



**HAL**  
open science

# Étude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques

Stéphane Ogier

► **To cite this version:**

Stéphane Ogier. Étude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0396 . tel-01917458

**HAL Id: tel-01917458**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01917458>**

Submitted on 25 Nov 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



# THESE

Pour l'obtention du titre de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par:

**Stéphane OGIER**

Préparée au sein du

CEA Liten – Département des Technologies Solaires

---

## ETUDE ET OPTIMISATION DE PROCEDES D'ENCAPSULATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

---

Thèse soutenue le 23 Novembre 2017 à Metz

Devant le jury composé de :

Bruno FAYOLLE	Professeur à l'ENSAM ParisTech	Président
Eric DARGENT	Professeur à l'Université de Rouen Normandie	Rapporteur
Valérie GAUCHER	Professeure à l'Université de Lille	Rapporteur
Anatoli SERGHEI	Chargé de recherche, CNRS – Université de Lyon	Examineur
Marion VITE	Ingénieure de recherche, CEA Liten	Examineur
David CHAPRON	Maître de conférence à l'Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Marc PONCOT	Maître de conférence à l'Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Isabelle ROYAUD	Professeure à l'Université de Lorraine	Directrice de thèse
Gary ELLIS	Directeur de recherche, CSIC (Espagne)	Invité
Béatrice ALLARD-BRETON	Ingénieure de recherche, CRRA Arkema	Invitée
Manuel HIDALGO	Ingénieur de recherche, CRRA Arkema	Invité
Patrice BOURSON	Professeur à l'Université de Lorraine	Invité

*LMOPS - EA 4423 - 2, rue E. Belin 57070 Metz*

*Institut Jean Lamour –UMR 7198- Département SI2M – Equipe 304 – 2 allée A. Guinier 54000 Nancy  
Université de Lorraine - Pôle M4: Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique*







# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir relu et analysé de manière fine mon travail de thèse mais aussi de m'avoir évalué lors de ma soutenance.

Je souhaite remercier les personnes que j'ai le plus côtoyées durant ces trois années de thèse : Dr. Marion Vite et Dr. Manuel Hidalgo. Marion, ingénieure de recherche au CEA Liten / INES et Manuel, ingénieur de recherche à Arkema CRRA, je tiens à vous remercier pour toujours avoir été présents dans toutes les étapes de ma thèse et de m'avoir transmis tant de connaissances ! Je n'en serais pas là sans vous, encore mille mercis !

Dans le montage complexe de ma thèse, j'ai également eu le soutien de mes directeurs de thèse à l'Université de Lorraine : Pr. Isabelle Royaud, Dr. Marc Ponçot et Dr. David Chapron. Isabelle et Marc de l'Institut Jean Lamour (IJL), et David du Laboratoire des Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) m'ont permis de découvrir tant de sujets divers et variés. Bien sûr, je ne peux pas oublier Pr. Patrice Bourson, une personnalité tellement attachante ! Sans vous, je n'aurais pas eu également l'opportunité d'effectuer tant de collaborations. Je vous en remercie. J'ai vraiment apprécié de tous vous avoir à mes côtés tout au long de ma thèse.

Merci au Dr. Béatrice Allard-Breton et Stéphanie Bruel de l'entreprise Arkema CRRA de m'avoir fait découvrir le monde de la spectroscopie RMN (et pour les bons moments passés ensemble !). Cette collaboration nous a mené à expérimenter au sein du Centre Européen de Résonance Magnétique Nucléaire à Très Hauts Champs à Lyon avec l'équipe de David Gajan et d'Anne Lesage. Je les remercie pour leur accueil ! Je remercie également Dr. Stéphane Bizet et David Deperrois de l'entreprise Arkema CERDATO pour leur aide lors des mesures diélectriques de l'EVA. Je souhaite également remercier Dr. Anatoli Serghei, chargé de recherche au CNRS, pour m'avoir ouvert ses portes de son laboratoire pour les mesures diélectriques des résines acryliques photopolymérisables. Je remercie grandement l'équipe Dubble de l'ESRF et plus particulièrement Dr. Daniel Hermida Merino de m'avoir accueilli tant d'heures sur la ligne BM26. Je souhaite enfin remercier Dr. Nadège Brun de m'avoir fait découvrir le monde de la chimométrie !

Je souhaite également remercier François-Xavier et Chloé, mes stagiaires qui ont grandement contribué à mes travaux de thèse. Merci ! Et bonne chance pour vos futures carrières ☺ !

Je n'aurai jamais eu l'opportunité d'effectuer cette thèse sans mes encadrants de mes précédentes expériences. Merci au Pr. Laurent David et au Pr. Didier Léonard de m'avoir donné la chance de travailler au NIST près de Washington D.C. à la fin de mon école d'ingénieur Polytech Lyon. What a chance to get the opportunity to work with Dr. Xiaohong Gu and Dr. Tinh Nguyen in the Engineering Lab at NIST. Thank you!

A tous les doctorants et personnes travaillant au LMOPS, merci pour votre accueil toujours autant chaleureux (oui, oui, vous avez beau venir d'une contrée froide, votre accueil ne l'est pas !). Les doctorants (devenus pour la plupart docteurs) Joris, Marie (oui, le petit Stéphane est Doc'), Christyves, Ludo' (ok, tu n'es pas du LMOPS, mais c'est tout comme !), Elise, Imed, Alban, Wahab, Hassan et enfin la dernière-née, la petite Sarah, à qui je dois également beaucoup en cette fin de thèse, qu'est-ce que j'ai kiffé d'être avec vous ! Une très très bonne équipe ! Mais aussi Ninel (Madame l'enseignante docteure de CentraleSupélec) et Alex', je ne sais pas comment vous avez réussi à me supporter si souvent ☺ (j'attends la prochaine plancha et j'insisterai à dire que je suis lyonnAIS et non pas lyonnE). Aux permanents du labo LMOPS, Thomas, Mario (ou Marco, comme tu veux), Marc, Quény (ok, *quasi* permanent), Hadrien, Céline, Jean-

Claude, Stéphanie, Sidi, Nicolas, merci pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eu ensemble (et merci pour tes blagues Jean-Claude).

A tous mes amis doctorants et permanents de l'Institut Jean Lamour, Martin (quel homme musclé !), Roxanne (Rooodooxane, you don't ... Ok j'arrête !), Khaoula, Adrien, Sarah, Hélène, Nico, David, Olivier, je vous remercie pour tous les bons moments passés ensemble ! Grâce à vous, je suis devenu semi-pro au tarot ;)

Les collègues (devenus amis) du CEA, passés ou encore au CEA, Fabi (tu sais où se situe Carcassonne ?), Mélo, Julien, Thomas, Thomas petit, Rémy (tu ne veux pas faire un mi-temps EDF ?), Vince' (merci pour l'hébergement, pauvre SDF que je suis), Ornella, Marina, Phil', Paul M, Guillaume, Eric P, Eric G, Damien, François, Estelle, Bertrand, Frank, Lionel, Hervé, Loïc, Yannick, Marc-Antoine, Sacha, Olivier, Marc et Maryline un grand merci pour tous les moments passés ensemble. Une petite dédicace particulière au bureau 338 du Lynx 4 avec Paul L (Cavaillon capitale du melon !), Ben, Amandine (encore encore encore encore encore merci), Rémi, Camille (prochain voyage : la Namibie), Sarah (☺) et Jaudia, j'espère que vous perpétuerez la journée bonne humeur (et c'est vraiment le cas de le dire, je suis chanceux de vous avoir eu comme voisins !!).

Mais aussi aux copains doctorants du CEA, Nouha (promis j'arrête de te parler de percolation, même à la machine à café !), Clém' mon acolyte des CPV (on arrête les cartes postales !), Arnaud le trompettiste, ou le saxophoniste, ou le guai luron, Julien, mon remplaçant acrobate, Eicko, Mouhannad, Elvira (garde-moi une place à Rome), Hélène, Tristan, Audrey, Elise, Quentin, et tant d'autres, je vous souhaite bon courage pour vos futures aventures, j'ai réellement apprécié de passer du temps avec chacun d'entre vous !

A mes amis d'enfance (ou presque) Ben, AL, Flo, Thib', Zaz, Doud', Helo, Dan, Lucie, Marie, Alex', je pense que je vous ai laaaaagement assez saoulé avec la thèse ! Maintenant c'est fait, promis j'arrête de pourrir nos soirées ! Aux copains d'école d'ingénieur, Pierre-Lo', Ced', Ced<sup>2</sup>, Nada, Pierrot, Sim', Chloé (c'est faiiiiit !), Jerem', Gab', Willou, Judy et tous les autres, on fête ça sous peu ! Je ne peux évidemment pas oublier mes amis pompiers de ma petite caserne d'Yzeron mais aussi des Erasmus de Grèce ! Merci pour votre soutien ! To conclude this part, I would thank all my friends that I met at NIST : Debbie, Mark, Kidding, Alice, Nick & Jess, Bertrand, Anthony, Pierre, Kar Tean, Pierrot, Désiré and all others from the EL.

Enfin, je ne peux pas oublier ma famille. Mes grands-parents, oncles et tantes, cousins et cousines, mes sœurs, Audrey et Anaïs, Ben mon beaufr' adoré, mes parents, Fred et Mymy, je vous en ai fait voir de toutes les couleurs durant ces trois années... Je ne pourrais jamais assez vous remercier pour tout le soutien que vous m'avez apporté. Cette thèse vous est dédiée.

## **Etude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques**

Les cellules photovoltaïques (PV) des modules ou panneaux solaires, sont protégées des agressions extérieures par des résines polymères encapsulantes qui, pour la plupart, sont des matériaux élastomériques réticulés. L'optimisation et le contrôle de l'étape d'encapsulation peut permettre un gain de productivité et augmenter la durée de vie des modules, ce qui réduit les coûts de l'électricité générée. Deux voies ont ainsi été explorées dans ce travail :

1) La première concerne l'étude de l'état de réticulation de l'encapsulant majoritairement utilisé actuellement ; celui-ci est mis en œuvre sous forme de feuilles ou films. Une faible réticulation de l'encapsulant peut mener, entre autres, à son fluage lors de son utilisation, impactant directement la durée de vie du module. Il est donc important de suivre le niveau de réticulation de l'encapsulant lors des opérations de contrôle.

2) La deuxième voie concerne des études autour d'un nouveau procédé d'encapsulation. En effet, le procédé industriel actuel inclut une étape dite de « lamination », pendant laquelle l'encapsulant sous forme de film est fondu et réticulé autour des cellules. Cela crée potentiellement des contraintes thermomécaniques pouvant limiter la durée de vie des modules PV. De plus, cette étape nécessite un temps relativement long de mis en oeuvre. Le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation où l'encapsulant en film est remplacé par un encapsulant liquide permettrait de diminuer les coûts de production tout en augmentant potentiellement la durée de vie des modules.

S'agissant de la première voie ci-dessus, nous nous sommes focalisés sur l'encapsulant majoritairement employé actuellement, sous forme de films, qui est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle connu sous le nom d'EVA. Pour améliorer ses propriétés, celui-ci est réticulé à l'état fondu lors de la mise en œuvre du module. Il est donc primordial de pouvoir évaluer son taux de réticulation par des méthodes directes ou indirectes. Nous avons d'abord étudié le mécanisme de réticulation de l'EVA par spectroscopie RMN. Ensuite, l'impact de cette réticulation sur les propriétés optiques, diélectriques et calorimétriques puis sur la microstructure du matériau, a été évalué. Enfin, des comparaisons entre méthodes de détermination du taux de réticulation ont été effectuées. Une approche originale intégrant le développement d'un protocole de mesure non destructif reposant sur l'analyse chimométrique (étude statistique) de spectres Raman a aussi été réalisée. Parmi les résultats obtenus, il a été montré qu'une des méthodes calorimétriques, celle appelée « Fusion/Recristallisation », et la méthode basée sur l'analyse spectrale Raman, corrélaient bien avec la méthode directe de référence (rhéologie).

S'agissant de la deuxième voie, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation de nouvelles formulations acryliques encapsulantes, développées conjointement avec un nouveau procédé d'encapsulation. Ces formulations, initialement liquides, présentent l'avantage de pouvoir être photopolymérisées à température ambiante, ce qui conduit à une réduction notable du temps de cycle de production ainsi que de l'énergie thermique nécessaire. Nous avons d'abord étudié la rhéologie de ces liquides pour optimiser leur dépôt sur les cellules PV. Ensuite, leurs cinétiques de polymérisation ont été investiguées. Différents moyens de caractérisation telles que la DSC, la spectroscopie Raman ou encore l'analyse diélectrique de la conductivité ont été employés pour suivre ces cinétiques. Des propriétés rhéologiques en adéquation avec le procédé et la polymérisation très rapide de ces encapsulants ont été démontrées.

Après les études concernant les deux voies d'encapsulation, on s'est attaché à les comparer. Il a été montré que d'un point de vue des performances électriques ainsi que de la tenue en vieillissement, le nouveau procédé présente des performances au moins aussi bonnes, mettant en évidence la pertinence de cette nouvelle voie par encapsulation liquide, en principe, plus productive.

Mots clé : Photovoltaïque, encapsulant, polymère, DSC, spectroscopie Raman, chimométrie.



## **Study and optimization of encapsulation processes for solar cells**

Photovoltaic cells, placed within modules forming solar panels, are protected from environmental stresses by polymeric encapsulants, which are mainly crosslinked elastomers. The optimization and the control of the encapsulation step have a twofold interest, increasing PV module lifetime and decreasing fabrication time, leading to a decrease of the cost of generated electricity. This twofold way is thus investigated in this thesis:

- 1) The first one concerned the study of the crosslinking degree of the main encapsulant used currently. Poor crosslinking level can cause creep, directly impacting module lifetime. To overcome this problem, the improvement of the quality control by the evaluation of the crosslinking degree after the current encapsulation process (through lamination of encapsulant foils), allowing to increase the PV module lifetime ;
- 2) The second way concerned the study of a new encapsulation process. Indeed, the current lamination process potentially creates stresses on the PV cells (essentially due to a difference of thermal dilatation of components), which as a consequence may limit the PV module lifetime. Moreover, this step required a relatively long processing time. To overcome this problem, the development of a new encapsulation process through a liquid encapsulant decreases the production costs of PV modules and potentially increase their lifetime.

Concerning the first way, we focused on one main industrial PV polyolefin encapsulant, EVA, a copolymer composed of ethylene and vinyl acetate with several formulations. EVA is crosslinked in the molten state during module fabrication, *i.e.* during the lamination process, which improves its final properties. Thus, the degree of crosslinking must be evaluated with different direct and indirect methods (rheology, calorimetry and spectroscopy). In this first part, the work focused on the determination of the EVA crosslinking mechanism by solid state NMR spectroscopy. In the second part, the impact of the crosslinking reaction is demonstrated on the optical, dielectric, calorimetric and rheological properties and on the microstructure. Lastly, this crosslinking degree is measured via two calorimetric methods based on the DSC thermogrammes and correlated to the rheological reference method. An original non-destructive approach based on chemometrics (a statistical study) of Raman spectra is proposed and tested. The “Melt/Freeze” method from DSC analysis and the Raman spectroscopy method have shown good relation with the reference rheological results and could be considered as methods implemented in PV industries.

The second part of the thesis proposes a new encapsulation process based on novel acrylic encapsulation formulations together with the process development itself. These encapsulants are initially liquid and they polymerize at room temperature via photopolymerization, decreasing significantly the time and the energy required to encapsulate cells. The work is divided in two parts. First, the rheology of formulations is examined to optimize the deposition on the PV cells. Second, the conversion kinetics are investigated to optimize the speed of this novel process. Different characterization methods, such as DSC, Raman spectroscopy and the dielectrical analysis of the conductivity have been used to track the conversion kinetics. The good rheological properties and the very fast conversion of the novel encapsulants allowed to confirm the development of this new fast encapsulation process.

Finally, both encapsulation processes are compared. Electrical performances of PV cells are measured before and after encapsulation as well as before and after ageing cycles. It has been revealed that the new encapsulation process shows a potential advantage and has the same stability face to ageing than the current process.

Key words: Photovoltaic, encapsulant, polymer, DSC, Raman spectroscopy, chemometrics.



# Glossaire

<b>ACP</b>	<i>Analyse en Composantes Principales</i>
<b>AM1.5</b>	<i>(indice) Air Mass 1.5</i>
<b>COP 21</b>	<i>Conference Of the Parties 21</i>
<b>CTM</b>	<i>Cell To Module (rendement)</i>
<b>DRX</b>	<i>Diffraction des Rayons X</i>
<b>DSC</b>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<b>DSC MF</b>	<i>DSC Melt Freeze</i>
<b>DSC RE</b>	<i>DSC Residual Enthalpy</i>
<b>DSC SN</b>	<i>DSC Self Nucleation</i>
<b>DSC SSA</b>	<i>DSC Successive Self nucleation and Annealing</i>
<b>EL</b>	<i>ELectroluminescence</i>
<b>ENR</b>	<i>ENergies Renouvelables</i>
<b>EVA</b>	<i>Ethylène-co-Acétate de Vinyle</i>
<b>FID</b>	<i>Free Induction Decay</i>
<b>fXL</b>	<i>Fully Crosslinked</i>
<b>HDPE</b>	<i>High Density PolyEthylene</i>
<b>IEC</b>	<i>International Electrotechnical Commission</i>
<b>IRTF</b>	<i>InfraRouge à Transformée de Fourier</i>
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>ITRPV</b>	<i>International Technology Roadmap for PhotoVoltaic</i>
<b>LCOE</b>	<i>Levelized Cost Of Energy</i>
<b>MCR ALS</b>	<i>Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square</i>
<b>PLS</b>	<i>Partial Least Square (regression)</i>
<b>POR</b>	<i>PolyOléfines Réticulables</i>
<b>PTFE</b>	<i>PolyTétraFluoroEthylène</i>
<b>PV</b>	<i>PhotoVoltaïque</i>
<b>PVB</b>	<i>PolyVinyl Butyral</i>
<b>Raman LAM</b>	<i>Raman Longitudinal Acoustical Mode</i>
<b>RMN</b>	<i>Résonance Magnétique Nucléaire</i>
<b>RMSE</b>	<i>Root Mean Square Error</i>
<b>SAXS</b>	<i>Small Angle X-Rays Scattering</i>
<b>TBEC</b>	<i>Tert-Butylperoxy 2-Ethylhexyl Carbonate</i>
<b>UV</b>	<i>UltraViolet</i>
<b>uXL</b>	<i>UnCrosslinked</i>
<b>VFTH</b>	<i>Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse</i>
<b>WAXS</b>	<i>Wide Angle X-Rays Scattering</i>



# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Procédés d'encapsulation des cellules photovoltaïques et matériaux associés .....</b>	<b>7</b>
1.1 Procédés d'encapsulation .....	10
1.1.1 Procédé par lamination (voie film).....	10
1.1.2 Procédé par voie liquide .....	14
1.1.2.1 Avec des formulations thermopolymérisables.....	14
1.1.2.2 Avec des formulations photopolymérisables aux UV.....	15
1.2 Les mécanismes de polymérisation et de réticulation radicalaire .....	17
1.2.1 La polymérisation en chaîne radicalaire.....	19
1.2.1.1 L'amorçage .....	19
1.2.1.2 La propagation.....	22
1.2.1.3 Le transfert.....	23
1.2.1.4 La terminaison.....	23
1.2.2 Cinétique de polymérisation radicalaire.....	24
1.2.2.1 Expression générale de la cinétique de polymérisation radicalaire.....	24
1.2.2.2 Effet d'inhibition et de retardement cinétique.....	25
1.2.3 La réticulation chimique.....	26
1.3 L'Éthylène-co-Acétate de Vinyle (EVA).....	27
1.3.1 Généralités sur l'EVA .....	28
1.3.1.1 Structure chimique .....	28
1.3.1.2 Procédés de synthèse et de mise en forme.....	29
1.3.2 La cristallisation thermique de l'EVA.....	30
1.3.2.1 Morphologie cristalline.....	30
1.3.2.2 Germination.....	32
1.3.2.3 Cinétique de cristallisation isotherme, modèle d'Avrami.....	38
1.3.2.4 Cinétique de cristallisation non-isotherme, modèle d'Ozawa .....	39
1.4 Les formulations acryliques .....	40
1.4.1 Généralités sur la photopolymérisation.....	40
1.4.1.1 Principe .....	40
1.4.1.2 Les photoamorceurs .....	41
1.4.1.3 Rappel cinétique et effet de gel.....	42
1.4.2 Les formulations acryliques photopolymérisables .....	43
1.4.2.1 Structure chimique .....	43
1.4.2.2 Propriétés optiques et système d'irradiation UV.....	43
<b>Chapitre 2. Techniques expérimentales.....</b>	<b>47</b>
2.1 Spectroscopies UV-Visible et Raman .....	50
2.1.1 Interaction lumière-matière .....	50
2.1.2 La spectroscopie UV-Visible .....	51

2.1.2.1	<i>Principes</i> .....	51
2.1.2.2	<i>Dispositif expérimental</i> .....	52
2.1.3	La spectroscopie Raman.....	52
2.1.3.1	<i>Théorie de la diffusion Raman</i> .....	52
2.1.3.2	<i>Dispositif expérimental</i> .....	54
2.2	Chimiométrie.....	54
2.2.1	Analyse en composantes principales (ACP).....	55
2.2.2	Méthode d'analyse multivariée de courbes (MCR-ALS).....	56
2.2.3	Analyse par les moindres carrés partiels (PLS).....	58
2.3	Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	59
2.3.1	Principes.....	59
2.3.2	Description d'un spectre RMN.....	61
2.3.2.1	<i>Le déplacement chimique</i> .....	61
2.3.2.2	<i>L'aire des signaux</i> .....	61
2.3.2.3	<i>Le couplage scalaire spin-spin</i> .....	62
2.3.3	Caractérisation des polymères par spectroscopie RMN.....	62
2.3.3.1	<i>Différence entre la RMN en solution et la RMN du solide</i> .....	62
2.3.3.2	<i>Dispositif expérimental</i> .....	63
2.4	Diffraction des rayons X en transmission.....	64
2.4.1	Analyse de la diffraction aux grands angles (WAXS).....	65
2.4.2	Analyse de la diffusion aux petits angles (SAXS).....	65
2.4.3	Dispositif expérimental.....	65
2.5	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	66
2.5.1	Analyse standard des caractéristiques thermiques des matériaux.....	66
2.5.2	Dispositif expérimental.....	67
2.5.3	DSC SSA: Successive Self-nucleation and Annealing.....	68
2.6	Rhéologie.....	71
2.6.1	Principes et définitions.....	71
2.6.2	Mesures dynamiques en fréquence.....	73
2.6.3	Dispositif expérimental.....	75
2.7	Analyse diélectrique dynamique.....	75
2.7.1	Principes.....	75
2.7.2	Dispositif expérimental.....	78
<b>Chapitre 3. Encapsulation photovoltaïque par voie film : étude du copolymère Ethylène-co-Acétate de Vinyle (EVA)..... 81</b>		
3.1	Détermination du mécanisme chimique de réticulation par spectroscopie RMN.....	84
3.1.1	Présentation des échantillons.....	84
3.1.2	Analyse RMN du proton <sup>1</sup> H.....	85
3.1.2.1	<i>Comparaison des spectres RMN <sup>1</sup>H solide et RMN <sup>1</sup>H liquide de l'EVA non réticulé</i> .....	85
3.1.2.2	<i>Analyse RMN <sup>1</sup>H du solide de l'EVA réticulé à différents degrés</i> .....	86
3.1.3	Analyse RMN du carbone <sup>13</sup> C.....	89
3.1.3.1	<i>Interprétation du spectre RMN <sup>13</sup>C solide de l'EVA non réticulé</i> .....	89
3.1.3.2	<i>Analyse RMN <sup>13</sup>C du solide de l'EVA réticulé à différents degrés</i> .....	91

3.2	Impact de la réticulation sur les propriétés et la microstructure.....	94
3.2.1	Evolution des propriétés.....	94
3.2.1.1	<i>Propriétés optiques</i> .....	94
3.2.1.2	<i>Propriétés diélectriques</i> .....	96
3.2.1.3	<i>Propriétés thermiques</i> .....	98
3.2.2	Microstructure de l'EVA.....	100
3.2.2.1	<i>Identification de la phase cristalline et de sa composition chimique</i> .....	100
3.2.2.2	<i>Détermination du taux de cristallinité</i> .....	102
3.2.2.3	<i>Cinétique de cristallisation</i> .....	106
3.3	Méthodes de détermination du degré de réticulation de l'EVA.....	111
3.3.1	Introduction.....	111
3.3.1.1	<i>Présentation des expériences</i> .....	111
3.3.1.2	<i>Préparation des échantillons</i> .....	113
3.3.2	Technique de référence : mesures rhéologiques du module mécanique.....	113
3.3.3	Méthode de l'enthalpie résiduelle (RE) par DSC.....	118
3.3.3.1	<i>Description de la méthode RE</i> .....	118
3.3.3.2	<i>Limitations de la méthode</i> .....	120
3.3.3.3	<i>Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence</i> .....	124
3.3.4	La méthode de fusion / cristallisation (MF).....	126
3.3.4.1	<i>Description de la méthode MF</i> .....	126
3.3.4.2	<i>Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence</i> .....	127
3.3.4.3	<i>Détermination de la distribution de la taille des cristallites : une base physique pour la méthode MF</i> .....	128
3.3.5	Analyse chimiométrique des signatures spectrales Raman.....	131
3.3.5.1	<i>Analyse spectrale Raman</i> .....	131
3.3.5.2	<i>Analyse en composantes principales (ACP)</i> .....	133
3.3.5.3	<i>Analyses de courbes multivariées par alternance des moindres carrés partiels</i> .....	136
3.3.5.4	<i>Régression des moindres carrés partiels (PLS)</i> .....	137
<b>Chapitre 4.</b>	<b>Encapsulation PV par voie liquide : étude de formulations acryliques photopolymérisables.....</b>	<b>141</b>
4.1	Choix du procédé et propriétés rhéologiques.....	144
4.1.1	Développement d'un procédé d'encapsulation de cellules PV par voie liquide.....	144
4.1.1.1	<i>Dispense de supports pour les cellules PV</i> .....	144
4.1.1.2	<i>Remplissage du module</i> .....	146
4.1.2	Comportement rhéologique des formulations liquides.....	147
4.1.2.1	<i>Thixotropie de la formulation rhéofluidifiante utilisée pour le maintien des cellules PV</i> 147	
4.1.2.2	<i>Comportement newtonien de la formulation utilisée pour le remplissage des modules</i> 153	
4.2	Suivi cinétique de photopolymérisation – réticulation.....	154
4.2.1	Analyse de l'évolution de la $T_g$ par DSC.....	155
4.2.1.1	<i>Protocole expérimental</i> .....	155
4.2.1.2	<i>Interprétation des résultats</i> .....	156
4.2.2	Analyse de la liaison C=C par spectroscopie Raman.....	157
4.2.2.1	<i>Protocole expérimental</i> .....	157

4.2.2.2	<i>Suivi cinétique et effet inhibiteur de l'oxygène</i> .....	158
4.2.3	Couplage spectroscopie Raman et analyse diélectrique.....	161
4.2.3.1	<i>Protocole expérimental</i> .....	161
4.2.3.2	<i>Effet de l'épaisseur d'échantillon et de la puissance de la lampe</i> .....	163
4.2.3.3	<i>Effet de la gélification lors de la polymérisation</i> .....	168
4.3	Performances électriques et vieillissement accéléré en chambre climatique.....	170
4.3.1	Variations des caractéristiques de la cellule PV avant puis après encapsulation.....	171
4.3.1.1	<i>Etat des cellules PV après encapsulation par Electroluminescence</i> .....	171
4.3.1.2	<i>Variations des caractéristiques électriques</i> .....	172
4.3.2	Variations des caractéristiques des modules PV après vieillissement accéléré. Test de « chaleur humide ».....	174
4.3.2.1	<i>Test de vieillissement accéléré de « chaleur humide »</i> .....	174
4.3.2.2	<i>Contrôle par Electroluminescence de l'état des cellules PV après vieillissement</i> .....	175
4.3.2.3	<i>Variations des caractéristiques électriques</i> .....	176
	<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	<b>179</b>
	<b>Annexe A : Simulation de la copolymérisation de l'EVA</b> .....	<b>184</b>
	<b>Annexe B : Indexation des bandes vibrationnelles de l'EVA</b> .....	<b>192</b>
	<b>Annexe C : Spectres RMN de l'EVA</b> .....	<b>193</b>
	<b>Annexe D : Impact de la réticulation sur la cristallinité</b> .....	<b>196</b>
	<b>Annexe E : Calcul du WAIST des spectromètres Raman</b> .....	<b>198</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>199</b>



# Introduction générale

Le changement climatique terrestre et l'épuisement des ressources naturelles incitent les pays à réfléchir sur la manière de limiter leur impact environnemental à long terme. Des actions pour un développement durable sont donc indispensables. En 2015, 195 nations ont signé l'accord de la COP 21 de Paris dont l'objectif est de limiter à 1,5 °C le réchauffement planétaire d'ici à 2100.

La protection de l'environnement s'accompagne également d'un impératif économique. Pour comparer les différentes sources d'énergie entre elles, il est nécessaire de définir des critères. Parmi ces critères, on peut citer le coût moyen actualisé de l'énergie, plus connu par son acronyme anglais LCOE pour « Levelized Cost Of Energy ». Le calcul de ce dernier prend en compte le coût de fabrication du système de production de l'énergie, de sa performance, de son fonctionnement, de sa maintenance, mais aussi de sa dégradation et de l'estimation de l'évolution des coûts du capital (inflation/déflation) [1].

Une estimation des coûts LCOE de différentes sources énergétiques aux Etats-Unis est publiée chaque année par la banque d'investissement Lazard [2]. Leur rapport le plus récent, celui de 2016, montre que l'énergie produite par les champs photovoltaïques (PV) présente un coût moyen de 55 \$.(MWh)<sup>-1</sup> bien inférieur aux sources conventionnelles d'origine fossile et nucléaire présentées en bas du Tableau 0-1. L'énergie des champs PV est également moins chère que la majorité des autres énergies renouvelables (ENR), exceptée celle d'origine éolienne. Ainsi, il semble clair aujourd'hui que le déploiement des ENR est essentiel pour répondre aux enjeux liés à l'épuisement des ressources énergétiques conventionnelles, à leur approvisionnement et à l'augmentation de leurs prix.

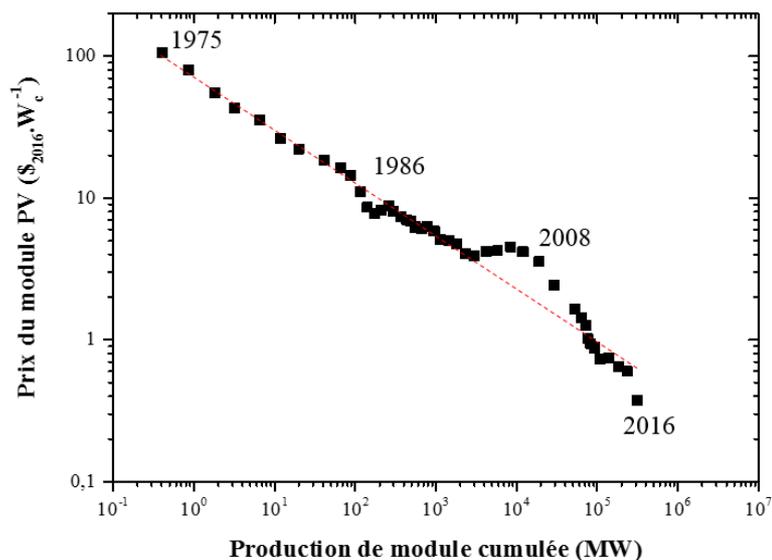
## Introduction générale

**Tableau 0-1** – LCOE de 2016 pour différentes sources énergétiques aux Etats-Unis (*source: Banque Lazard – LCOE Analysis version 10.0 – 2016*).

	SOURCE ENERGETIQUE	LCOE (\$/MWh <sup>-1</sup> )
ENERGIES ALTERNATIVES	Photovoltaïque (PV) – toiture	180
	Solaire thermique	151
	Géothermie	98
	Biomasse	94
	<i>PV – champ solaire</i>	<i>55</i>
	Eolien	47
ENERGIES CONVENTIONNELLES	Diesel	247
	Nucléaire	117
	Charbon	102
	Gaz naturel	85
	Cycle combiné du gaz	63

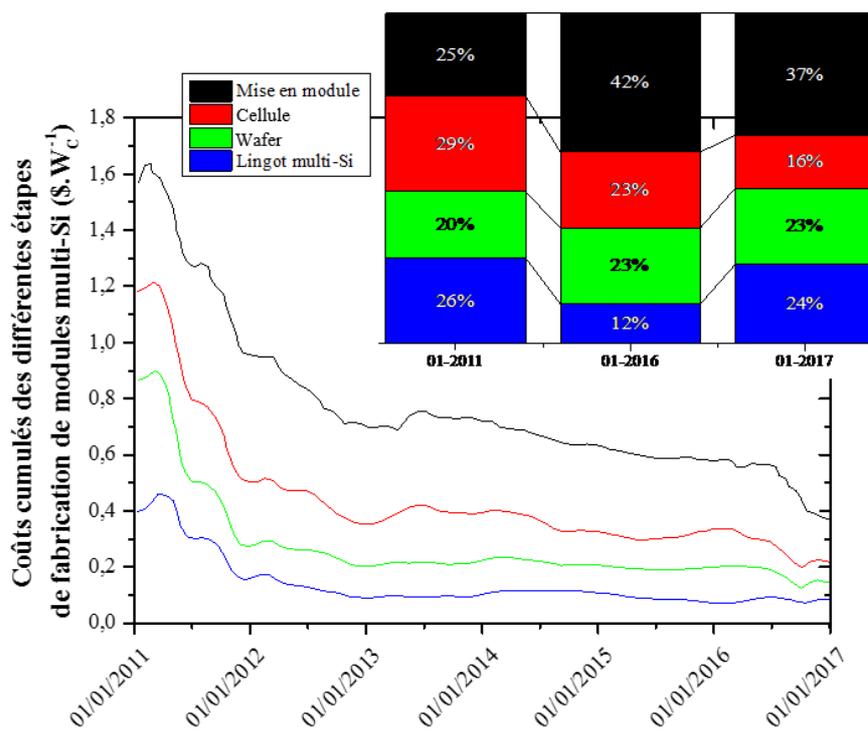
Afin de rendre l'énergie photovoltaïque encore plus compétitive, différents leviers sont possibles : accroître les performances des panneaux, ou modules, solaires ; diminuer leurs coûts de production ; réduire leurs coûts de maintenance et de fonctionnement ; ou encore améliorer leur durée de vie.

Les coûts de production des modules PV sont en partie liés aux volumes de commercialisation. Il a été remarqué que le prix des modules composés de cellules de silicium cristallin (93% du marché PV - *Fraunhofer ISE, 2016* [3]) diminue de 22,5 % à chaque doublement de production (Figure 1).



**Figure 0-1** - Courbe d'apprentissage des prix du watt produit par les modules en fonction de la puissance cumulée installée de modules PV (source : ITRPV – 8<sup>ème</sup> édition – 2017 [4]).

La diminution des coûts de production des modules PV est également liée aux évolutions technologiques. Elles agissent de deux manières : par l'augmentation des performances des modules et par la diminution de leurs coûts de fabrication. La Figure 2 résume l'influence de ces nouvelles technologies sur chacune des étapes de production des modules PV. Elles sont au nombre de quatre : la cristallisation de lingots de silicium de grade solaire, leur découpe en plaquettes (plus connue sous le nom de « wafers »), la réalisation des cellules et enfin leur mise en module. Cette dernière étape consiste à assembler les cellules et à les protéger des agressions extérieures par un procédé d'encapsulation.



**Figure 0-2** - Tendence des prix des modules composés de cellules de silicium multicristallin en fonction de la date de production. Les coûts affichés sont le cumul des différentes étapes de fabrication des modules (*source : ITRPV – 8<sup>ème</sup> édition – 2017 [4]*).

La Figure 0-2 montre que la part relative de la mise en module a augmenté passant de 25 % à 42 % du coût final entre 2011 et 2016 malgré la diminution du coût de fabrication générale des modules (de 1,6  $\$/W_c^{-1}$  à 0,7  $\$/W_c^{-1}$  sur la même période). Cette tendance s'est légèrement inversée depuis l'année 2016 passant à 37 % en janvier 2017. Pour tenter de contribuer à pérenniser cette baisse, l'objet de ce travail s'est porté sur le procédé d'encapsulation et plus particulièrement sur la question suivante : **comment diminuer le LCOE photovoltaïque lié à l'étape d'encapsulation des cellules ?**

Deux voies sont envisagées :

- améliorer le contrôle de l'étape d'encapsulation utilisée industriellement de nos jours, pour allonger la durée de vie des modules ;
- développer un nouveau procédé d'encapsulation pour en diminuer les coûts de production tout en garantissant une durée de vie au moins aussi bonne que l'encapsulation standard actuelle.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres afin de traiter ces deux voies. Le premier détaille les différents procédés d'encapsulation étudiés et présente également les matériaux associés. L'ensemble des techniques expérimentales employées le long de nos travaux est résumé dans le second chapitre.

