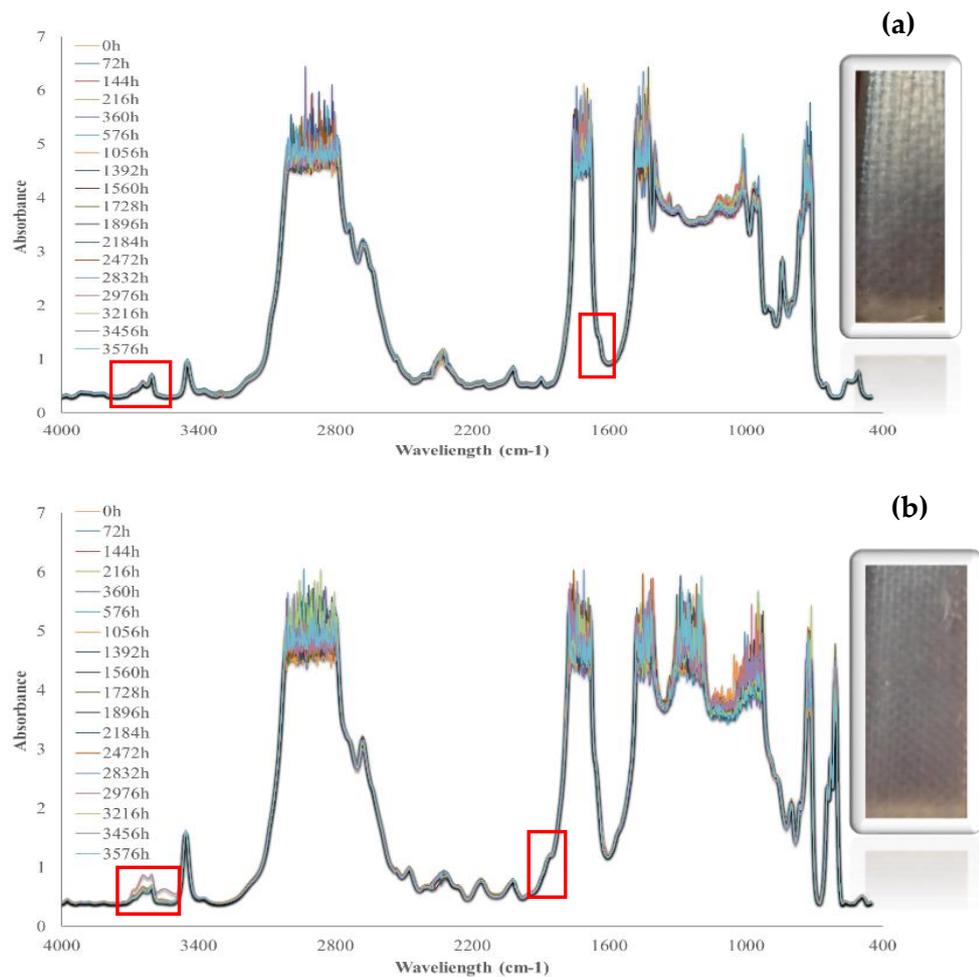


**Figure A52: Spettroscopia FTIR dei campioni in esame, sottoposti ad invecchiamento accelerato con ciclo giorno-notte rispettivamente a 70°C e 40°C con condensazione**

Si può notare come il campione di EVA pre-lam non abbia resistito a tali condizioni oltre le 144 ore, mentre tutti gli altri campioni sono stati testati fino a 816 ore. Dai grafici si possono notare le crescite dei picchi sempre negli stessi range che sono stati presi in considerazione negli spettri dei campioni precedenti: le variazioni nel dominio idrossile per i film di EVA post-lam sono ben visibili, mentre, nel dominio carbonilico si nota la presenza solo di una piccola spalla a ca. 1780 cm-1. Invece, per i film di POE, sono visibili piccole variazioni sia per il campione pre-lam che post-lam nel dominio idrossile, mentre nel dominio carbonilico una piccola spalla è messa in evidenza a circa 1640 cm-1.

#### 5.4.4 Resistenza Termo Ossidativa

In Fig.A53 a-b sono riportati rispettivamente gli spettri FTIR di EVA post-lam e POE post-lam in funzione del tempo di termo ossidazione.



**Figura A53: Spettri FTIR di (a) EVA post-lam e (b) POE post-lam in funzione del tempo di termo-ossidazione**

Il monitoraggio del processo di termo ossidazione è stato esteso fino a circa 3500h in quanto prima non si sono notate variazioni significative. Vale la pena notare che il campione EVA post-lam mostra un leggero aumento della banda di assorbimento nell'intervallo degli ossidrili e sembra ci sia la comparsa di una piccola spalla a 1780 cm-1, suggerendo il verificarsi di fenomeni di ossidazione (Fig.A53 a). È interessante notare che il campione POE post-lam è estremamente stabile fino a circa 3500h di termo ossidazione, ovvero non si notano variazioni significative nel range carbonilico e ossidrilico, evidenziando la non presenza degna di nota del fenomeno di ossidazione anche in questo

trattamento termico prolungato (Fig.A53 b). Considerando questa analisi qualitativa, si può riassumere che il campione POE post-lam è più stabile e resistente alla termo-ossidazione rispetto all'EVA post-lam.

#### 5.4.5 Analisi Spettroscopiche UV-vis

In Fig.A54 a-b, sono riportati rispettivamente il coefficiente di attenuazione lineare (k) di EVA e POE pre e post-laminato.

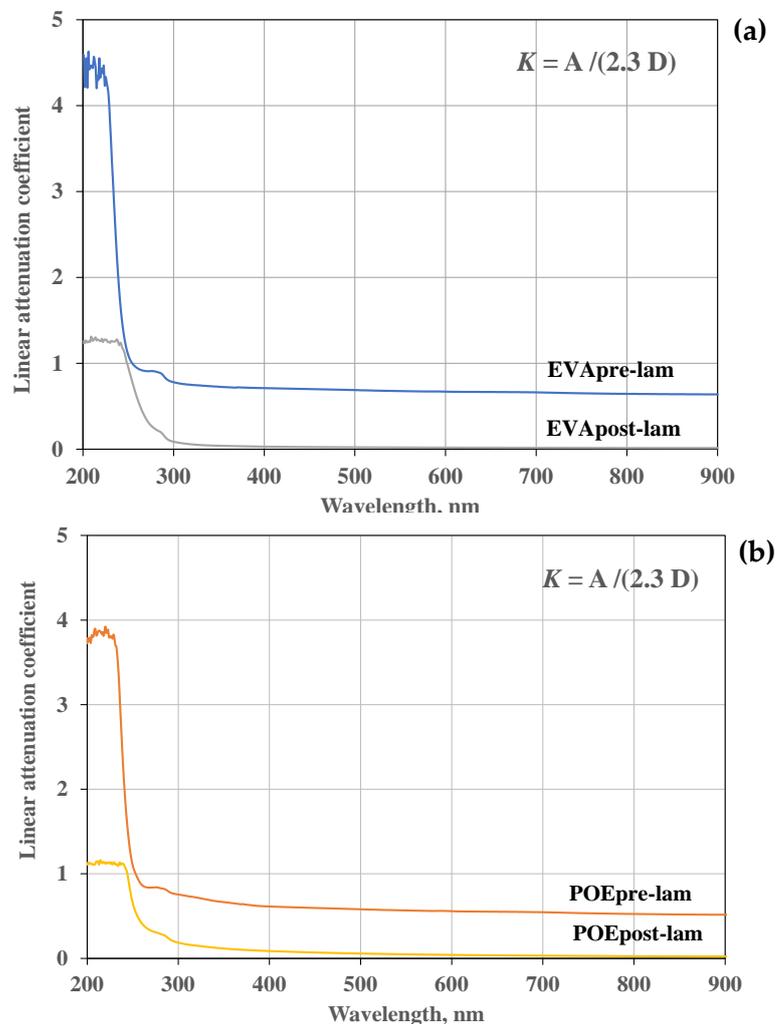
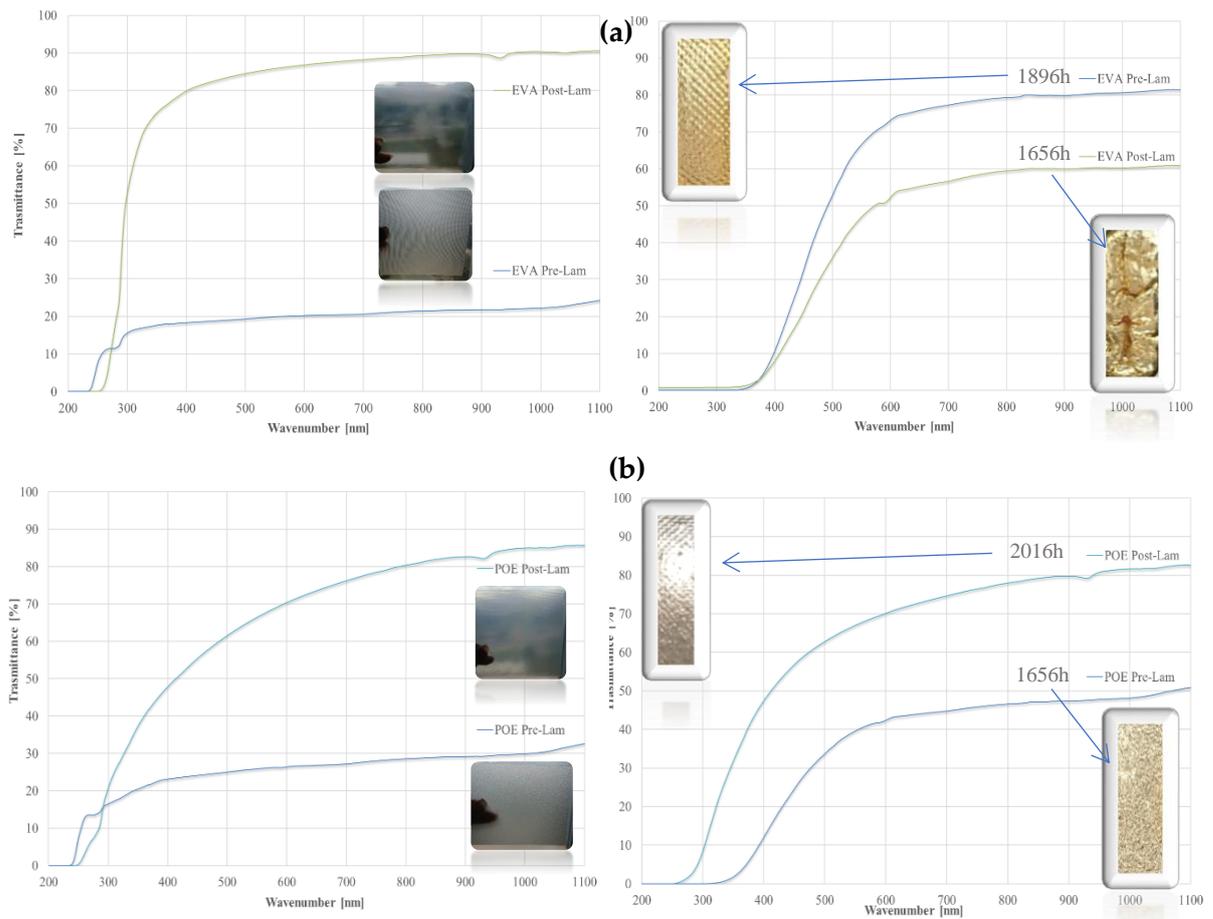


Figura A54: Coefficiente di attenuazione lineare (K) di (a) EVApre-lam e EVApost-lam e (b) POEpre-lam e POEpost-lam

I valori del coefficiente di attenuazione lineare per tutti i campioni sono calcolati utilizzando la formula riportata nelle immagini, ovvero considerando i valori di assorbimento (A) e gli spessori dei campioni (D). Come noto, il materiale è quasi trasparente quando il valore di K è prossimo allo zero. Si nota chiaramente che i campioni EVA post-lam e POE post-lam mostrano valori di K inferiori ai campioni EVA pre-lam e POE pre-lam, soprattutto nel campo del visibile, sebbene gli spessori di entrambi i campioni post-laminati siano due volte superiori alle controparti pre-laminate. Questo comportamento può essere compreso considerando che il processo di laminazione ha un effetto benefico sia nella creazione strutturazione 3D per EVA e POE sia sulla dispersione e distribuzione degli additivi. Inoltre, le piccole spalle a circa 290 nm in tutte le tendenze di k possono essere attribuite alla presenza di molecole stabilizzanti e la loro presenza è chiaramente evidente sia prima che dopo il processo di laminazione. Di seguito, in Fig.A55, vengono riportati gli spettri UV dei campioni in esame, prima dell'esposizione agli UVB e dopo il tempo massimo di fotodegradazione.