Le troisième chapitre se focalise sur l'état de réticulation de l'encapsulant majoritairement utilisé de nos jours, à l'échelle industrielle, un copolymère composé d'unités dérivées de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA). Celui-ci, sous forme de films ou feuilles, est fondu et réticulé autour des cellules lors de l'étape dite de « lamination ». Une faible réticulation de l'encapsulant peut mener, entre autre, à des phénomènes de fluage lors de l'utilisation du module PV, impactant directement sa fiabilité. Il est donc important de suivre le niveau de réticulation de l'EVA lors des opérations de contrôle afin de garantir une durée de vie des modules la plus élevée possible.

Enfin le dernier chapitre concerne des études autour d'un nouveau procédé d'encapsulation. La lamination crée potentiellement des contraintes thermomécaniques pouvant limiter la durée de vie des modules PV. De plus, cette étape nécessite un temps relativement long de mis en œuvre. Le développement d'un nouveau procédé où l'encapsulant sous forme de film est remplacé par un encapsulant liquide permettrait de diminuer les coûts de production, tout en augmentant potentiellement la durée de vie des modules. Ce procédé est finalement comparé à l'encapsulation par voie film pour évaluer l'impact des procédés d'encapsulation sur les performances électriques des modules PV après vieillissement.



# Chapitre 1.

## Procédés d'encapsulation des cellules photovoltaïques et matériaux associés

<b>1.1</b>	<b>Procédés d'encapsulation</b> .....	10
1.1.1	Procédé par lamination (voie film) .....	10
1.1.2	Procédé par voie liquide .....	14
1.1.2.1	Avec des formulations thermopolymérisables .....	14
1.1.2.2	Avec des formulations photopolymérisables aux UV .....	15
<b>1.2</b>	<b>Les mécanismes de polymérisation et de réticulation radicalaire</b> .....	17
1.2.1	La polymérisation en chaîne radicalaire .....	19
1.2.1.1	L'amorçage .....	19
1.2.1.2	La propagation .....	22
1.2.1.3	Le transfert .....	23
1.2.1.4	La terminaison .....	23
1.2.2	Cinétique de polymérisation radicalaire .....	24
1.2.2.1	Expression générale de la cinétique de polymérisation radicalaire .....	24
1.2.2.2	Effet d'inhibition et de retardement cinétique .....	25
1.2.3	La réticulation chimique .....	26
<b>1.3</b>	<b>L'Éthylène-co-Acétate de Vinyle (EVA)</b> .....	27
1.3.1	Généralités sur l'EVA .....	28
1.3.1.1	Structure chimique .....	28
1.3.1.2	Procédés de synthèse et de mise en forme .....	29

1.3.2	La cristallisation thermique de l'EVA .....	30
1.3.2.1	Morphologie cristalline.....	30
1.3.2.2	Germination .....	32
1.3.2.3	Cinétique de cristallisation isotherme, modèle d'Avrami.....	38
1.3.2.4	Cinétique de cristallisation non-isotherme, modèle d'Ozawa.....	39
<b>1.4</b>	<b>Les formulations acryliques.....</b>	<b>40</b>
1.4.1	Généralités sur la photopolymérisation.....	40
1.4.1.1	Principe.....	40
1.4.1.2	Les photoamorceurs .....	41
1.4.1.3	Rappel cinétique et effet de gel.....	42
1.4.2	Les formulations acryliques photopolymérisables.....	43
1.4.2.1	Structure chimique .....	43
1.4.2.2	Propriétés optiques et système d'irradiation UV.....	43

## Introduction

L'objectif de réduire le Coût Actualisé de l'Énergie électrique, mieux connu par son acronyme en anglais, LCOE pour « *Levelized Cost of Energy* », se décline tout au long de cette thèse à travers l'impact qu'aura l'étape d'encapsulation des cellules photovoltaïques sur ce coût. Il a donc été choisi de jouer sur :

- *L'amélioration du contrôle qualité du procédé standard d'encapsulation appelé « lamination ».*  
Lors de la lamination du module PV, l'encapsulant sous forme de film polymère, est fondu et réticulé. La réticulation lui confère de meilleures propriétés, tant optiques que thermomécaniques, et donc de tenue au vieillissement. C'est donc cette opération de réticulation des encapsulants majoritairement utilisés pour la fabrication de modules PV qui est critique, car impactant fortement le vieillissement des modules et par conséquent, le LCOE. Pour améliorer le contrôle qualité et augmenter la durée de vie moyenne des modules PV, des méthodes rapides et précises d'évaluation du « degré » de réticulation doivent être mises en place.
- *Le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation.* L'encapsulant polymère est cette fois-ci sous forme liquide et durcit directement dans le module PV par photopolymérisation. En diminuant fortement le temps nécessaire à la production d'un module PV, les coûts liés à l'encapsulation chutent. De plus, un choix adéquat des formulations liquides permet également de jouer sur une amélioration de la tenue en vieillissement et donc, une réduction potentielle du LCOE.

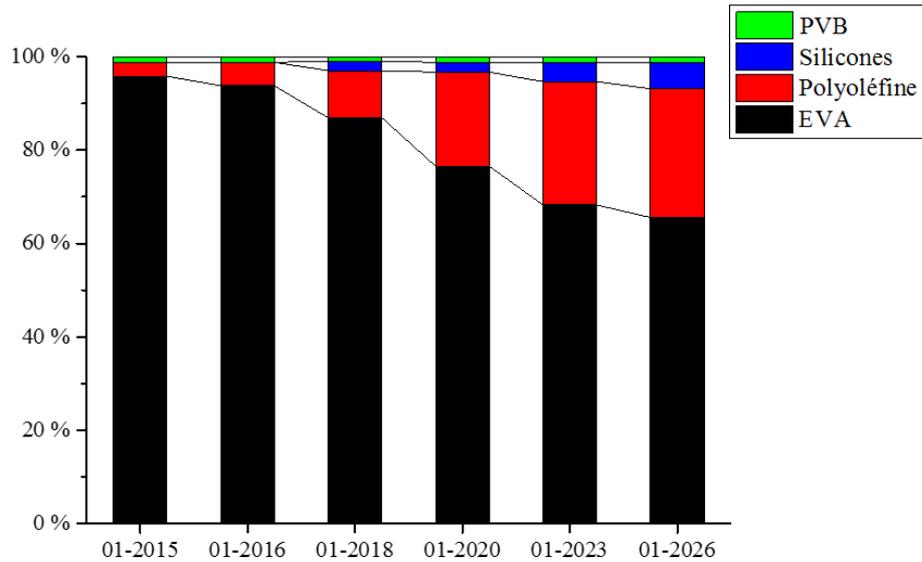
Les deux procédés et les matériaux encapsulants associés sont présentés dans ce chapitre. Pour le procédé industriel standard, l'étude se focalise plus particulièrement sur le copolymère Ethylène-Acétate de vinyle (EVA). Ce polymère semi-cristallin, quasi-transparent et ayant un module mécanique propre d'un caoutchouc renforcé à température ambiante (*c.* 20 MPa), est employé dans la grande majorité des modules PV produits de nos jours. Pour le nouveau procédé en cours de développement, les formulations liquides acryliques développées par Arkema seront décrites.

### 1.1 Procédés d'encapsulation

Depuis l'émergence des technologies photovoltaïques (PV) dans les années 1970, différentes voies d'encapsulation des cellules PV ont été conçues [5–7]. Les premiers modules PV ont surtout trouvé des applications pratiques dans l'espace où l'énergie photovoltaïque représente une source incontournable pour la génération d'énergie des sondes et vaisseaux spatiaux, ainsi que des satellites [8]. Les premiers modules PV à usage terrestre utilisaient des formulations silicone liquides polymérisables et réticulables. A partir des années 1980, suite aux études pionnières du Jet Propulsion Laboratory (JPL) [7], des encapsulants sous forme solide (feuilles ou films de polymères) ont été développés. Le matériau qui s'est alors imposé, de par ses performances et son faible coût, a été le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). Un nouveau procédé dit de lamination de feuilles d'EVA autour des cellules PV s'est rapidement développé au détriment de l'ancien procédé en formulations liquides silicone et a fini par s'imposer industriellement. Encore de nos jours, l'EVA est l'encapsulant majoritairement utilisé dans l'industrie des panneaux photovoltaïques. Cependant, un regain d'intérêt pour les procédés utilisant des formulations liquides a caractérisé la recherche et développement industrielles de ces dernières années, raison pour laquelle cette voie est également explorée. Les caractéristiques principales des deux types de procédés sont décrites dans la suite de ce chapitre.

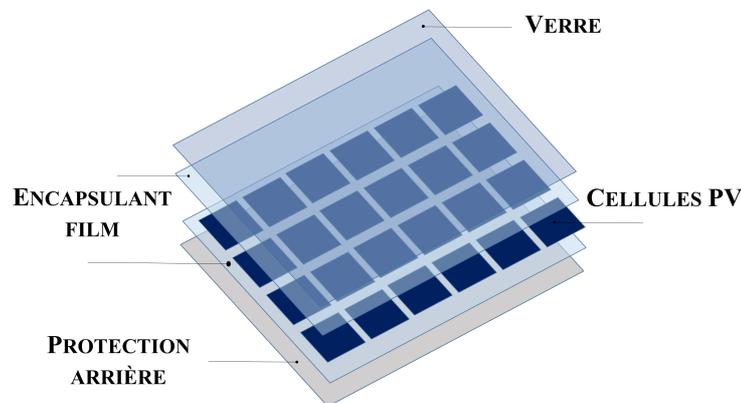
#### 1.1.1 Procédé par lamination (voie film)

L'International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) estime en 2016 que 95% des modules PV commercialisés dans le monde sont constitués d'encapsulant film EVA [4]. Alors que leurs prévisions de tendance du marché des encapsulants photovoltaïques présentent une diminution de la part d'utilisation de l'EVA dans les prochaines années, les modules semblent encore faire une belle part aux procédés par voie film (EVA et autres polyoléfinés) comme illustré sur la Figure 1-1. C'est pourquoi un important volet de cette thèse est consacré à la description de ce procédé.



**Figure 1-1** - Expectative d'évolution du marché des types d'encapsulants employés dans les technologies photovoltaïques [4].

Un module PV standard est généralement constitué de cinq strates [9], comme l'indique la Figure 1-2 : la face-avant, ou « *frontsheet* », est généralement une plaque de verre de 2-3 mm d'épaisseur ; ensuite deux couches d'encapsulant films d'environ 1 mm d'épaisseur totale viennent enrober les cellules photovoltaïques interconnectées ; puis la face arrière ou « *backsheet* », qui peut être soit un film multicouche de polymères de 200 à 400 microns d'épaisseur, soit à nouveau une plaque de verre d'épaisseur similaire à celle de la face avant.



**Figure 1-2** - Ensemble des strates d'un module photovoltaïque standard.

L'ensemble de ces couches est par la suite mis dans un four dit « *lamineur* » (Figure 1-3) [9]. Ce dernier est constitué de deux chambres : une chambre basse dans laquelle le module est placé et une chambre supérieure séparée du module par une membrane souple qui épouse les formes de celui-ci lors de la phase de pressage. Le chauffage est apporté par le plancher de la chambre inférieure dont la température est

maintenue à une valeur constante. Les éléments du module restent statiques lors de l'étape sous presse chauffante, dite de « lamination ». A noter que les termes usuels « lamineur » et « lamination » sont couramment employés dans le cadre de la mise en module PV. Ces termes permettent de faire la distinction avec le « laminoir » dans lequel le « laminage » s'effectue de manière dynamique entre deux rouleaux compresseurs.

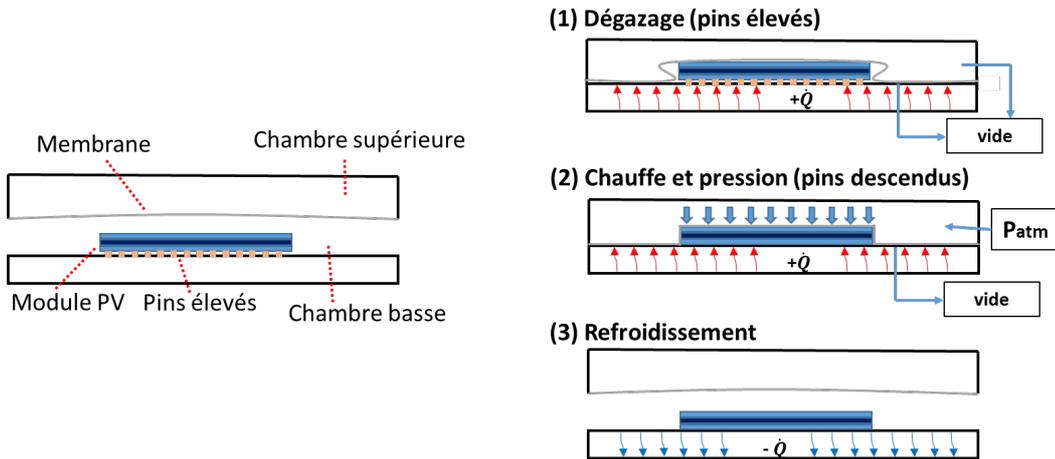
Ce procédé de fabrication des modules PV permet de faire fondre l'encapsulant autour des cellules PV, mais également de déclencher, lorsque cet encapsulant est de type « réticulable », la réaction de réticulation. En effet, il existe deux catégories d'encapsulants sous forme de feuille ou film utilisés pour la fabrication par lamination de modules PV : a) les encapsulants réticulables comme l'EVA ou les polyoléfines réticulables (POR), nécessitant la formation d'un réseau moléculaire tri-dimensionnel pour optimiser leurs propriétés, mais surtout pour éviter des phénomènes de fluage à des températures d'utilisation relativement élevées (typiquement lorsque la température dépasse les 50°C) et b) les encapsulants dits thermoplastiques qui ne sont que faiblement ou pas réticulés et qui tiennent au fluage du fait de leur haut point de ramollissement. Dans ce travail, seuls les encapsulants réticulables de type EVA, largement majoritaires dans l'industrie du module PV, sont étudiés. La réaction de réticulation sera plus précisément décrite en partie 1.2.3.

La première étape du procédé de lamination, dite étape de dégazage, consiste à évacuer des gaz pouvant être générés dans les feuilles d'encapsulant lors de l'élévation en température. Pour cela, les chambres basse et supérieure sont mises sous vide primaire. Ces gaz peuvent avoir différentes origines. Il peut s'agir ainsi, en partie, d'eau absorbée par le polymère pendant son stockage, mais ils peuvent également provenir de l'évaporation d'espèces volatiles utilisées comme additifs de ces films encapsulants ou encore de leurs produits de décomposition. Pendant cette étape, le module est installé, face avant vers le bas, sur des plots métalliques, dits des « pins », ce qui évite le contact direct avec le plancher chauffant. Cela est fait pour limiter un trop fort gradient thermique dans l'ensemble des éléments du module. Sans cette surélévation, qui permet un équilibre thermique pendant la phase de dégazage, le module risque de voiler du fait d'une forte différence de température d'un côté et de l'autre de la face avant en verre.

Après l'étape de dégazage, une seconde étape met sous pression à chaud le module en formation. Cette fois-ci, les « pins » sont descendus et le verre rentre en contact direct avec le plancher chauffant pour lequel la température a été fixée généralement autour de 150°C. Pour atteindre la pression de lamination qui est de l'ordre de 1 bar, la chambre basse reste sous vide primaire alors que la chambre supérieure est remise à pression atmosphérique. Cela entraîne un plaquage de la membrane souple séparant les deux chambres contre le module.

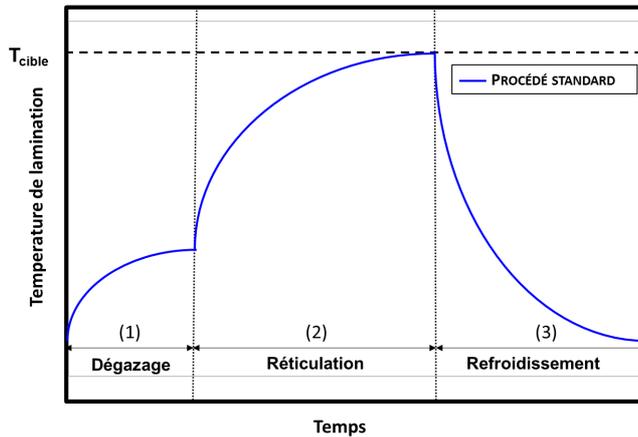
Enfin, la dernière étape consiste à revenir à pression atmosphérique et à refroidir le module à température ambiante. Certains procédés ajoutent une étape de refroidissement « accéléré » en plaçant une presse refroidissante en sortie de laminateur. Cette opération de trempage permet, en plus d'accélérer la cadence de production de modules sur une ligne industrielle, de diminuer la cristallinité de l'encapsulant et d'améliorer ainsi ses propriétés optiques.

L'ensemble des étapes du procédé de lamination est schématisé en Figure 1-3.



**Figure 1-3** - Vue de coupe d'un module photovoltaïque lors des différentes étapes du procédé de lamination.

Le profil thermique typique que subit le module lors de ces différentes étapes est schématisé en Figure 1-4. La durée moyenne du procédé de lamination est généralement comprise entre 20 et 30 minutes.



**Figure 1-4** - Evolution de la température lors des différentes étapes du procédé de lamination.

*Bien que le procédé de lamination soit actuellement largement utilisé pour la fabrication de panneaux photovoltaïques, il présente quelques inconvénients. Parmi ceux-ci, peuvent être cités les temps de cycle*

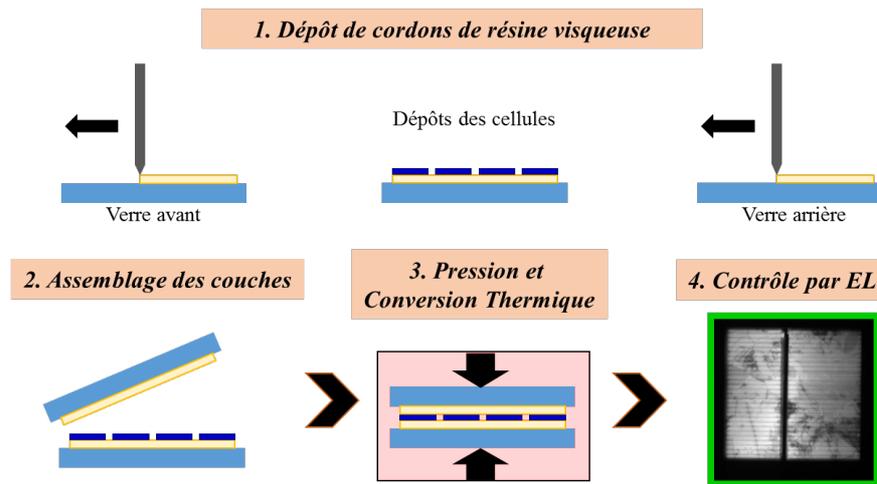
*relativement élevés dans le laminateur lui-même (15 à 30 minutes selon le type de modules). Cela implique d'utiliser des équipements suffisamment grands ou à étages pour pouvoir laminer le plus grand nombre de modules par cycle de lamination et ainsi augmenter la productivité. Alternativement ou de manière concomitante, deux ou plusieurs laminateurs peuvent être disposés en parallèle. Tout cela a un coût d'investissement et de maintien important. Un autre inconvénient du procédé de lamination réside dans la consommation d'énergie nécessaire pour chauffer à des températures supérieures à 120°C, ce qui est indispensable à la réticulation des encapsulants de type EVA ou polyoléfine réticulable. Même pour les encapsulants thermoplastiques non réticulables, ce minimum de température est nécessaire pour obtenir la fusion de ces matières de manière à encapsuler les cellules PV.*

### 1.1.2 Procédé par voie liquide

#### *1.1.2.1 Avec des formulations thermopolymérisables*

Le procédé par voie liquide fût initialement la technologie la plus employée pour l'encapsulation des cellules photovoltaïques. Contrairement au procédé de lamination par voie film, lors du procédé par voie liquide, l'encapsulant déposé autour des cellules est sous forme d'une formulation liquide polymérisable. Cette formulation est ensuite polymérisée, voire réticulée au sein de l'assemblage.

Un exemple de ce type de procédé est celui développé par Dow Corning [10] et illustré par la Figure 1-5. Le principe est de venir déposer une formulation de type silicone assez visqueuse, sous forme de « cordons ». Ces cordons permettent le support des cellules photovoltaïques, mais également l'évacuation de bulles d'air piégées lors de l'application de pression sur les deux faces du module en formation. La formulation est formulée pour que la polymérisation se fasse dans un temps court, quoique dépendant de la température. Il s'agit généralement de formulations silicone composées de deux formulations à mélanger. Un premier composant contient un polysiloxilane avec des groupements vinyliques, alors que le second est un agent de réticulation siloxane associé à un catalyseur (à base de platine, par exemple). Le mélange déclenche l'hydrosilylation et est effectué juste avant le dépôt de la formulation [11]. La cinétique de la réaction est ensuite d'autant plus rapide que la température est élevée. Typiquement, pour avoir des temps de durcissement (polymérisation et réticulation) de l'ordre de quelques minutes, il est nécessaire de tempérer le four de lamination aux alentours de 80-100°C.



**Figure 1-5** – Procédé par voie liquide développé par Dow Corning et BYD. La lamination permet de catalyser thermiquement la polymérisation / réticulation du silicone [10]. La dernière étape, « contrôle par Electroluminescence (EL) », permet de montrer l'absence de défauts de contact électrique et des dégradations de la cellule (casse, fissuration, dégradation chimique).

La formulation silicone a l'avantage d'être beaucoup plus stable face au vieillissement thermique et face aux UV que l'EVA ou encore les POR. En effet, l'énergie de dissociation de la liaison Si-O est d'environ 108 kcal/mol alors que celle de la liaison C-C est de 83 kcal/mol ce qui correspond aux longueurs d'onde respectives de 263 nm et de 343 nm [5]. Le soleil n'irradie pas en dessous des 270 nm au niveau terrestre [12], ce qui justifie la stabilité des silicones face au vieillissement UV.

*Le procédé par voie liquide que propose Dow Corning nécessite cependant un temps relativement long, si l'on veut opérer à des températures proches de la température ambiante. Pour gagner en temps de cycle par rapport au procédé par voie film (entre 15 et 30 minutes), il est nécessaire d'opérer à des températures proches de 100°C. De plus, les formulations à base de silicone bi-composants présentent un coût plus élevé que les encapsulants en feuille (EVA et POR).*

C'est à partir de ce constat qu'est né le projet de développement d'un nouveau procédé par voie liquide pour diminuer les coûts de fabrication des modules PV. Le cahier des charges pour les formulations encapsulantes a ainsi inclus les caractéristiques suivantes : a) une polymérisation beaucoup plus rapide (typiquement de l'ordre de la minute) et ne nécessitant pas d'élévation de température, b) des propriétés optiques et de vieillissement satisfaisantes, c) un coût modéré.

#### 1.1.2.2 Avec des formulations photopolymérisables aux UV

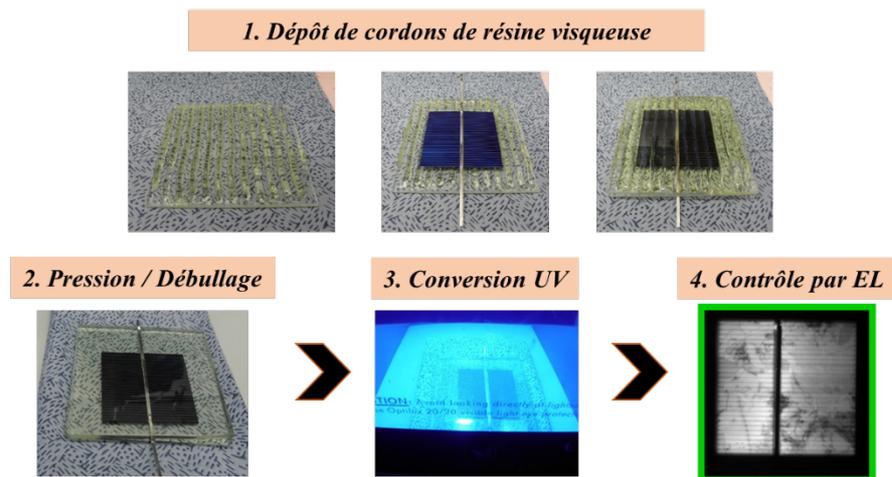
*Parmi les principaux avantages d'une formulation photopolymérisable aux UV se trouvent ceux de la réduction drastique de la durée de mise en forme du module final et également de la dépense énergétique. En effet, ce type d'amorçage permet un contrôle temporel et spatial de la réaction de polymérisation /*

réticulation qui se fait de manière *quasi* instantanée. Ainsi, après avoir déposé la formulation liquide autour des cellules PV, il est possible de venir irradier de manière intense le module, permettant la polymérisation et simultanément la réticulation. Il faut également noter que ce type de polymérisation a l'avantage de ne pas nécessiter de solvant.

Des formulations photopolymérisables de type acrylique ont été choisies pour leur très bonne stabilité face aux agressions environnementales (vieillessement UV, thermique et résistance à l'humidité). En effet, les polymères acryliques présentent l'intérêt d'être particulièrement stables dans le temps et face aux agressions du milieu extérieur [13–15].

Pour garantir la viabilité économique du nouveau procédé avec de telles formulations, le temps de mise en module doit être réduit à moins d'une minute.

Un schéma des différentes étapes nécessaires d'une des voies étudiées pour le développement du nouveau procédé est présenté dans la Figure 1-6.

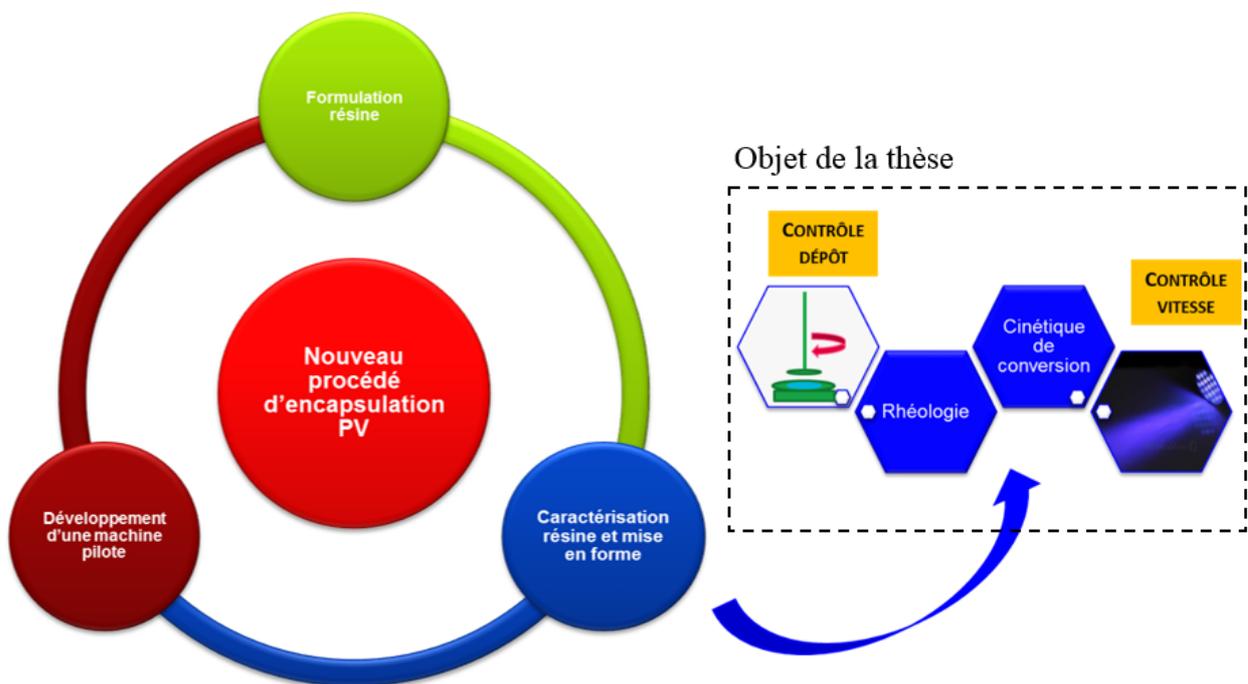


**Figure 1-6** – Différentes étapes d'une voie possible de développement du nouveau procédé par voie liquide sous irradiation UV, étudié au sein du laboratoire commun Sollia.

Le développement du nouveau procédé d'encapsulation liquide pour la fabrication de modules PV s'appuie sur trois piliers : la formulation de nouvelles formulations photopolymérisables aux UV de type acrylique optimisées pour cette application, la caractérisation de ces formulations en lien étroit avec la voie de procédé choisie (*e.g.* ajustement de leur rhéologie en fonction du mode de dépôt de la formulation), et enfin, le développement d'équipements à l'échelle pilote permettant le dépôt des formulations liquides et leur polymérisation amorcée par rayonnement UV (Figure 1-7).

Dans le cadre de cette thèse, seule la partie concernant la caractérisation des formulations sera mise en avant, et plus particulièrement l'étude de la rhéologie des formulations et de leur cinétique de polymérisation/réticulation.

Leur rhéologie, tout d'abord, permet de comprendre leur comportement sous écoulement et ainsi d'optimiser leur dépôt. Leur cinétique de polymérisation/réticulation permet, quant à elle, d'ajuster les paramètres du procédé pour s'assurer de leur conversion quasi complète (minimisation des monomères résiduels). Pour cela, il a fallu développer des outils performants pouvant s'intégrer directement EN LIGNE sur la future chaîne de production.

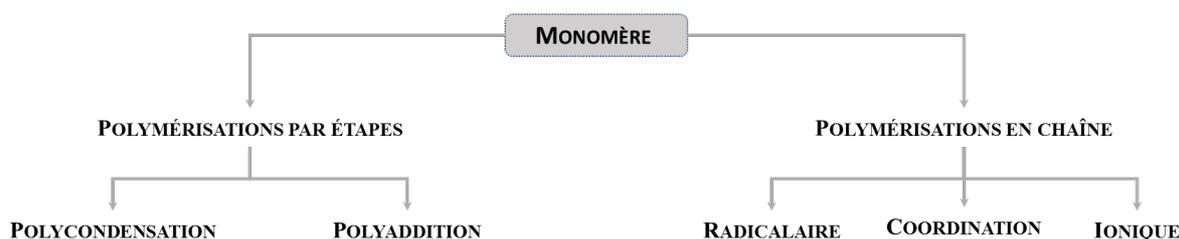


**Figure 1-7** – Schéma du développement du nouveau procédé d'encapsulation par voie liquide photopolymérisable et zoom sur la partie explorée dans cette thèse.

## 1.2 Les mécanismes de polymérisation et de réticulation radicalaire

L'ensemble des procédés d'encapsulation des cellules PV emploie des polymères comme matériau de protection. La polymérisation se produit à partir de monomères qui s'assemblent selon différents mécanismes possibles pour constituer des molécules plus grandes (chaînes de polymère ou macromolécules). A noter, qu'une fois insérés sur les chaînes de polymère, on ne parle plus de monomères, mais plutôt d'unités constitutives de ces chaînes.

D'un point de vue mécanistique, deux grandes familles de réactions de polymérisation sont catégorisées : les polymérisations par étapes et les polymérisations en chaîne. L'ensemble des voies de polymérisation est résumé dans la Figure 1-8.



**Figure 1-8** – Différents mécanismes de polymérisation existants [16].

Deux mécanismes distinguent les polymérisations par étapes : la polycondensation et la polyaddition. Pour ces deux mécanismes, les monomères, au minimum bifonctionnels, réagissent chimiquement pour former étape par étape les molécules de polymère. Il y a élimination de petites molécules pour chaque étape de réaction dans le cas de la polycondensation contrairement à la polyaddition où aucune élimination de petites molécules n'a lieu [11,16]. Selon ce mécanisme, la masse molaire de chaque molécule augmente très progressivement. En effet, aux stades initiaux les monomères réagissent majoritairement entre eux pour former des dimères, trimères et autres oligomères peu longs. Ce n'est que lorsqu'il reste peu ou pas de monomères libres que les réactions entre oligomères sont majoritaires impliquant une augmentation plus importante de la taille des macromolécules [17]. Les hautes masses moléculaires suite aux polymérisations par étapes ne sont donc obtenues qu'à des conversions élevées (la conversion étant le taux de disparition de molécules de monomères), souvent supérieures à 90%. Ces voies sont notamment employées pour former les polyamides (dont le plus connu est le polyamide 6,6 ou nylon), réaction de polycondensation avec départ d'une molécule d'eau à chaque étape de réaction, ou encore les polyuréthanes, réaction de polyaddition sans départ de petites molécules à chaque étape de réaction.

La deuxième famille de polymérisation est celle des polymérisations en chaîne. Cette famille peut se décliner en trois sous-catégories [11] : la polymérisation radicalaire, la polymérisation par coordination ou catalytique (du type Ziegler Natta ou à l'aide de catalyseurs métallocènes, par exemple) et les polymérisations ioniques.

Ces polymérisations mènent à deux catégories de polymères : les homopolymères et les copolymères. Lors de la copolymérisation, au minimum deux réactifs monomères sont employés, ce qui diffère de l'homopolymérisation où un seul monomère réagit.

Cinq types de copolymères sont catégorisés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [18] : les copolymères alternés, périodiques, à blocs, greffés et statistiques. Parmi eux, le

copolymère alterné présente une alternance régulière des unités monomères alors qu'un copolymère périodique est composé de séquences arrangées répétitives d'unités monomères. Quant aux copolymères à blocs et greffés, ils sont composés de longues séquences de chaque monomère. Lorsqu'ils sont à blocs, les copolymères linéaires sont constitués de « blocs homopolymères » de chacun des monomères. Les copolymères greffés sont quant à eux formés de chaînes homopolymères en ramification. Le copolymère statistique, qui est l'objet de l'étude par la suite, présente une distribution d'unités monomères suivant une loi statistique de type Markovien [19]. L'ensemble des structures est schématisé dans la Figure 1-9.

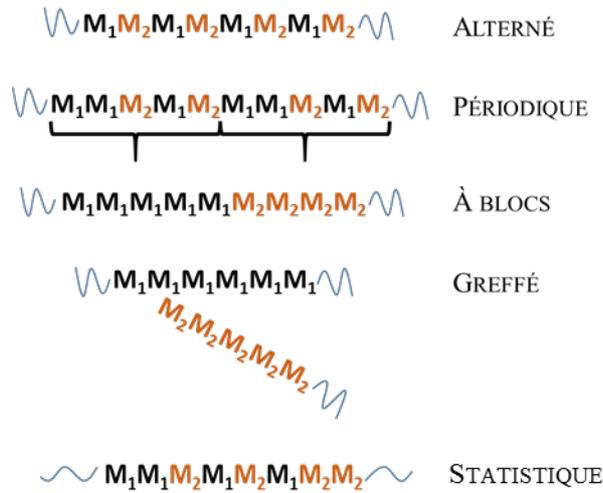


Figure 1-9 – Différentes classes de copolymères.

Dans le cadre de ce travail, seule la polymérisation radicalaire est étudiée. Ce mécanisme est impliqué lors de la copolymérisation de l'EVA, mais aussi lors de sa réticulation. Il en est de même pour la polymérisation / réticulation simultanée des formulations acryliques photopolymérisables employées lors du procédé d'encapsulation par voie liquide.

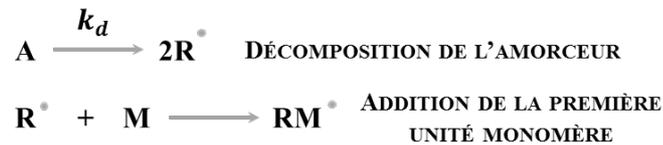
### 1.2.1 La polymérisation en chaîne radicalaire

La polymérisation radicalaire est une des techniques de polymérisation les plus employées industriellement. Comme pour toutes les réactions en chaîne, trois grandes étapes sont nécessaires pour décrire la réaction : l'amorçage, la propagation et la terminaison [20].

#### 1.2.1.1 L'amorçage

Cette étape comprend deux réactions chimiques distinctes : a) la décomposition de l'amorceur pour générer des radicaux libres et b) l'addition d'une unité de monomère aux radicaux libres résultant de la décomposition de l'amorceur. A la fin de ces deux réactions, une molécule porte à un bout les restes d'une

molécule d'amorceur, et à l'autre bout, la première unité constitutive de la future chaîne macromoléculaire, dérivée d'une molécule de monomère. Cette unité constitutive possède un radical libre susceptible de poursuivre la croissance de la chaîne, par de futures additions successives de molécules de monomère (propagation). Ces deux réactions sont schématisées ci-dessous [11,20]:



**Figure 1-10** – Etape d'amorçage d'une polymérisation en chaîne radicalaire du monomère M.

Les principaux types de réactions de décomposition de l'amorceur en radicaux libres peuvent être de type chimique, photochimique ou thermique. Ils permettent de contrôler la cinétique de production des radicaux libres et donc en partie la vitesse de polymérisation.

### Cinétique d'amorçage

La première réaction de l'étape d'amorçage est la rupture homolytique d'une ou plusieurs liaisons covalentes de l'amorceur pour donner deux radicaux libres. Ensuite vient l'étape d'amorçage proprement dite (première addition d'un monomère). La vitesse de décomposition de l'amorceur  $V_d$  s'exprime ainsi :

$$V_d = -\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] \quad (1-1)$$

avec  $[A]$  la concentration en photoamorceur et  $k_d$  la constante cinétique de décomposition de l'amorceur. A l'aide de la définition du temps de demi-vie  $t_{1/2}$  (temps nécessaire à la décomposition de la moitié de l'amorceur) et après intégration de l'équation (1-1), il est facile de déterminer la constante cinétique de décomposition de l'amorceur  $k_d$  :

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \quad (1-2)$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = \exp(-k_d t) \quad (1-3)$$

Alors,  $k_d = 0,693 / t_{1/2}$ . Des tables de temps de demi-vie existent pour un grand nombre d'amorceurs.

La vitesse d'amorçage globale  $V_a$  est, quant à elle, définie par la production des radicaux  $RM^\bullet$ , et intègre la cinétique de la réaction de décomposition de l'amorceur [11,20].

$$V_a = \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = 2fk_d[A] \quad (1-4)$$

Le facteur d'efficacité de l'amorceur  $f$  est introduit dans l'expression de la cinétique puisque seule une fraction des radicaux obtenus lors de décomposition de l'amorceur réagit réellement avec le monomère. Certains de ces radicaux subissent d'autres types de réaction avant de pouvoir s'additionner au monomère. C'est par exemple ce qui peut arriver lorsque les radicaux produits par la décomposition de l'amorceur réagissent entre eux avant de le faire avec une molécule de monomère. On nomme ce phénomène « effet cage », faisant référence aux radicaux qui restent dans une sorte de « cage » formée par exemple, par le solvant dans le cas d'une polymérisation en solution [11]. Ce facteur varie typiquement entre 0,5 et 0,7 [20].

Les cinétiques présentées ci-dessus sont thermiquement activées. Il s'agit de la décomposition chimique de molécules instables accélérée par l'augmentation de température. Lorsque d'autres mécanismes de décomposition de molécules d'amorceurs interviennent comme l'irradiation lumineuse ou les réactions redox, l'augmentation de température aura un effet accélérateur, soit par action directe sur les constantes cinétiques des réactions impliquées, soit par combinaison de mécanismes thermique et photochimique dans le cas des photoamorceurs.

La classification en amorçage thermique, photochimique, voire en autoamorçage est plutôt une classification informelle pour la réaction de décomposition des amorceurs [11].

### **L'amorçage thermique et chimique**

On peut se référer à l'amorçage thermique à chaque fois qu'il n'y a pas d'autre facteur accélérant que la température et par opposition à l'amorçage photochimique, accéléré par de la lumière souvent ultra-violette ou visible [21,22]. On pourrait, aussi faire référence à un amorçage chimique dans le cas des couples redox où la production de radicaux résulte des réactions d'oxydo-réduction entre molécules oxydantes et réductrices, avec ou sans régénération. D'un point de vue des types de molécules précurseurs, on peut citer les peroxydes, les persulfates et les composés azoïques comme amorceurs purement « thermiques ». S'agissant de couples redox, on peut citer des systèmes inorganiques ou mixtes inorganiques/organiques comme par exemple les persulfates/sulfites, peroxyde d'hydrogène/vitamine C. Le paragraphe suivant détaille plus précisément les amorceurs dits photochimiques qui se décomposent sous l'action de la lumière UV ou visible.

### **L'amorçage photochimique**

L'amorçage photochimique peut être de deux types : soit par amorçage UV direct du monomère (cas rare), soit par amorçage induit par une étape de décomposition d'un amorceur photochimique (ou photoamorceur) [20,22,23]. L'étude s'appuie uniquement sur des photoamorceurs.

Les amorceurs photosensibles se décomposent sous rayonnement lumineux pour donner des radicaux libres. Dans le cas où l'amorceur se décompose pour donner deux radicaux, la vitesse d'amorçage s'écrit [11]:

$$V_a = 2\Phi I_{abs} = 2\Phi I_0 [1 - \exp(-2.3 \varepsilon [A]l)] \quad (1-5)$$

Avec  $\Phi$  le rendement quantique qui représente le ratio du nombre de chaînes amorcées par photon absorbé,  $I_{abs}$  l'intensité absorbée,  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du photoamorceur,  $[A]$  la concentration en photoamorceur et  $l$  l'épaisseur de l'échantillon irradié.

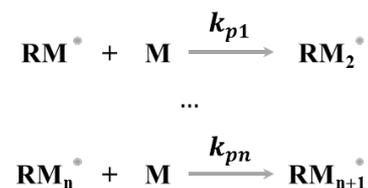
Il est à noter que le rendement quantique ne dépend pas de la température, ce qui rend ce type d'amorçage facile d'utilisation à basse température.

### L'auto-amorçage

Ce processus complexe, bien étudié dans le cas du styrène par exemple [24–26], consiste en la génération de radicaux libres par les molécules mêmes de monomère, sans l'aide d'un amorceur. En effet, des radicaux libres peuvent se former au sein de toute molécule organique et particulièrement dans le cas des monomères (molécules insaturées comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et dans certains cas même des triples liaisons carbone-carbone). L'apparition de radicaux libres au sein d'un monomère est susceptible d'amorcer une polymérisation, raison pour laquelle tous les monomères commerciaux sont stabilisés avec l'ajout de molécules inhibitrices capables de piéger ces radicaux libres. L'auto-amorçage dépend fortement de la température. Il n'est pas détaillé ici, s'agissant d'un phénomène particulier n'interférant pas avec les travaux de cette thèse.

#### 1.2.1.2 La propagation

La propagation est l'étape cinétique principale dans une polymérisation radicalaire. Lors de cette étape, les chaînes polymères se forment par addition d'unités monomères  $M$  sur les radicaux  $RM^{\bullet}$  comme suit :



**Figure 1-11** – Etape de propagation des radicaux.

On considère que la constante cinétique de propagation  $k_p$  ne dépend pas du degré de polymérisation. La vitesse de propagation s'exprime alors [11,17,20,22]:

$$V_p = k_p (\sum_i [RM_i^{\bullet}]) [M] = k_p [P^{\bullet}] [M] \quad (1-6)$$

La propagation détermine la nature de l'enchaînement des monomères mais également la configuration des chaînes tant sur leur tacticité que sur leur isométrie.

### 1.2.1.3 Le transfert

La réaction de transfert, qui est une réaction secondaire à la propagation, consiste en un transfert du radical libre  $RM_n^\bullet$  de la macromolécule en formation à une autre molécule  $TX$  [11,17] (Figure 1-12). Cela se produit par arrachement d'un atome d'hydrogène ou d'un autre atome labile. La réaction de transfert peut se produire envers des petites molécules présentes dans le milieu, telles les molécules d'amorceur, de solvant, de monomère, voire des additifs ajoutés de manière intentionnelle (agents de transfert), mais également envers des macromolécules (transfert au polymère).



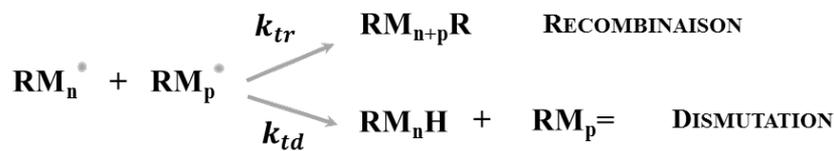
**Figure 1-12** – Exemple de transfert des radicaux  $RM^\bullet$ , en parallèle de leur propagation.

Lorsqu'il se produit envers de petites molécules, le transfert a pour effet de stopper la croissance des chaînes macromoléculaires ; ensuite, les petites molécules qui récupèrent le radical libre peuvent soit repartir en propagation, soit se recombiner et perdre leur site actif (radical libre). Dans le deuxième cas, la vitesse de polymérisation est affectée, avec le cas extrême de l'arrêt total de la polymérisation.

Lorsque le transfert se produit envers les macromolécules (transfert au polymère), cela peut conduire à des molécules de polymère branchées, voire réticulées. Le transfert de chaîne envers des agents de transfert, mis de manière intentionnelle dans le milieu, est un moyen de contrôler la masse molaire moyenne (en la limitant) du système polymère.

### 1.2.1.4 La terminaison

Enfin la réaction de terminaison peut se dérouler de deux manières différentes : soit par recombinaison de deux radicaux pour former une seule molécule, soit par dismutation, c'est-à-dire par abstraction d'un atome d'hydrogène d'un macroradical par un autre macroradical (Figure 1-13).



**Figure 1-13** – Etape de terminaison créant des chaînes « mortes » sans centre actif (radical libre).

La vitesse de terminaison s'exprime alors ainsi :

$$V_t = -\frac{d\Sigma_i[RM_i]}{dt} = -\frac{d[P^\cdot]}{dt} = 2k_t[P^\cdot][P^\cdot] \quad (1-7)$$

$$V_t = 2k_t([P^\cdot])^2 \quad (1-8)$$

Avec  $k_t$  la constante cinétique de terminaison, égale à la somme pondérée des constantes cinétiques de terminaison par recombinaison  $k_{tr}$  et par dismutation  $k_{td}$ . Il est à noter que le phénomène de recombinaison est beaucoup plus fréquent que le phénomène de dismutation [11].

## 1.2.2 Cinétique de polymérisation radicalaire

### 1.2.2.1 Expression générale de la cinétique de polymérisation radicalaire

La vitesse de polymérisation est définie par la disparition du monomère pendant l'amorçage et la propagation :

$$V_{polym} = -\frac{d[M]}{dt} = k_a[R^\cdot][M] + k_p[P^\cdot][M] \quad (1-9)$$

Considérant la formation de longues chaînes cinétiques, la vitesse de polymérisation est principalement contrôlée par l'étape de propagation. En effet, la formation des monomères activés est extrêmement rapide et est donc négligeable par rapport à l'étape de propagation. De plus, le nombre d'unités monomères consommées lors de l'étape d'amorçage est très faible comparativement à l'étape de propagation (donc  $[R^\cdot]$  est très faible à comparer à  $[P^\cdot]$ ) [11]. Ainsi,

$$V_{polym} = -\frac{d[M]}{dt} \approx k_p[P^\cdot][M] \quad (1-10)$$

Pour décrire l'expression générale de la cinétique de polymérisation, l'approximation de l'état *quasi* stationnaire (AEQS) est considérée : la vitesse de disparition des radicaux lors de l'amorçage est égale à la vitesse de disparition des radicaux lors de la terminaison. Soit,

$$V_a = V_t \quad (1-11)$$

Il est alors possible d'exprimer la concentration en radicaux  $[P^\cdot]$  en fonction de la vitesse d'amorçage et la vitesse de polymérisation  $V_{polym}$  en fonction de quantités mesurables, telles que les concentrations en monomère et amorceur.

$$V_a = 2k_t([P^\cdot])^2 \quad (1-12)$$

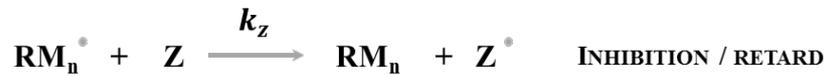
$$[P^{\cdot}] = \left(\frac{V_a}{2k_t}\right)^{0,5} \quad (1-13)$$

$$V_{polym} = -\frac{d[M]}{dt} \approx k_p \left(\frac{V_a}{2k_t}\right)^{0,5} [M] \quad (1-14)$$

La vitesse de polymérisation radicalaire est donc assimilée à la vitesse de propagation.

### 1.2.2.2 Effet d'inhibition et de retardement cinétique

Un inhibiteur est une molécule agissant sur tous les radicaux libres et pouvant ainsi stopper la polymérisation, ce qui le différencie d'un retardateur, qui est une molécule efficace uniquement sur certains radicaux, limitant ainsi la vitesse de polymérisation [17,21,27]. Le processus chimique d'inhibition / retard est illustré dans la Figure 1-14 :



**Figure 1-14** – Inhibition / retard par désactivation du radical en croissance.

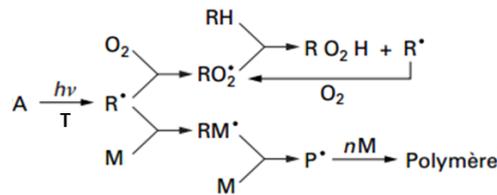
Dans le contexte de l'approximation *quasi* stationnaire et du mode majoritaire de terminaison par recombinaison avec l'inhibiteur, la vitesse de de polymérisation devient alors [11,17]:

$$V_a = V_z = k_z [P^{\cdot}] [Z] \quad (1-17)$$

$$V_{polym} \approx k_p [P^{\cdot}] [M] = V_a \frac{[M]}{[Z] C_z} \quad (1-18)$$

Avec  $C_z = k_z/k_p$ , la constante d'inhibition. Plus cette dernière est élevée, plus l'inhibiteur est efficace.

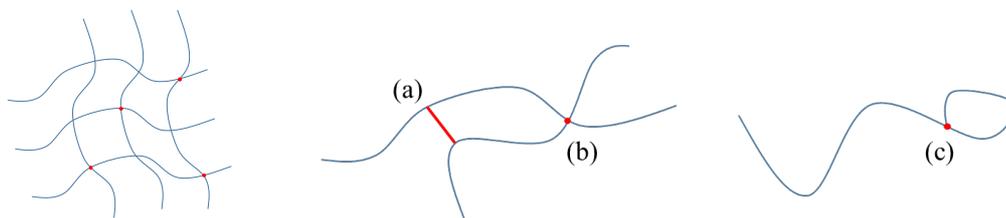
Les inhibiteurs présentent l'avantage de conserver les monomères en limitant fortement (voire totalement) l'auto-amorçage de la polymérisation (*cf.* 1.2.1.1). Mais lorsque la polymérisation de monomères est souhaitée, leur présence peut devenir problématique. L'un des inhibiteurs les plus actifs est le dioxygène présent dans l'air : le dioxygène réagit avec les macroradicaux, aboutissant à la formation de peroxydes stables, dépourvus d'activité amorçante. Cela est illustré dans la Figure 1-15 [23].



**Figure 1-15** – Effet inhibiteur de l’oxygène lors de la polymérisation radicalaire [23]. *A* est l’amorceur, et *M* le monomère.

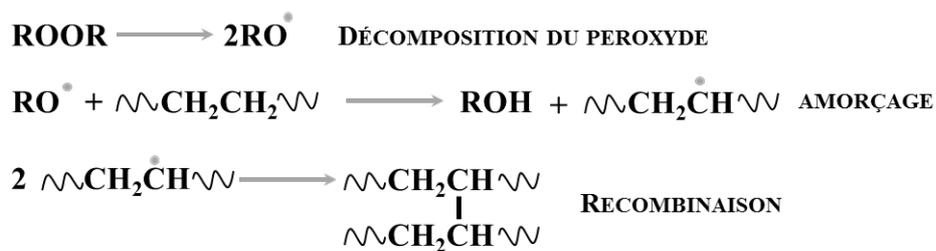
### 1.2.3 La réticulation chimique

La réticulation chimique correspond à une formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymères (ponts de réticulation), créant un réseau tridimensionnel, comme l’illustre la Figure 1-16.



**Figure 1-16** – Différents types de réticulation : (a) liaison intermoléculaire avec ajout d’atomes (pont réticulant), (b) liaison intermoléculaire sans inclusion d’atomes supplémentaires, (c) liaison intramoléculaire générant un « cycle ».

Ces liaisons chimiques peuvent se former suivant des mécanismes réactionnels analogues à ceux de la polymérisation par étapes ou en chaîne. L’exemple de la réticulation d’un polymère vinylique ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) par un peroxyde ( $\text{ROOR}$ ) est schématisé en Figure 1-17 [11].



**Figure 1-17** - Mécanisme de réticulation d'un polymère vinylique ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) par un peroxyde ( $\text{ROOR}$ )[11].

Le terme « réticulation chimique » est à ne pas confondre avec la « réticulation physique » (ou enchevêtrements), pour laquelle les interactions créées entre les chaînes sont de nature réversible [28].

La présence et la densité des nœuds de réticulation chimiques impactent directement les propriétés physico-chimiques du matériau puisque ces liaisons covalentes diminuent la mobilité moléculaire [17,28–30]. Par

exemple, la réticulation augmente le module élastique des polymères [31]. Ces changements de propriétés sont plus amplement discutés dans le chapitre 3.

La réticulation chimique peut être subie ou voulue. Elle peut se produire pendant la synthèse des polymères ou pendant leur mise en œuvre, voire pendant leur utilisation (mécanismes de vieillissement) [17]. Lorsqu'elle est voulue, la réticulation permet l'obtention de matériaux aux propriétés optimisées en termes mécaniques, optiques, ou de résistance chimique, par exemple. Ces matériaux réticulés sont ainsi moins susceptibles d'être affectés lors de leur utilisation.

Dans ce travail, la réticulation des encapsulants en feuille de type EVA, mais également celle des formulations liquides, sont à l'étude. Elle se produit lors de la fabrication des modules PV et a pour but principal, commun aux deux matériaux, d'atteindre des propriétés thermomécaniques optimales. D'un point de vue du mécanisme réactionnel, que ce soit pour les films ou pour les formulations liquides, la réticulation suit un mécanisme radicalaire [17].

Dans le cas du film EVA, il s'agit d'une réaction de réticulation au sein d'un polymère déjà formé. En effet, un agent réticulant, présent dans la feuille de polymère solide, vient se décomposer à la température de mise en œuvre des modules PV (supérieure à 120°C) pour générer des espèces radicalaires capables de soustraire des atomes d'hydrogène des chaînes d'EVA. Cela crée des radicaux libres le long des chaînes. C'est la recombinaison de ces radicaux, en présence ou non de co-agents (molécules insaturées monomériques ajoutées pour créer des ponts intermoléculaires) qui engendre la création du réseau tridimensionnel.

Dans le cas des formulations liquides, la réticulation est simultanée avec la polymérisation de la formulation. Elle est provoquée par des molécules monomériques bi- ou polyfonctionnelles (deux ou plus insaturations) ajoutées à la formulation. Ainsi, lors de la polymérisation radicalaire, amorcée notamment par des photoamorceurs, la propagation crée naturellement des branchements et des ponts de réticulation en présence de ces molécules bi- ou polyfonctionnelles.

### 1.3 L'Ethylène-co-Acétate de Vinyle (EVA)

Afin de diminuer le LCOE lié au procédé d'encapsulation par voie film des modules PV, la première partie de ce travail de thèse se focalise sur l'optimisation des propriétés de l'encapsulant photovoltaïque majoritairement employé de nos jours : le copolymère EVA. Cette optimisation est une des clés pour l'amélioration de la durée de vie moyenne des modules fabriqués par voie film. En effet, lors de la mise en module des cellules PV, l'EVA est réticulé : cette réaction chimique crée un réseau tridimensionnel [29,32,33], ce qui lui confère de meilleures propriétés tant optiques que mécaniques ou encore chimiques [17,34–36]. *In fine* l'EVA réticulé présente une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure tenue

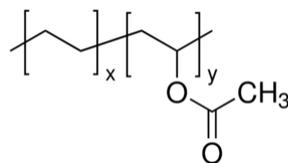
au vieillissement [37]. C'est pourquoi le contrôle de la réticulation de l'EVA se trouve au centre des possibilités d'optimisation de ce matériau si influent sur les performances dans le temps des modules PV. Ainsi, l'étude de la réticulation de l'EVA (en termes de cinétique, de mécanisme, de degré de réticulation), à travers l'influence de celle-ci sur différentes propriétés du copolymère, occupe la première partie de ce travail de thèse.

### 1.3.1 Généralités sur l'EVA

L'éthylène-co-acétate de vinyle EVA est un copolymère thermoplastique semi-cristallin faisant partie de la famille des polyoléfines fonctionnelles. Son attrait comme encapsulant photovoltaïque s'explique par son caractère élastomérique à coût relativement faible comparativement au polyvinyl butyral (PVB) ou aux silicones, initialement employés comme encapsulants PV. Dans le but d'améliorer les performances de l'EVA comme encapsulant PV, des additifs sont ajoutés aux films tels que des promoteurs d'adhésion au verre (silanes), des agents de réticulation (peroxydes), des stabilisateurs UV (molécules capables de piéger des radicaux formés lors du vieillissement UV par recombinaison) ou encore des absorbeurs d'UV (fonctionnement par isomérisation de cycles aromatiques) [38,39].

#### 1.3.1.1 Structure chimique

Le copolymère EVA (Figure 1-18) est synthétisé par voie radicalaire. Comme son nom l'indique, l'EVA est composé d'une succession d'unités constitutives dérivées des monomères d'acétate de vinyle (AV) de formule  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  et d'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .



**Figure 1-18** – Formule semi-développée du copolymère EVA composé de  $x$  moles d'éthylène et de  $y$  moles d'acétate de vinyle.

Alamo *et al.* ont confirmé, grâce à des mesures RMN <sup>13</sup>C, la répartition aléatoire des unités éthylène et acétate de vinyle le long de la chaîne d'EVA [40]. Les copolymères aléatoires sont des cas particuliers des copolymères statistiques [17]. Ils suivent une loi d'ordre zéro de Markov [19], c'est-à-dire que seule la dernière unité constitutive de la chaîne en croissance, celle qui porte le radical libre en propagation, détermine la réactivité du macroradical en copolymérisation. Cela résulte à une répartition totalement aléatoire des motifs de répétition, ne dépendant pas de considérations de réactivité entre macroradicaux et monomères.

Au sein de cette étude, deux grades commerciaux d'EVA sont considérés : i) un copolymère EVA Photocap 15420 P/UF comportant 33% en masse de AV et ii) une famille d'EVA comportant 28% en masse de AV commercialisés sous les noms Photocap 15580 P/UF et Photocap 16685 P. Ces matériaux sont formulés par l'entreprise STRE (Espagne). Enfin un dernier grade, formulé par Arkema, est composé d'un EVA à 40% en masse de AV. Dans la suite de cette étude, les EVA sont dénommés par leur teneur massique en AV.

### 1.3.1.2 Procédés de synthèse et de mise en forme

La copolymérisation de l'EVA est effectuée, dans la majorité des cas, en continu dans des réacteurs sous haute pression tels que des réacteurs tubulaires ou autoclaves. Dans un réacteur tubulaire, différents points d'injection de réactifs sont distribués tout au long du réacteur, ce qui permet de contrôler la réaction et par conséquent la température. Dans un autoclave, le point critique se situe dans le système de mélange de réactifs puisqu'il limite l'emballement de la pression et de la température.

Le choix de ces deux procédés permet ainsi d'assurer les propriétés voulues du polymère par le contrôle des paramètres cités auparavant mais également d'assurer des taux de production élevés. La réaction de polymérisation se déroule à des pressions situées aux alentours des 2000 bar et des températures comprises entre 180°C et 280°C. Les rapports de réactivité des deux monomères, l'éthylène et l'acétate de vinyle, ont des valeurs proches dans ces conditions d'après Rätzsch *et al* [41]. Il est alors aisé de maîtriser la dérive de composition lors de la copolymérisation et d'obtenir une distribution de composition des macromolécules assez homogène. Ce dernier point est discuté plus amplement en Annexe A.

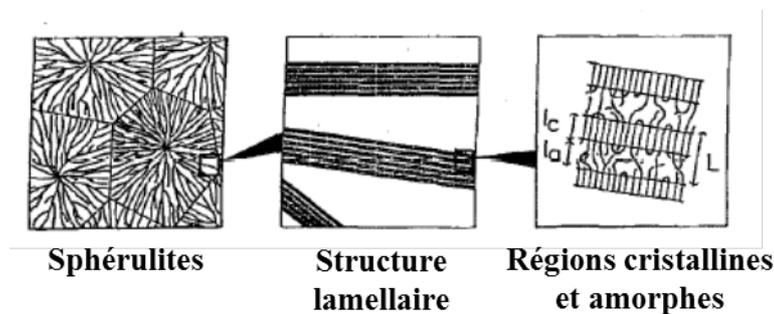
En sortie de réacteur, l'EVA copolymère est séparé et envoyé vers une extrudeuse, à la sortie de laquelle la formulation est récupérée sous forme de granulés. D'autres procédés, entre autres en réacteur CO<sub>2</sub> supercritique, ont fait l'objet de publications [42].

Les granulés d'EVA servent de matière première aux fabricants de film encapsulant PV. En effet, ces fabricants mélangent la formulation avec les additifs mentionnés ci-dessus (agent réticulant, promoteurs d'adhésion, stabilisants) et procèdent à l'obtention de film encapsulant pour applications PV par le biais d'un procédé d'extrusion-film. Des rouleaux de différentes longueurs et de largeurs typiques d'un mètre sont ainsi fabriqués pour une épaisseur commerciale usuelle d'entre 400 et 500 microns.

## 1.3.2 La cristallisation thermique de l'EVA

### 1.3.2.1 Morphologie cristalline

La cristallisation des polymères est bien plus complexe que celle des matériaux à faible masse moléculaire. Pour cristalliser, les chaînes polymères doivent se démêler les unes des autres jusqu'à atteindre une entropie permettant la formation d'une structure cristalline [43]. Cette contrainte implique la présence de zones amorphes inter-cristallines (Figure 1-19) [44]. Les cristallites, quant à elles, peuvent prendre différentes formes (par exemple de type sphérolitique, « shish-kebab », dendritique, lamellaire ou encore en paquet), selon principalement la structure chimique et la mobilité moléculaire des chaînes du polymère. Les polymères peuvent aussi présenter des mésophases, parties moins structurées que les phases cristallines mais présentant une certaine organisation [30,43].

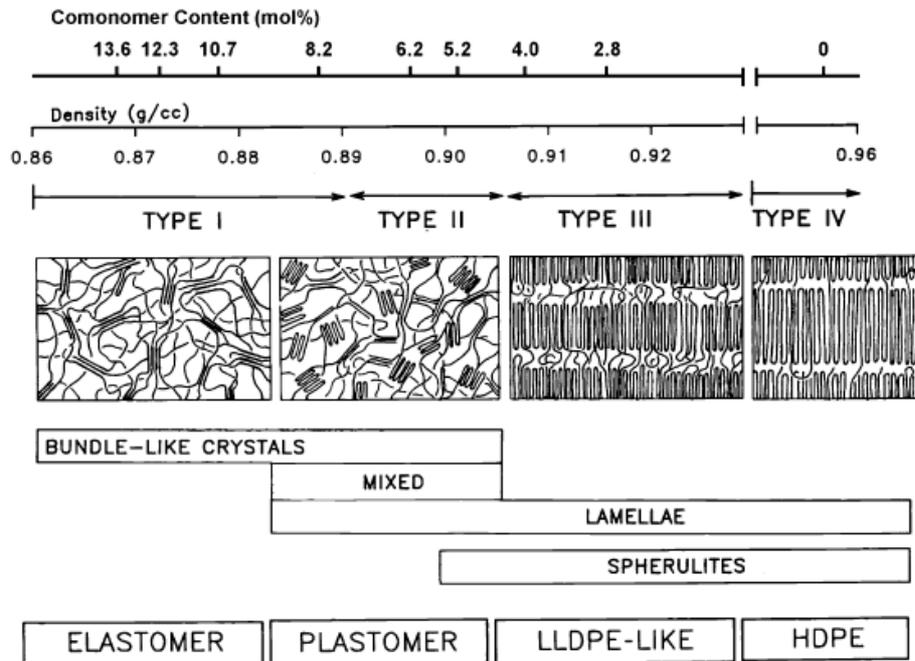


**Figure 1-19** - Schéma des arrangements cristallins (sphérolitique et lamellaire) et des zones amorphes présents dans les polymères.  $l_a$  représente la distance amorphe inter-cristalline,  $l_c$  l'épaisseur cristalline et  $L$  la longue période équivalant à la somme de  $l_a$  et  $l_c$  [44].

Pour la majorité des copolymères, seules les petites unités constitutives présentant peu d'encombrement stérique et peu d'atomes sont susceptibles de cristalliser. Parmi les monomères donnant lieu à des séquences cristallisables, on peut citer l'éthylène, le propylène, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène. La présence de co-unités constitutives dans la macromolécule alors affecte directement la cristallisation et la morphologie du copolymère, et par cela, ses propriétés finales (*cf.* Figure 1-20). C'est pourquoi il est important de connaître l'architecture macromoléculaire, autrement dit l'agencement des co-unités constitutives (*cf.* Annexe A).

La copolymérisation statistique présente l'avantage de permettre la préparation de polymères à façon possédant des propriétés recherchées. En effet, il est possible d'élargir considérablement le domaine des propriétés du copolymère par simple changement de la nature et de la proportion relative des unités monomères. L'exemple donné par Bensason *et al.* (Figure 1-20) montre le changement de structure cristalline et de propriétés du copolymère éthylène-octène en fonction de sa composition [45]. L'homopolymère HDPE (polyéthylène haute densité) possède une structure dense avec une certaine rigidité

représentée par son module mécanique à température ambiante. Aux alentours de 10% molaire d'octène insérés dans le copolymère, la densité chute, le copolymère ne présente plus que de petites cristallites et se comporte comme un élastomère. Dans le cas de l'EVA, le caractère semi-cristallin disparaît au profit d'un polymère entièrement amorphe lorsque le taux d'acétate de vinyle est supérieur à 45% en masse d'acétate de vinyle (AV) [46].



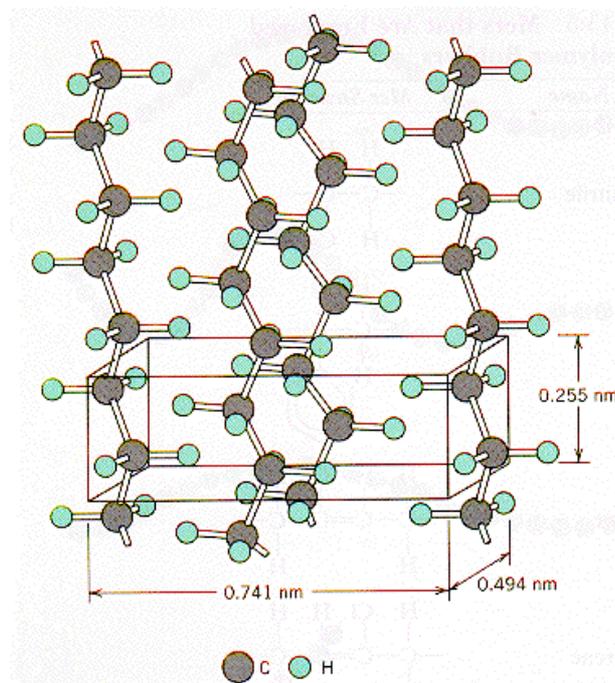
**Figure 1-20** – Illustration schématique du changement morphologique et mécanique du copolymère éthylène-octène en fonction de sa composition [45].

Les températures de fusion des copolymères statistiques d'éthylène sont essentiellement dépendantes de la teneur en co-unité constitutive, mais indépendantes du type de co-monomère utilisé, comme l'ont démontré Alamo, Domszy et Mandelkern [40]. Les copolymères possédant des groupes méthyles ne suivent pas cette règle puisque ces groupes peuvent s'insérer au sein des mailles cristallines et augmenter leur température de fusion. Cela n'est pas vrai pour l'EVA (qui possède un groupe méthyle) car l'acétate est trop « volumineux » pour pouvoir s'insérer dans les cristallites. Les motifs AV sont alors rejetés dans la phase amorphe. D'autres propriétés telles que la densité, l'enthalpie de fusion et l'épaisseur des cristallites dépendent également de la concentration de la co-unité constitutive des copolymères éthyléniques.

Okui *et al.* ont étudié la cristallisation de l'EVA et suggèrent la formation de deux formes de cristallites : en paquet et lamellaires. Pour arriver à cette conclusion, ils ont étudié la cinétique de cristallisation de leurs échantillons [47]. Wang *et al.*, quant à eux, concluent à la présence de deux phases cristallines de l'EVA suite aux résultats obtenus par spectroscopie RMN : a) une première phase stable orthorhombique d'unités dérivées d'éthylène majoritaire dans le copolymère, puis, b) une seconde phase minoritaire, métastable et

de structure monoclinique composée également d'unités dérivées d'éthylène [48]. Cette dernière phase apparaît uniquement au sein d'échantillons d'EVA précontraints.

Si l'on admet que la phase cristalline de l'EVA est exclusivement constituée d'unités dérivées de l'éthylène, il est pertinent de s'intéresser à la structure cristalline de l'homopolymère polyéthylène. La structure la plus stable et la plus répandue du polyéthylène ou PE (Figure 1-21), exceptée la fin des chaînes, présente une maille cristalline orthorhombique avec des paramètres cristallographiques de dimensions  $a = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,94 \text{ \AA}$  et  $c = 2,55 \text{ \AA}$  [17,30]. La distance interatomique C-H est d'environ  $1,10 \text{ \AA}$  et les chaînes s'ordonnent en zigzag planaire. Lorsque le PE est soumis à une contrainte, l'unité rectangulaire orthorhombique se transforme en parallélogramme monoclinique présentant un angle  $\beta = 107,9^\circ$  et de dimensions  $a = 8,09 \text{ \AA}$  et  $b = 4,79 \text{ \AA}$  [17,30].



**Figure 1-21** - Arrangement des chaînes d'une maille cristalline orthorhombique du polyéthylène [49].

Par la suite, les théories de germinations primaire et secondaire, étapes de la cristallisation, sont détaillées. Elles définissent la structure et les propriétés physiques du matériau. Ainsi, elles permettront au sein du Chapitre 3 de discuter de l'impact de la réticulation sur la capacité du matériau à cristalliser.

### 1.3.2.2 Germination

La germination, phénomène traduisant l'apparition de « noyaux » ou centres actifs en cristallisation à partir desquels se propage la cristallisation, se produit en deux temps : a) une germination primaire avec la

formation de petites cristallites et b) la germination secondaire où les germes croissent par attachement des chaînes environnantes. La germination primaire peut être de deux origines : elle est dite « homogène » lorsque les germes se développent de manière statistique à partir d'un liquide ou d'un fondu, contrairement à la germination « hétérogène » où les germes se forment à partir d'une surface (impuretés, germes résiduels, paroi de récipient...) [28,30,50].

Lors de la cristallisation, il est courant d'employer une approche thermodynamique pour expliquer la transition entre l'état fondu et l'état cristallin. Pour que ces phases soient à l'équilibre, l'énergie libre spécifique de fusion  $\Delta g_f$  est nulle à la température de fusion à l'équilibre  $T_f^0$ , soit

$$\Delta g_f = \Delta h_f + T_f^0 \Delta s_f = 0 \quad (1-19)$$

Avec  $\Delta g_f = -\Delta g_c$ , l'énergie libre spécifique de cristallisation. La notation minuscule de  $\Delta g$  traduit une énergie spécifique, soit l'expression de l'énergie libre  $\Delta G$  par unité de surface ou de volume.

Tout cristal nécessite une surface spécifique minimale avant de pouvoir croître. L'expression pour le changement de l'énergie libre de cristallisation vaut alors la somme du changement de l'énergie libre dû à la modification du volume du germe et du changement de cette énergie libre dû aux interactions de ses surfaces avec son environnement. Ladite expression devient :

$$\Delta G = \Delta G_{volume} + \Delta G_{surface} = \Delta G_c + \sum_i \sigma_i A_i \quad (1-20)$$

Où  $\Delta G_c$  est le changement d'énergie libre du cristal, sans les effets de surface,  $\sigma_i$  l'énergie de surface par unité d'aire qui varie généralement pour chaque surface correspondante  $A_i$ .  $\Delta G_c$  est négatif dès que l'échantillon est en-dessous de sa température de fusion à l'équilibre.

### **Germination primaire**

Définissons maintenant de manière simple l'énergie libre de formation d'un germe sphérique de rayon  $r$ ,  $\Delta G(r)$  :

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-21)$$

Avec  $\Delta g$  l'énergie libre spécifique du cristal par unité de volume et  $\sigma$  l'énergie de surface.

$\Delta G(r)$  montre un maximum lorsque le germe atteint une taille critique minimale de rayon  $r^*$  thermodynamiquement stable, comme le montre la Figure 1-22. Les germes de dimension inférieure à  $r^*$  sont dits embryonnaires. Lorsque le rayon dépasse  $r^*$ , le germe devient « supercritique » et le reste tant que son énergie libre est positive. Il devient stable lorsque  $\Delta G(r)$  est négatif.