**Figura A55: Spettri UV dei campioni (a) EVA Pre e Post-Lam e (b) POE Pre e Post-Lam prima e dopo l'esposizione a UVB**

Mentre, in Fig.A56 si riportano gli spettri UV dei campioni EVA pre-lam e post-lam, POE pre-lam e post-lam dopo essere stati sottoposti ad invecchiamento accelerato con il ciclo giorno – notte in presenza di umidità.

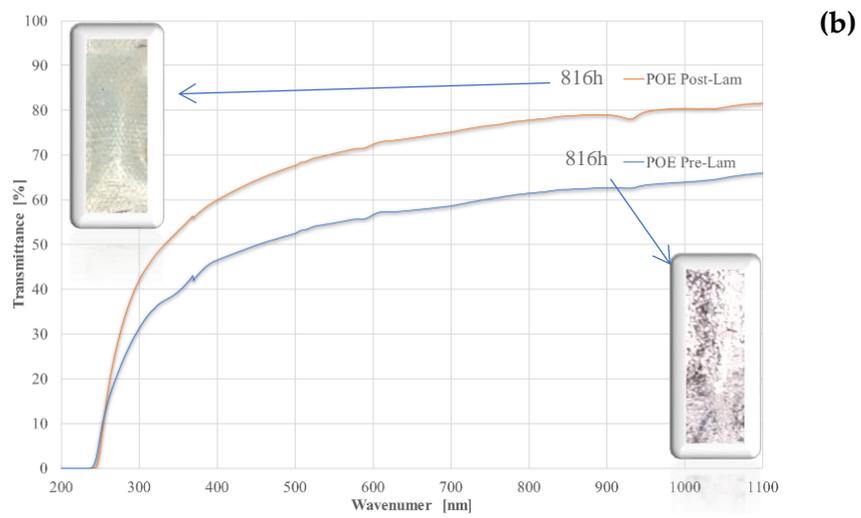
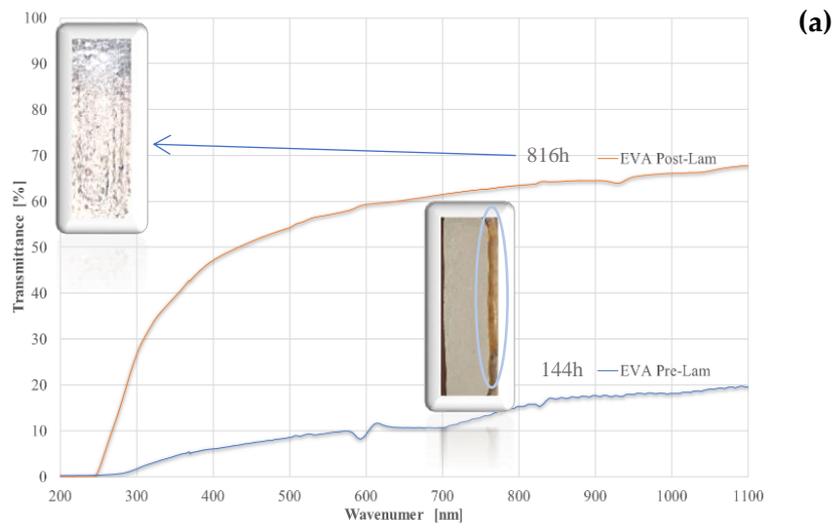


Figura A56: Spettri UV dei Campioni (a) EVA Pre e Post-Lam e (b) POE Pre e Post-Lam dopo l'esposizione al ciclo di umidità giorno-notte a 70-40°C

## Capitolo 6

### *Conclusioni*

Il focus principale di questo lavoro di dottorato è stata la formulazione di nuovi materiali per la produzione di incapsulanti polimerici per moduli fotovoltaici bifacciali HJT. L'attenzione è stata posta su due problematiche in particolare: i) rivisitazione della composizione, in termini di parziale sostituzione di EVA con Poliolefina, di aggiunta di un cocktail di agenti stabilizzanti contenenti anche un metal deactivator e introduzione di un agente promotore di adesione interfacciale; ii) effetto del processo di laminazione sulle proprietà finali dei film polimerici incapsulanti.

I film prodotti dalle miscele EVA/PO, senza e con agente reticolante (CA) e sistemi stabilizzanti (STAB), sono stati formulati mediante miscelazione del fuso, e quindi sottoposti a stampaggio a compressione ad alta temperatura e sotto pressione, simulando un trattamento termico simile a quello sperimentato dai film incapsulanti durante la laminazione e l'assemblaggio dei moduli fotovoltaici.

Tutti i risultati ottenuti evidenziano che l'aggiunta dell'agente reticolante e degli stabilizzanti alla miscela EVA/PO aumenta leggermente la rigidità della miscela ricca di EVA e non si nota alcun effetto benefico sulla rigidità della miscela ricca di PO. A causa della presenza dell'agente reticolante e stabilizzanti, le proprietà di rottura di tutte le miscele EVA/PO diminuiscono leggermente; tuttavia, queste diminuzioni sono inferiori al 10% ed il film ricco di EVA (EVA/PO = 75/25 % wt/wt) può essere considerato un buon candidato per gli incapsulanti fotovoltaici.

La resistenza termica ad alta temperatura delle miscele EVA/PO, cioè tra 300 °C e 400 °C, aumenta con l'aumentare del contenuto di PO. La miscela ricca di EVA contenente agente reticolante e stabilizzanti mostra una maggiore resistenza termica rispetto all'EVA puro contenente agente reticolante e stabilizzanti, evidenziando un effetto benefico dovuto alla presenza di PO a basse quantità.

Per quanto riguarda il comportamento all'invecchiamento accelerato, è da notare che il reticolante non ha alcuna influenza sulla foto stabilità dell'EVA, ma ha un leggero effetto prodegradante nel caso di miscele con polietilene. Tutti i risultati indicano che i sistemi stabilizzanti possono proteggere le varie miscele, ma è molto più efficiente nel caso del polietilene che nel caso dell'EVA.

Nel complesso, gli incapsulanti fotovoltaici devono avere proprietà che siano un compromesso tra buon comportamento meccanico prima dell'esposizione, resistenza termica ad alta temperatura (considerando che i moduli fotovoltaici sono soggetti ad aumenti di temperatura localizzati, hot-spot), trasparenza e resistenza alla foto degradazione durante la loro vita utile e, considerando tutti i risultati ottenuti, la miscela ricca di EVA (EVA/PO = 75/25 % wt/wt) potrebbe essere considerata un buon candidato come incapsulante fotovoltaico, sebbene il suo comportamento alla foto ossidazione sia leggermente peggiore di quello dell'EVA puro.

Per quanto riguarda le miscele contenenti il promotore di adesione (Tegomer), è stato dimostrato che i campioni EVA+TEGOMER+CA+STAB e 75/25 EVA/PO%+TEGOMER+CA+STAB possono ritenersi anch'essi dei buoni incapsulanti per i moduli fotovoltaici bifacciali, in quanto hanno buone proprietà meccaniche, ottiche, buona resistenza alla foto degradazione ed in aggiunta, al contrario dei film polimerici che attualmente vengono prodotti

per questo tipo di applicazione, non contengono agenti silani per favorire l'adesione tra le interfacce dei materiali che costituiscono il modulo fotovoltaico. Infatti, questa cera polare, il tegomer, è stata inserita al fine di favorire l'adesione interfacciale, proprio in sostituzione dei silani ed evitare che questi, durante la vita utile del modulo, sottoposti all'esposizione UV, degradino creando bolle tra le interfacce del modulo fotovoltaico che porteranno in seguito alla delaminazione dello stesso.

L'accurata caratterizzazione dei film EVA e POE pre e post-laminati, forniti dall'azienda, è stata effettuata mediante analisi calorimetrica, reologica e meccanica. I risultati ottenuti suggeriscono che il processo di laminazione ha un effetto benefico sulla strutturazione 3D di entrambi i polimeri, anche se sembra che si ottengano risultati migliori per il POE. Al processo di laminazione, allo stato fuso, la viscosità del POE aumenta, mentre la viscosità dell'EVA diminuisce, probabilmente perché l'EVA subisce una degradazione ad alta temperatura con formazione di acido acetico volatile.

La durabilità, in termini di resistenza alla foto e termo ossidazione, dei film di EVA e POE viene valutata monitorando la formazione di nuove specie contenenti ossigeno, aventi bande di assorbimento nel dominio idrossilico e carbonilico. Il processo di laminazione porta alla formazione di film più resistenti all'ossigeno e questo è esacerbato per il campione POE.

Infine, per riassumere, sebbene sia i film EVA che POE siano considerati idonei per l'incapsulamento di moduli fotovoltaici ad eterogiunzione bifacciale, il film di POE post-lam risulta essere meglio strutturato nel fuso, ha una buona rigidità e duttilità ed è più stabile, in termini di foto e termo ossidazione rispetto a EVA post-lam.

## *Bibliografia*

- [1] Domenico Coiante *“Fotovoltaico Il processo evolutivo e le nuove frontiere”* ENEA Ente per le Nuove tecnologie l’Energia e l’Ambiente 2008 ISBN 88–8286–174-0
- [2] Rapporto Energia e ambiente, vol. 1-2, ENEA, Ente per le nuove tecnologie, l’energia e l’ambiente, 2003, p. 234.
- [3] <https://www.enelgreenpower.com/it/chi-siamo/innovazione/pannelli-fotovoltaici-hjt>
- [4] G. Cattaneo, F. Galliano, V. Chapuis, H.-Y. Li, Ch. Schlumpf, A. Faes, Th. Söderström, Y. Yao, R. Grischke, M. Gragert, Ch. Ballif, L.-E. Perret-Aebi, “Encapsulants characterization for novel photovoltaic module design” 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2014) 147-151, DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-1BV.6.36.
- [5] A. El Amrani, A. Mahrane, F. Y. Moussa, and Y. Boukennous “Solar Module Fabrication” International Journal of Photoenergy (2007) DOI:10.1155/2007/27610
- [6] A. Virtuani, L. Manni, David Pic, Jean-Louis Allary, Edgardo Saucedo “A comprehensive protocol for assessing the quality of the lamination process of thin film glass/glass modules” 31th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2015) 2444-2448, DOI: 10.4229/EUPVSEC20152015-5BV.4.19.
- [7] J. Gaume, Ch. Taviot-Gueho, St. Cros, A. Rivaton, S. Therias, J-L. Gardette, “Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-Barrier Multilayer Encapsulation of organic solar cells” Solar Energy Materials and Solar Cells 99 (2012) 240-249, DOI: 10.1016/j.solmat.2011.12.005.

- [8] E.F. Cuddihy, C. Coulbert, A. Gupta, R. Liang, "Flat-Plate solar array project - Final report, Vol. VII: Module encapsulation" JPL publication 86-31 (1986), DOE/JPL-1012-12.
- [9] W.F. Carroll, P. Schissel "Polymers in solar energy: Applications and opportunities" ACS Symposium Series, (1983). PII: 0097-6156/83/0220-0003\$06.00/0.
- [10] F. J. Pern, "Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Encapsulants for photovoltaic modules: degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability" Die Angewandte Makromolekulare Chemie 252 (1997) 195-216, DOI: 10.1002/apmc.1997.052520114.
- [11] D. C. Corporation, "Develop Silicone Encapsulation Systems for Terrestrial Silicon Solar Arrays," DOE/JPL/954995-80/6, December 1979.
- [12] M. A. Green, "Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years," Progress in Photovoltaics, vol. 13, pp. 447-455, Aug 2005.
- [13] M. Kempe "Overview of scientific issues involved in selection of polymers for pv applications" 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011), DOI: 10.1109 / PVSC.2011.6185851.
- [14] F. de Buyl, "Silicone sealants and structural adhesives," International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 21, pp. 411-422, Oct 2001.
- [15] Heng-Yu Li, Yun Luo, Christophe Ballif & Laure-Emmanuelle Perret-Aebi "Effect of Cooling Press on the Optical Transmission Through Photovoltaic Encapsulants" Polymer-Plastics Technology and Engineering 54 (2015) 416–424, DOI: 10.1080/03602559.2014.958778
- [16] H.-Y. Li, L.-E. Perret-Aebi, V. Chapuis, C. Ballif, Yun Luo "The effect of cooling press on the encapsulation properties of crystalline photovoltaic

modules: residual stress and adhesion" *Progress In Photovoltaics: Research And Applications* 23 (2015) 160–169, DOI: 10.1002/pip.2409

[17] M.D. Kempe, G.J. Jorgensen, K.M. Terwilliger, T.J. McMahon, Ch.E. Kennedy, T.T. Borek, "Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 4 (2007) 315-329, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.009.

[18] P. Klemchuk, M. Ezrin, G. Lavigne, W. Holley, J. Galica, S. Agro "Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules" *Polymer Degradation and Stability* 55, 3 (1997) 347-365, DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00162-0

[19] A. Charki, R. Laronde, D. Bigaud "Accelerated degradation testing of a photovoltaic module," *Journal of Photonics for Energy* 3,1 (2013) 1-10, DOI: 10.1117/1.JPE.3.033099

[20] M.C.C. de Oliveira, A.S. Alves Cardoso Diniz, M. Machado Viana, V. de Freitas Cunha Lins "The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 2299-2317, DOI: 10.1016/j.rser.2017.06.039

[21] S. Jiang, K. Wang, H. Zhang, Y. Ding, Q. Yu "Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as the encapsulant" *Macromolecular Reaction Engineering* 9 (2015) 522-529, DOI: 10.1002/mren.201400065

[22] H.M. Walwil, A. Mukhaimer, F.A. Al-Sulaiman, S.A.M. Said "Comparative studies of encapsulation and glass surface modification impacts on PV performance in a desert climate" *Solar Energy* 142 (2017) 288-298, DOI: 10.1016/j.solener.2016.12.020

- [23] F. Dkhichi, B. Oukarfi, Y. El Kouari, D. Ouoba, A. Fakkar "Neural network-based integration of MPPT and diagnosis of degradation for photovoltaic module" *Opt Quantum Electron* (2016) DOI 10.1007/s11082-015-0355-3
- [24] C. Ferrara, D. Philipp "Why Do PV Modules Fail?" *Sci Direct* 15 (2012) 379-387, DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.046
- [25] P. Hülsmann, K. Weiss "Simulation of water ingress into PV-modules: iec-testing versus outdoor exposure" *Solar Energy* 115 (2015) 347-353, DOI: 10.1016/j.solener.2015.03.007
- [26] N.C. Park, J.S. Jeong, B.J. Kang, D.H. Kim "The effect of encapsulant discoloration and delamination on the electrical characteristics of photovoltaic module" *Microelectronics Reliability* 53 (2013) 1818-1822, DOI: 10.1016/j.microrel.2013.07.062.
- [27] M. Gagliardi, P. Lenarda, M. Paggi "A reaction-diffusion formulation to simulate EVA polymer degradation in environmental and accelerated ageing conditions" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 164 (2017) 93-106, DOI: 10.1016/j.solmat.2017.02.014
- [28] A. Ammala, S. Batemana, K. Deana, E. Petinakis, P. Sangwana, S. Wonga, et al. "An overview of degradable and biodegradable polyolefins" *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1015-1049 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002
- [29] E. Yousif, R. Haddad "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review" *Springer Plus* 2, 1 (2013) 398, DOI: 10.1186/2193-1801-2-398
- [30] A. Ndiaye, A. Charki, A. Kobi, C.M.F. Kébé, P.A. Ndiaye, V. Sambou "Degradations of silicon photovoltaic modules: a literature review" *Solar Energy* 96 (2013) 140-151, DOI: 10.1016/j.solener.2013.07.005

- [31] T. Kojima, T. Yanagisawa "Ultraviolet-ray irradiation and degradation evaluation of the sealing agent EVA film for solar cells under high temperature and humidity" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85 (2005) 63-72 DOI: 10.1016/j.solmat.2004.04.007
- [32] J. Jin, S. Chen, J. Zhang "UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents" *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 725-732 DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.020
- [33] J.W. Gooch "Encyclopedic dictionary of polymers. Ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA, E/VAC)" Springer, New York (2007) 377 and 381
- [34] A. Badiee, R. Wildman, I. Ashcroft "Effect of UV Aging on Degradation of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) as Encapsulant in Photovoltaic (PV) Modules" *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VII, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 9179 (2014) 1–7, DOI: 10.1117/12.2062007
- [35] P.M. Visakh, Y. Arao "Thermal degradation of polymer blends" *Composites and Nanocomposites-Springer International Publishing* (2015), p. 54
- [36] L. Peike, C. Purschke, K.A. Weiss, M. Köhl, M. Kempe "Towards the origin of photochemical EVA discoloration" In: *Proceedings of the 39th IEEE photovoltaic specialists conference* (2013) 1579–1584 DOI: 10.1109/PVSC.2013.6744447
- [37] F.J. Pern "Luminescence and absorption characterization of ethylene-vinyl acetate encapsulant for PV modules before and after weathering degradation" *Polymer Degradation and Stability* 41 (1993) 125-139, DOI: 10.1016/0141-3910(93)90035-H
- [38] A. Badiee, I.A. Ashcroft, R.D. Wildman "The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and

encapsulant" *International Journal of Adhesion and Adhesives* 68 (2016) 212-218 DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008

[39] A. Sinha, O.S. Sastry, R. Gupta "Nondestructive characterization of encapsulant discoloration effects in crystalline-silicon PV modules" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 155 (2016) 234-242, DOI: 10.1016/j.solmat.2016.06.019

[40] W. Stark, M. Jaunich "Investigation of ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA" *Polymer Testing* 30 (2011) 236, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.12.003

[41] F.P. La Mantia, V. Malatesta, M. Ceraulo, M.C. Mistretta, P. Koci "Photooxidation and photostabilization of EVA and cross-linked EVA" *Polymer Testing*, 51 (2016) 6-12, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.01.018.

[42] A.W. Czanderna, F.J. Pern, "Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996) 101-181, DOI: 10.1016/0927-0248(95)00150-6.

[43] F.J. Pern, "Factors that affect the EVA encapsulant discoloration rate upon accelerated exposure", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41/42 (1996) 587-615, DOI: 10.1016/0927-0248(95)00128-X

[44] F.J. Pern, S.H. Glick, "Thermal processing of EVA encapsulants and effects of formulation additives", *Conference Record of 25th IEEE Photo- voltaic Specialists Conference* (1996)1251-1254, DOI: 10.1109 / PVSC.1996.564359.

[45] F.J. Pern, "EVA encapsulants for photovoltaic modules: degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 252 (1997) 195 - 216 (4523), DOI: 10.1002/apmc.1997.052520114.

[46] L.-E. Perret-Aebi, H.-Y. Li, R. Théron, G. Roeder, Y. Luo, T. Turlings, R. F. M. Lange, C. Ballif "Insights on EVA lamination process: Where do the bubbles

- come from?" 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2010) 4036-4038, DOI: 10.4229/25thEUPVSEC2010-4AV.3.24.
- [47] E. F. Cuddihy, C. D. Coulbert, A. Gupta, and R. Liang, "Electricity from Photovoltaic Solar Cells, Flat-Plate Solar Array Project Final Report, Volume VII: Module Encapsulation," DOE/JPL-1012-125, 1986
- [48] J.H. Wohlgemuth, T. Silverman, D.C. Miller, P. McNutt, M.D. Kempe and M. Deceglie, "Evaluation of PV module field performance", 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (2015), DOI: 10.1109/PVSC.2015.7356132.
- [49] N.G. Dhere, M.B. Pandit, "Study of delamination in acceleration tested pv modules", 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001) 572-575, Publ. Number: FSEC-PF-426-01.
- [50] G.J. Jorgensen, T.J. McMahon, "Accelerated and outdoor aging effects on photovoltaic module interfacial adhesion properties", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2008) 519–527, DOI: 10.1002/pip.826.
- [51] D.R. Coulter, E.F. Cuddihy, E.P. Pluedmann, "Chemical bonding technology for terrestrial photovoltaic modules" (1983) 1-65, DOE: JPL-1012-91.
- [52] J.L. Koenig, F.J. Boerio, E.P. Plueddemann, J. Miller, P.B. Willis, E.F. Cuddihy, "Chemical bonding technology: direct investigation of interfacial bonds" (1986) 1-58, DOE: JPL-1012-120.
- [53] V. Chapuis, S. Pelisset, M. Ræis-Barneoud, H.-Y. Li, C. Ballif, L.-E. Perret-Aebi, "Compressive-shear adhesion characterization of PVB and EVA at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 22 (2014) 405–414, DOI: 10.1002/pip.2270.

- [54] T.J. McMahon, G.J. Jorgensen, "Adhesion and thin-film module reliability", 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conference (2006) 2062-2065, DOI:10.1109/WCPEC.2006.279908.
- [55] D.C. Miller, E. Annigoni, A. Ballion, J.G. Bokria, L.S. Bruckman, D.M. Burns, X. Chen, J. Feng, R.H. French, S. Fowler, Ch.C. Honeker, M.D. Kempe, H. Khonkar, M. Köhl, L.-E. Perret-Aebi, N.H. Phillips, K.P. Scott, F. Sculati-Meillaud, J.H. Wohlgemuth, "Degradation in PV encapsulant strength of attachment: An interlaboratory study towards a climate-specific test" IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (2016), DOI: 10.1109 / PVSC.2016.7749556.
- [56] T. Burns and M. D. White and J. Naumovitz and K. Nanjundiah, "Improved performance encapsulation film based on polyolefin" Materials Science (2012), DOI: 10.4229/27THEUPVSEC2012-4BV.2.47.
- [57] M.C. López-Escalante, L.J. Caballero, F. Martín, M. Gabás, A. Cuevas, J.R. Ramos-Barrado "Polyolefin as PID-resistant encapsulant material in PV modules" Solar Energy Materials and Solar Cells, 144 (2016) 691-699, DOI: 10.1016/j.solmat.2015.10.009.
- [58] B. Adothu, P. Bhatt, S. Zele, J. Oderkerk, F.R. Costa, S. Mallick, "Investigation of newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant principle properties for the c-Si PV module application" Materials Chemistry and Physics 243 (2020) 122660, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122660.
- [59] M. Rodriguez-Vazquez, Ch.M. Liauw, N.S. Allen, M. Edge, E. Fontan, "Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms" Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 154-164, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.034.