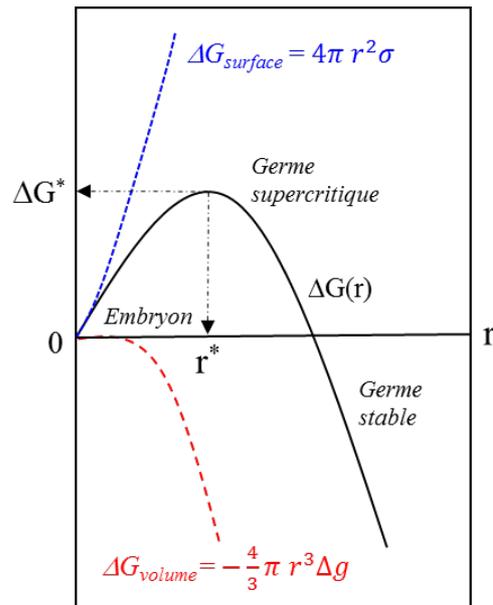


Figure 1-22 - Energie libre du germe sphérique en fonction de son rayon  $r$  [50].

Pour les macromolécules telles que les polymères, les conditions de cristallisation sont spécifiques. Il faut tenir compte du fait qu'une même chaîne peut appartenir à la phase amorphe et à des cristallites. Ces dernières, formées des chaînes repliées sur elles-mêmes, présentent une anisotropie. Cela entraîne une différence d'énergie de surface entre les faces latérales des cristallites et ses faces principales, comme le montre la Figure 1-23. La croissance des cristallites s'effectue principalement dans les deux dimensions latérales de surface  $S$ . Il est à noter que  $\sigma_e S_e \gg \sigma S$  [28].

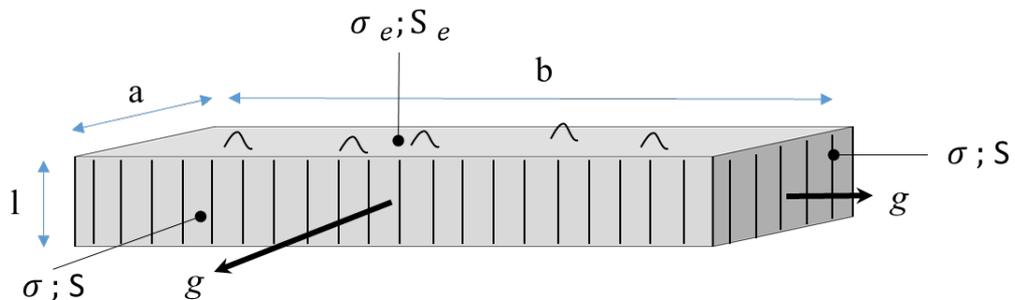


Figure 1-23 - Schéma de la germination primaire d'une cristallite

L'énergie libre de cristallisation du germe  $N$  s'exprime dans ce cas [30,43,50] :

$$\Delta G(N) = -abl \Delta g_f + 2 ab \sigma_e + 2 al \sigma + 2 bl \sigma \quad (1-22)$$

Ainsi en simplifiant la dimension du germe avec  $a = b$ , on obtient :

$$\Delta G(N) = -a^2 l \Delta g_f + 2 a^2 \sigma_e + 4 al \sigma \quad (1-23)$$

La dérivée partielle de l'énergie libre par rapport aux dimensions  $a$  et  $l$  permet de déterminer la taille critique de formation du germe :

$$\frac{\partial \Delta G(N)}{\partial a} = -2al \Delta g_f + 4 a \sigma_e + 4 l \sigma \quad (1-24)$$

$$\frac{\partial \Delta G(N)}{\partial l} = -a^2 \Delta g_f + 4 a \sigma \quad (1-25)$$

A l'équilibre thermodynamique pour la formation d'un germe, les deux dérivées sont égales à zéro (minimum d'énergie libre).

$$\frac{\partial \Delta G(N)}{\partial a} = \frac{\partial \Delta G(N)}{\partial l} = 0 \quad (1-26)$$

Les dimensions critiques du germe,  $a^*$  et  $l^*$ , sont alors égales à :

$$a^* = 4 \sigma / \Delta g_f \quad (1-27)$$

$$l^* = 4 \sigma_e / \Delta g_f \quad (1-28)$$

Si l'on considère que l'entropie est peu dépendante de la température et si on suppose les macromolécules en surfusion,  $\Delta T = T_f^0 - T$ , l'énergie libre de fusion devient :

$$\Delta g_f \approx \frac{\Delta T \Delta h_f}{T_f^0} \quad (1-29)$$

Les dimensions critiques du germe et son énergie libre de cristallisation deviennent alors:

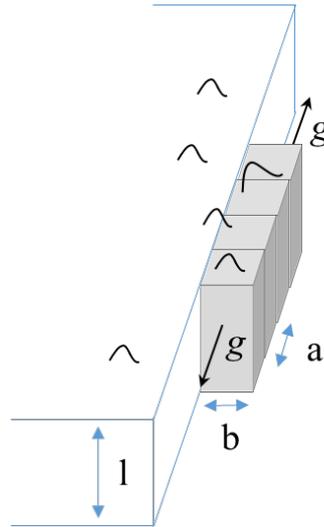
$$a^* = \frac{4 \sigma T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (1-30)$$

$$l^* = \frac{4 \sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (1-31)$$

$$\Delta G^*_{primaire}(N) = \frac{32 \sigma^2 \sigma_e}{\Delta g_f^2} = \frac{32 \sigma^2 \sigma_e (T_f^0)^2}{(\Delta T \Delta h_f)^2} \quad (1-32)$$

### **Germination secondaire**

La germination secondaire (Figure 1-24), exprime la migration des chaînes du fondu sur la cristallite en formation. La théorie de croissance par germination secondaire,  $g$ , est basée sur des considérations cinétiques, c'est-à-dire que la croissance suit principalement le mécanisme le plus rapide plutôt que le mécanisme le plus thermodynamiquement stable [30].



**Figure 1-24** - Schéma de la germination secondaire d'une cristallite

L'énergie libre de germination secondaire s'exprime alors :

$$\Delta G(N) = -abl \Delta g_f + 2 ab \sigma_e + 2 bl \sigma \quad (1-33)$$

Les dimensions critiques du germe et son énergie libre de cristallisation deviennent :

$$a^* = \frac{2 \sigma T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (1-34)$$

$$l^* = \frac{2 \sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (1-35)$$

$$\Delta G^*_{secondaire}(N) = \frac{4b\sigma \sigma_e}{\Delta g_f} = \frac{4b \sigma^2 \sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (1-36)$$

### Épaisseur moyenne lamellaire

Du fait que l'épaisseur  $l^*$  du germe soit dépendante du degré de surfusion  $\Delta T$ , il est possible d'exprimer la température de cristallisation en fonction de la température de fusion à l'équilibre comme suit :

$$T = T_f^0 \left( 1 - \frac{2 \sigma_e}{l^* \Delta h_f} \right) \quad (1-37)$$

Cette expression est connue comme « l'équation de Gibbs-Thomson ». On remarque que si l'on garde  $l^*$  comme dimension critique, la lamelle fondrait à sa température de cristallisation. Il faut donc considérer que le germe a une dimension  $l > l^*$ . Lauritzen et Hoffman ont corrigé l'épaisseur ainsi [51] :

$$\langle l \rangle = l^* + dl \quad (1-38)$$

$$\langle l \rangle = \frac{2 \sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} + \left( \frac{kT}{2b\sigma} \right) \left( \frac{4\sigma}{a} - \Delta g_f \right) \quad (1-39)$$

$$\langle l \rangle \approx \frac{2 \sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} + \left( \frac{kT}{b\sigma} \right) \quad (1-40)$$

Avec  $k$ , la constante de Boltzmann. Il est à noter que  $dl \ll l^*$ , ce qui signifie que l'approximation  $l^*$  est une bonne approximation.

En combinant les différentes équations susmentionnées, une approche simplifiée, dite d'Hoffman-Weeks, permet d'exprimer linéairement la température de fusion en fonction de la température de cristallisation comme suit [52] :

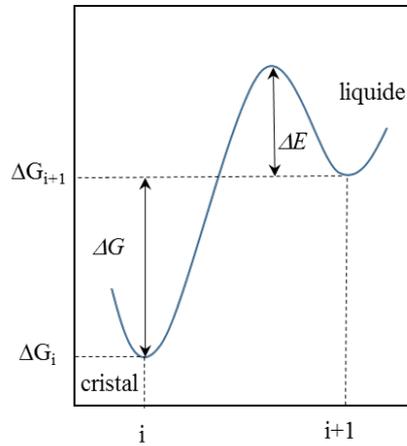
$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{1}{m} \right) + \frac{T_c}{m} \quad (1-41)$$

Avec  $m = \langle l \rangle / l^*$  le coefficient d'épaisseur.

### Cinétique de germination

La croissance des cristaux est régie par deux facteurs thermodynamiques comme l'illustre la Figure 1-25:

- L'énergie libre critique de formation d'un germe  $\Delta G^*$  *primaire*
- La barrière d'énergie qui doit être franchie pour que les chaînes polymères puissent atteindre la surface de la cristallite en formation  $\Delta E$ .



**Figure 1-25** - Energie libre en fonction de la distance.  $i+1$  est la distance d'un atome du fondu et  $i$  sa position dans le cristal.

La vitesse de formation d'un germe  $I$  et la vitesse de croissance du germe  $U$  s'expriment comme [43]:

$$I = I_0 \exp \left( -\frac{\Delta G^* \text{ primaire}}{kT} \right) = f_0 \frac{(kT)}{h} \exp \left( -\frac{\Delta E}{kT} \right) \exp \left( -n_1 \frac{\sigma^2 \sigma_e (T_f^0)^2}{k T \Delta T^2} \right) \quad (1-42)$$

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{\text{secondaire}}}{kT}\right) = f_0 \frac{(kT)}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left(-n_2 \frac{\sigma \sigma_e T_f^0}{k T \Delta T}\right) \quad (1-43)$$

Avec  $f_0$  la distribution en taille des germes au début de la cristallisation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Plank. Les constantes  $n_1$  et  $n_2$  sont dépendantes de la géométrie des germes.

### 1.3.2.3 Cinétique de cristallisation isotherme, modèle d'Avrami

Le modèle d'Avrami exprime la cinétique de cristallisation dans des conditions isothermes, c'est-à-dire à vitesse de refroidissement nulle. Cette approche est basée sur des conditions isochores (ce qui est une approximation) et n'est applicable que pour la description de la germination primaire [28,43,50]. Une seconde approche probabiliste a été décrite par Evans [53], mais ne sera pas détaillée ici.

Ainsi la fraction volumique cristallisée,  $\chi$ , de l'ensemble du volume étudié,  $E$ , se définit ainsi :

$$\frac{d\chi}{dE} = 1 - \chi \quad (1-44)$$

Par intégration, on obtient l'équation d'Avrami :

$$\chi = 1 - \exp(-E) \quad (1-45)$$

Le volume  $E$  est, quant à lui, fonction du temps et s'exprime sous la forme suivante :

$$E = K t^n \quad (1-46)$$

Où  $n$  est un coefficient dépendant de la dimension des germes et du mode de germination et  $K$  un coefficient dépendant de la densité de germination (et donc de la température).

Lorsqu'un échantillon est refroidi de manière très rapide d'un état fondu à une température inférieure à la température de fusion à l'équilibre, il est possible de mesurer la conversion cristalline  $\chi(t)$  en fonction du temps  $t$  à l'isotherme (par DSC par exemple – cf. §2.5). L'équation d'Avrami peut s'écrire :

$$\ln(-\ln[1 - \chi(t)]) = \ln(K) + n \ln(t) \quad (1-47)$$

En traçant  $\ln(-\ln[1 - \chi(t)])$  en fonction de  $\ln(t)$ , le coefficient  $n$  peut être donné par la pente de la droite et la constante  $K$  par l'ordonnée à l'origine soit l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La connaissance de  $n$ , permet de déterminer le type de cristallisation. Le Tableau 1-1 suivant résume les modes de germination et leur dimensionnalité en fonction de la valeur du coefficient d'Avrami.

**Tableau 1-1** - Modes de germination et leur dimensionnalité en fonction de la valeur du coefficient  $n$  d'Avrami [28,54].

$n$ ( <i>hétérogène</i> )	$n$ ( <i>homogène</i> )	Croissance
1	2	1 dimension
2	3	2 dimensions
3	4	3 dimensions

#### 1.3.2.4 Cinétique de cristallisation non-isotherme, modèle d'Ozawa

Ozawa proposa de modifier l'équation d'Avrami en considérant les cristallisations non-isothermes (c'est-à-dire à vitesse de refroidissement constante) comme de petites étapes successives de cristallisations isothermes. Il introduit alors le taux de cristallinité  $\chi(T)$  en fonction de la vitesse de refroidissement  $v$  par l'expression suivante [43,55]:

$$\ln(-\ln[1 - \chi(T)]) = \ln H(T) + M \ln|v| \quad (1-48)$$

Où  $H(T)$  est appelé fonction de refroidissement, indépendante de  $v$ . Le coefficient  $M$  joue le même rôle que le coefficient d'Avrami  $n$ , excepté qu'il peut être égal à 3 et 4 pour les germinations hétérogènes à deux ou trois dimensions respectivement.

Il est courant de calculer l'énergie d'activation de cristallisation lors de l'analyse de la cinétique de cristallisation non-isotherme. Cette méthode, développée par Kissinger [56], est basée sur la définition de la cristallisation comme le produit de deux fonctions : une première fonction dépendante de la fraction transformée (ou cristallisée)  $f(\chi(t))$  et une fonction dépendante de la température suivant une loi d'Arrhenius.

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = f(\chi(t)) A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-49)$$

Par intégration, on obtient l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{v}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (1-50)$$

Avec  $T$  la température à un degré de cristallisation donné fixe et  $C$  une constante indépendante de  $v$  et de  $T$ . De la même manière qu'avec la cristallisation isotherme, la pente de la régression linéaire de  $\ln(v/T^2)$  en fonction de  $1/T$  révèle  $E_a/R$ . L'origine de l'énergie d'activation de cristallisation n'a cependant pas été attribuée : elle peut être liée soit à la germination, soit à la croissance des cristallites ou encore aux deux phénomènes.

## 1.4 Les formulations acryliques

La deuxième voie proposée pour diminuer le LCOE est le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation par voie liquide. Pour cela, au lieu de venir fondre l'encapsulant film autour des cellules PV, l'encapsulant liquide est directement polymérisé (et donc durci) *in situ*. De nombreuses formulations ont été fournies par Arkema, parmi lesquelles on trouve les formulations dites « F2 », « F5 » et « F15 », sur lesquelles la plupart des études ont été effectuées.

### 1.4.1 Généralités sur la photopolymérisation

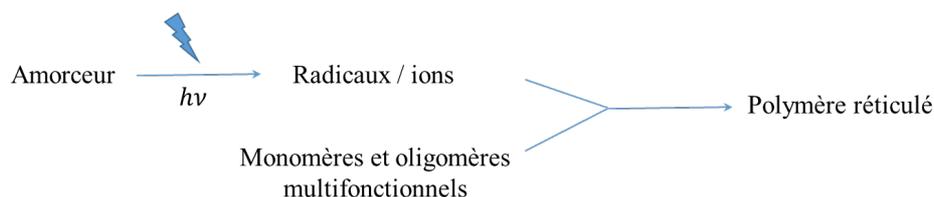
#### 1.4.1.1 Principe

Une réaction de photopolymérisation est une réaction de polymérisation en chaîne dont l'étape d'amorçage comporte une première réaction de décomposition d'un amorceur par irradiation lumineuse, et cela de manière à générer des centres actifs susceptibles d'entretenir la propagation. La suite des étapes de la réaction en chaîne est conforme au déroulement classique développé dans la partie 1.2.1.

La formulation photopolymérisable utilisée comme encapsulant PV est généralement constituée d'au moins trois composants [23,57,58]:

- un ou plusieurs types d'amorceurs photosensibles dont la photolyse génère des espèces réactives qui pourront initier la polymérisation du ou des monomères ;
- un ou plusieurs types de monomères monofonctionnels composés de fonctions réactives et permettant d'ajuster la viscosité du milieu réactionnel ;
- d'un ou plusieurs types de monomères ou oligomères bi- ou polyfonctionnels, souvent téléchéliques (les fonctions réactives en polymérisation se présentent dans les extrémités des molécules) permettant la réticulation du polymère.

Un schéma simplifié de la réaction de photopolymérisation est décrite dans la Figure 1-26.



**Figure 1-26** - Schéma simplifié du mécanisme chimique de la photopolymérisation [23].

Les principaux avantages de cette réaction quasi-instantanée proviennent des possibilités d'obtenir un contrôle temporel et spatial (en jouant sur l'intensité de la lampe et sur les zones exposées au rayonnement).

De plus, la profondeur de polymère formé peut être également contrôlée en agissant sur la concentration en amorceur et sur la longueur d'onde de l'irradiation. Enfin, un dernier avantage vient du fait que ce genre de polymérisation s'amorce à température ambiante et sans solvant.

Pour toutes ces raisons, ce type de formulation s'emploie dans de nombreux domaines : ciment (dentaire), vernis, peintures, colles, dans de nombreux domaines comme ceux des arts graphiques, de la microélectronique, entre autres [58].

#### 1.4.1.2 Les photoamorceurs

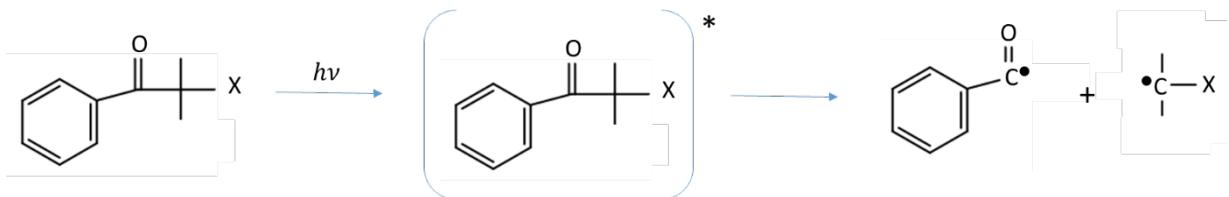
Les photoamorceurs doivent remplir deux critères pour être utilisables lors de la photopolymérisation [23,58] :

- posséder un rendement quantique le plus élevé possible (dans notre cas en absorbant un maximum dans le spectre des proches UV) et une forte réactivité avec les monomères ;
- avoir des états excités singulet et triplet d'une durée de vie assez courte pour éviter leur désactivation par l'oxygène ou le monomère [23]. En effet, lorsque la durée de vie des états excités sont longs, il y a un risque que le photoamorceur soit désexcité avant même qu'il n'ait eu le temps de s'homolyser pour déclencher la réaction en chaîne.

Il existe deux classes de photoamorceurs : les photoamorceurs radicalaires et les photoamorceurs ioniques.

#### Les photoamorceurs radicalaires

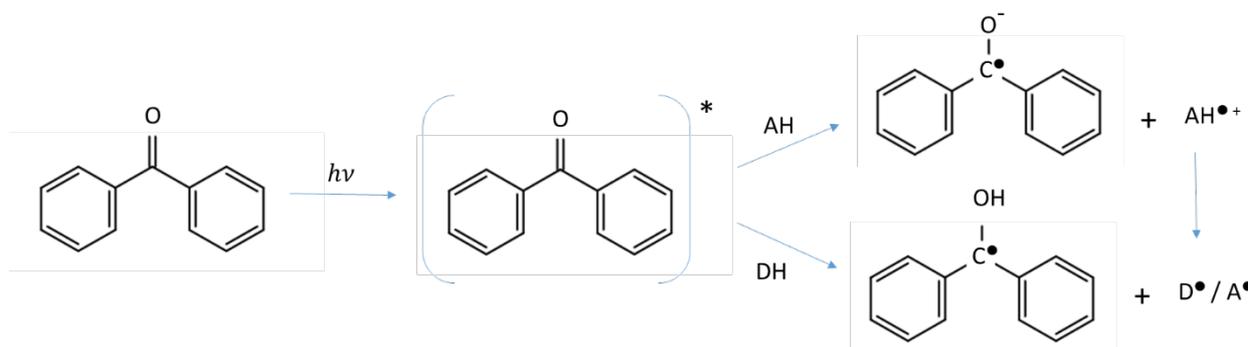
Les amorceurs radicalaires sont de type I lorsqu'il y a coupure homolytique de la liaison  $\alpha$  par rapport au groupement carbonyle (réaction Norrish I) lors de l'exposition à l'irradiation (Figure 1-27 - [23]). Des coupures homolytiques de la liaison  $\beta$  prévalent pour certaines cétones (sulfonyles ou encore trichlorées). Dans les deux cas, il y a formation de deux radicaux libres permettant l'amorçage de la polymérisation.



**Figure 1-27** - Formation de radicaux libres d'un photoamorceur radicalaire de type I (coupure en  $\alpha$ ) [23].

Il existe également des amorceurs radicalaires de type II qui fonctionnent par transfert de proton (réaction Norrish II). Ces amorceurs excités par l'irradiation viennent, soit arracher directement un proton au co-agent, soit transférer un électron puis soustraire un proton au co-agent. L'exemple de la benzophénone est donné

dans la Figure 1-28. Le radical de la benzophénone se termine par couplage ou par insertion dans la chaîne polymère alors que les donneurs de proton (DH et AH) déclenchent la polymérisation.



**Figure 1-28** - Formations de radicaux libres d'un photoamorceur radicalaire de type II : exemple de la benzophénone [57].

### Les photoamorceurs ioniques

Les photoamorceurs cationiques sont constitués de sels de diazonium, sels d'onium ou encore de dérivés de métallocènes [58]. Les photoamorceurs anioniques sont des complexes inorganiques capables de créer des charges négatives ou encore des ferrocènes. Le principal avantage de ces amorceurs provient de leur faible sensibilité à l'inhibition du dioxygène présent dans l'atmosphère.

#### 1.4.1.3 Rappel cinétique et effet de gel

Pour rappel, la vitesse de photopolymérisation d'un système radicalaire s'exprime ainsi :

$$V_{polym} = -\frac{d[M]}{dt} \approx k_p \left( \frac{\Phi I_0 [1 - \exp(-2.3 \epsilon [A] l)]}{k_t} \right)^{0,5} [M] \quad (1-51)$$

Plus l'avancement de la réaction est grande, plus la vitesse de polymérisation devrait diminuer (la concentration en amorceur et en monomère diminue). Dans les faits, un phénomène d'auto-accélération peut se produire lors des polymérisations en masse ou en solution à forte concentration en monomère [11,17]. En effet, dans ces milieux concentrés, on observe une forte augmentation de la viscosité du milieu du fait de l'apparition de macromolécules. Celles-ci, par ailleurs, se retrouvent gonflées par le monomère [17]. Du fait de l'augmentation de viscosité, un macroradical trouve sa diffusion fortement limitée, alors qu'il peut continuer à réagir localement. Cette situation favorise la réaction de propagation tout en limitant fortement la terminaison (les macro-radicaux ont plus de difficulté à se retrouver, du fait d'une moindre diffusion due à l'augmentation de viscosité). Cela conduit à l'accélération de la réaction de polymérisation connue sous le nom d'effet « gel » ou effet Trommsdorff. Pendant cette phase, la réaction est rapide et génère de très hautes masses molaires.

## 1.4.2 Les formulations acryliques photopolymérisables

### 1.4.2.1 Structure chimique

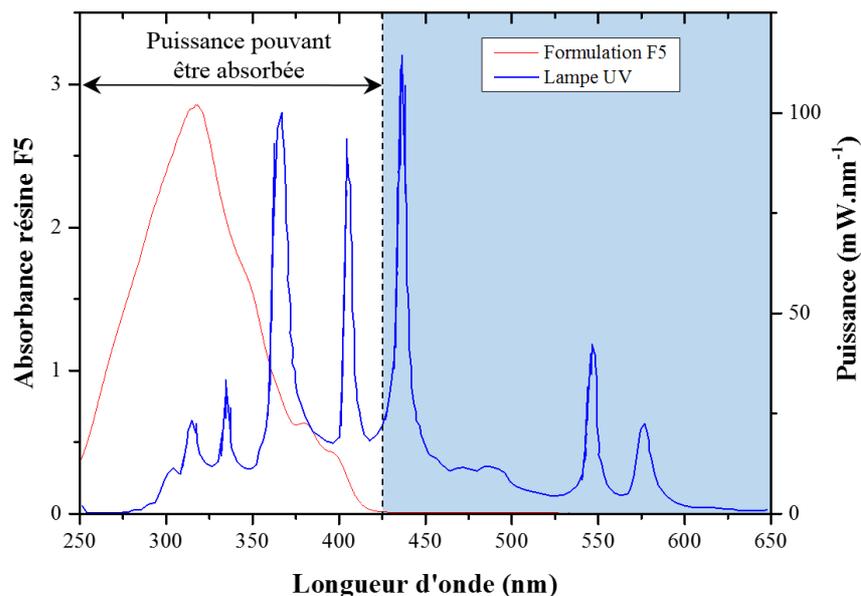
Le comportement de formulations acryliques photopolymérisables développées par Arkema en tant qu'encapsulants pour des cellules PV est étudié. Ces formulations sont constituées de mélanges de monomères acryliques et d'oligomères bi- ou multifonctionnels auxquels ont été ajoutés un amorceur radicalaire photosensible aux ultraviolets (UV). Le choix de s'orienter vers des formulations de type acrylique résulte du fait que la structure chimique acrylique est connue pour sa très bonne résistance face au vieillissement extérieur [13–15]. De plus, les formulations acryliques sont très réactives en polymérisation ce qui permet de les durcir en un temps très court.

### 1.4.2.2 Propriétés optiques et système d'irradiation UV

Les spectres UV-Visible des formulations acryliques formulées avec des photoamorceurs permettent de déterminer les bandes d'absorption de ceux-ci, de manière à bien choisir les longueurs d'onde d'irradiation qui permettront de déclencher la photopolymérisation.

La Figure 1-29 illustre en rouge le spectre de transmission de la formulation F5. Quatre maximums d'absorption dans l'UV se distinguent à 319 nm, 348 nm, 381 nm et 397 nm. Pour obtenir une polymérisation la plus rapide possible, il faut ajuster le spectre de la lampe excitatrice (en bleu sur la Figure 1-29) au spectre d'absorption des agents photoamorceurs. Pour cela, une lampe UV commercialisée sous le nom Omnicure S2000 a été utilisée. Sa puissance est modulable.

La bande spectrale de cette lampe est adaptée aux photoamorceurs présents dans les formulations acryliques. Ces derniers absorbent dans la gamme d'UV qu'émet la lampe.



**Figure 1-29** – En rouge, spectre d’absorbance UV-Visible de la formulation F5 avec quatre bandes d’absorption à 319 nm, 348 nm, 381 nm et 397 nm. En bleu, spectre de la lampe UV Omnicure S2000 employé pour les expériences de photopolymérisation des formulations acryliques avec quatre pics d’émission à 314 nm, 334 nm, 366 nm et 405 nm (partie du spectre pouvant être absorbée par la formulation acrylique).

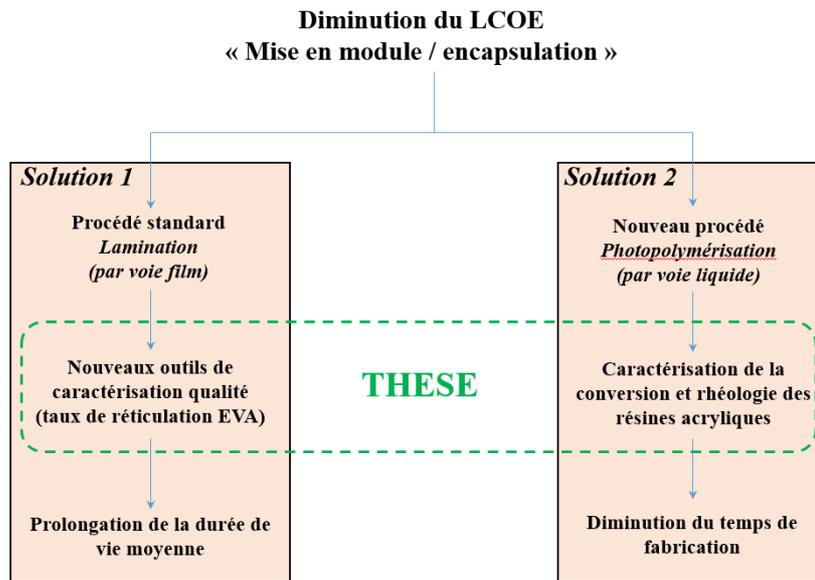
## Conclusion

Ce chapitre a introduit deux voies d’encapsulation de cellules PV possibles lors de la fabrication de modules photovoltaïques. La première, dite voie « par lamination de films » avec le copolymère EVA, est largement utilisée par l’industrie depuis les années 1980 et encore aujourd’hui. La seconde voie est basée, quant à elle, sur l’emploi de formulations liquides (ce qui était le cas dans l’industrie PV naissante des années 1960 et 1970 avec des silicones liquides). Son aspect novateur est celui du développement de formulations spécifiques, de nature acrylique, fournies par l’entreprise Arkema. Les travaux de cette thèse se situent en amont du développement du procédé. Ils visent à obtenir la meilleure adéquation possible entre les propriétés des nouvelles formulations développées et ledit procédé spécifique.

Qu’il s’agisse du procédé standard par lamination ou d’un nouveau procédé par voie liquide, l’objectif de ce travail de thèse est l’étude des propriétés des deux types d’encapsulants polymères, en lien étroit avec le procédé de fabrication utilisé. Ceci contribue à la compréhension de facteurs fondamentaux influençant directement les coûts de fabrication, l’obtention de meilleures performances et des durées de vies améliorées de technologies photovoltaïques à base de cellules en silicium cristallin.

Ainsi, l'étude des propriétés des matériaux encapsulants doit permettre de donner des indications précieuses sur la meilleure manière d'atteindre l'objectif de diminution du coût actualisé de l'énergie électrique (LCOE) de ces systèmes PV. Deux stratégies, une pour chaque type de procédé de fabrication envisagé dans ce travail, vont dans le sens de cette baisse des coûts liés à l'encapsulation des cellules photovoltaïques :

- un taux de réticulation élevé du copolymère EVA pour permettre de garantir des durées de vie moyennes des modules PV les plus élevées possibles ;
- une conversion rapide des formulations acryliques pour permettre d'envisager des nouvelles méthodes de fabrication de modules PV à des coûts globaux plus faibles que ceux du procédé « standard ».



**Figure 1-30** - Schéma des solutions étudiées pour la diminution du LCOE liée à l'encapsulation photovoltaïque.

Les mécanismes de polymérisation radicalaire et de réticulation se trouvent au cœur de ces deux stratégies et ont été détaillés. En effet, la chimie du polymère formé vient directement influencer ses propriétés finales. Ainsi, d'une part les bases théoriques de la cristallisation thermique des polymères permettent de mieux comprendre l'impact de la réticulation sur les propriétés physico-chimiques de l'EVA. D'autre part, les principes de la photopolymérisation sont utiles, quant à eux, à la compréhension de la cinétique de polymérisation/réticulation (durcissement) des formulations acryliques photoamorçables utilisées comme matières encapsulantes dans un nouveau procédé.

Pour atteindre ces objectifs, les techniques expérimentales nécessaires à la caractérisation des encapsulants en film (EVA) ou initialement liquides (formulations acryliques) seront introduites dans le chapitre suivant.



# Chapitre 2.

## Techniques expérimentales

<b>2.1</b>	<b>Spectroscopies UV-Visible et Raman</b> .....	50
2.1.1	Interaction lumière-matière .....	50
2.1.2	La spectroscopie UV-Visible.....	51
2.1.2.1	Principes .....	51
2.1.2.2	Dispositif expérimental.....	52
2.1.3	La spectroscopie Raman.....	52
2.1.3.1	Théorie de la diffusion Raman.....	52
2.1.3.2	Dispositif expérimental.....	54
<b>2.2</b>	<b>Chimiométrie</b> .....	54
2.2.1	Analyse en composantes principales (ACP).....	55
2.2.2	Méthode d'analyse multivariée de courbes (MCR-ALS).....	56
2.2.3	Analyse par les moindres carrés partiels (PLS).....	58
<b>2.3</b>	<b>Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</b> .....	59
2.3.1	Principes.....	59
2.3.2	Description d'un spectre RMN.....	61
2.3.2.1	Le déplacement chimique.....	61
2.3.2.2	L'aire des signaux .....	61
2.3.2.3	Le couplage scalaire spin-spin .....	62
2.3.3	Caractérisation des polymères par spectroscopie RMN.....	62
2.3.3.1	Différence entre la RMN en solution et la RMN du solide .....	62
2.3.3.2	Dispositif expérimental.....	63
<b>2.4</b>	<b>Diffraction des rayons X en transmission</b> .....	64
2.4.1	Analyse de la diffraction aux grands angles (WAXS) .....	65
2.4.2	Analyse de la diffusion aux petits angles (SAXS).....	65
2.4.3	Dispositif expérimental .....	65
<b>2.5</b>	<b>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b> .....	66
2.5.1	Analyse standard des caractéristiques thermiques des matériaux.....	66

2.5.2	Dispositif expérimental .....	67
2.5.3	DSC SSA: Successive Self-nucleation and Annealing .....	68
<b>2.6</b>	<b>Rhéologie</b> .....	71
2.6.1	Principes et définitions.....	71
2.6.2	Mesures dynamiques en fréquence .....	73
2.6.3	Dispositif expérimental .....	75
<b>2.7</b>	<b>Analyse diélectrique dynamique</b> .....	75
2.7.1	Principes.....	75
2.7.2	Dispositif expérimental.....	78

## Introduction

Différents outils sont employés pour caractériser au mieux les polymères encapsulants au cours de cette étude. Le couplage de ces techniques permet de faire le lien entre les propriétés physiques des matériaux avec leur chimie.

Une première catégorie d'outils de caractérisation permet d'analyser les changements chimiques et structuraux à l'échelle atomique :

- *les spectroscopies UV-Visible et Raman* révèlent les changements de réponse vibrationnelle des liaisons chimiques du matériau irradié. Les *outils statistiques de chimiométrie* sont utilisés pour traiter les données spectrales Raman et ainsi faciliter la compréhension des résultats obtenus.
- *la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)* observe la structure chimique par la relaxation gyromagnétique des spins électroniques.

Une méthode intermédiaire, *la diffraction des rayons X (DRX)*, met en avant l'organisation moléculaire :

- la maille cristalline avec l'analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (*WAXS*) ;
- le motif semi-cristallin avec l'analyse de diffusion des rayons X aux petits angles (*SAXS*).

Enfin, une dernière catégorie d'instruments analyse les matériaux à l'échelle macroscopique. Ils mettent en avant les interactions entre les chaînes polymères :

- *la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)* montre les différentes transitions thermiques du matériau étudié.
- *la rhéologie* étudie le comportement en écoulement, ici des polymères, leur visco-élasticité et les phénomènes dépendant du temps.
- *l'analyse diélectrique large bande* étudie les propriétés diélectriques comme une conséquence du mouvement des dipôles et des charges, en fonction de la structure des matériaux polymères.

L'ensemble de ces techniques est introduit dans ce chapitre. Une technique plus particulière, la DSC fractionnée SSA (pour *DSC Successive Self nucleation and Annealing*), permet de déterminer la distribution des tailles des cristallites du polymère.

## 2.1 Spectroscopies UV-Visible et Raman

### 2.1.1 Interaction lumière-matière

L'énergie d'une molécule peut être approximée comme étant issue de la somme de trois composantes : le mouvement des électrons, la vibration des atomes et la rotation de la molécule [59] Ainsi,

$$E_{total} = E_{\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2-1)$$

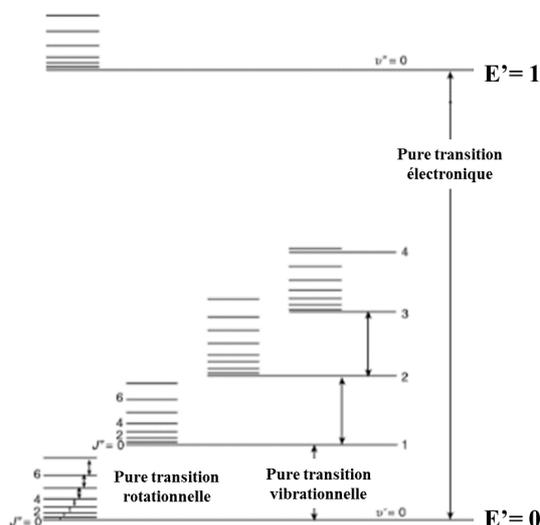
avec  $E_{\text{él}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$ .

La relation de Bohr traduit l'énergie transférée par un photon à la molécule de la manière suivante [60]:

$$\Delta E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (2-2)$$

avec  $\Delta E$  l'énergie du photon (en Joules : J) apportée à la molécule,  $h$  la constante de Plank ( $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  la fréquence (Hz),  $c$  la célérité de la lumière ( $m \cdot s^{-1}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde (m).