- [60] NS. Allen, M. Edge (Eds.), "Fundamental of polymer degradation and stabilization of polyolefins" Elsevier: Applied Science, Essex, UK (1992).
- [61] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.-L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre, Ph. Dubois, "Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation" *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1873-1882, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.021.
- [62] X.-M. Shi, J. Zhang, D.-R. Li, Sh.-J. Chen, "Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents" *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009) 2358–2365, DOI: 10.1002/app.29659.
- [63] Sh. Chen, J. Zhang, J. Su, "Effect of hot air aging on the properties of ethylene vinyl acetate copolymer and ethylene-acrylic acid copolymer blends" *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (2009) 1166–1174, DOI: 10.1002/app.29506.
- [64] J.C. Schlothauer, C. Peter, Ch. Hirschl, G. Oreski, B. Röder, "Non-destructive monitoring of ethylene vinyl acetate crosslinking in PV-modules by luminescence spectroscopy" *Journal of Polymer Research* 24, (2017) 233, DOI: 10.1007/s10965-017-1409-y.
- [65] J.C. Schlothauer, K. Grabmayer, I. Hintersteiner, G.M. Wallner, B. Röder, "Non-destructive 2d-luminescence detection of EVA in aged PV modules: correlation to calorimetric properties, additive distribution and a clue to aging parameters" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 159 (2017) 307-317, DOI: 10.1016/j.solmat.2016.09.011.
- [66] X. Gu, Y. Pang, Ch.-C. Lin, K. Liu, T. Nguyen, J.W. Chin, "Linking accelerated laboratory and outdoor exposure results for PV polymeric materials - a mechanistic study of EVA", *Reliability of Photovoltaic Cells*,

Modules, Components, and Systems VI, 8825 (2013) 88250L, DOI: 10.1117/12.2024532.

[67] Sh. Deng, Zh. Zhang, Ch. Ju, J. Dong, Zh. Xia, X. Yan, T. Xu, G. Xing, "Research on hot spot risk for high-efficiency solar module" *Energy Procedia*, 130 (2017) 77-86, DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.399.

[68] H.J. Solheim, H.G. Faer, E.A. Sorheim, S.E. Foss, "Measurement and simulation of hot spots in solar cells" *Energy Procedia* 38 (2013) 183-189, DOI: 10.1016/j.egypro.2013.07.266.

[69] M. Simon, E.L. Meyer, "Detection and analysis of hot-spot formation in solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 106-113, DOI: 10.1016/j.solmat.2009.09.016.

[70] DR. Moore "An introduction to the special issue on peel testing". *International Journal of Adhesion and Adhesives* 28 (2008) 153–157, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2007.01.001

[71] ASTM Standard Test Method D6862-11 for 90-degree peel resistance of adhesives.

[72] ASTM Standard Test Method D3983-98 for measuring strength and shear modulus of non-rigid adhesives by the thick adherend tensile-lap specimen.

[73] D.-A. Mendels, S. A. Page, Y. Leterrier, J.-A. E. Manson "A Modified Double Lap-Shear Test As A Mean To Measure Intrinsic Properties Of Adhesive Joints" *ECCM-9, European Conference on Composite Materials* (2000)

[74] Hadavina H, Kawashita L, Kinloch AJ, Moore DR, Williams JG. "A numerical analysis of the elastic-plastic peel test" *Engineering Fracture Mechanics* 73 (2006) 2324–2335 DOI: 10.1016/j.engfracmech.2006.04.022

[75] P.Rahul-Kumara, A.Jagota, S.J.Bennison, S.Saigal." Interfacial failures in a compressive shear strength test of glass/polymer laminates" *International*

Journal of Solids and Structures 37 (2000) 7281-7305, DOI: 10.1016/S0020-7683(00)00199-2

[76] K. Schneider, B. Lauke, W. Beckert "Compression Shear Test (CST) – a convenient apparatus for the estimation of apparent shear strength of composite materials" Applied Composite Materials 8 (2001) 43–62 DOI:10.1023/A:1008919114960

[77] N. Tz. Dintcheva, F. P. La Mantia, V. Malatesta "Effect of different dispersing additives on the morphology and the properties of polyethylene-based nanocomposite films" Express Polymer Letters 5 (2011) 923–935 DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.90

[78] M. Gardette, A. Perthue, J.L.Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias. "Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content" Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 2383-2390, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.

[79] J.L. Gardette, A. Rivaton, S. Therias, "Photodegradation processes in polymeric materials" in n.s. allen (ed.), "photochemistry and photophysics of polymer materials", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA (2010) 569-601, DOI:10.1002/9780470594179.

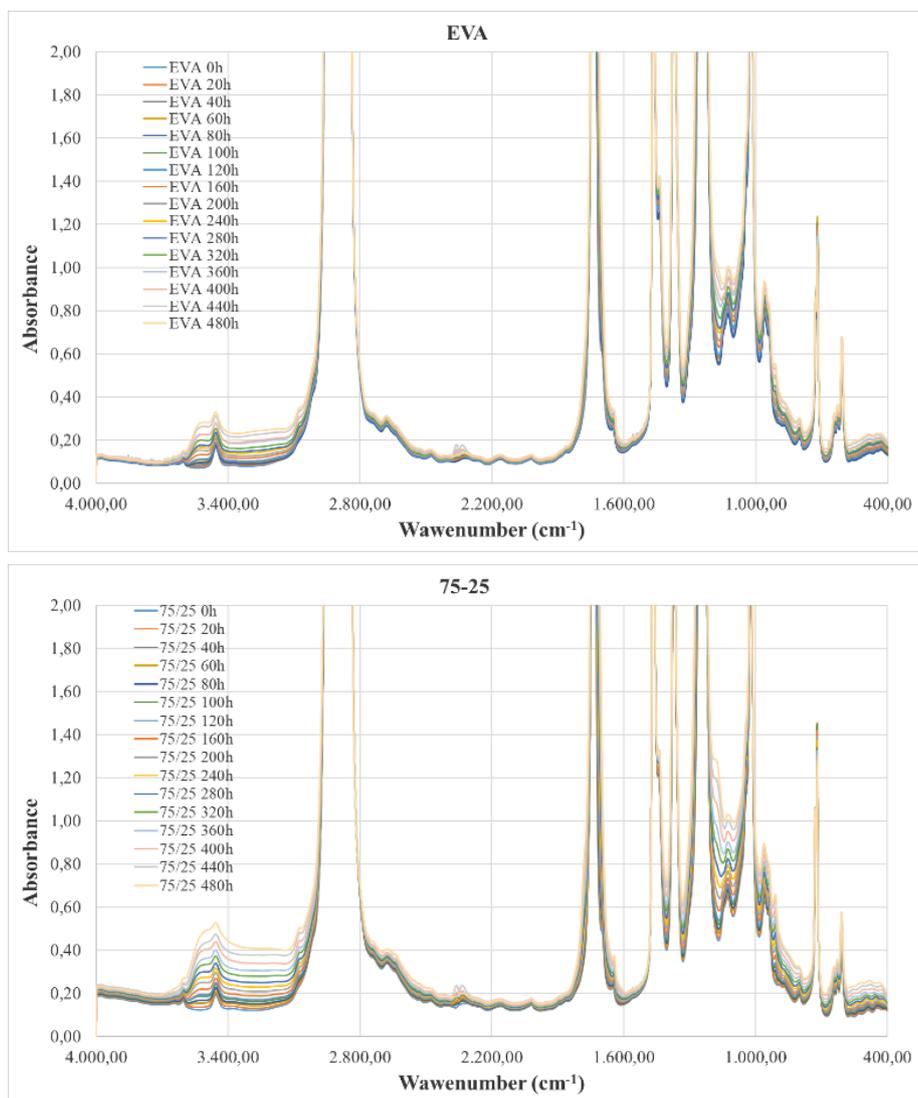
[80] S. Therias, N.Tz. Dintcheva, J.L. Gardette, F.P. La Mantia,"Photooxidative behaviour of polyethylene/polyamide-6 blends" Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 522-526, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.017.

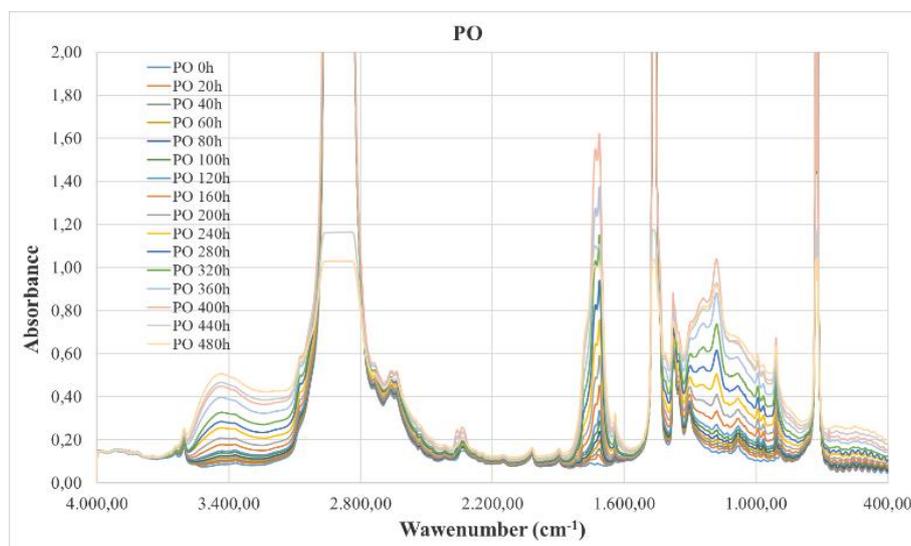
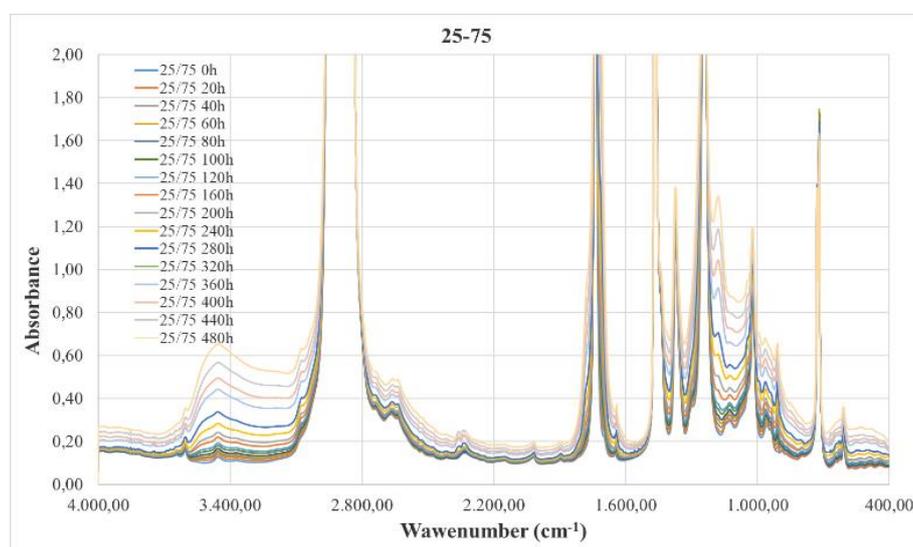
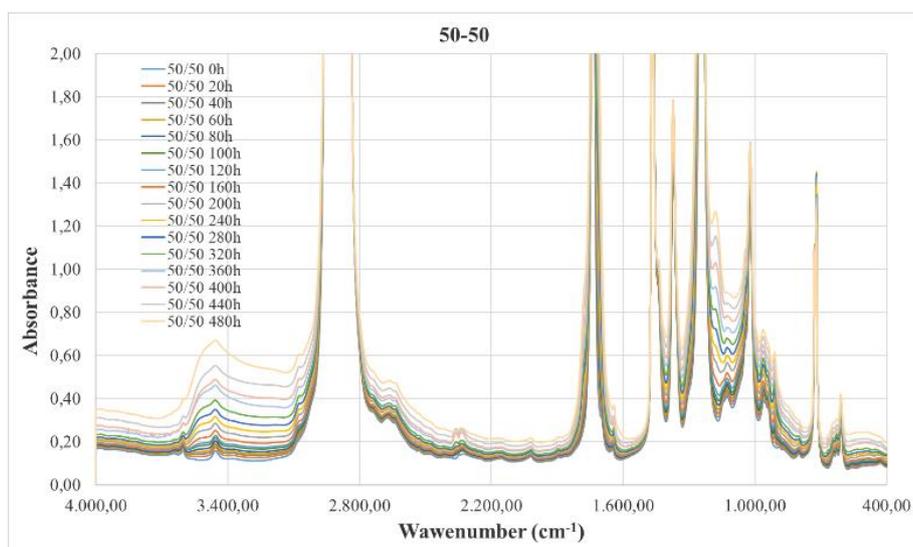
[81] M. Gagliardi, P. Lenarda, M. Paggi "A reaction-diffusion formulation to simulate EVA polymer degradation in environmental and accelerated ageing conditions" Solar Energy Materials & Solar Cells 164 (2017) 93-106, DOI: 10.1016/j.solmat.2017.02.014

[82] J. Kim, M. Rabelo, S. Parvathi Padi, H. Yousuf, E-C. Cho, and J. Yi 3 “A Review of the Degradation of Photovoltaic Modules for Life Expectancy” 14 (2021), DOI: 10.3390/it14144278

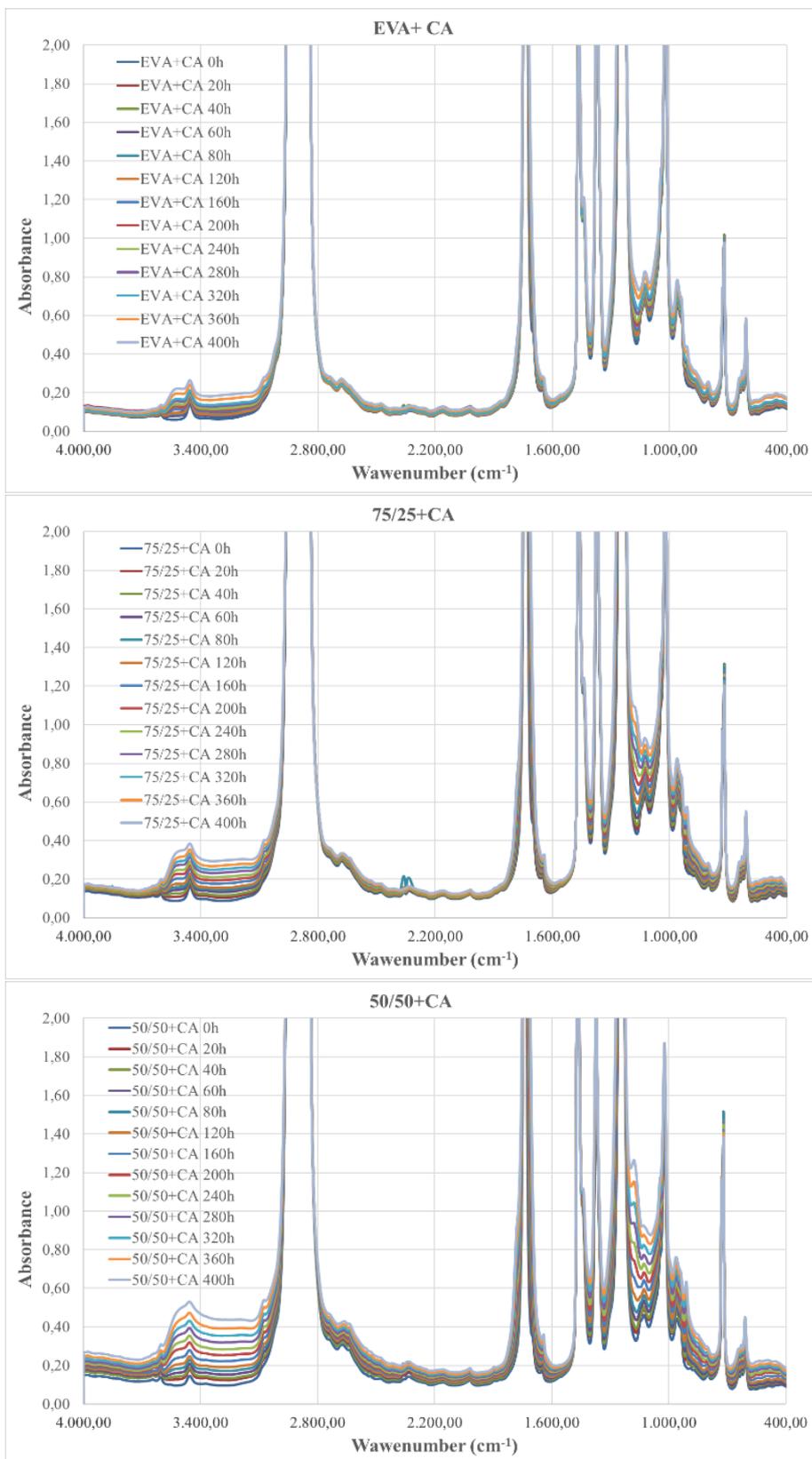
# Appendice

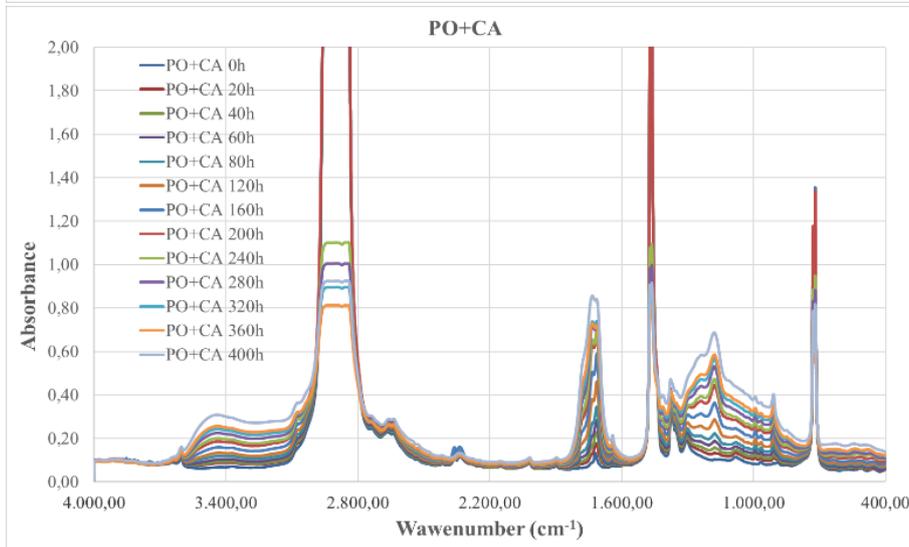
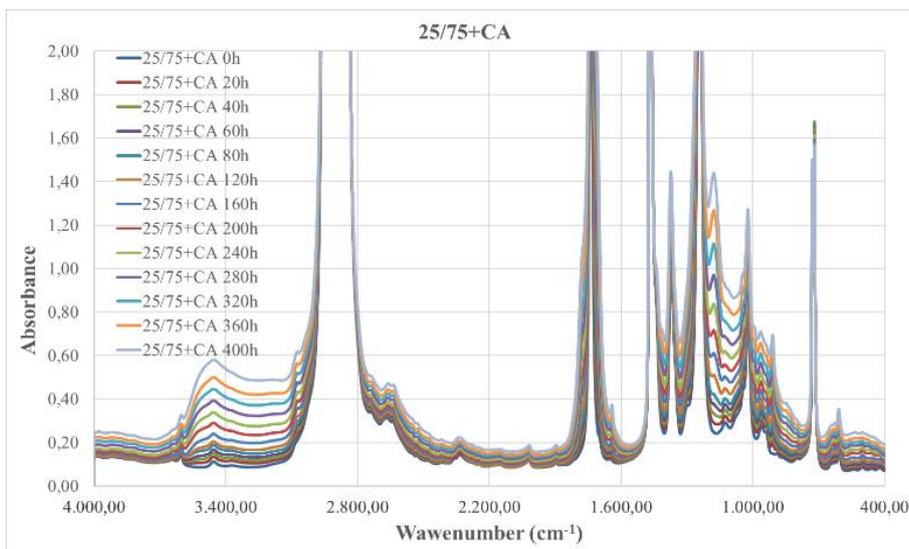
*Spettri FTIR EVA/PO wt./wt. %*