Ainsi, en fonction de la longueur d'onde de la source excitatrice, il est possible de venir analyser les différentes transitions [43] (Figure 2-1). La lumière visible ayant une longueur d'onde plus élevée que les rayons X, et donc de plus faible énergie, elle ne peut interagir qu'avec les électrons de valence de l'atome irradié. Elle génère généralement les transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules. Les rayons X, quant à eux, interagissent directement avec les électrons internes. Les rayons X diffusés reflètent alors les fluctuations de la densité électronique du matériau. Ils génèrent principalement des transitions électroniques.



**Figure 2-1** - Niveau d'énergie d'une molécule diatomique (l'échelle énergétique est purement schématique, l'espace relatif entre chaque transition est théoriquement bien plus grand) [59].

Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau lumineux, celui-ci peut être réfléchi, absorbé, diffusé ou encore réfracté. Des cas particuliers, appelés phénomènes de résonance, sont également à prendre en compte. L'ensemble de ces informations est détaillé par J. Barbillat *et al.* [61].

Le rayonnement infrarouge est absorbé par le matériau lorsque sa fréquence entre en résonance avec une de celles correspondant aux transitions vibrationnelles/rotationnelles du matériau étudié. La technique d'analyse spectroscopique par absorption du rayonnement infrarouge (IRTF) s'appuie sur ce phénomène. Les transitions électroniques sont quant à elles sondées par l'absorption de rayonnements UV-Visible.

D'autre part, le rayonnement incident est diffusé lorsque son énergie correspond à une fréquence décalée par rapport à celle d'une transition vibrationnelle du matériau irradié. Deux types de diffusion existent : la diffusion élastique, dénommée Rayleigh, et qui se traduit par un rayonnement diffusé de même longueur d'onde que le rayonnement incident (1 photon sur  $10^4$  est diffusé élastiquement) alors que la diffusion inélastique (beaucoup moins intense, 1 photon sur  $10^8$ ), dénommée Raman (Stokes et Anti-Stokes) en fonction du saut énergétique subit par le matériau irradié, présente un décalage en fréquence. Ce décalage en fréquence est le reflet des mobilités internes au matériau (vibrations des liaisons des macromolécules du matériau par exemple). Les spectroscopies Raman ou encore Brillouin sont basées sur ce phénomène de diffusion inélastique. Lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche de celle d'une transition électronique du matériau, des phénomènes de résonance, telle que la fluorescence, peuvent apparaître.

Enfin, on parle d'émission spontanée lorsque les atomes ou molécules ayant atteint un niveau d'énergie excité final retombent à leur état fondamental initial en émettant des photons d'énergie égale à la différence d'énergie de la transition (Energie finale – Energie initiale).

### 2.1.2 La spectroscopie UV-Visible

#### 2.1.2.1 Principes

Quand des molécules sont exposées à une onde électromagnétique d'énergie suffisante pour atteindre une transition électronique (généralement d'un état fondamental à un état excité), une partie de l'énergie lumineuse est alors absorbée. La gamme de longueur d'onde alors utilisée lors de l'analyse de spectroscopie UV-Visible est comprise entre 200 nm et 1100 nm. L'absorbance de lumière de longueur d'onde  $\lambda$  est proportionnelle au nombre de molécules absorbantes traversées par le rayon lumineux du spectromètre. La loi de Beer Lambert traduit ce phénomène par l'expression de la variation d'intensité absorbée :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\alpha l} \quad (2-3)$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde électromagnétique (m),  $I(\lambda)$  l'intensité lumineuse mesurée après l'échantillon,  $I_0(\lambda)$  l'intensité lumineuse avant échantillon,  $\alpha$  le coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $l$  longueur du trajet optique (m). Il est à noter que cette loi n'est valable qu'à conditions d'analyser un milieu homogène isotrope.

Les spectres UV-Visible expriment la variation d'absorbance  $A$  ou de transmittance  $T$  en fonction de la longueur d'onde d'analyse avec :

$$A = -\log T = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2-4)$$

Cette spectroscopie permet ainsi de remonter à la nature des liaisons du matériau étudié et à leurs concentrations. C'est pourquoi elle est largement répandue dans le milieu de l'analyse chimique et biologique. Elle permet également de mettre en avant les spectres de transmission de matériaux, caractéristique importante à connaître lors de l'encapsulation des modules PV (il est important de transmettre la plus grande gamme de rayonnement du soleil).

### 2.1.2.2 Dispositif expérimental

Les analyses d'absorbance UV-Visible ont été effectuées dans un spectromètre Shimadzu UV-2600. La gamme de longueur d'onde d'analyse va de 220 nm à 1400 nm avec une résolution de 0,1 nm. Il est à noter qu'une sphère intégratrice est installée, permettant ainsi d'analyser l'ensemble des rayonnements transmis.

## 2.1.3 La spectroscopie Raman

### 2.1.3.1 Théorie de la diffusion Raman

La spectroscopie Raman résulte de la polarisation électronique d'un matériau irradié par un faisceau monochromatique de domaine spectral variant des ultraviolets jusqu'au proche infrarouge [59,61,62]. Le moment dipolaire  $\vec{P}$  alors induit par un champ électrique  $\vec{E}$  est lié par la polarisabilité (distorsion du nuage électronique) du  $\bar{\alpha}$  :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} = \bar{\alpha} \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2-5)$$

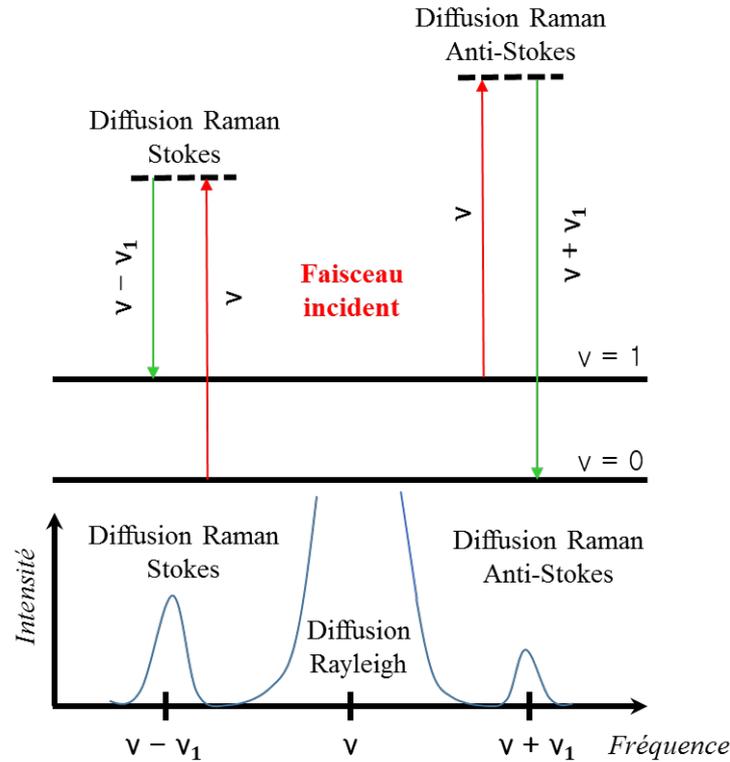
Il est alors possible d'exprimer  $\vec{P}$  avec l'oscillation du champ d'excitation de fréquence  $\nu$  et d'amplitude  $\vec{E}_0$ . La constante de polarisabilité  $\bar{\alpha}$  est une fonction linéaire du déplacement nucléaire  $q$  traduisant le mouvement des atomes lié à la vibration de la molécule à la fréquence  $\nu_i$  :

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad (2-6)$$

Le moment dipolaire proportionnel au champ diffusé sera alors égal au produit de deux fonctions sinusoïdales :

$$\vec{P} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{\cos[2\pi(\nu + \nu_i) t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i) t]\} \quad (2-7)$$

Les photons diffusés à la fréquence  $\nu$  correspondent à la diffusion Rayleigh, alors que ceux diffusés à une fréquence de  $\nu + \nu_i$  (anti Stokes) ou de  $\nu - \nu_i$  (Stokes) traduisent la diffusion Raman (Figure 2-2).

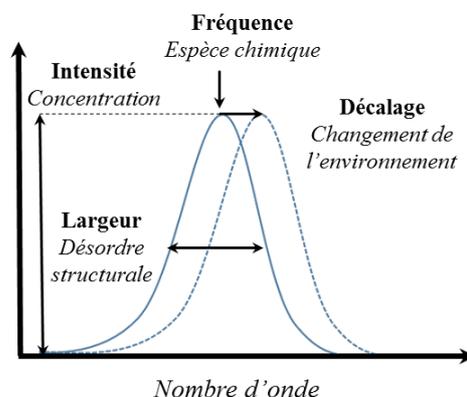


**Figure 2-2** - Schéma énergétique lors de la diffusion Rayleigh et Raman se produisant d'un état fondamental ( $\nu = 0$ ) vers un état excité ( $\nu = 1$ ) en passant par un niveau virtuel représenté en pointillé.

Un spectre Raman présente la variation d'intensité des bandes vibrationnelles d'une molécule en fonction du 'déplacement' de nombre d'onde  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ . En effet, ce déplacement correspond à la variation du nombre d'onde exprimée de manière relative au nombre d'onde de la source d'excitation. De manière générale, les spectres Raman représentent la diffusion Raman Stokes puisque cette dernière présente des bandes plus intenses que la diffusion Raman anti-Stokes tout en comportant les mêmes informations liées au matériau irradié. En effet, celles-ci correspondent à des transitions qui partent d'un niveau fondamental plus peuplé (cf loi de Boltzmann) que dans le cas de la diffusion Raman Anti-Stokes. La différence d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes est directement reliée à la température du matériau [61].

Ainsi, la fréquence ou le nombre d'onde d'une bande vibrationnelle observée sur le spectre Raman permet de remonter à l'espèce chimique d'un groupement fonctionnel grâce à la vibration et la polarisation des liaisons chimiques. L'intensité des bandes vibrationnelles est proportionnelle à la concentration relative de l'espèce étudiée. Du fait que certaines liaisons entre atomes sont plus ou moins sensibles à la polarisation induite par la source d'excitation, il n'est pas possible de comparer les concentrations des espèces issues des intensités de leurs

bandes vibrationnelles. L'affinement de la largeur des bandes est, quant à elle, caractéristique du désordre structurel alors que le décalage de la fréquence révèle un changement de l'environnement de la liaison (contrainte, température et pression). L'ensemble de ces paramètres est résumé dans la Figure 2-3 [63].



**Figure 2-3** - Informations pouvant être tirées d'une bande vibrationnelle d'un spectre Raman. [63].

Il est à noter que le changement de la longueur d'onde excitatrice permet de limiter l'effet de fluorescence (phénomène très intense masquant l'effet Raman) et notamment lorsque cette longueur d'onde augmente. Donc si son énergie diminue, la fluorescence du matériau étudié n'est pas excitée. Cependant, cela peut être au détriment de la sensibilité du signal en cas de choix de longueur d'onde élevée, puisque l'intensité Raman diffusée diminue selon la longueur d'onde à la puissance quatre ( $\frac{I}{I_0} \propto \frac{1}{\lambda^4}$ ) [63].

### 2.1.3.2 Dispositif expérimental

Différents spectromètres Raman ont été employés lors des expérimentations réalisées dans le cadre de ce travail. Tout d'abord un spectromètre de laboratoire non transportable ARAMIS de Horiba Jobin-Yvon a été employé avec différentes longueur d'onde de sources laser (405 nm, 532 nm, 633 nm et 785 nm). Un deuxième spectromètre de laboratoire LabRAM HR Evolution de Horiba Jobin Yvon a également été utilisé, uniquement avec une source laser de longueur d'onde 532 nm. Enfin, deux spectromètres Raman transportables RXN1 (source laser de 785 nm) et RXN2 (source laser 532 nm) de Kaiser Optical Systems ont été employés pour les coupler avec d'autres instruments d'analyse telles que la diffraction des rayons X. Les paramètres expérimentaux (puissance de laser, temps d'acquisition, optique) seront détaillés en fonction des expériences menées.

## 2.2 Chimométrie

La chimométrie est un outil statistique d'analyse de données multivariées. A l'origine, employée dans les sciences humaines, elle a rapidement été utilisée dans les sciences dures [64]. De manière générale, grâce aux

différents outils de la chimiométrie, un modèle mathématique ressort des observations, mises sous forme matricielle :

$$\text{Observations} = \text{Modèle} + \text{Bruit} \quad (2-8)$$

Le but de l'analyse statistique est de simplifier l'analyse en diminuant le nombre de variables. La chimiométrie permet, par exemple, de mettre en avant de faibles variations dans un ensemble de données spectrales. Différentes approches peuvent être employées pour décrire ces variations qu'il faudra par la suite relier à la physique du système étudié.

Un premier outil, dénommé Analyse en Composantes Principales (ACP) permet de décomposer un ensemble de données (dans notre cas, il s'agira de spectres Raman) en une suite de composantes principales (CP) [65–68]. Cela permet de réduire le nombre de données à analyser en limitant le bruit, mais aussi en exacerbant certaines parties de la matrice de données. Cette méthode est cependant restreinte du fait de la décomposition orthogonale.

Pour appliquer des contraintes (par exemple, la non négativité des spectres), il faut passer par des méthodes alternatives telle que la Méthode d'analyse multivariée de courbes (MCR-ALS) [69,70]. Cette méthode décompose les spectres Raman en une somme de spectres purs d'un mélange de composants physiques.

Enfin, la méthode Partial Least Square (PLS) établit des régressions linéaires entre une matrice d'étalonnage et une matrice de variables à expliquer au moyen de variables latentes [64–67,71]. Elle exprime, dans le cadre de cette étude, les liens entre les variations de spectres Raman et des propriétés physiques telles que le facteur de perte mécanique.

Mentionnons que différents prétraitements, telle qu'une soustraction de ligne de base, une normalisation ou encore une dérivée, peuvent aider à améliorer le traitement statistique d'une base de données de spectres.

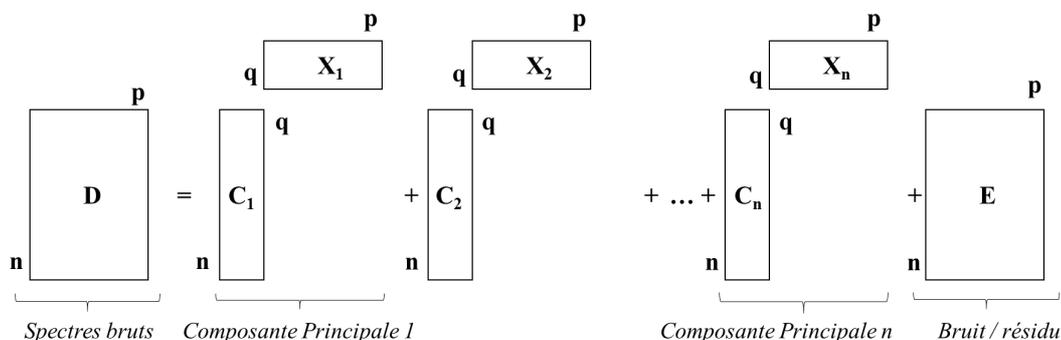
L'ensemble des analyses de chimiométrie a été effectué à l'aide du logiciel Unscrambler X (v10.3) développé par Camo (Norvège).

### 2.2.1 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales, ou encore connue sous le nom de décomposition orthogonale, est basée sur la transformation de l'espace de représentation des données en un nouvel espace de dimension inférieure [65–68]. Pour cela, elle décompose la matrice de variance-covariance en valeurs et vecteurs propres, ou encore, elle décompose la matrice des données centrées en valeurs singulières (pour les matrices non carrées). De manière générique, l'expression ACP d'une matrice de spectres  $D$  de dimensions  $(p \times n)$  est la suivante :

$$D_n^p = C_n^q \cdot [X^T]_p^q + E_n^p \quad (2-9)$$

Avec  $C_n^q$  la matrice des « concentrations » (aussi dénommée « scores »),  $X_p^q$  la matrice des « spectres de variations » (ou encore des « loadings ») et  $E_n^p$  la matrice résiduelle. De manière schématique, l'ACP peut se représenter sous la forme matricielle suivante :



**Figure 2-4** - Représentation matricielle de l'ACP d'un ensemble de spectres mis en matrice D.

La première composante principale passe par le barycentre des échantillons et exprime leur plus forte variabilité. La projection de chaque échantillon sur la composante principale représente les scores. Il est ensuite possible de rechercher la seconde composante principale à partir de la matrice résiduelle. Elle est placée de manière orthogonale à la première composante principale. Cela est répété jusqu'à obtention d'une matrice résiduelle nulle ou jusqu'à un nombre défini de composantes principales exprimant assez l'ensemble des variations des données brutes.

Les scores expriment ainsi les similarités et les différences entre les échantillons (dans notre cas, il s'agira de spectres Raman) ce qui permet de déterminer des groupes de similarités dénommés « clusters ». Les « loadings », quant à eux, reflètent la contribution de la variable dans la composante principale étudiée ou inversement, comment la composante principale prend en compte la variation de la variable.

Cette méthode présente des solutions uniques (pour déterminer les CP, les matrices résiduelles sont décomposées de manière à exprimer le maximum de la variance) mais elle n'a pas de sens physique direct. Elle permet principalement l'interprétation des données.

### 2.2.2 Méthode d'analyse multivariée de courbes (MCR-ALS)

La méthode ACP est limitée dans l'analyse des spectres du fait de la décomposition orthogonale, ce qui conduit à des solutions uniques pouvant être négatives. Il devient donc impossible d'exprimer les composantes principales comme une représentation d'un mélange de différents composants physiques.

L'emploi de la méthode *Multivariate Curve Resolution by Alternating Least Square (MCR-ALS)*, ou *Méthode d'analyse multivariée de courbes*, révèle les « vraies » sources de variation des données [69,70]. Cependant plusieurs solutions sont possibles. Contrairement à l'ACP, le nombre de composantes n'est pas choisi : son nombre optimal est estimé par le système en fonction des contraintes imposées et de la matrice des « concentrations » initiale estimée.

Dans le cadre de cette étude, la contrainte de non-négativité a été imposée (un spectre Raman négatif n'a pas de sens physique). Dans d'autres cas, des contraintes d'unimodalité (c'est-à-dire que chaque composante ne possède qu'un seul maximum), ou encore d'égalité (la somme des concentrations est égale à une valeur fixe) peuvent également être ajoutées dans le calcul de MCR-ALS.

Le principe de base de la MCR-ALS s'appuie sur la minimisation optimale des distances (dites « résiduelles ») par la méthode des moindres carrés, ce qui consiste à résoudre l'équation suivante :

$$f(C, X^T) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (D_{ij} - (C \cdot X^T)_{ij})^2 \quad (2-10)$$

Pour initialiser la routine, il faut d'abord estimer la matrice des « spectres purs »  $X_{ini}^T$ , généralement déterminée à l'aide d'une ACP. Cette matrice peut également être donnée si l'on connaît certains « spectres purs ». Ensuite, une première estimation de la matrice des « concentrations »  $C_{est}$  est calculée à l'aide des moindres carrés. Il est possible d'ajouter par la suite des contraintes (comme susmentionnées) résultant en une matrice des « concentrations contraintes »  $C_{cstr}$ . A partir de cette matrice, les « spectres purs estimés »  $X_{est}$  sont calculés, ce qui permet par la suite d'obtenir la matrice des « spectres purs contraints »  $X_{cstr}$  et ainsi de suite. L'itération continue jusqu'à convergence du système ou jusqu'à un nombre prédéfini de boucles. Un schéma récapitulatif de la MCR-ALS est représentée Figure 2-5.

Il est à noter que l'initialisation peut également s'effectuer avec l'estimation de la matrice des « concentrations ».

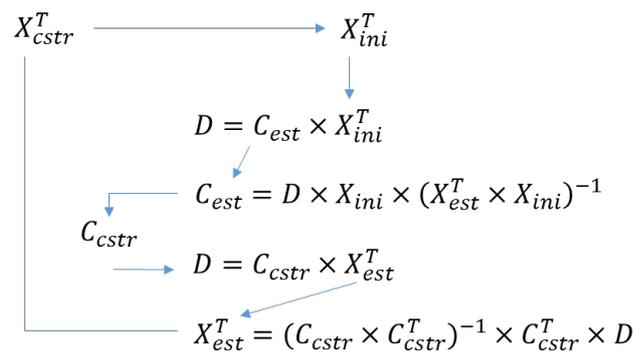
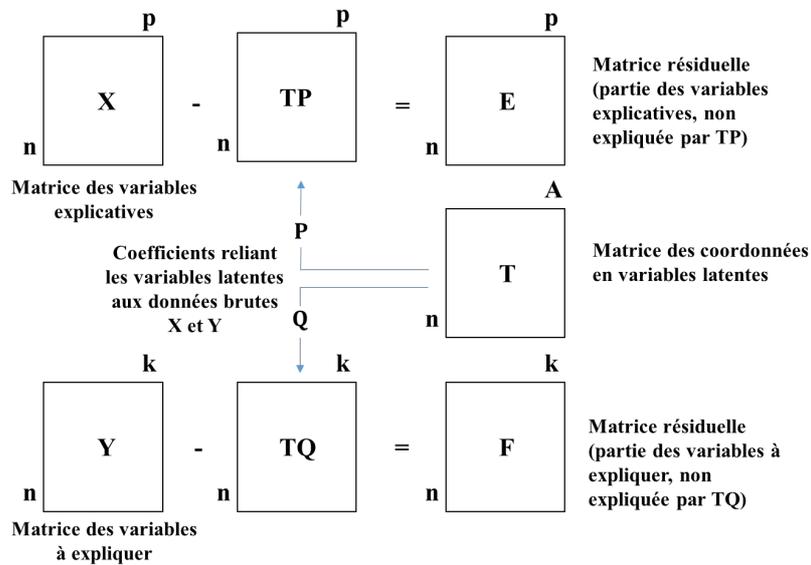


Figure 2-5 – Algorithme de la MCR-ALS

### 2.2.3 Analyse par les moindres carrés partiels (PLS)

Cette méthode de régression linéaire permet de décrire les relations entre une matrice de variables explicatives et une matrice de variables à expliquer. Pour cela, la méthode PLS décompose les deux matrices en composantes principales simultanément et de manière indépendante (cela en s'appuyant sur les outils d'ACP et de régression multiples) [64–67,71].



**Figure 2-6** - Schéma matriciel du processus de régression PLS [66].

La matrice des concentrations  $T$  exprime les variables latentes, c'est-à-dire les coordonnées des individus dans le nouveau système défini par les composantes principales de la matrice des variables explicatives  $X$ . Les matrices « de passage » (ou « loadings »)  $P$  et  $Q$  mettent en relation linéaire  $X$  et  $Y$  avec les variables latentes. Ces « loadings » sont déterminés en maximisant la covariance de  $P^T Q$ . Lorsque la première variable latente (VL) est déterminée, elle est soustraite aux matrices  $X$  et  $Y$ . Le processus est réitéré pour trouver les VL suivantes jusqu'à l'obtention de la matrice des variables explicatives  $X$  nulle. Les matrices résiduelles  $E$  et  $F$  permettent de déterminer le nombre optimal de facteurs ( $A$ ). Il faut être attentif à ne pas « sur apprendre » le modèle, puisque si on considère un trop grand nombre de VL, le modèle prendra en compte du bruit comme facteur et sera donc biaisé. Inversement, un modèle prenant en compte un nombre trop faible de VL risque de ne pas assez expliquer la variance.

Cette méthode supervisée, introduite par Wold en 1984 [71], permet ainsi de trouver les axes des plus grandes variances coïncidant avec une variable à prédire. Elle est cependant limitée par le fait qu'elle ne recherche que des corrélations colinéaires.

## 2.3 Spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

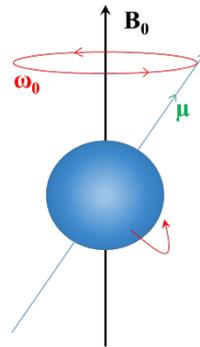
### 2.3.1 Principes

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique principalement employée dans les domaines pharmaceutiques et chimiques pour la détermination de structures moléculaires [72]. Elle est notamment utilisée pour la résolution de structures complexes telles que les macromolécules (protéines, polymères synthétiques). Ainsi, ses domaines d'application sont très variés allant de l'analyse structurale de substances organiques en solution jusqu'à la caractérisation de matériaux organiques et inorganiques à l'état solide.

Lorsque le matériau n'est pas soumis à un champ magnétique, les moments magnétiques des spins nucléaires s'orientent au hasard. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique de l'ordre de la radiofréquence  $\vec{B}_0$  [59], les noyaux de spin non nul peuvent absorber l'énergie puis la restituer lors de leur relaxation. Leurs moments magnétiques pourront alors prendre deux orientations associées à deux niveaux d'énergie différents. La différence d'énergie  $\Delta E$ , appelée résonance, traduit le passage de l'état  $\alpha$  (état favorisé car de niveau énergétique plus faible) à l'état  $\beta$  (état à énergie plus élevée). Ainsi, l'énergie de résonance et la fréquence de résonance sont proportionnelles au champ magnétique imposé [73]:

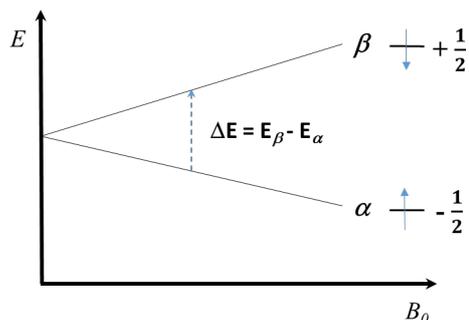
$$\Delta E = h \nu_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 = \hbar \cdot \omega_0 \quad (2-11)$$

Avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique,  $h$  la constante de Planck,  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck réduite et  $\omega_0$  la vitesse de précession, ou fréquence de Larmor.



**Figure 2-7** - Orientation du spin d'une particule de moment magnétique  $\vec{\mu}$  soumise à un champ magnétique  $\vec{B}_0$  [74].

Le schéma de l'énergie de résonance magnétique nucléaire pour des noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  en fonction du champ soumis est représenté dans la Figure 2-8 [73].

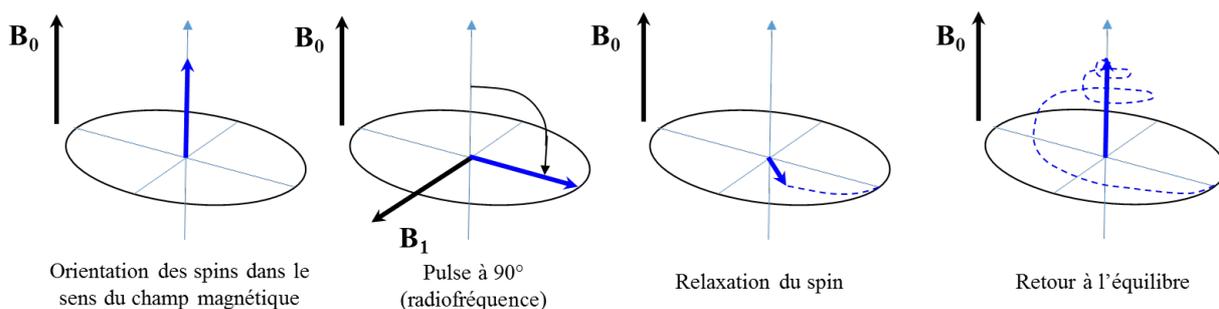


**Figure 2-8** - Schéma énergétique RMN lors de la transition d'orientation de spin  $\frac{1}{2}$  [73].

Le phénomène de transition est d'autant plus observable que le champ magnétique imposé est élevé. Ainsi, l'augmentation du champ magnétique améliore la sensibilité et la résolution (meilleur ratio signal sur bruit). Cependant, l'énergie de résonance reste relativement faible même pour des champs magnétiques intenses. Ainsi pour qu'il y ait transition dans des gammes de champs magnétiques variant de 1 T à 23,5 T (ou à des fréquences allant de 42 MHz à 1 GHz), l'énergie de résonance absorbée appartient au domaine des ondes radio (de  $10^6$  à  $10^{10}$  Hz) [74].

Les atomes, ayant été excités par l'absorption des ondes radio, vont perdre l'énergie acquise pour tendre vers le niveau énergétique le plus stable. Pour cela, les spins vont suivre une précession de Larmor (relaxation autour de l'axe de magnétisation). La fréquence d'absorption est relative à un atome donné alors que le temps de relaxation est alors caractéristique de l'environnement de l'atome absorbant.

L'interférogramme, ou Free Induction Decay (FID), est mesuré en fonction du temps de relaxation. Une transformée de Fourier est ensuite appliquée pour obtenir une fonction discrète dépendante de la fréquence, appelée spectre RMN [74].



**Figure 2-9** - Schéma de l'orientation des spins lors de la spectroscopie RMN [74].

## 2.3.2 Description d'un spectre RMN

Un spectre RMN, qui définit les espèces chimiques environnantes de l'atome résonant, se caractérise par trois principaux paramètres : la position des signaux appelée déplacement chimique  $\delta$ , l'aire des signaux et enfin la multiplicité des raies traduisant le couplage scalaire  $J$ . Ces paramètres sont explicités par la suite.

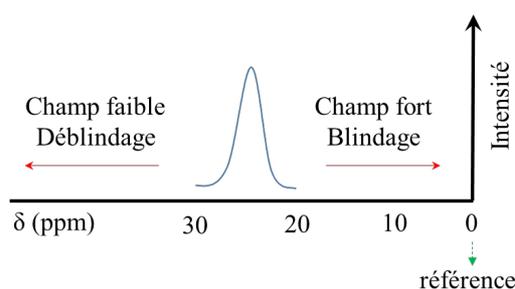
### 2.3.2.1 Le déplacement chimique

Le champ magnétique d'un noyau atomique est directement lié à la densité électronique des atomes qui l'entoure. L'environnement électronique d'un même atome (par exemple un proton) induit donc un changement de résonance et donc de fréquence. On parle de blindage/déblindage lorsqu'un champ local  $\delta B$  provenant des atomes environnant s'oppose au champ principal  $B_0$  [74].

Pour être indépendant du champ principal imposé, le déplacement chimique adimensionnel  $\delta$  exprime la fréquence de résonance par rapport à la fréquence d'une référence en partie par million [73]:

$$\delta = \frac{10^6 \cdot (\nu - \nu_{\text{réf}})}{\nu_0} \quad (2-12)$$

Les spectres obtenus par différents spectromètres sont ainsi comparables les uns aux autres. Un spectre RMN schématisé est illustré en Figure 2-10.



**Figure 2-10** – Effet de blindage/déblindage sur le déplacement chimique.

### 2.3.2.2 L'aire des signaux

L'aire des signaux est caractéristique des noyaux chimiquement équivalents, c'est-à-dire présentant le même environnement électronique. Ainsi, en intégrant les signaux il est possible de déterminer le nombre de noyaux participant à ce signal (dans un spectre  $^1\text{H}$ , l'aire du signal d'un  $-\text{CH}_3$  sera trois fois supérieure à un signal attribué à un  $-\text{CH}$ ). La spectroscopie RMN est donc **quantitative**. La largeur du signal est quant à elle caractéristique de l'environnement de la liaison chimique.

### 2.3.2.3 Le couplage scalaire spin-spin

Le couplage scalaire  $^n J_{ij}$  met en évidence, par le biais des électrons, les interactions entre deux noyaux  $i$  et  $j$  voisins espacés de  $n$  liaisons [73]. A faible distance électron-proton (de l'ordre du rayon d'un noyau atomique), l'interaction de contact est proportionnelle au moment des spins angulaires du noyau et de l'électron. Cette interaction dipôle-dipôle indirecte traduit en fait la capacité de l'électron à orienter un noyau voisin. Le couplage peut être homonucléaire (par exemple des protons de déplacements chimiques différents) ou hétéronucléaire (interaction carbone-proton par exemple).

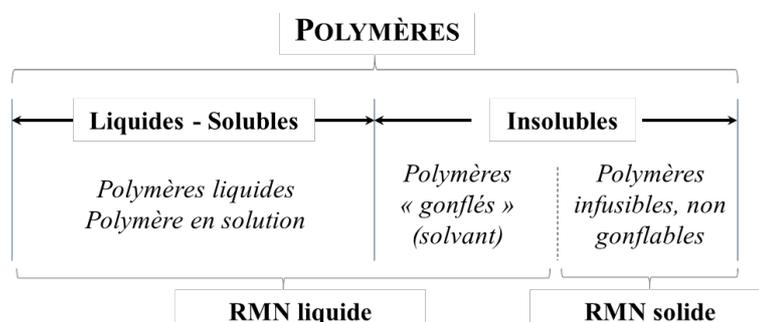
## 2.3.3 Caractérisation des polymères par spectroscopie RMN

### 2.3.3.1 Différence entre la RMN en solution et la RMN du solide

L'analyse spectroscopique RMN des polymères permet, en plus de déterminer leur composition chimique, d'interpréter leur architecture microstructurale (tacticité ou encore les extrémités de chaînes) mais aussi les mécanismes réactionnels pouvant se dérouler au sein du matériau étudié [75].

Au niveau des liaisons chimiques, la distribution électronique est anisotrope. Cette anisotropie de déplacement chimique est moyennée lors de l'analyse en spectroscopie RMN liquide puisque les chaînes polymères sont « libres » et peuvent facilement se réorienter. En spectroscopie RMN solide, les spectres présentent une anisotropie puisque chaque orientation donne lieu à un déplacement chimique différent ce qui engendre un élargissement des signaux. Pour améliorer la résolution des spectres, l'échantillon solide analysé est alors soumis à une rotation élevée à l'angle magique (valant  $54,7^\circ$  par rapport au champ magnétique principal) afin de moyennner l'anisotropie.

La RMN en solution s'applique uniquement aux polymères liquides ou solubles. Cette contrainte empêche l'étude des polymères insolubles tels que les thermodurcissables. Elle ne permet également pas d'étudier les propriétés cristallines. La technique complémentaire de RMN du solide à l'angle magique est alors nécessaire : elle révèle la structure des polymères insolubles mais aussi l'organisation de la phase cristalline (Figure 2-11) [75].



**Figure 2-11** – Représentation des applications des spectroscopies RMN liquide et solide selon le type de polymère à analyser [75].

### 2.3.3.2 Dispositif expérimental

Trois spectromètres RMN ont été employés pour la caractérisation de la réticulation de l'EVA. Les caractérisations du copolymère non réticulé ont été effectuées à l'aide de deux spectromètres du Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema (équipe de Béatrice Allard-Bréton avec la collaboration de Stéphanie Bruel). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère non réticulé a été réalisé à l'aide d'un spectromètre liquide Bruker AVANCE III HD 500 MHz équipé d'une sonde BBI de diamètre 5 mm. Quant au spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , son acquisition a été effectuée sur un spectromètre Bruker AVANCE III 400 MHz équipé d'une sonde BBFO+ de diamètre 5 mm. L'échantillon non réticulé a été solubilisé dans du chloroforme deutéré d'EurisoTop ( $\text{CDCl}_3$ ) dopé par du tétraméthylsilane (employé pour calibrer les spectres).

Du fait de l'impossibilité de solubiliser le polymère réticulé, les mesures ont été effectuées au sein d'un spectromètre RMN des solides au Centre de Résonance Magnétique Nucléaire (CRMN) de Lyon (en collaboration avec David Gajan, équipe d'Anne Lesage). Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AVANCE III 800 MHz équipé d'une sonde solide avec rotation à l'angle magique ou « MAS » (de l'anglais « Magic Angle Spinning ») pour la détection  $^1\text{H} / ^{13}\text{C} / ^{15}\text{N}$ . L'ensemble des expériences a été effectué à température ambiante au sein d'un rotor de diamètre 3,2 mm à une rotation de 22 kHz.



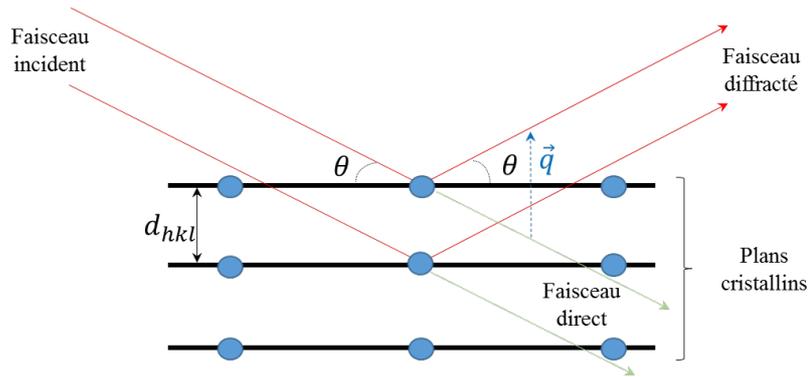
**Figure 2-12** - A gauche, spectromètre RMN solide 800 MHz du CRMN de Lyon. A droite, sonde MAS (pour « Magic Angle Spinning »)  $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$  du spectromètre.

## 2.4 Diffraction des rayons X en transmission

Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un réseau cristallin avec un angle d'incidence  $\theta$ , on observe une diffraction de ce faisceau suivant la loi de Bragg [76]:

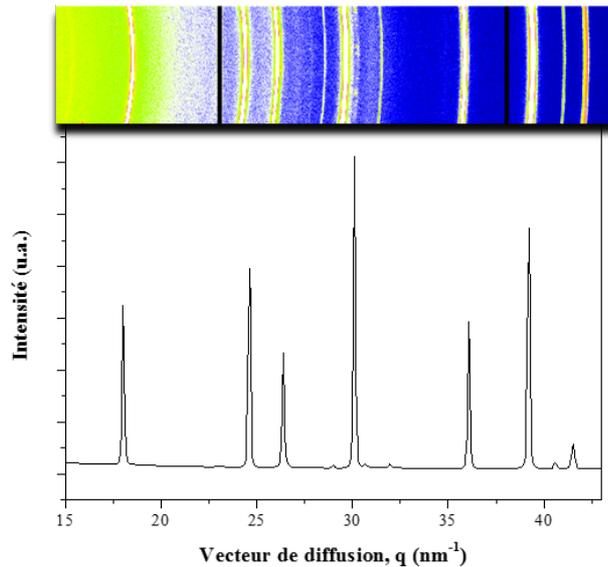
$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (2-13)$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire de la famille de plans  $(h, k, l)$  et  $n$  l'ordre de diffraction.



**Figure 2-13** - Représentation schématique de la diffraction des rayons X sur une famille de plans cristallins  $(h k l)$  dont la distance interréticulaire est définie par  $d_{hkl}$ .

Pour être indépendant de l'énergie d'excitation (ou de la longueur d'onde de la source irradiante), il est commun d'exprimer l'intensité du rayonnement diffracté en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ . Les intégrations de clichés, représentant l'intensité lumineuse en fonction de l'angle ou du vecteur de diffusion, sont dénommées diffractogrammes.



**Figure 2-14** - Intégration de l'intensité lumineuse (en bas) d'un cliché WAXS d'alumine utilisé comme calibrant (en haut).

A partir de la loi de Bragg, il est aisé de comprendre qu'en fonction de l'angle de diffraction analysé, l'échelle d'analyse varie. Ainsi nous parlerons d'analyse WAXS (*Wide Angle X-rays Scattering*), mesures aux grands angles (généralement compris entre 5° et 40°), pour les analyses d'objet de tailles inférieures au nanomètre et d'analyse SAXS (*Small Angle X-rays Scattering*), mesures aux petits angles (généralement compris entre 0,1° et 1°) pour les analyses d'objet de tailles d'ordre de grandeur de la dizaine à la centaine de nanomètres.

### 2.4.1 Analyse de la diffraction aux grands angles (WAXS)

L'analyse des rayonnements diffractés aux grands angles est une technique permettant d'examiner la structure cristalline. Le taux de cristallinité  $\chi_c$  peut être déduit, suite à la décomposition des diffractogrammes, puis en faisant le ratio de l'aire des bandes attribuées aux plans cristallins sur l'ensemble des contributions cristallines et amorphes [28,31,77]:

$$\chi_c = \frac{A_{pics\ cristallins}}{A_{pics\ cristallins} + A_{halo\ amorphe}} \quad (2-14)$$

### 2.4.2 Analyse de la diffusion aux petits angles (SAXS)

Les mesures SAXS permettent de calculer la longue période  $L_p$  désignant la périodicité phase cristalline et phase amorphe ou la distance moyenne entre deux lamelles cristallines (*cf.* Figure 1-24) de la manière suivante [31]:

$$L_p = d_{max} = \frac{2\pi}{q_{max}} = L_c + L_a \quad (2-15)$$

avec  $q_{max}$  le vecteur de diffusion au sommet de la bande de diffusion,  $L_c$  et  $L_a$  les épaisseurs moyennes des cristallites et des zones amorphes intercristallines respectivement.

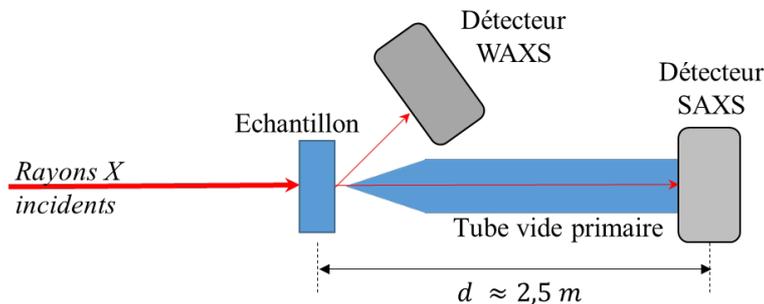
L'épaisseur moyenne des cristallites peut ainsi être déduite en multipliant la cristallinité déterminée par WAXS par la longue période comme suit [31]:

$$L_c = L_p \times \chi_c^m \quad (2-16)$$

### 2.4.3 Dispositif expérimental

Les expériences menées dans ce travail ont été effectuées sur la ligne Dubble BM26 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. L'énergie radiative de 12 keV. Le détecteur WAXS Pilatus 300k, mis à environ 15 cm de l'échantillon, est calibré à l'aide d'une poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ ). Le détecteur SAXS Pilatus 1m est placé à environ 2,5 m de l'échantillon derrière un tube sous vide primaire, ce qui limite l'interaction des rayons X avec l'atmosphère. Ce détecteur est, quant à lui, calibré à l'aide d'une poudre de bécénate d'argent.

Le faisceau rectangulaire de dimensions 0,4 x 1 mm (hauteur x largeur) est focalisé en direction des détecteurs. L'ensemble du dispositif est schématisé dans la Figure 2-15.



**Figure 2-15** - Représentation graphique de la ligne d'analyse de diffraction des rayons X au synchrotron ESRF.

Le temps d'acquisition est de 30 secondes par cliché. L'exploitation des données, tant pour l'intégration des clichés que pour la décomposition des diffractogrammes WAXS et SAXS, s'est fait à l'aide du logiciel WiSAXS développé au sein de l'équipe de Daniel Hermida Merino (dénommée DUBBLE).

## 2.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

### 2.5.1 Analyse standard des caractéristiques thermiques des matériaux

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse permettant de mesurer les températures (ATD pour Analyse Thermique Différentielle) et flux de chaleurs (DSC) associés aux transitions thermiques des matériaux polymères. Pour cela, l'instrument DSC mesure la différence d'énergie requise pour garder un échantillon analysé à la même température qu'un échantillon référence soumis aux mêmes variations thermiques [78]:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (2-17)$$

avec  $\frac{dH}{dt}$  le flux de chaleur mesuré par la DSC,  $C_p$  la capacité calorifique à pression constante,  $\frac{dT}{dt}$  la rampe thermique et  $f(T, t)$  le flux de chaleur fonction du temps à une température absolue (réponse cinétique).

Cette variation thermique en fonction du flux de chaleur révèle différentes transitions thermiques des polymères semi-cristallins:

- la cristallisation, phénomène exothermique, c'est-à-dire qui dégage de la chaleur, du fait de la diminution de l'entropie du milieu (organisation).
- la fusion, phénomène endothermique, c'est-à-dire qui absorbe de la chaleur, du fait de l'augmentation de l'entropie du milieu (désorganisation).

- la réticulation, phénomène exothermique du fait de la décomposition des agents réticulants et de la réaction de réticulation elle-même.
- la transition vitreuse  $T_g$ , qui traduit le passage d'un état caoutchoutique à un état vitreux ou inversement, se manifeste par un saut de capacité calorifique.

Les enthalpies de cristallisation, de fusion et de réticulation sont mesurées en calculant l'aire sous les pics observées sur les thermogrammes. Les pentes, les aires sous la courbe et les positions des phénomènes thermiques, caractéristiques des transitions, permettent ainsi de faire des mesures tant qualitatives que quantitatives. Pour les polymères amorphes, mais aussi pour les polymères faiblement cristallins, la signature thermique liée à la transition vitreuse peut également être exploitée.

Par exemple, à partir de ces informations, le taux de cristallinité des polymères est déterminé (lors de la transition de phase de fusion) [28,31,79]:

$$\chi_c^m = \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta H_{fusion}^0} \quad (2-18)$$

avec  $\Delta H_{fusion}^0$  l'enthalpie théorique de fusion du polymère 100 % cristallin et  $\Delta H_{fusion}$  l'enthalpie de fusion mesurée sur le thermogramme obtenu pour le matériau en étude.

## 2.5.2 Dispositif expérimental

Il existe deux types de DSC :

- **la DSC à flux de chaleur**, qui appartient à la classe des calorimètres échangeurs de chaleurs. Elle impose un flux de chaleur *via* une résistance et mesure une différence de température (mode ATD pour Analyse Thermique Différentielle). Cette dernière décrit l'intensité de l'échange et est proportionnelle à la vitesse de flux de chaleur imposée.
- **la DSC à compensation de puissance**, qui appartient à la classe des calorimètres compensateurs de chaleur. La chaleur est compensée par une résistance électrique qui augmente ou diminue en ajustant l'effet Joule.

Les mesures présentées lors de cette thèse ont été effectuées dans deux fours DSC à flux de chaleur Q20 et Q200 de TA Instruments, tous deux calibrés à l'aide d'indium. Les échantillons, placés dans des creusets scellés hermétiquement, pesaient entre 5 mg et 15 mg.

L'énergie mesurée  $\frac{dH}{dt}$  dans ce type d'appareil est approximée de la manière suivante [78]:

$$\frac{dH_e}{dt} = \frac{T_{fe} - T_e}{R_e} \quad (2-19)$$

$$\frac{dH_r}{dt} = \frac{T_{fr} - T_r}{R_r} \quad (2-20)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH_e}{dt} - \frac{dH_r}{dt} \quad (2-21)$$

Avec  $R_e$  et  $R_r$  les résistances thermiques de l'échantillon et de la référence,  $T_e$ ,  $T_{fe}$ ,  $T_f$ ,  $T_{fr}$  les températures respectives de l'échantillon, de la paroi du four à côté de l'échantillon, de la référence et de la paroi four à côté de la référence.

Le schéma d'une cuve DSC à flux de chaleur est représenté par la Figure 2-16.

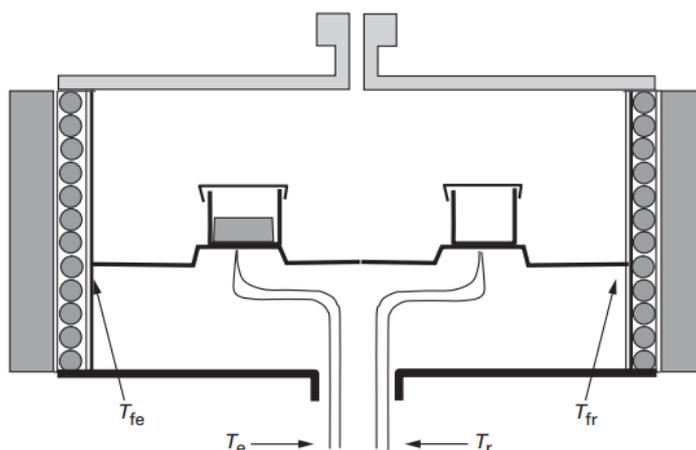


Figure 2-16 - Schéma d'une enceinte de DSC à flux de chaleur [78].

### 2.5.3 DSC SSA: Successive Self-nucleation and Annealing

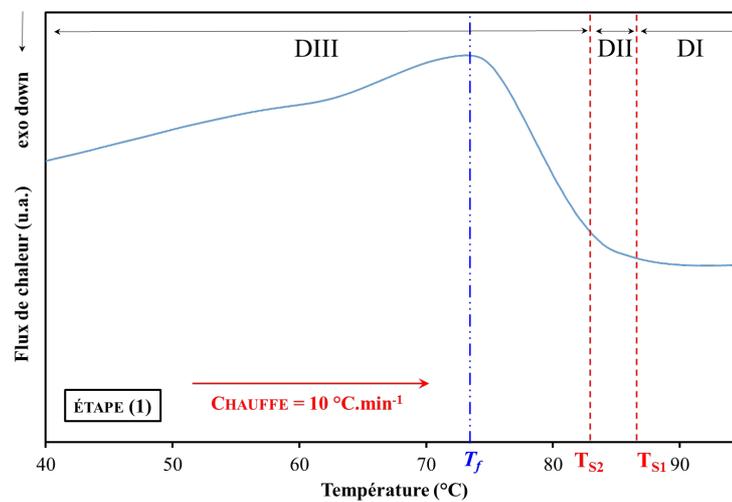
La technique de fractionnement thermique des polymères par auto-nucléation et recuit successifs (SSA) a été développée par Arnal *et al.* pour caractériser les polymères semi-cristallins [80]. **Cette technique ségrègue les cristallites par amas de taille lors de plusieurs cycles d'auto-nucléations suivies de recuits.** Les pics des endothermes observés lors d'un dernier cycle de chauffe permettent de remonter à la distribution de la taille des cristallites du polymère étudié.

La procédure SSA est basée sur le choix d'une température de départ  $T_d$  déterminée par le protocole d'auto-nucléation SN (Self-Nucleation) et développée par Fillon *et al.*[81]. Le protocole SN est composé des quatre étapes suivantes :

1. L'histoire thermomécanique de l'échantillon est effacée en chauffant à une température supérieure de 25°C à la température de fusion  $T_f^0$  du polymère (100°C environ dans le cas des EVA de cette étude). Après 5 minutes d'isotherme, l'échantillon est refroidi à température ambiante (25°C) avec une rampe de refroidissement de 10°C.min<sup>-1</sup>.

2. L'EVA est ensuite chauffé à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à une température sélectionnée  $T_S$  supérieure de  $25^{\circ}\text{C}$  de la température de fusion à l'équilibre  $T_f^0$ . Typiquement  $T_f^0$  est comprise entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  pour les EVA employés dans le domaine photovoltaïque. L'échantillon est maintenu à la température  $T_S$  pendant 5min.
3. L'échantillon est à nouveau refroidi jusqu'à  $25^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
4. Les trois premières étapes de la procédure sont ensuite répétées en diminuant  $T_S$  de  $1^{\circ}\text{C}$  à chaque boucle jusqu'à atteindre  $5^{\circ}\text{C}$  en dessous de la température de fusion  $T_f$ .

Le protocole SN met en avant trois domaines de fusion, chacun séparés par les températures  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  comme le montre la Figure 2-17 pour l'EVA. Chacune des plages de températures caractérise un type de cristallisation (homogène et hétérogène).

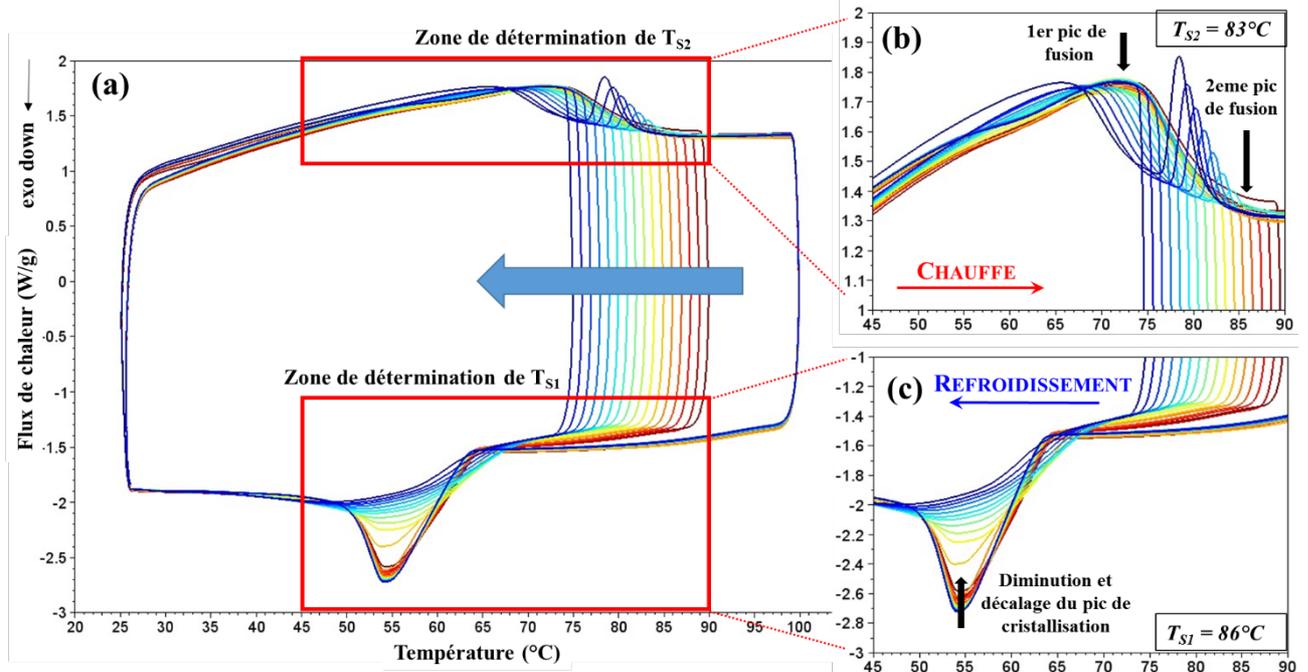


**Figure 2-17** - Thermogramme illustrant la fusion de l'EVA 28% m. AV avec les trois domaines déterminés par le protocole SN. La détermination de la température  $T_{S2}$  est nécessaire pour démarrer le protocole SSA. Notez que la convention "signal exothermique vers le bas" est employée.

La description de ces trois domaines permet de comprendre comment les températures  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  ont été déterminées :

- Domaine I (DI) :  $T_S > T_{S1}$ . La fusion de l'échantillon est complète, aucun germe résiduel ne reste. Cela s'illustre par le fait qu'à ces températures de recuit, la cristallisation prend toujours place à la même température lors du refroidissement. Tant que les exothermes de cristallisation se recouvrent, il faut considérer cette température de recuit comme appartenant au domaine I.
- Domaine II (DII) :  $T_{S1} > T_S > T_{S2}$  signifie une fusion partielle. Une diminution de  $T_S$  se traduit par un décalage du pic de cristallisation vers de plus hautes températures et une diminution de l'enthalpie de cristallisation. Ce domaine traduit une cristallisation purement homogène lors du recuit.

- Domaine III (DIII) :  $T_S < T_{S2}$ , le polymère partiellement fondu se présente avec des germes résiduels recuits. Ces derniers subissent alors un perfectionnement cristallin (cristallisation hétérogène). Le thermogramme peut être modifié de différentes manières. Cependant, le changement le plus important est l'apparition d'un second pic de fusion lors de l'étape 1 du cycle SN suivant (suppression de l'histoire thermomécanique). Ainsi, ce domaine traduit la cristallisation homogène et hétérogène lors du refroidissement.



**Figure 2-18** – (a) Thermogramme du protocole SN pour l'EVA 28%*m*. AV. Il permet de déterminer les trois domaines observés dans la Figure 2-17. (b) Endothermes de fusion qui permettent de déterminer  $T_{S2}$ . (c) Exothermes de cristallisation qui permettent de déterminer  $T_{S1}$ .

Lorsque les températures  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  sont définies, le protocole de fractionnement thermique SSA peut être mis en œuvre. Les étapes qui suivent permettent de ségréguer la germination et la croissance cristalline par amas de taille comme suit :

1. Effectuer la première étape du protocole SN (suppression de l'histoire thermomécanique).
2. Chauffer jusqu'à une température  $T_d$  qui doit être juste au-dessus de  $T_{S2}$  (environ 1°C supérieur) et rester à l'isotherme pendant 5 minutes.
3. Refroidir à 25°C avec une rampe de 10°C/min.
4. Chauffer jusqu'à une nouvelle température  $T_{d+1} = T_d - 5^\circ\text{C}$  et maintenir l'échantillon 5 minutes la nouvelle isotherme.
5. Répéter les étapes (3) et (4) jusqu'à  $T_{d+10} = T_d - 50^\circ\text{C}$  (c'est-à-dire dix boucles de 5°C).
6. Réaliser une dernière chauffe jusqu'à  $T_f^0 + 25^\circ\text{C}$  (soit environ 100°C dans notre étude) pour fondre toutes les cristallites fractionnées par amas de taille.

L'ensemble de ces étapes est schématisé sur la Figure 2-19. Le dernier cycle de recuit (étape 6) révèle enfin la distribution de points de fusion induits par le traitement SSA. La nature hétérogène de la structure des chaînes du polymère, et plus précisément la distribution des tailles des cristallites, est révélée à l'aide de la formule de Gibbs-Thomson développée en chapitre 1 (équation 1-40).

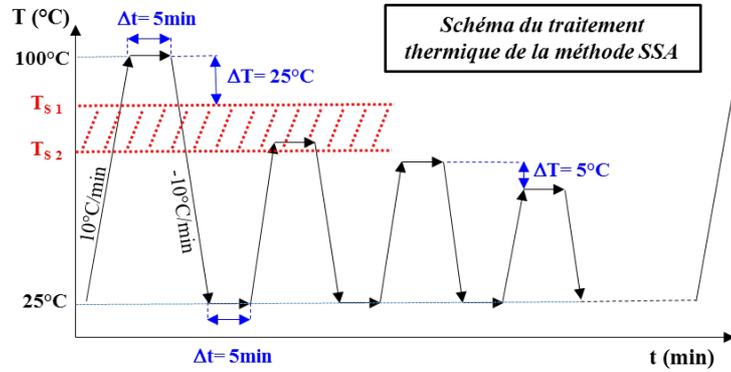


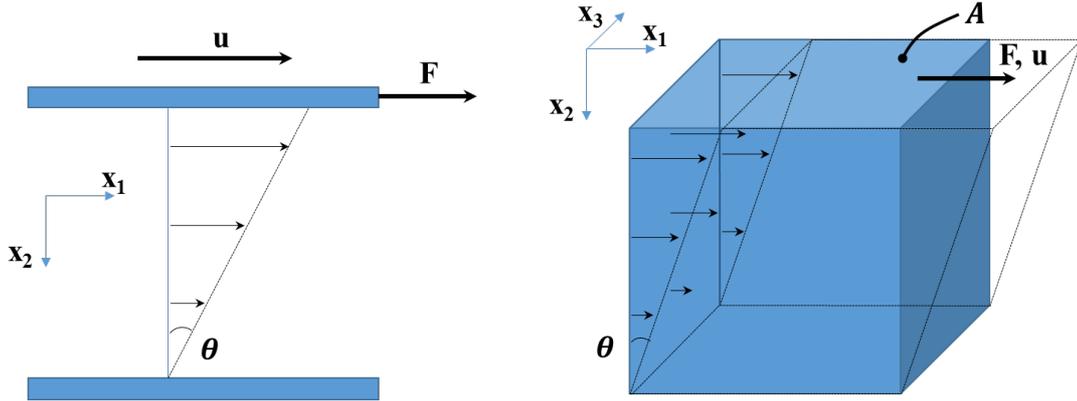
Figure 2-19 - Profil thermique que subit l'échantillon fractionné lors du traitement SSA.

## 2.6 Rhéologie

### 2.6.1 Principes et définitions

La rhéologie est la science des écoulements : elle met en relation des contraintes de cisaillement et les déformations (écoulements) résultant [31]. Elle permet, entre autre, de comprendre le comportement mécanique des fluides ou solides mous complexes tels que les polymères. L'un des aspects de la physique des polymères sur lequel la rhéologie peut apporter un éclaircissement particulièrement intéressant, est celui de la visco-élasticité, mélange entre des propriétés mécaniques d'un liquide parfait (purent visqueux) et d'un solide parfait (purent élastique). La visco-élasticité est une caractéristique très présente dans les polymères dont la structure moléculaire (masses moléculaires, distributions des masses moléculaires, niveau de réticulation, etc.), et la microstructure des phases (cristallinité, formes cristallines, distribution des tailles de cristallites, etc.) peuvent être étudiées grâce à la rhéologie [28].

Les lois constitutives de la rhéologie sont basées sur les lois universelles de conservation des masses, moments (quantité de mouvements) et énergies [31]. Considérons un fluide placé entre deux plateaux parallèles, comme l'indique la Figure 2-20. Le plateau supérieur se déplace à la vitesse  $\vec{u}$  tandis que le plateau inférieur reste immobile [28].



**Figure 2-20** - Cisaillement d'un fluide placé entre deux plateaux. A gauche, vue de la déformation en deux dimensions, à droite, vue en trois dimensions [28].

Il faut alors fournir une force  $F$  pour pouvoir déformer le matériau d'un déplacement  $dx_1$ . Afin de respecter la conservation des moments du système d'étude, la contrainte de cisaillement  $\sigma_{21}$  est constante en fonction de  $x_2$ . Elle se définit comme le rapport de la force sur l'aire de la surface cisailée [31] :

$$\sigma_{21} = \frac{F}{A} \quad (2-22)$$

Le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , ou vitesse de déformation, se définit comme le rapport de la déformation de cisaillement par unité de temps :

$$\dot{\gamma} = \frac{du_1}{dx_2} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2-23)$$

Avec  $\gamma = dx_1/dx_2$  la déformation de cisaillement et  $u_1$  la vitesse du matériau selon l'axe  $x_1$ . La déformation  $\gamma$ , est égale à  $\tan(\theta)$ , et vaut l'angle induit  $\delta$  lorsque ce dernier est petit (généralement pour des angles inférieurs à  $5^\circ$ ) :

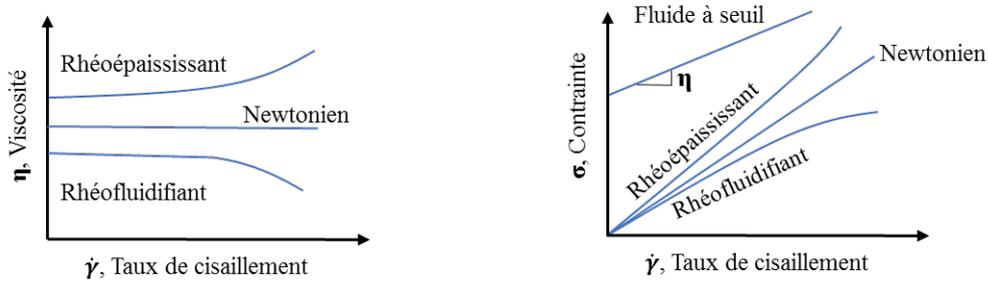
$$\gamma = \tan(\theta) \approx \theta \quad (2-24)$$

La viscosité, paramètre intrinsèque du milieu étudié, exprime la contrainte nécessaire pour une vitesse de déformation donnée. Ainsi [31]:

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (2-25)$$

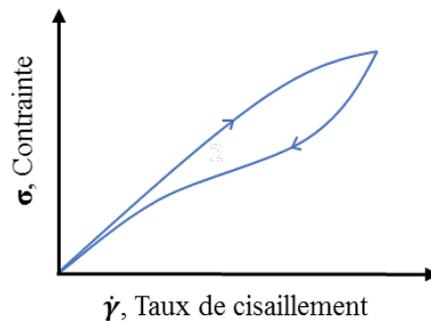
Les différents types de fluides sont définis selon la contrainte mesurée pour un taux de cisaillement imposé [31,82]. Les fluides sont de type newtonien lorsque la contrainte mesurée est directement proportionnelle au taux de cisaillement imposé. Un fluide est dit "rhéofluidifiant" ou "pseudoplastique" lorsque la viscosité diminue avec le taux de cisaillement imposé. A l'inverse, les fluides "rhéoépaississants" ou "dilatants" présentent une augmentation de leur viscosité lors de l'augmentation du taux de cisaillement. Enfin les fluides sont dits "à seuil"

lorqu'ils nécessitent une contrainte minimale avant une quelconque déformation. Dans la Figure 2-21, le fluide à seuil est dit "de Bingham" le comportement du fluide est de type newtonien au-delà de la contrainte seuil [82]. Il est cependant possible d'observer un comportement combinant un seuil et une rhéofluidité : un fluide rhéofluidifiant avec un seuil de contrainte.



**Figure 2-21** - Comportements rhéologiques de fluides rhéoépaississant, Newtonien, rhéofluidifiant et à seuil. A gauche, la viscosité est présentée en fonction du taux de cisaillement. A droite, la contrainte en fonction du taux de cisaillement.

Certains fluides montrent un comportement rhéologique dépendant du temps [31]. On parle alors de fluide thixotrope (Figure 2-22) lorsque ce dernier montre une viscosité en diminution dans le temps à taux de cisaillement donné (ou à contrainte donnée). Inversement, on parlera de fluides anti-thixotropes pour les fluides ayant une viscosité augmentant dans le temps à taux de cisaillement constant (ou à contrainte donnée). Ces changements de viscosité sont caractéristiques de changements structuraux au sein du fluide.



**Figure 2-22** - Hystérésis rhéologique d'un fluide thixotrope.

### 2.6.2 Mesures dynamiques en fréquence

Les mesures rhéologiques dynamiques permettent de décomposer la réponse visqueuse de la réponse élastique des polymères. Le matériau est alors soumis à un cisaillement sinusoïdal [28,31]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t \quad (2-26)$$

Avec  $\sigma_0$  la contrainte de cisaillement maximale,  $\omega$  la vitesse angulaire (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) et  $t$  le temps. La déformation résultante est également de type sinusoïdal, mais déphasée d'un angle  $\delta$  :

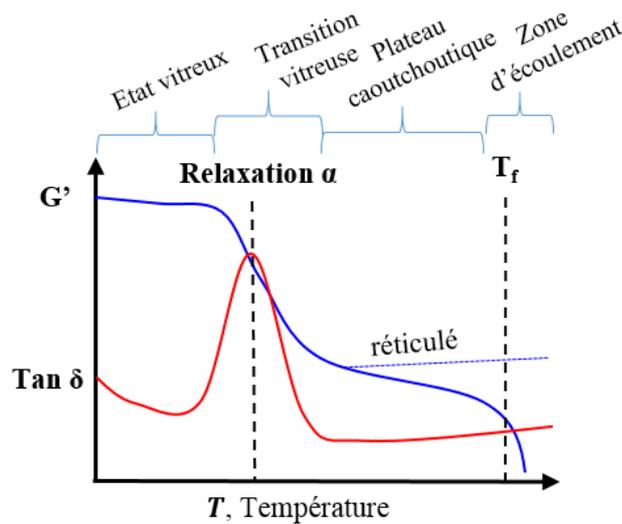
$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (2-27)$$

Il est pratique d'utiliser une notation en nombres complexes pour exprimer le comportement visco-élastique comme étant une combinaison d'un comportement purement élastique et d'un comportement purement visqueux. Le module complexe de cisaillement  $G^*$  équivaut au rapport de la contrainte mesurée sur la déformation de cisaillement induite. Il est fonction directe du déphasage  $\delta$  :

$$\begin{aligned} G^* &= \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \\ &= G' + iG'' \end{aligned} \quad (2-28)$$

Avec  $G'(\omega)$  le module de conservation, associé à la réponse élastique et  $G''(\omega)$  le module de perte, associé à la réponse visqueuse. Il est à noter que le rapport  $G''$  sur  $G'$  correspond au facteur de perte  $\tan \delta$ .

L'exemple d'évolution des modules de conservation et de perte d'un polymère en fonction de la température est schématisé dans la Figure 2-23. Pour les polymères réticulés, le module de conservation ne diminue pas au-dessus de la température de fusion [28].



**Figure 2-23** - Relaxations rhéologiques pouvant être observées lors d'un balayage en température d'un polymère.

Enfin, la viscosité complexe est définie comme le rapport de la contrainte sur le taux de cisaillement [28,31]:

$$\begin{aligned} \eta^* &= \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} \\ &= \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \end{aligned} \quad (2-29)$$

### 2.6.3 Dispositif expérimental

Le changement des caractéristiques du copolymère EVA a été mesuré à l'aide d'un système plan-plan du rhéomètre Anton Paar MCR302 au laboratoire LMPO du CEA INES. Les mobiles de cisaillement, de référence PP25, se présentent sous la forme d'un plateau de diamètre de 25 mm. La partie fixe est thermorégulée et l'ensemble est thermiquement isolé de son environnement par une chambre mobile.

Les mesures rhéologiques des encapsulants liquides ont également été effectuées à l'aide du rhéomètre Anton Paar MCR302, équipé cette fois d'un mobile cône-plan CP50-1 de diamètre 50 mm avec un angle de 1° afin de réaliser des courbes d'écoulement. Le suivi de photopolymérisation des résines acryliques a été effectué, quant à lui, dans un rhéomètre plan-plan TA Instruments RSA couplé à un spectromètre Raman Kaiser RXN2. Le mobile de cisaillement supérieur de diamètre 20 mm, est fait de quartz pour être transparent aux ultra-violets et permettre ainsi d'amorcer la réaction de photopolymérisation. Une photo du dispositif est montrée dans la Figure 24 du Chapitre 4.

## 2.7 Analyse diélectrique dynamique

### 2.7.1 Principes

L'analyse diélectrique dynamique est une technique usuelle de caractérisation des propriétés diélectriques des polymères. L'objectif de cette technique est de mettre en lien les propriétés électriques mesurées et les phénomènes de relaxation se produisant dans les polymères.

Lorsqu'on soumet un polymère à un champ électrique  $\vec{E}$ , les phénomènes mesurés proviennent des charges libres (d'origine ionique et électronique) et des charges liées dipolaires (d'origine macromoléculaire). La densité de courant total  $\vec{J}_{total}$  vaut alors [83]:

$$\vec{J}_{total} = \vec{J}_{libre} + \vec{J}_{liée} \quad (2-30)$$

Avec  $\vec{J}_{libre} = \sigma \cdot \vec{E}$  la densité de courant de conduction liée aux charges libres,  $\sigma$  la conductivité,  $\vec{J}_{liée} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$  la densité de courant de déplacement représentant les charges liées et  $\vec{D}$  le champ de déplacement électrique.

Dans un milieu linéaire, homogène et isotrope, le champ de déplacement électrique est égal au produit du champ électrique par la permittivité absolue du matériau  $\epsilon$  [30]:

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (2-31)$$

Ainsi, la densité de courant totale s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{J}_{total} = \vec{J}_{libre} + \vec{J}_{liée} = \sigma \cdot \vec{E} + \varepsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2-32)$$

Cette dernière équation traduit ainsi le fait que le courant mesuré est fonction de la conductivité  $\sigma$  des charges libres et de la permittivité  $\varepsilon$  des charges liées. Un polymère se comporte ainsi de manière purement résistive face à un champ électrique continu. Sous l'action d'un champ électrique alternatif, le polymère peut se modéliser par une composante capacitive en parallèle d'une composante résistive (Figure 2-24) [84].

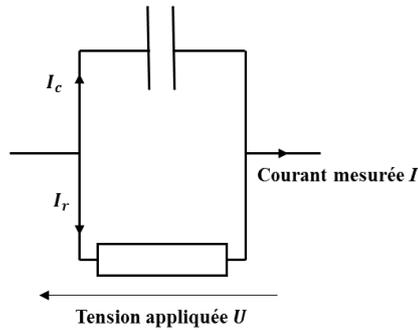


Figure 2-24 - Schéma électrique équivalent d'un polymère soumis à une tension U.

La permittivité complexe relative  $\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i\varepsilon_r''(\omega)$  exprime la relaxation du milieu sollicité avec une partie réelle  $\varepsilon'$  caractérisant l'énergie stockée (phénomène capacitif réversible) et une partie imaginaire  $\varepsilon''$  caractérisant l'énergie dissipée (phénomène résistif irréversible).

L'expression (2-31) peut alors s'exprimer sous forme complexe comme suit [84]:

$$\vec{J}_{total}^* = \sigma \cdot \vec{E}^* + i \cdot \omega \cdot \varepsilon^*(\omega) \cdot \vec{E}^* \quad (2-33)$$

Avec  $\omega$  la pulsation du champ électrique complexe imposé  $\vec{E}^*$ ,  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*(\omega)$  la permittivité complexe absolue et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. Il est alors possible de représenter l'intensité mesurée comme la somme du courant continu résistif réel et du courant de déplacement capacitif imaginaire  $\vec{I}_{mesurée} = \vec{I}_r + i \cdot \vec{I}_c$  [83].