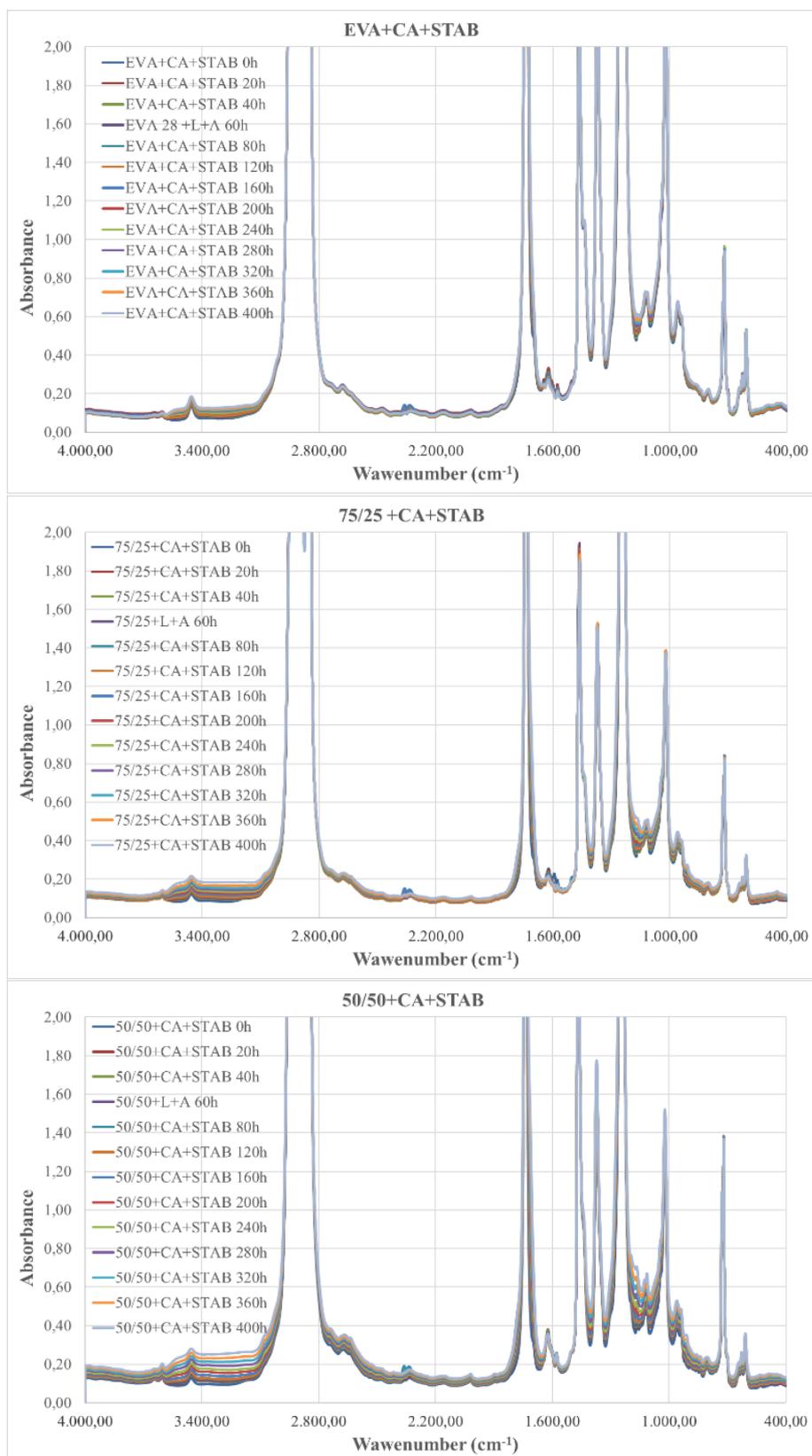


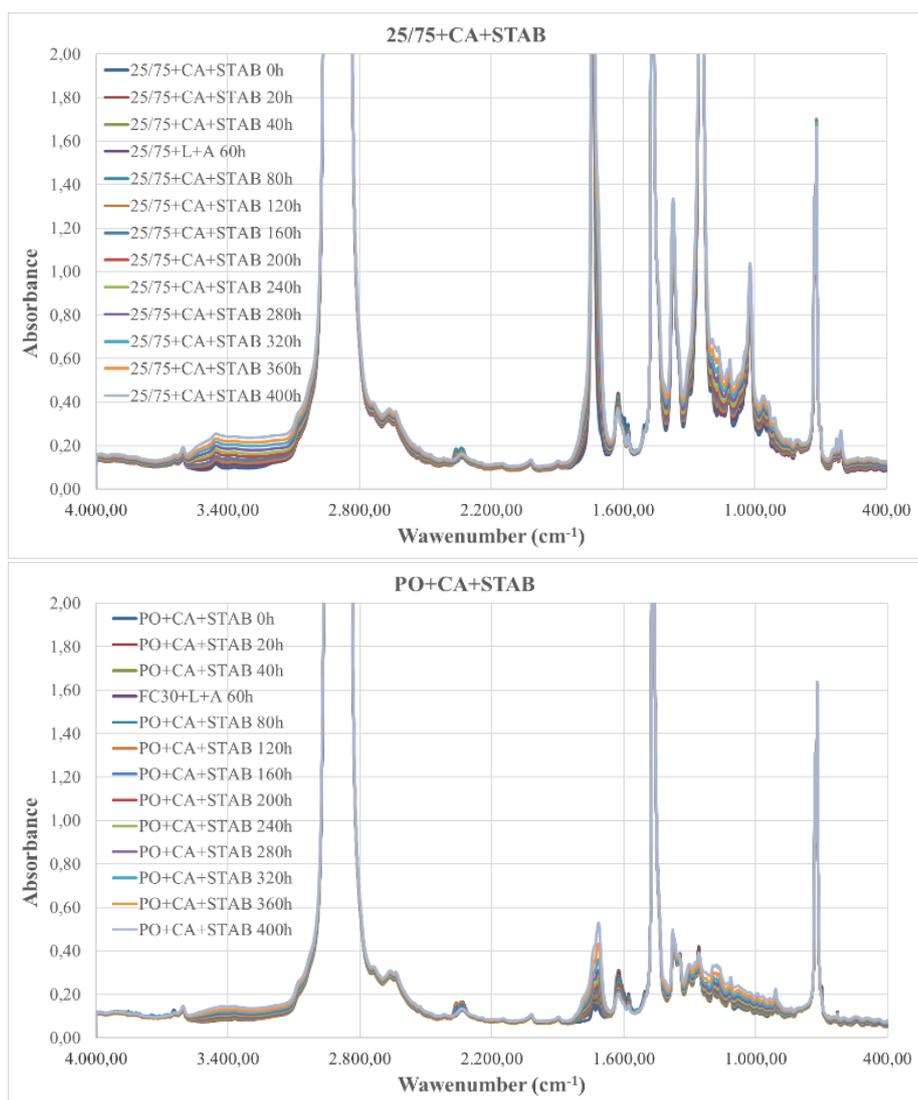
**Spettri FTIR EVA/PO wt./wt.% + Crosslinking Agent (CA)**



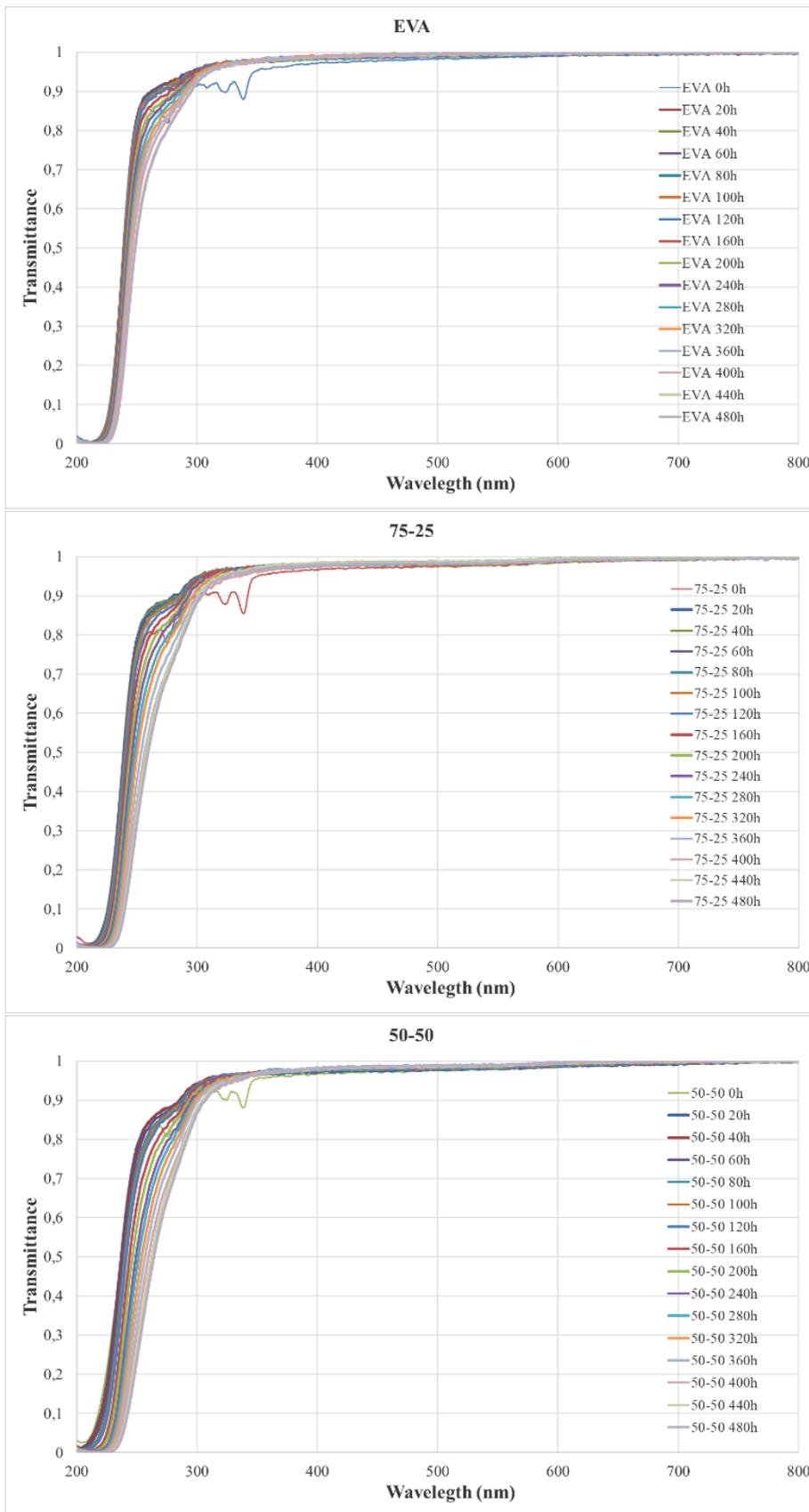


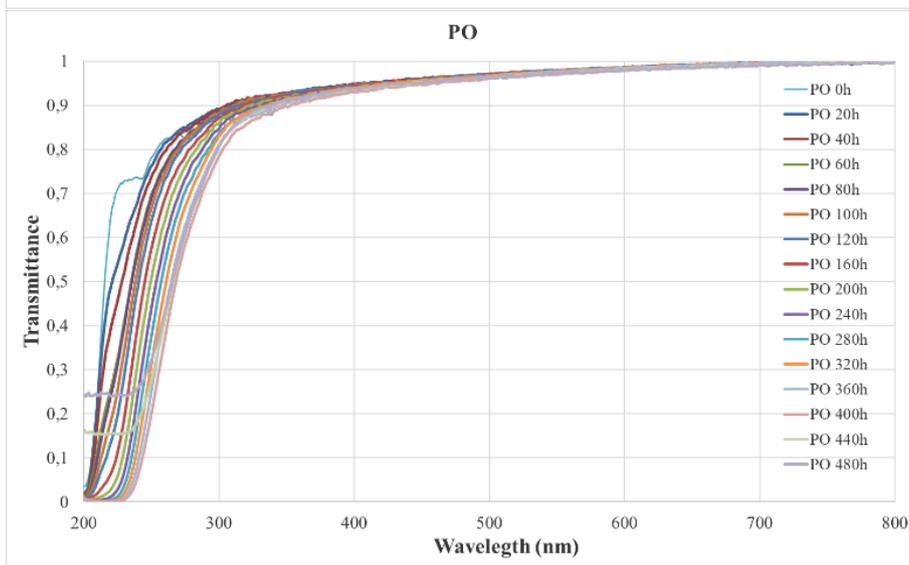
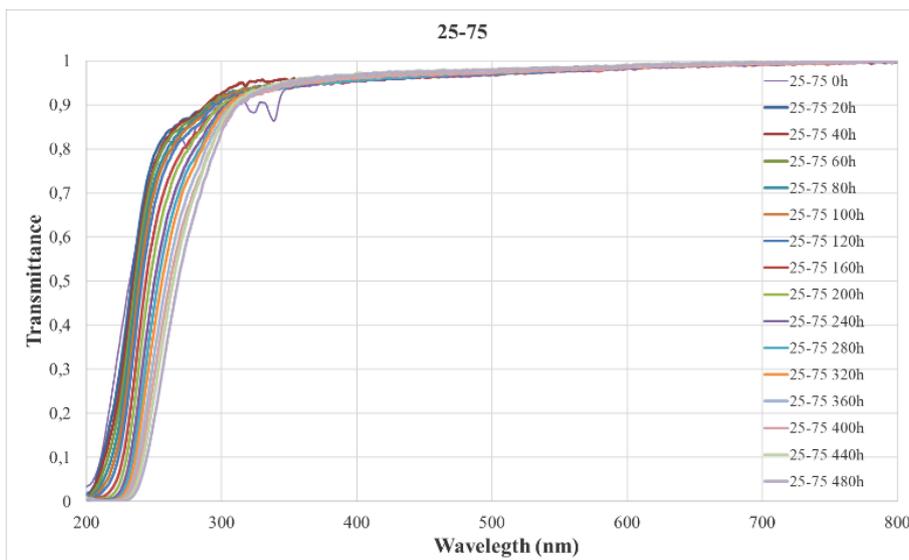
**Spettri FTIR EVA/PO wt./wt.% + Crosslinking Agent (CA) + Stabilizzanti (STAB)**