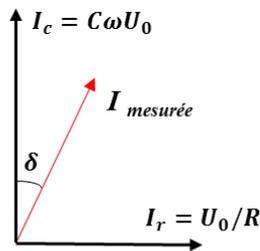
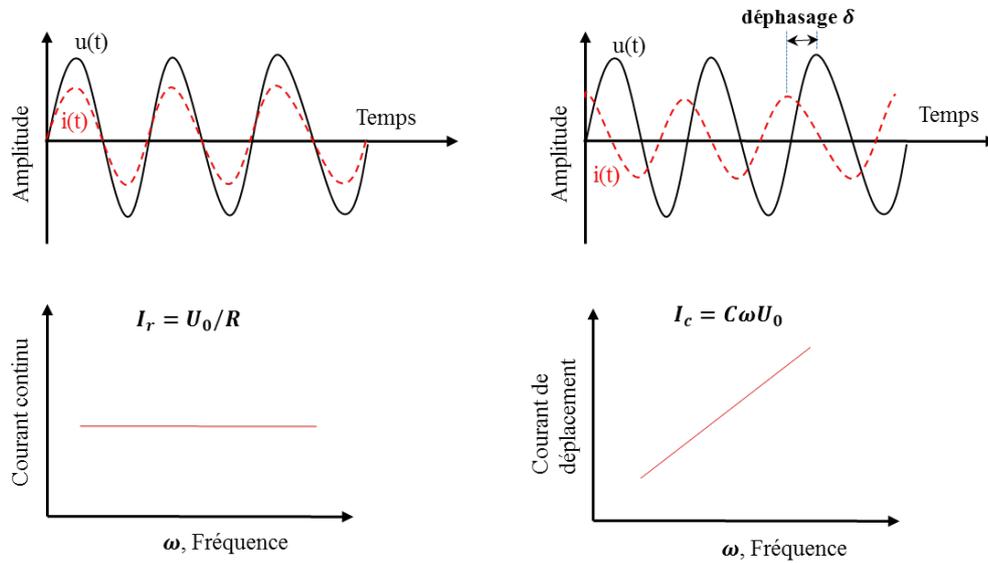


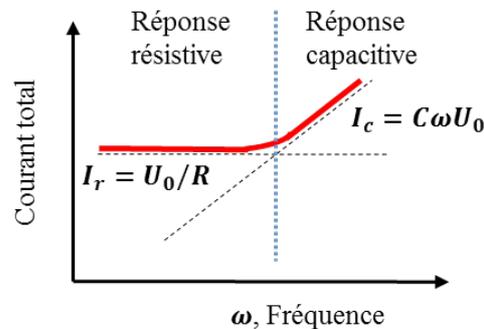
Figure 2-25 - Plan complexe du courant mesuré, déphasé de  $\delta$  (appelé diagramme de Fresnel).

Le courant mesuré est finalement la réponse d'un courant résistif, indépendant de la fréquence du champ électrique, et d'un courant capacitif, proportionnel à la fréquence du champ électrique (Figure 2-26).



**Figure 2-26** - (a) Réponse du courant résistif en fonction du temps et de la fréquence à gauche. (b) Réponse du courant capacitif en fonction du temps et de la fréquence à droite.

La réponse du courant total diffère selon la fréquence et température d'analyse (Figure 2-27 - [84]). Sur une large gamme de fréquence (typiquement de  $10^{-2}$  Hz à  $10^7$  Hz pour les polymères), la réponse est de type résistif, résultat de la conductivité des charges libres. Au-delà d'une fréquence limite la réponse capacitive du polymère est favorisée. En effet, lorsque la fréquence est supérieure au temps nécessaire pour faire transiter une charge libre, sa probabilité de ne pas être transférée augmente.



**Figure 2-27** - Courant théorique mesuré à travers un polymère soumis à un champ électrique sinusoïdal de fréquence variable.

La réponse résistive liée à la conductivité, est le reflet du transport et de la fluctuation des charges libres dans le matériau (des ions et électrons). La conductivité est, en fait, indirectement liée à la viscosité du polymère : elle provient de la mobilité d'impuretés ioniques. Dans le cas le plus simple, la mobilité de l'ion, et donc la conductivité  $\sigma$ , varie selon l'inverse de la viscosité  $\eta$  [85]:

$$\sigma \propto \frac{1}{\eta} \quad (2-34)$$

Notons que la conductivité est reliée au facteur de perte par l'équation suivante [86]:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2-35)$$

Où  $\varepsilon''$  est le facteur de perte,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\omega$  la pulsation de la fréquence.

La réponse capacitive, effet du déplacement des charges liées, est quant à elle, le résultat de quatre phénomènes de polarisation électriques qui apparaissent à des fréquences précises [87] :

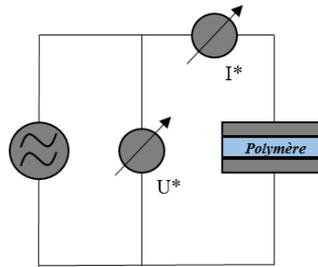
- de  $10^{14}$  à  $10^{18}$  Hz, la polarisation électronique, avec la déformation du nuage électronique due au déplacement des électrons par rapport au noyau électronique ;
- de  $10^{11}$  à  $10^{14}$  Hz, la polarisation atomique, due à la différence d'électronégativité des atomes constituant le polymère ;
- de  $10^2$  à  $10^8$  Hz, la polarisation d'orientation, dans le cas des polymères ayant des dipôles ou groupements polaires dont la résultante est non nulle, ces dipôles se ré-orientent sous le champ électrique alternatif appliqué;
- de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  Hz, la polarisation interfaciale résultante de l'accumulation des charges à l'interface de deux milieux. Elle ne se présente uniquement qu'aux basses fréquences dans les matériaux hétérogènes ou entre l'électrode de contact et le polymère soumis au champ électrique.

Les polarisations électronique et atomique des charges liées mettent en évidence les transitions de phase, alors que la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale caractérisent la dynamique moléculaire intrinsèque au matériau. De plus, dans la gamme de fréquences accessible aux appareils de mesures diélectriques, les seules polarisations qui peuvent être mesurées sont les polarisations d'orientation et interfaciale.

### 2.7.2 Dispositif expérimental

Les mesures de suivi de cinétique de polymérisation *in situ* ont été effectuées au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) à Lyon en collaboration avec Dr. Anatoli SERGHEI, chargé de recherche CNRS. La cinétique de photopolymérisation du monomère, placé entre deux électrodes en laiton, est évaluée en temps réel à l'aide d'un spectromètre diélectrique Novocontrol - High Resolution Alpha Analyzer BDS.

Quant aux mesures diélectriques dynamiques des échantillons d'EVA non réticulés et réticulés, elles ont été effectuées au centre de recherche d'Arkema CERDATO à Serquigny par David Deperrois dans l'équipe de Stéphane Bizet à l'aide d'un spectromètre diélectrique Novocontrol.



**Figure 2-28** - Schéma du dispositif expérimental pour l'analyse diélectrique d'un polymère.

## Conclusion

Les techniques présentées dans ce chapitre ainsi que leurs couplages *in situ* dans certains cas permettent de caractériser les encapsulants polymères à différentes échelles (de l'atome aux structures cristallines). Ces caractérisations sont nécessaires pour comprendre les changements physico-chimiques lors des différents traitements. Le chapitre 3, qui étudie l'impact de la réticulation sur le copolymère EVA, emploie l'ensemble de ces techniques. Le chapitre 4, se focalisant sur la caractérisation de l'encapsulant acrylique liquide, se sert également de ces techniques, exceptée la spectroscopie RMN. Les chapitres suivants sont donc basés sur les théories décrites ici.



## Chapitre 3.

# Encapsulation photovoltaïque par voie film : étude du copolymère Ethylène-co-Acétate de Vinyle (EVA)

<b>3.1</b>	<b>Détermination du mécanisme chimique de réticulation par spectroscopie RMN</b> .....	84
3.1.1	Présentation des échantillons.....	84
3.1.2	Analyse RMN du proton $^1\text{H}$ .....	85
3.1.2.1	Comparaison des spectres RMN $^1\text{H}$ solide et RMN $^1\text{H}$ liquide de l'EVA non réticulé ..	85
3.1.2.2	Analyse RMN $^1\text{H}$ du solide de l'EVA réticulé à différents degrés .....	86
3.1.3	Analyse RMN du carbone $^{13}\text{C}$ .....	89
3.1.3.1	Interprétation du spectre RMN $^{13}\text{C}$ solide de l'EVA non réticulé.....	89
3.1.3.2	Analyse RMN $^{13}\text{C}$ du solide de l'EVA réticulé à différents degrés .....	91
<b>3.2</b>	<b>Impact de la réticulation sur les propriétés et la microstructure.</b> .....	94
3.2.1	Evolution des propriétés.....	94
3.2.1.1	Propriétés optiques .....	94
3.2.1.2	Propriétés diélectriques.....	96
3.2.1.3	Propriétés thermiques .....	98
3.2.2	Microstructure de l'EVA.....	100
3.2.2.1	Identification de la phase cristalline et de sa composition chimique.....	100
3.2.2.2	Détermination du taux de cristallinité .....	102
3.2.2.3	Cinétique de cristallisation.....	106
<b>3.3</b>	<b>Méthodes de détermination du degré de réticulation de l'EVA</b> .....	111
3.3.1	Introduction .....	111
3.3.1.1	Présentation des expériences.....	111
3.3.1.2	Préparation des échantillons .....	113
3.3.2	Technique de référence : mesures rhéologiques du module mécanique .....	113

3.3.3	Méthode de l'enthalpie résiduelle (RE) par DSC .....	118
3.3.3.1	Description de la méthode RE .....	118
3.3.3.2	Limitations de la méthode .....	120
3.3.3.3	Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence.....	124
3.3.4	La méthode de fusion / cristallisation (M/F) .....	126
3.3.4.1	Description de la méthode MF.....	126
3.3.4.2	Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence.....	127
3.3.4.3	Détermination de la distribution de la taille des cristallites : une base physique pour la méthode MF.....	128
3.3.5	Analyse chimiométrique des signatures spectrales Raman .....	131
3.3.5.1	Analyse spectrale Raman.....	131
3.3.5.2	Analyse en composantes principales (ACP).....	133
3.3.5.3	Analyses de courbes multivariées par alternance des moindres carrés partiels .....	136
3.3.5.4	Régression des moindres carrés partiels (PLS).....	137

### Introduction

Le film copolymère d'Éthylène Acétate de Vinyle est l'encapsulant dominant le marché mondial du PV. Il permet de protéger les cellules mais également de maintenir l'ensemble des éléments du module [4,88]. Pour cela, l'EVA est fondu lors d'un cycle de pressage à chaud, dit lamination. Ce procédé décompose les agents de réticulation contenus dans les films encapsulants. La réaction de réticulation est ainsi déclenchée, créant des ponts chimiques intermoléculaires entre les chaînes d'EVA. Un réseau en trois dimensions est alors formé [29,32,33].

La réticulation a pour but d'améliorer les propriétés thermomécaniques du copolymère, mais également ses propriétés optiques et sa résistance chimique [17,34–36,89]. Lorsque son degré de réticulation est trop faible, l'EVA risque de fluer aux températures de travail [38,39]. Ce phénomène est préjudiciable au système car il peut conduire à des mouvements internes des cellules PV et ainsi créer des contraintes mécaniques. Dans les cas les plus extrêmes (par exemple des modules verre/verre non cadrés), l'encapsulant fluant peut même sortir du module. Le degré, ou taux, de réticulation de l'EVA est ainsi un des paramètres critiques identifié comme facteur influençant la durée de vie moyenne des modules PV [38]. Cette dernière, par ailleurs, a une incidence directe sur le coût de production d'électricité, le LCOE. C'est une des principales raisons pour constamment contrôler le degré de réticulation de l'encapsulant EVA durant la production de modules PV [38,90].

Pour répondre à cette problématique, le début de ce chapitre se focalise sur la détermination des sites de nœuds de réticulation de l'EVA par spectroscopie RMN du solide avec le but d'éclairer un débat encore d'actualité et utile à la compréhension des mécanismes de réticulation de l'EVA par voie radicalaire.

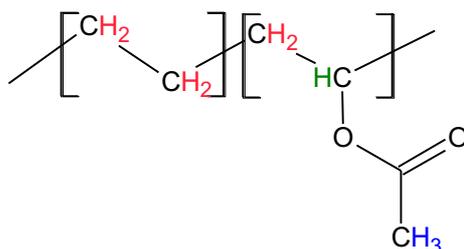
La seconde partie expose, quant à elle, les changements de propriétés et de microstructure provoqués par la réticulation de l'EVA. Ces changements permettent d'évaluer, mais également de développer différents outils de caractérisation du degré de réticulation par la suite.

Enfin, la dernière partie présente différentes méthodes permettant de remonter au degré de réticulation de l'EVA. Les méthodes de référence étant complexes pour du contrôle de qualité ou pouvant requérir l'usage de solvants toxiques, leur emploi au sein des industries se trouve limité. De nouvelles méthodes ont donc été développées. Ainsi, les résultats pour l'évaluation du degré de réticulation, obtenus par plusieurs techniques (rhéologiques, calorimétriques et spectroscopiques), sont comparés et discutés dans le but d'évaluer leurs performances.

### 3.1 Détermination du mécanisme chimique de réticulation par spectroscopie RMN

Pour déterminer le degré de réticulation de l'EVA, certaines méthodes spectroscopiques Raman supposent que la réaction de réticulation se produit par le pontage des groupements méthyles présents en bout des motifs polymères dérivés de l'acétate de vinyle [32,91–93]. Cependant aucune publication ne révèle la vraie nature chimique des ponts de réticulation du copolymère EVA. L'objectif de cette section est alors de déterminer les sites carbonés d'un côté et de l'autre des nœuds de réticulation de l'EVA, par spectroscopie RMN.

Différentes schémas peuvent être envisagés lors d'une réticulation radicalaire amorcée par des peroxydes. Trois sites semblent être privilégiés pour la formation de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires d'EVA (Figure 3-1) : par abstraction des protons liés aux carbones secondaires de la chaîne polymère CH<sub>2</sub> (en rouge), par abstraction des protons du carbone tertiaire CH (en vert), ou encore du carbone primaire CH<sub>3</sub> (en bleu) présents sur les unités dérivées d'acétate de vinyle. Le débat se centre sur la possibilité que les pontages soient établis principalement entre carbones tertiaires, voie favorisée par la stabilité des radicaux formés, ou alors, principalement entre carbones primaires, voie favorisée par le moindre encombrement stérique.



**Figure 3-1** – Formule semi-développée de l'EVA. En couleur rouge, vert et bleu, les protons pouvant potentiellement être abstraits lors de la réticulation de l'EVA.

#### 3.1.1 Présentation des échantillons

L'étude a été effectuée sur un copolymère EVA composé à 40 % massique d'acétate de vinyle, AV, et mélangé à 3phr (de l'anglais « parts per hundred resin ») de peroxyde TBEC (*tert*-Butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate), soit 3g de TBEC pour 100g d'EVA. Afin de maximiser la sensibilité de l'analyse RMN, le choix a été fait d'utiliser un EVA à fort taux de motifs dérivés de l'AV, ainsi qu'une forte concentration de peroxyde, toutes deux caractéristiques non utilisées pour des films encapsulants industriels (taux d'AV plus faible, concentrations en peroxyde de moins de la moitié). Pour simplifier l'analyse également, la formulation des échantillons à analyser est limitée au seul agent de réticulation qu'est le peroxyde TBEC

Luperox, sans ajout d'autres additifs, co-agents ou autres peroxydes complémentaires. Les échantillons ont été préparés par l'équipe d'Alfredo De Francisi au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema.

D'après la littérature, la réticulation se produit sur les motifs dérivés de l'acétate de vinyle [32,91–93]. Ainsi, en augmentant le ratio Acétate de vinyle / Ethylène (40 % massique d'AV au lieu de 28 % ou 33 % pour les grades PV), la différence entre les échantillons non réticulés et totalement réticulés est potentiellement exacerbée. L'utilisation d'un fort taux de peroxyde va également dans ce sens. Les échantillons ont été laminés sous vide de manière à obtenir six différents degrés de réticulation. La détermination de ces deniers a été effectuée à l'aide de la méthode calorimétrique « Melt/Freeze » (présentée dans la troisième partie de ce chapitre). Il est à retenir que les pourcentages de réticulation donnés ci-dessous pour l'étude RMN sont normalisés linéairement par rapport à un EVA très réticulé (une réticulation maximale a été recherchée expressément) ; le chiffre de 100% est ainsi arbitrairement attribué à cet échantillon très réticulé. A partir de ce point et le point à 0% de réticulation de l'échantillon non-réticulé, la méthode Melt/Freeze attribue à chaque échantillon un pourcentage de réticulation entre ces deux bornes. Nous y reviendrons dans la troisième partie de ce chapitre.

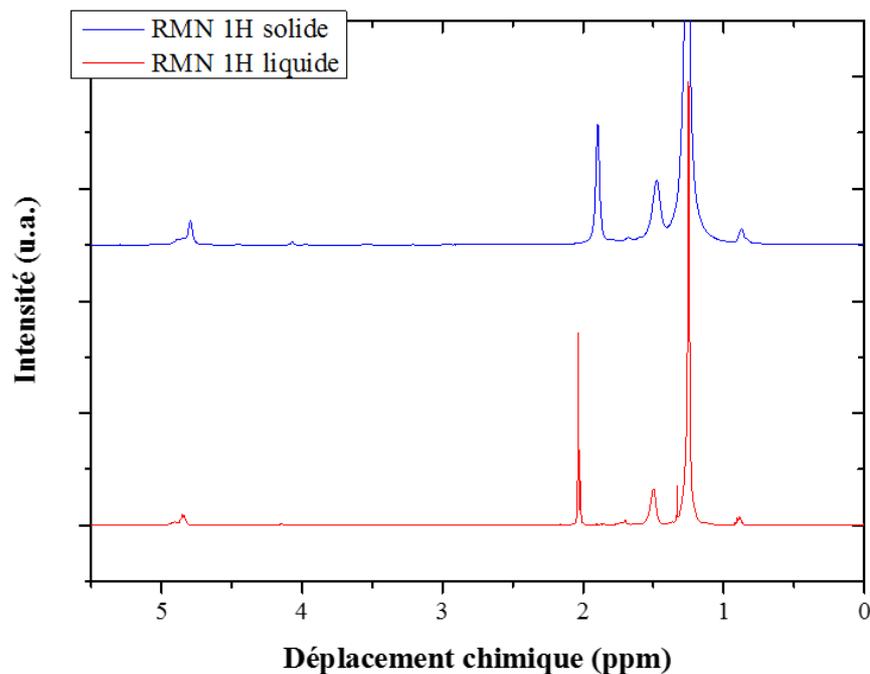
Seul l'EVA non réticulé et donc soluble, a été caractérisé par spectroscopie RMN liquide, par l'équipe de Béatrice Allard-Breton et Stéphanie Bruel au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema. Cette première étude a permis d'interpréter les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . L'attribution des signaux est détaillée en Annexe B.

Les échantillons réticulés, insolubles, ont été caractérisés dans un spectromètre RMN solide 800 MHz du CRMN de Lyon, par l'équipe de David Gajan. Pour introduire le polymère dans le porte-échantillons (un tube rotateur dans le cadre d'expériences RMN du solide), les films polymères d'EVA ont été coupés en petits morceaux puis compactés. Différentes expérimentations d'acquisition  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Les résultats sont discutés dans les sections suivantes.

### 3.1.2 Analyse RMN du proton $^1\text{H}$

#### *3.1.2.1 Comparaison des spectres RMN $^1\text{H}$ solide et RMN $^1\text{H}$ liquide de l'EVA non réticulé*

Les études RMN du solide de différents copolymères EVA non réticulés ne montrent pas de spectre du proton  $^1\text{H}$  (excepté Zhang – 2002 [94]) du fait de la largeur des raies obtenues avec la plupart de conditions expérimentales, ce qui rend leur exploitation difficile. Dans les conditions d'analyses de cette étude, les spectres obtenus en RMN  $^1\text{H}$  du solide sont d'excellente qualité, se rapprochant des spectres obtenus en RMN  $^1\text{H}$  liquide à 500 MHz au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema (Figure 3-2).



**Figure 3-2** - Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'EVA 40 % AV. En bas, spectre RMN en solution ( $\text{CDCl}_3$ ) sous un champ de 500 MHz. En haut, RMN solide sous un champ de 800 MHz.

Le décalage horizontal observé entre les deux types de mesures s'explique par le fait, qu'en RMN en solution, le solvant a un effet sur l'environnement du polymère analysé. En RMN  $^1\text{H}$  du solide, tous les signaux n'ont pas pu être isolés, cependant il est possible de détecter les terminaisons, certains signaux liés au peroxyde et le monomère résiduel d'acétate de vinyle.

### 3.1.2.2 Analyse RMN $^1\text{H}$ du solide de l'EVA réticulé à différents degrés

En superposant les spectres obtenus pour les EVA 40 % AV avec différents degrés de réticulation, quelques légères différences ont pu être mises en évidence (Figure 3-3). L'ensemble des spectres a été référencé à partir du signal des  $\text{CH}_2$  des unités dérivées d'éthylène à 1,26 ppm.

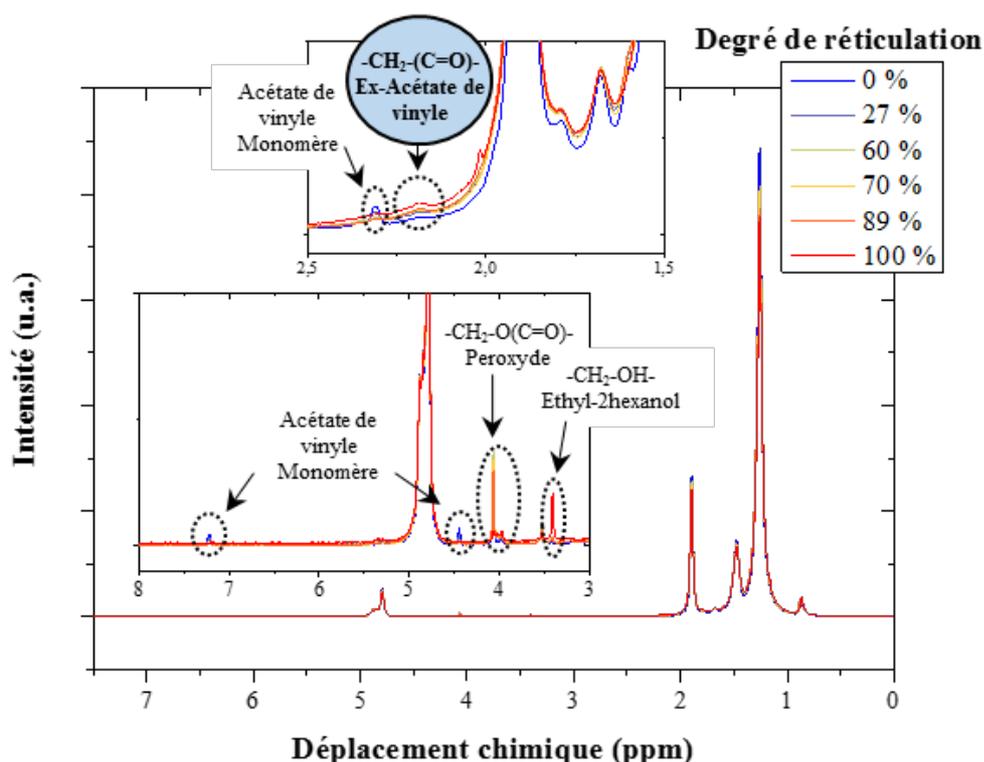


Figure 3-3 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  solide de l'EVA 40% AV pour différents degrés de réticulation

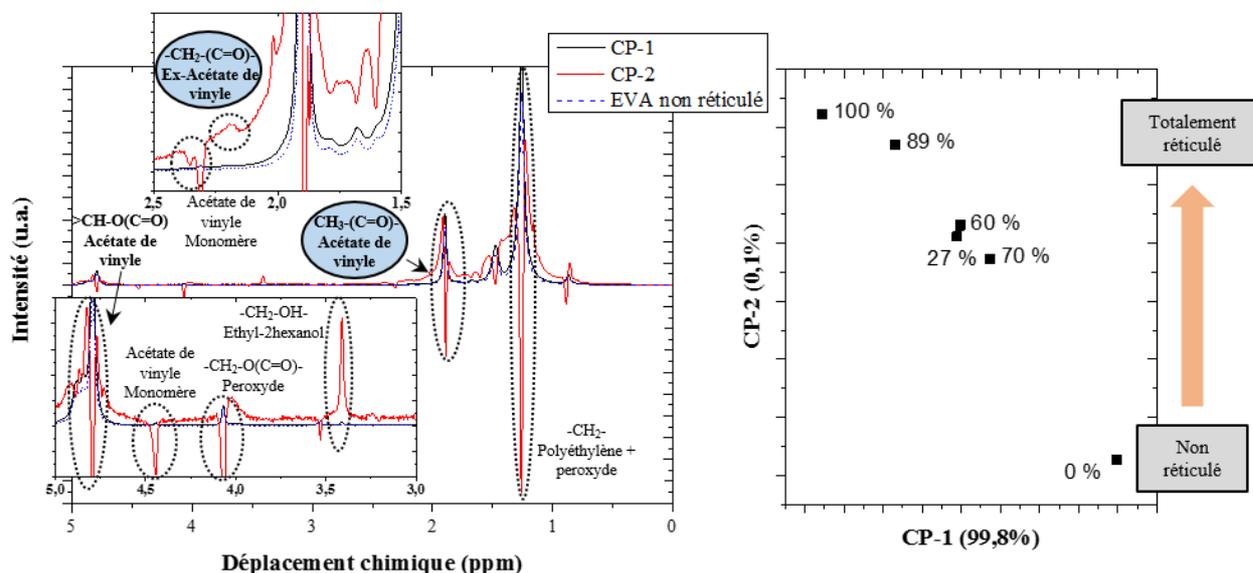
Avec l'augmentation du degré de réticulation, les observations suivantes ont été faites :

- une diminution de la teneur en acétate de vinyle monomère (diminution de l'intensité des signaux vers 4,4 ppm et 7,2 ppm)
- une diminution de la teneur en peroxyde (signal vers 4,0 ppm et 1,3 ppm)
- une augmentation de la teneur en ethyl-2 hexanol, produit de décomposition du peroxyde (signal vers 3,4 ppm).
- **une augmentation d'intensité d'un signal large et peu intense vers 2,2 ppm. Ce dernier signal pourrait correspondre à un motif  $-\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$  et proviendrait d'une réaction de réticulation faisant intervenir un  $\text{CH}_3$  d'un motif dérivé d'acétate de vinyle (entouré en bleu dans la Figure 3-3).**

Pour valider les observations précédentes, nous avons effectué une analyse numérique multi-variée selon le protocole des composantes principales (ACP pour Analyse en Composantes Principales – cf. §2.2.1). Cette analyse a permis de mettre en évidence une tendance pouvant être associée à la réticulation dans la seconde composante principale (Figure 3-4). Cette dernière exprime 0,1 % de la variance des spectres RMN.

La première composante principale semble être, quant à elle, associée à un spectre moyenné. Elle exprime 99,8 % de la variance des spectres. A noter que tous les spectres ont été prétraités par une ligne de base et une normalisation sous l'aire.

L'échantillon réticulé à 27 % peut être considéré comme un point aberrant (Figure 3-4 – à droite) si seule la seconde composante principale était prise en compte. Cependant vu le faible nombre d'échantillons analysés, l'analyse ACP peut facilement faire ressortir un échantillon comme donnant lieu à un point aberrant. L'échantillon peut ainsi être gardé dans l'analyse chimométrique.



**Figure 3-4** - A gauche, superposition du spectre RMN  $^1\text{H}$  solide de l'EVA 40 % AV non réticulé avec les loadings des composantes principales 1 et 2 de l'ensemble des spectres obtenus pour des échantillons avec différents degrés de réticulation. A droite, variation des scores de la composante principale 2 (exprimant 0,1% de la variance) en fonction de la composante principale 1 (exprimant 99,8 % de la variance) pour les six échantillons d'EVA.

On observe que tous les signaux représentés par la CP-2 avec des pics orientés vers le bas correspondent à des liaisons chimiques disparaissant lors de la réticulation. En effet, cette étude confirme ainsi, lors de la réticulation, une diminution de la teneur en monomère AV (signaux vers 7,2 ppm et 4,4 ppm) et en peroxyde (signaux vers 4,0 ppm et 1,3 ppm), déjà observées sur les spectres bruts de la Figure 3-3. L'augmentation du signal à 3,4 ppm, exacerbée par la CP-2, caractérise le produit de décomposition du peroxyde devenu l'alcool correspondant. Tous les signaux dirigés vers le haut sont alors considérés comme des liaisons chimiques se formant lors de la réticulation.

L'élargissement du signal à 4,8 ppm des  $>\text{CH-O}$  des motifs dérivés de l'AV après réticulation, se traduit par une CP-2 dont l'intensité centrale diminue et dont l'intensité autour du signal augmente. Cela peut s'interpréter comme une modification de l'environnement chimique autour des  $>\text{CH-O}$  des motifs dérivés de l'AV ou alors révéler la création de nœuds de réticulation. Si la réticulation se produisait au niveau des  $>\text{CH-O}$  (devenant alors des carbones quaternaires du type  $-\text{CH}_2-\text{C-O}$ ), un nouveau signal devrait apparaître sur les spectres  $^{13}\text{C}$ . Cela sera, en effet, discuté dans la section suivante. Il est cependant

impossible de valider à ce stade (analyse des spectres en  $^1\text{H}$ ) ce modèle de réticulation puisqu'après réticulation il n'y a plus présence de proton.

L'augmentation du signal vers 2,2 ppm de la liaison  $-\text{CH}_2-(\text{C}-\text{O})-$  d'un ex-motif d'AV est mise en évidence. De plus, la variation d'intensité vers 1,9 ppm traduit une diminution des  $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})$  des motifs dérivés d'AV, mais aussi un changement de son environnement (par l'élargissement de la base de ce même signal). L'élargissement pourrait expliquer l'hypothèse que seuls certains motifs réagissent lors de la réticulation alors que d'autres sont simplement moins mobiles après réticulation (dû à l'encombrement stérique).

Conformément aux arguments des deux derniers paragraphes, basés sur l'analyse des spectres proton, la réticulation via le carbone tertiaire, devenant quaternaire est impossible à prouver ou infirmer, alors que la réticulation via le carbone primaire devenant secondaire se voit supportée par l'augmentation du signal à 2,2 ppm et la diminution de celui à 1,9 ppm.

### 3.1.3 Analyse RMN du carbone $^{13}\text{C}$

#### 3.1.3.1 Interprétation du spectre RMN $^{13}\text{C}$ solide de l'EVA non réticulé

Pour confirmer les résultats déterminés par RMN  $^1\text{H}$ , des expériences RMN  $^{13}\text{C}$  ont également été effectuées sous deux formes : par polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (ou CP-MAS pour « Cross polarization – Magic Angle Spinning ») qui permet de détecter les carbones les moins mobiles, et par HP-DEC (pour « High Power decoupling ») protocole se rapprochant plus des expériences RMN  $^{13}\text{C}$  liquide.

Les résultats obtenus en CP-MAS, protocole normalement mieux adapté au solide, sont plus bruités que les résultats obtenus par HP-DEC. Cela s'explique par l'état physique de l'EVA lors des mesures : à température ambiante, l'EVA est proche de l'état fondu dans ce sens qu'il est largement au-dessus de sa transition vitreuse et proche du début de la fusion des cristallites ; il réagit donc de manière similaire à un liquide lors des analyses. Les résultats suivants sont donc uniquement basés sur des spectres acquis suite au protocole HP-DEC. Les expériences 2D (pour les corrélations C-H – Annexe C) et l'interprétation des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  liquide publiés par Pham *et al* [95] et par Tavares *et al.*[96] permettent d'interpréter les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  solide obtenus (Figure 3-5). L'ensemble des spectres a été référencé à partir du signal du motif  $\text{CH}_2$  des unités dérivées d'éthylène à 29 ppm.

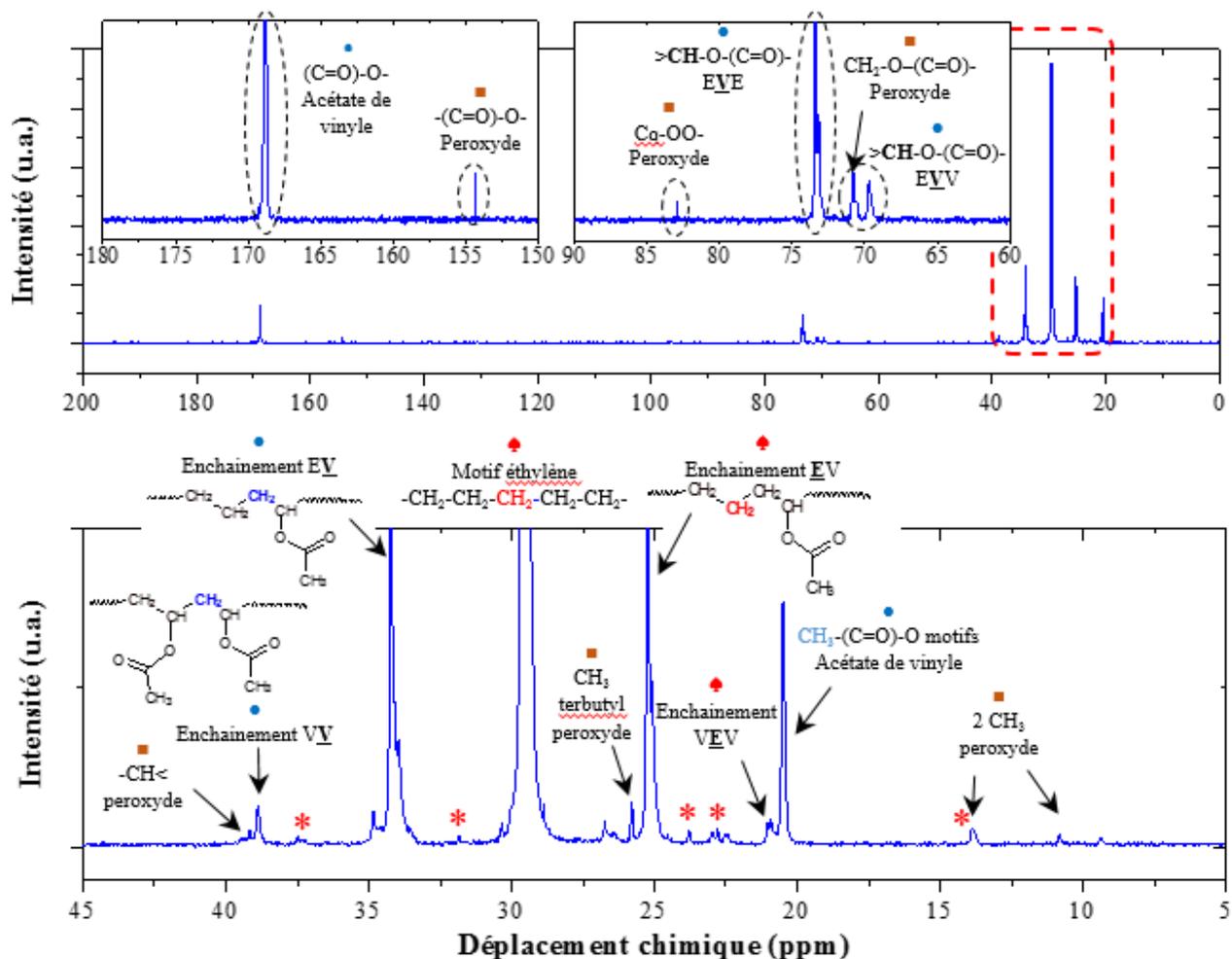
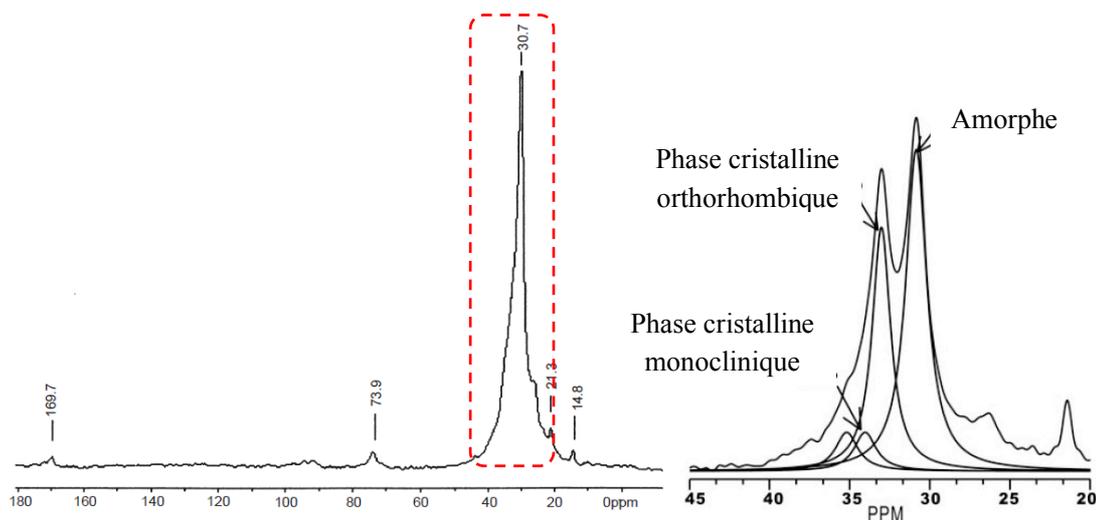


Figure 3-5 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  solide de l'EVA 40 % AV avant réticulation.