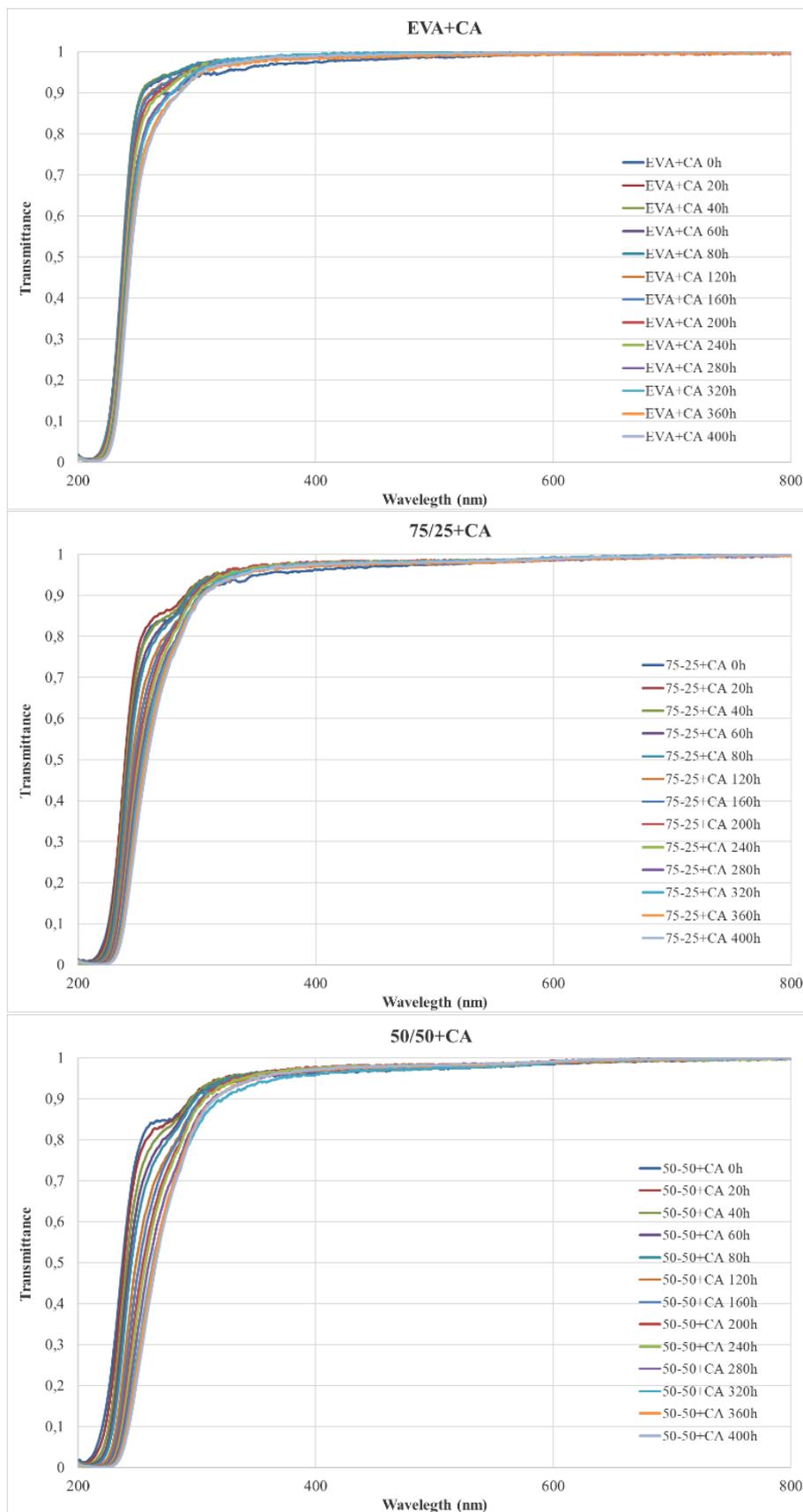


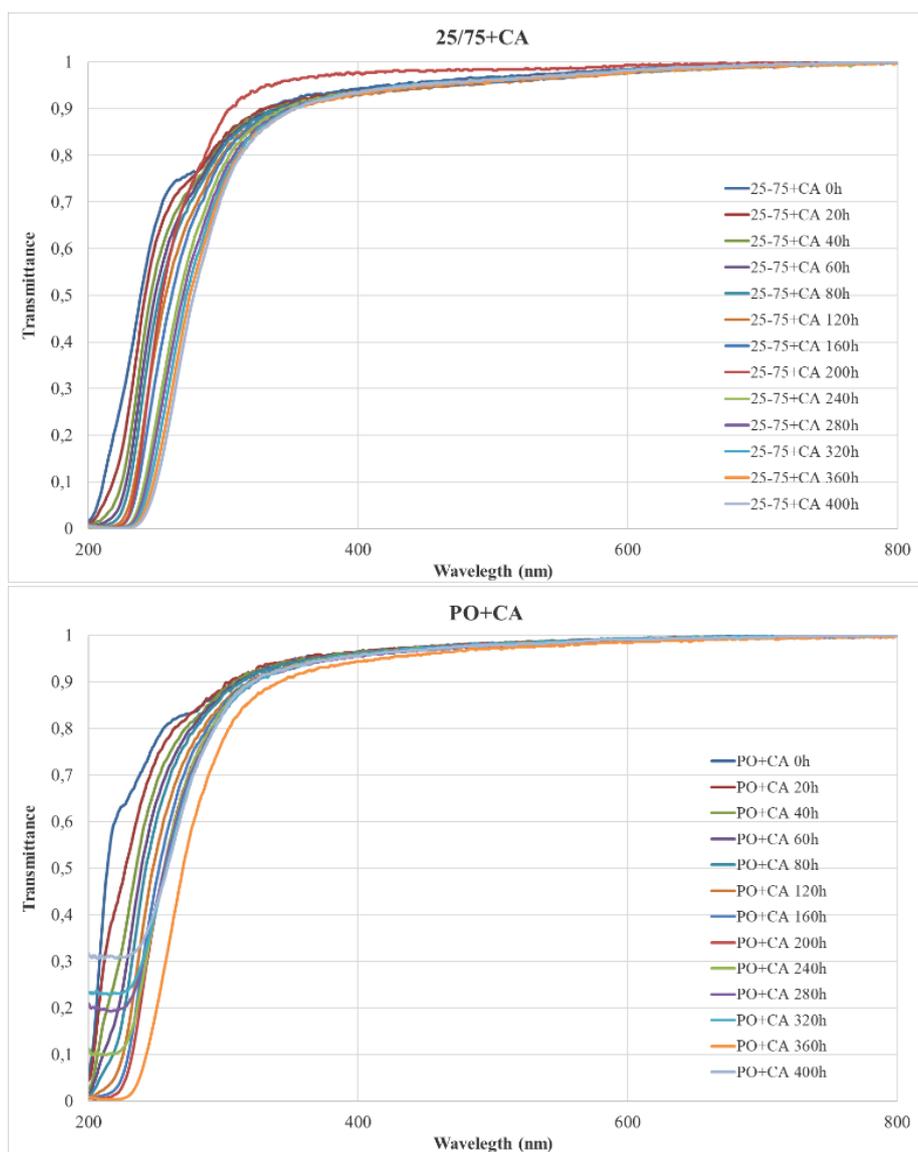
*Spettri UV-visible EVA/PO wt./wt.%*



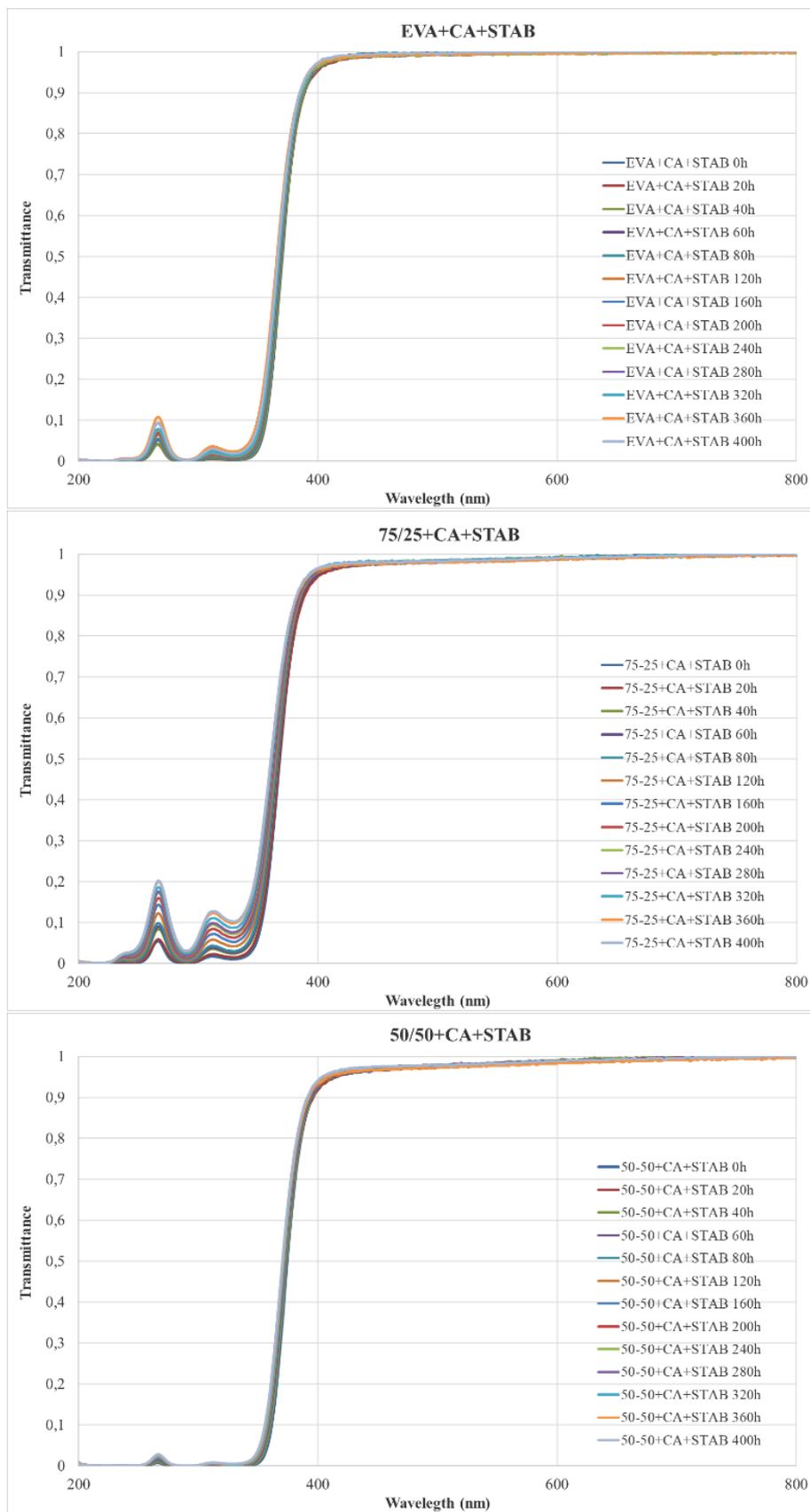


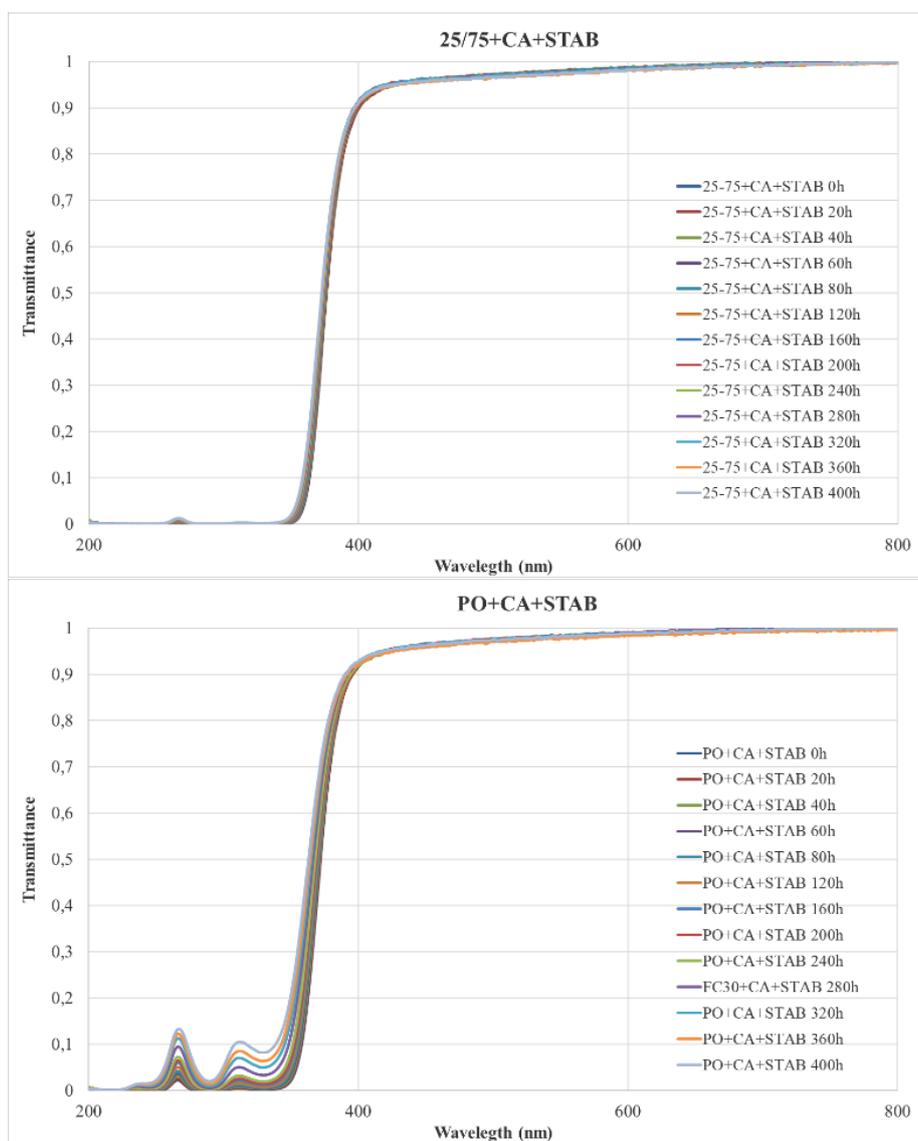
**Spettri UV-visible EVA/PO wt./wt.% + Crosslinking Agent (CA)**



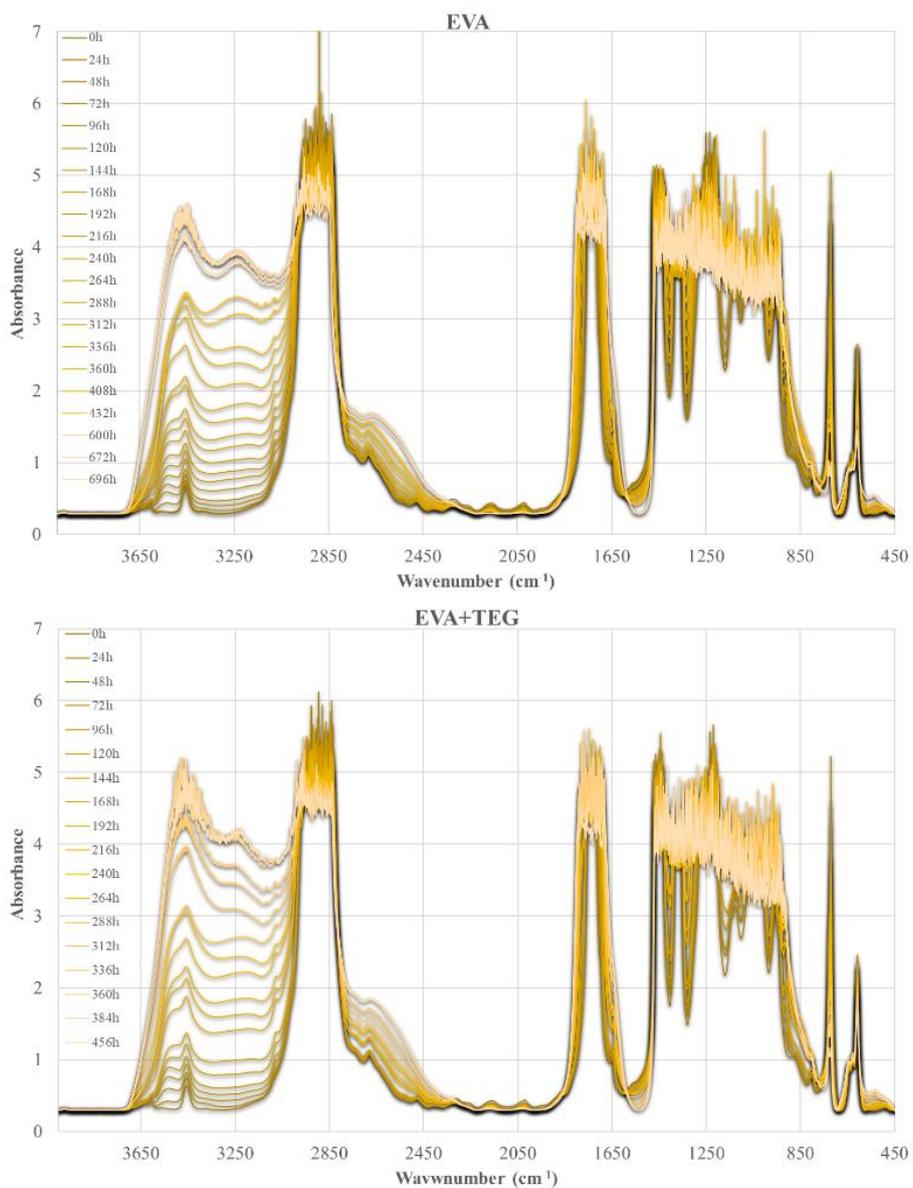


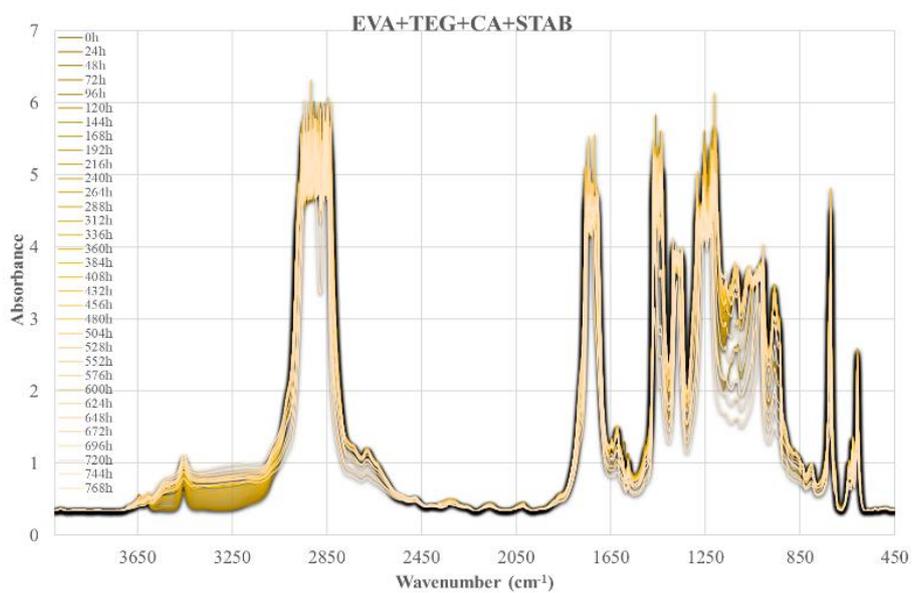
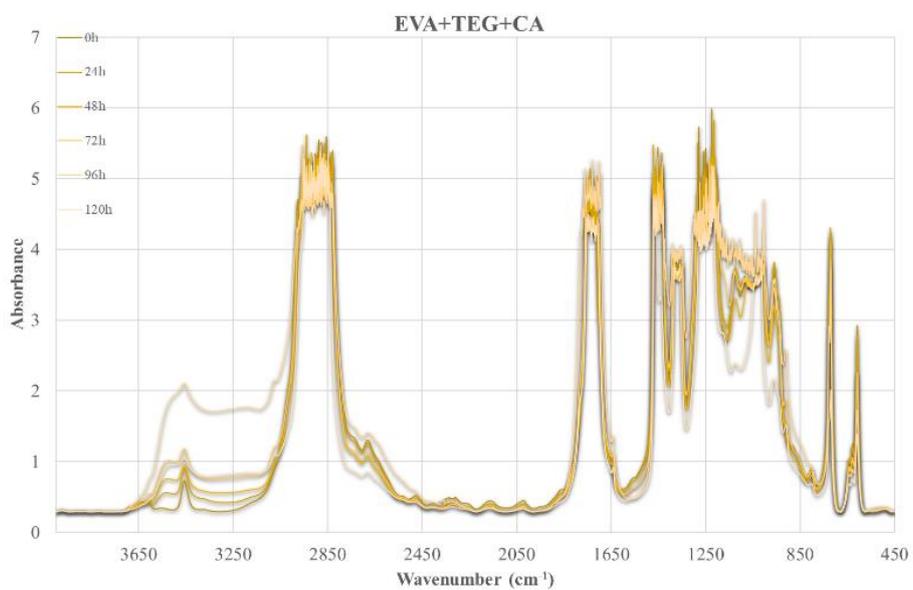
*Spettri UV-visible EVA/PO wt./wt.% + Crosslinking Agent (CA) + Stabilizers (STAB)*





**Spettri FTIR di EVA con e senza Promotore di Adesione, Crosslinking Agent e Stabilizzanti**





*Spettri FTIR di EVA/PO con e senza Promotore di Adesione, Crosslinking Agent e Stabilizzanti*