De la même manière qu'avec les spectres RMN solide  $^1\text{H}$ , les signaux du peroxyde, de l'acétate de vinyle et de l'éthylène ont été identifiés sur les spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$ . Cependant des signaux comportant des informations supplémentaires sont distingués : l'enchaînement des unités constitutives du copolymère mais également plusieurs signaux de faible intensité (marqués par une étoile \* sur le spectre). Ces derniers correspondent à des ramifications ou chaînes pendantes comme l'on peut trouver dans du polyéthylène homopolymère, PE.

Les spectres des analyses RMN effectuées le long de cette étude montrent une nette amélioration de la résolution par rapport à de précédentes publications [48,94,96,97]. Cela s'observe particulièrement sur la zone de déplacement chimique entre 20 ppm et 40 ppm : l'exemple de spectre publiée encadrée en rouge sur la Figure 3-6 semble être un pic unique alors qu'après analyse au CRMN, de nombreux pics sont révélés (cf. l'encadré en pointillés rouges de la Figure 3-5).

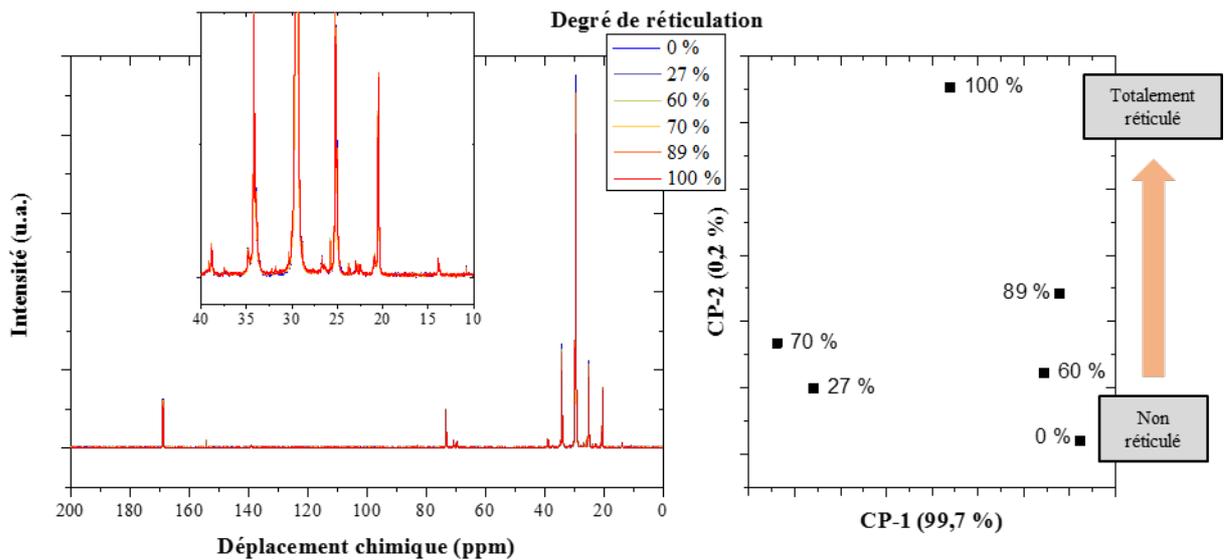


**Figure 3-6** - Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  solide MAS de copolymères EVA pour une rotation de 6 kHz. A gauche, spectre de l'EVA 40 % AV d'après [96]. A droite, spectre d'un EVA 18 % AV d'après [48].

L'excellente qualité des spectres obtenus dans le cadre de ce travail permet premièrement de clarifier l'interprétation, mais également d'infirmer ce qui, par manque de qualité de spectres, a été conclu dans de nombreuses études précédentes. Ces études, en effet, ont interprété le signal entre 20 et 40 ppm, comme un signal unique et large attribué à la superposition de signaux issus de la présence de différentes phases cristallines cohabitant avec la phase amorphe (exemple à droite de la Figure 3-6) [48,94,96,97].

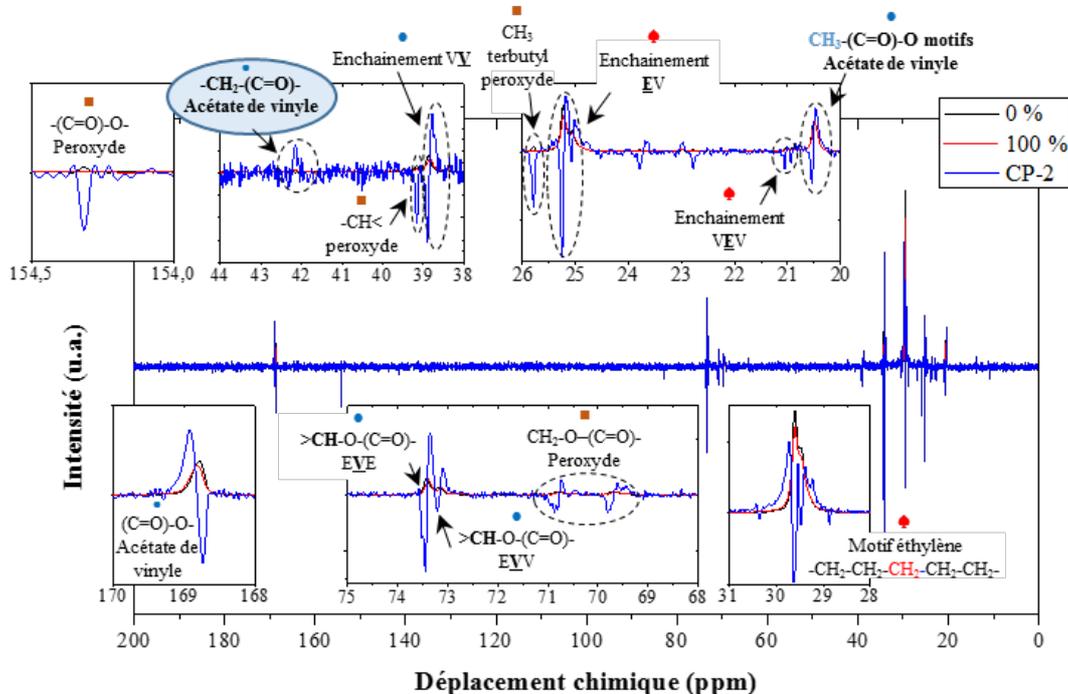
### 3.1.3.2 Analyse RMN $^{13}\text{C}$ du solide de l'EVA réticulé à différents degrés

De la même manière qu'avec les spectres RMN  $^1\text{H}$  solide de l'EVA, une analyse en composantes principales (ACP) a été accomplie sur l'ensemble des spectres  $^{13}\text{C}$  des échantillons EVA réticulés à différents degrés (Figure 3-7). Il est à noter que seul un changement d'intensité de certains signaux s'observe directement sur les spectres bruts.



**Figure 3-7** - A gauche, spectres RMN <sup>13</sup>C solide de l'EVA 40 % AV à différents degrés de réticulation. Seule l'intensité des signaux varie. A droite, scores associés aux spectres de gauche pour la composante principale 2 (exprimant 0,2 % de la variance) en fonction de la composante principale 1 (exprimant 99,7 % de la variance) de l'ACP.

La seconde composante principale, exprimant 0,2% de la variation des spectres RMN, fait apparaître par ordre croissant les échantillons du moins réticulé au plus réticulé. La Figure 3-8 superpose ainsi la seconde composante principale avec les spectres RMN <sup>13</sup>C solide de l'EVA 40 % AV avant (0 % réticulé) puis après réticulation (100 % réticulé).



**Figure 3-8** - Superposition des spectres RMN <sup>13</sup>C solide de l'EVA 40 % AV avant (0 % réticulé) puis après réticulation (100 % réticulé) avec le loading de la CP-2 de l'ACP.

Les signaux attribués au peroxyde (à 25,8 ppm, 39,1 ppm et 154,4 ppm) diminuent au cours de la réticulation. La CP-2 présente des valeurs négatives pour ces deux pics ce qui traduit le fait qu'une valeur négative de la CP équivaut à la disparition de l'élément correspondant sur le spectre RMN.

Le signal des CH<sub>3</sub> des motifs d'AV à 20,5 ppm semble se décaler, ce qui peut s'interpréter par un changement d'environnement chimique. Les signaux attribués aux >CH-O de l'AV vers 73 ppm et le signal du (C=O)-O à 169 ppm se comportent de la même manière avec un décalage du signal. Le signal à 29,2 ppm des motifs CH<sub>2</sub> s'élargit lors de la réticulation, ce qui confirme l'effet de changement d'environnement. Enfin, un signal positif vers 42 ppm apparaît lors de la réticulation. Ce dernier peut caractériser la formation d'un nœud de réticulation -CH<sub>2</sub>-(C=O)- de l'ex-acétate de vinyle.

Ces résultats sont en cohérence avec les résultats obtenus par RMN <sup>1</sup>H du solide de l'EVA et semble donc confirmer que des nœuds de réticulation se forment au niveau des CH<sub>3</sub> des unités dérivées d'acétate de vinyle. De plus, aucun signal n'a fait apparaître de carbone quaternaire (ce qui pourrait confirmer l'hypothèse de réticulation sur le >CH-O de l'AV). Par élimination des hypothèses des sites de réticulation, il semblerait alors que les chaînes pendantes d'AV forment des ponts de réticulation avec la chaîne principale du copolymère (Figure 3-9).

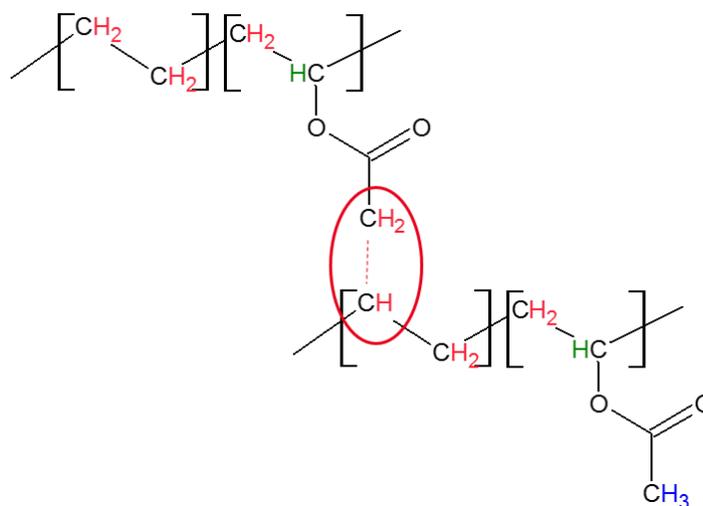


Figure 3-9 - Schéma d'un nœud de réticulation formé sur un copolymère EVA.

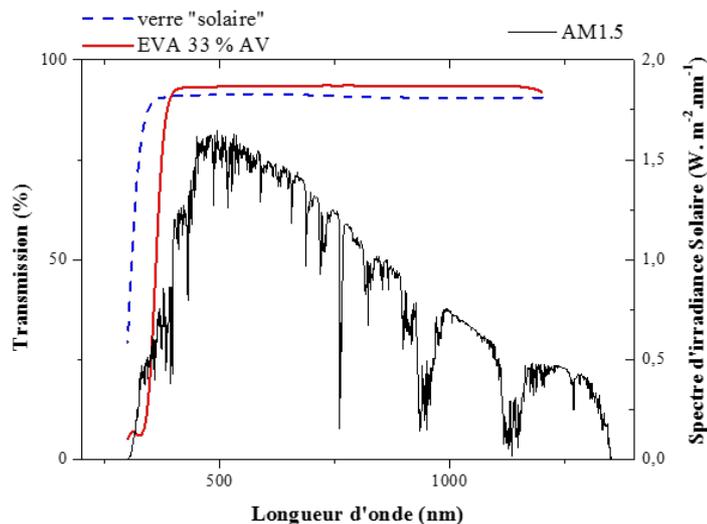
## 3.2 Impact de la réticulation sur les propriétés et la microstructure.

### 3.2.1 Evolution des propriétés

Les propriétés optiques, diélectriques et thermiques de l'encapsulant EVA avant, puis après réticulation sont étudiées dans cette première sous-partie. Celles variant le plus suite à la réticulation font, dans un second temps, l'objet d'une autre étude ayant pour objectif le développement de méthodes de détermination précises du degré ou taux de réticulation de l'EVA.

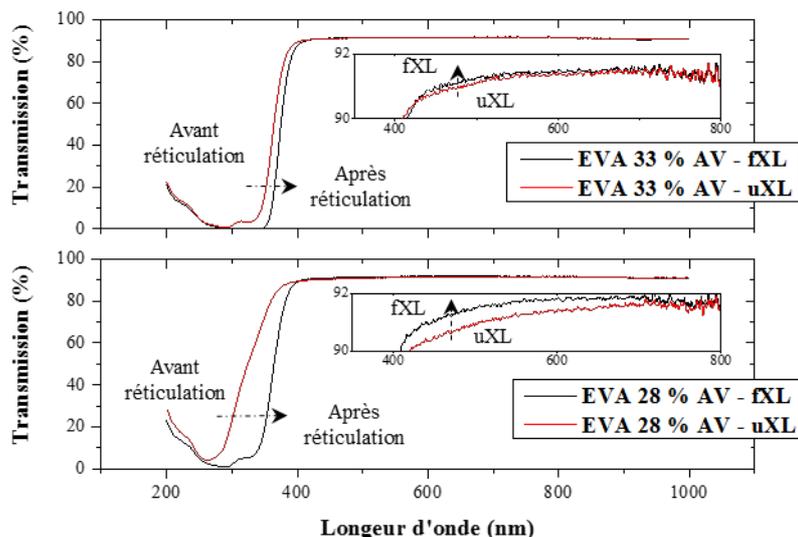
#### 3.2.1.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont d'une grande importance dans l'optimisation du rendement des modules PV. La Figure 3-10 illustre les spectres de transmission lumineuse de l'EVA 33 % AV ainsi que d'un verre « solaire » typiquement employé comme face-avant de modules PV. Ces derniers sont comparés au spectre d'irradiance solaire de référence, noté AM1.5 (échelle de droite de la Figure 11). Ce spectre solaire de référence AM 1.5 (pour l'indice de masse d'air, de l'anglais « Air Mass ») définit le spectre représentatif des conditions moyennes d'éclairage des 48 états contigus des Etats-Unis. On constate sur la Figure 3-10, par exemple, que la transmission de l'EVA est supérieure à 90 % sur l'ensemble du spectre de 390 nm à 1200 nm et que la coupure optique dans la zone des UV n'est que minime. L'EVA en question, présente donc des propriétés optiques satisfaisantes en tant qu'encapsulant de cellules PV.



**Figure 3-10** – Spectres de transmission de l'EVA 33 % en masse de AV (épaisseur de 450  $\mu m$ ) et d'un verre « solaire » (épaisseur de 3,2 mm). Sur l'axe de droite, spectre d'irradiance solaire aux conditions AM1.5.

Par la suite, les deux échantillons d'EVA à 28 % AV et 33 % AV ont été laminés entre deux verres « solaires » pendant 25 minutes à 160 °C pour obtenir un matériau très réticulé. Les spectres de transmission UV-Visible des échantillons avant, puis après réticulation sont illustrés en Figure 3-11.



**Figure 3-11** - Spectres de transmission UV-Visible avant (uXL) puis après (fXL) réticulation des EVA 28 % AV (STR Photocap 16685 P) et 33 % AV (STR Photocap 15420 P/UF) - épaisseur de 450  $\mu\text{m}$ .

Deux phénomènes se distinguent pour les deux types d'EVA. Un premier effet s'observe plus particulièrement sur le plateau de transmission entre 400 nm et 800 nm (partie grossie dans la Figure 3-11). Les EVA non réticulés présentent une transmission plus faible que les EVA après réticulation. Cela provient d'un changement de diffusivité et peut s'expliquer par la diminution de la taille des cristallites après réticulation (si l'on assimile les cristallites à des nano diffuseurs). De plus, l'EVA 33 % AV étant moins cristallin que l'EVA 28 % AV, le phénomène de diminution de la diffusion après réticulation est nettement moins prononcé.

Un deuxième phénomène est l'effet de coupure de transmission aux UV: les EVA avant réticulation présentent une meilleure transmission entre 300 nm et 400 nm. Ce résultat, dépendant probablement de la formulation de ces produits commerciaux, reste encore inexpliqué.

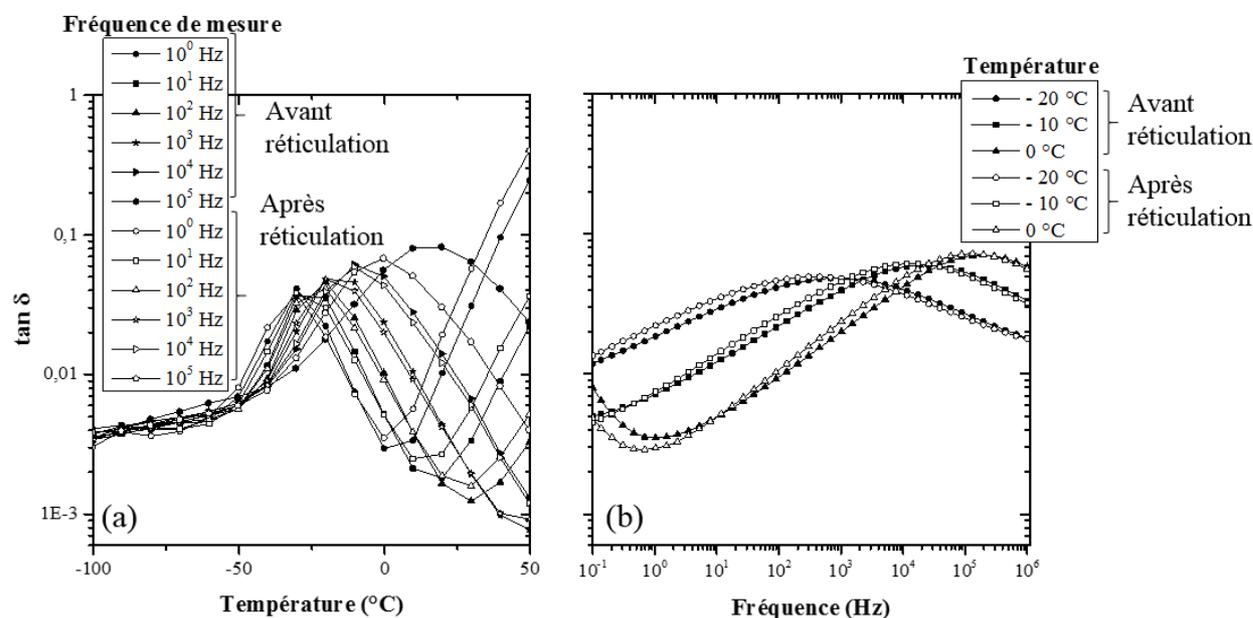
Bien qu'il ait été établi que la transmission optique de l'EVA se voit affectée par le niveau de réticulation, à travers l'effet de celui-ci sur la taille des cristallites, les différences de transmission entre les échantillons non réticulés et très réticulés sont trop faibles pour pouvoir considérer la mesure de la transmission comme une potentielle méthode fiable de détermination du degré de réticulation.

3.2.1.2 Propriétés diélectriques

Comme décrit dans le chapitre 2, les propriétés diélectriques d'un polymère sont directement liées aux mouvements des charges (ioniques et électroniques) au sein du matériau et / ou à la réorientation des dipôles le long des chaînes moléculaires [98,99]. Il est donc possible de suivre la mobilité macromoléculaire au cours d'une réaction de réticulation grâce aux signaux de la conductivité, permittivité et  $\tan \delta$  par l'analyse diélectrique. Lors de la réticulation, les chaînes polymères sont pontées chimiquement ce qui limite leur mobilité. Il a donc été question d'étudier le comportement diélectrique de l'EVA avant, puis après réticulation et ce, autour de sa température de transition vitreuse.

Les effets de la réticulation sur les propriétés diélectriques de l'EVA 33 % AV ont été analysés au moyen d'un spectromètre diélectrique dynamique large bande de marque Novocontrol équipé d'électrodes de titane de diamètre 30 mm.

Les mesures à fréquence constante du facteur de perte  $\tan(\delta)$ , réalisées avec l'aide de l'équipe de Stéphane Bizet et David Deperrois au Centre d'Etudes de Recherche et Développement en Normandie (CERDATO) d'Arkema, sont présentées en fonction de la température à gauche (a) de la Figure 3-12. Les mesures isothermes de ce même facteur  $\tan(\delta)$  en balayage en fréquences sont, quant à elles, présentées à droite (b) de la Figure 3-12.



**Figure 3-12** - Mesures diélectriques du facteur de perte  $\tan(\delta)$  de l'EVA 33 % AV avant puis après réticulation pour la relaxation associée à la transition vitreuse. A gauche (a), balayage en température à des fréquences constantes (isochrones). A droite (b), balayage en fréquence lors d'isothermes.

Un décalage est observé entre les températures de la relaxation alpha au maximum de  $\tan(\delta)$  pour l'EVA avant puis après réticulation. La représentation en isochrones (a) ne montre pas d'écart suffisant pouvant être exploité, excepté sur la mesure à plus haute fréquence de  $10^5$  Hz. Les mesures en isothermes permettent de mieux mettre en évidence ce décalage. Néanmoins les écarts restent faibles et ne peuvent être quantifiés simplement en reportant les sommets des isothermes en fonction des fréquences. Il a donc été nécessaire d'employer le modèle de Havriliak-Negami pour accéder aux temps de relaxation [86]. A l'aide du logiciel WinFIT, les temps de relaxation sont déduits et résumés dans le Tableau 3-1.

Théoriquement, le comportement sur-vitreux suit une loi décrite par Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) alors que le comportement sous vitreux est décrit par une loi d'Arrhenius [86]. Ces deux lois permettent de remonter à l'énergie d'activation de la relaxation associée à la transition vitreuse en reliant les temps de relaxation aux températures de mesure. Dans le cadre de cette étude, l'application de la loi d'Arrhenius a permis d'obtenir une estimation des énergies d'activation en appliquant la relation suivante :

$$\ln \tau = \frac{E_a}{RT} + \ln \tau_0 \quad (3-1)$$

Seules trois mesures en isothermes ont été effectuées, ce qui est insuffisant pour tracer une droite de pente correcte. De manière plus précise, si l'on avait eu plus de données à disposition, il aurait été judicieux d'utiliser plutôt l'équation VFTH pour remonter aux énergies d'activation de cette zone de transition vitreuse.

**Tableau 3-1** - Résumé des valeurs des temps de relaxations de l'EVA 33 % AV avant puis après réticulation. Les énergies d'activation sont déduites par une loi d'Arrhenius. La valeur entre parenthèse de l'énergie d'activation correspond à l'écart type de la droite de régression des points de la fonction  $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Type d'échantillon	Avant réticulation			Après réticulation		
Température (°C)	-20	-10	0	-20	-10	0
Temps de relaxation $\tau$ (s)	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Fréquence de la relaxation $\alpha$ (Hz)	$5,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^4$
Energie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	159 ( $\sigma = 15$ )			174 ( $\sigma = 20$ )		

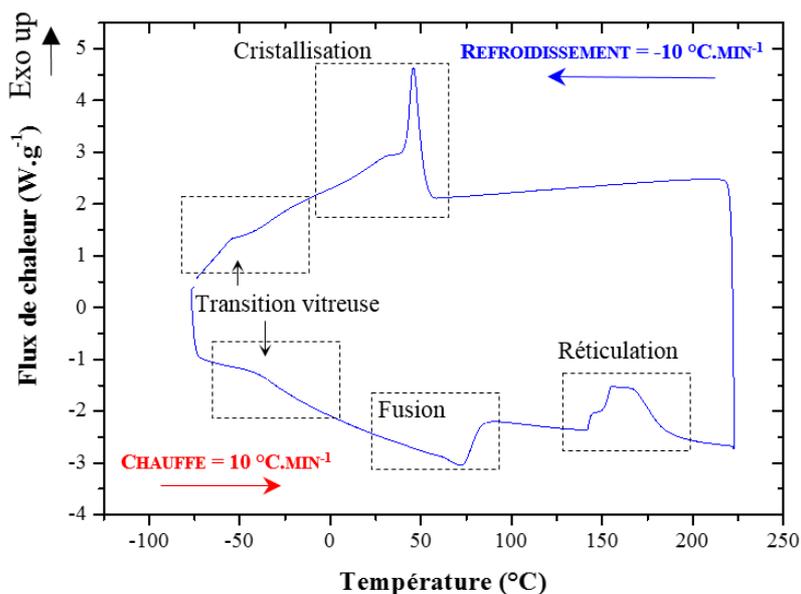
L'énergie d'activation n'est pas précise du fait du faible nombre de données en température à disposition et de l'approximation faite en utilisant la loi d'Arrhenius. Elle semble cependant légèrement supérieure après réticulation. La relaxation  $\alpha$ , associée à la transition vitreuse, se fait donc plus difficilement dans l'EVA réticulé que non réticulé. Malgré les différentes approximations (comportement sous-vitreux, faible nombre de points de mesures), la tendance semble donc correcte. L'utilisation de l'analyse diélectrique dynamique demande à être approfondie pour permettre une corrélation plus précise avec le degré de réticulation.

### 3.2.1.3 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de l'EVA semi-cristallin formulé en tant qu'encapsulant PV permettent de mieux évaluer les conditions opératoires pour sa mise en module. Le thermogramme DSC de l'EVA 28 % AV (Figure 3-13) révèle quatre phénomènes thermiques :

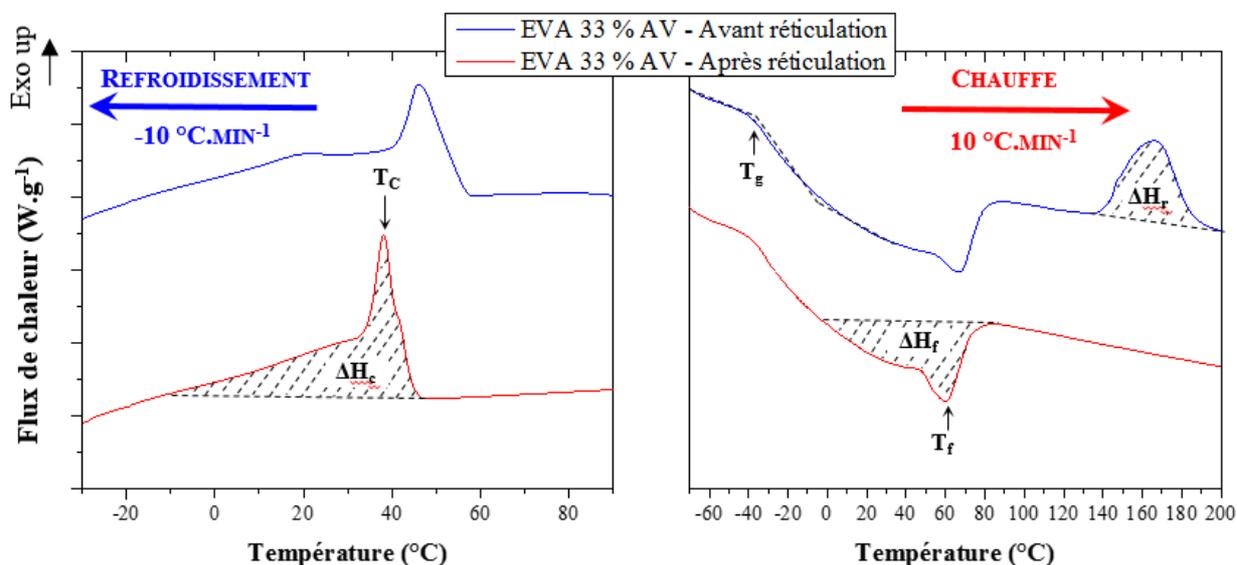
- La transition vitreuse, illustrée par un changement de ligne de base lors de la montée et de la descente en température ;
- La cristallisation, phénomène exothermique illustrée ici pendant la descente en température ;
- La fusion, phénomène endothermique sur la courbe de montée en température ;
- La réticulation, phénomène exothermique sur la courbe de montée en température (le dégagement de chaleur provient de la décomposition de l'agent de réticulation et de la réaction chimique de réticulation elle-même).

A noter que le thermogramme présenté en Figure 3-13 est celui d'un échantillon d'EVA dont l'histoire thermomécanique fût effacée. Le prétraitement thermique est le suivant : maintien à 100 °C pendant 5 minutes puis refroidissement à -80 °C à 10 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figure 3-13** – Thermogramme DSC de l'EVA 28% AV, selon la convention « Exo up » (phénomènes exothermiques vers le haut, endothermiques vers le bas), permettant de visualiser les phénomènes thermiques de transition vitreuse, fusion, réticulation et cristallisation.

Les thermogrammes de l'EVA 33 % AV avant et après réticulation sont comparés en Figure 3-14 lors du refroidissement à partir de l'état fondu (de 100 °C à -40°C) et lors de la chauffe depuis leur état vitreux jusqu'à la dégradation des peroxydes (de -70 °C à 220 °C). Le changement en position et forme du pic de cristallisation et la disparition de l'exotherme liée pour l'essentiel à la décomposition des agents de réticulation, sont des marqueurs de la réticulation.



**Figure 3-14** - Impact de la réticulation sur le comportement thermique de l'EVA 33 % AV. A gauche, zoom sur la cristallisation lors du refroidissement de la phase fondue. A droite, zoom sur le thermogramme de l'EVA lors de sa chauffe depuis son état vitreux.

L'ensemble des températures de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation et leurs enthalpies associées pour les deux EVA étudiés est résumé dans le Tableau 3-2. Il est à noter que l'enthalpie liée à la réaction de réticulation  $\Delta H_r$ , provient de la décomposition d'un ou plusieurs agents de réticulation ajoutés à l'EVA. La valeur obtenue de  $\Delta H_r$ , ainsi que la zone de transition en température sont fonction de la quantité et du type d'agent de réticulation présent dans la formulation commerciale.

**Tableau 3-2** – Températures de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation des deux EVA étudiés avant, puis après réticulation. Les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réticulation sont également données.

Echantillons		$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_r$ (J.g <sup>-1</sup> )
28 % AV	Avant réticulation	-40	73	42	54	49	31
	Après réticulation	-37	67	38	46	46	0
33 % AV	Avant réticulation	-39	67	33	46	43	27
	Après réticulation	-37	58	30	38	40	0

Les différents paramètres caractérisant les thermogrammes des deux EVA montrent une diminution globale de leur valeur après réticulation. Seule la température de transition vitreuse, obtenue par le premier point d'inflexion du changement de ligne de base, augmente. Différentes méthodes basées sur l'observation de la variation des paramètres des thermogrammes sont employées pour évaluer le degré de réticulation. Ces méthodes sont détaillées et discutées dans la deuxième partie de ce chapitre, même s'il apparaît déjà clairement de l'observation des valeurs du Tableau 3-2 que les changements les plus importants en magnitude se trouvent au niveau de la température de cristallisation et de l'enthalpie de réaction [89,100].

### 3.2.2 Microstructure de l'EVA

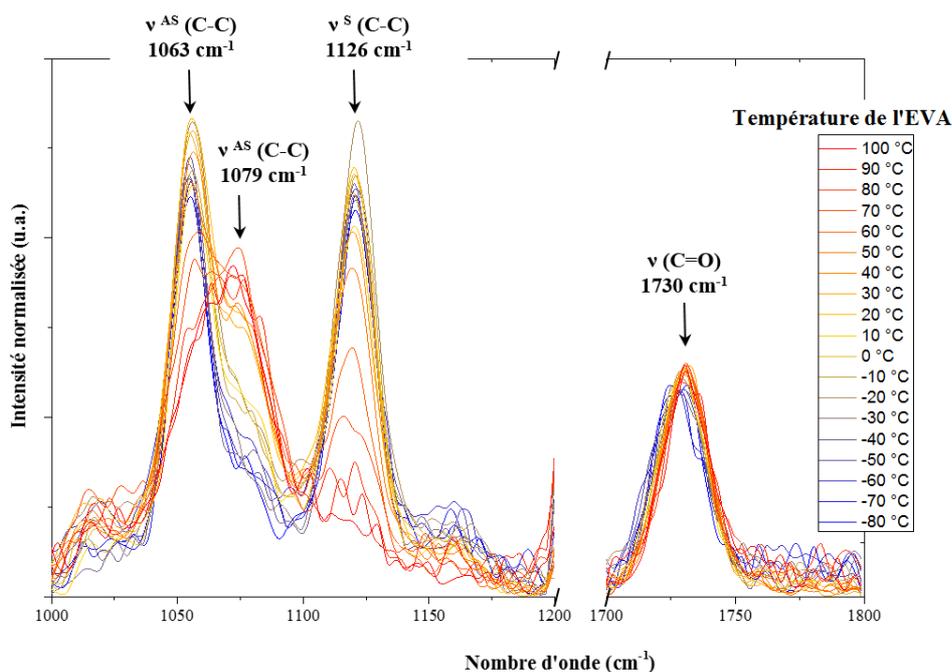
L'analyse de la microstructure du copolymère EVA est effectuée avant la comparaison des différentes méthodes de caractérisation de son taux de cristallinité. Ces étapes sont primordiales puisqu'elles permettent par la suite, de comprendre le lien entre la cristallinité du matériau et les propriétés qui en découlent.

#### 3.2.2.1 Identification de la phase cristalline et de sa composition chimique

Pour mieux connaître les EVA étudiés dans ce travail, une étude spectroscopique Raman couplée à une platine chauffante thermorégulée a été effectuée. Ceci a permis de mettre en évidence la phase cristalline en

distinguant les bandes spectrales des liaisons chimiques caractéristiques de chacune des unités monomères. L'attribution des bandes spectrales de l'EVA est décrite en Annexe B.

Deux zones des spectres Raman ont été sélectionnées et présentées dans la Figure 3-15 : une première partie entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  permet de suivre l'évolution des vibrations d'élongation des liaisons C-C des unités dérivées d'éthylène à  $1063\text{ cm}^{-1}$  et  $1126\text{ cm}^{-1}$ , alors qu'une seconde bande spectrale située autour de  $1730\text{ cm}^{-1}$  caractérise les vibrations d'élongation de la liaison C=O présentes dans les unités dérivées d'acétate de vinyle [101].



**Figure 3-15** - Spectres Raman de l'EVA 28 % AV en fonction de la température, normalisés par l'aire sous la courbe.

Ainsi, lorsque l'EVA est chauffé de  $-80^{\circ}\text{C}$  (état vitreux cristallin), à  $100^{\circ}\text{C}$  (devenu un fondu amorphe), seules les bandes spectrales caractéristiques de l'éthylène diminuent en intensité. Ces résultats confirment les observations faites par Strobl *et al.* [77].

Egalement, l'étude cristallographique à l'aide des diffractogrammes WAXS de l'EVA, Figure 3-16, met en avant les plans (110) à  $15,1\text{ nm}^{-1}$  et (200) à  $16,4\text{ nm}^{-1}$  du polyéthylène orthorhombique [102], confirmant ainsi les résultats susmentionnés. Le décalage du halo amorphe de  $15,1\text{ nm}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $13,5\text{ nm}^{-1}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  vient de l'augmentation du volume spécifique avec l'expansion thermique de l'EVA lors de son échauffement.

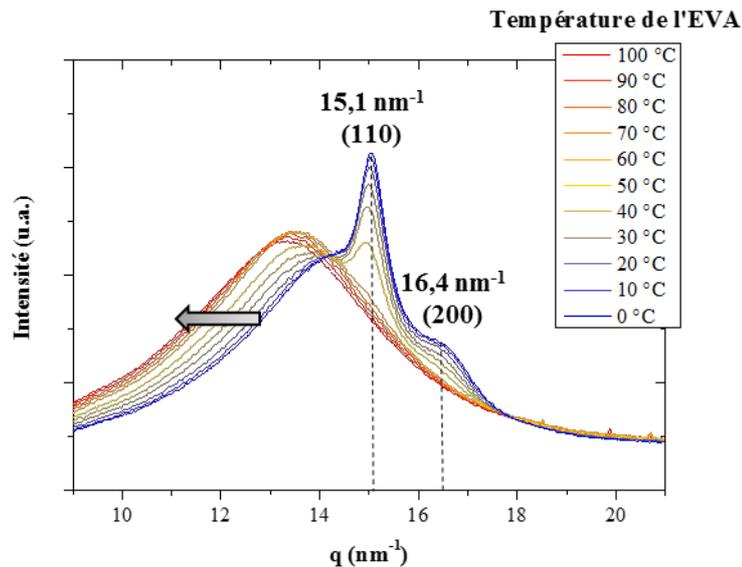


Figure 3-16 - Diffractogrammes WAXS de l'EVA 28% AV en fonction de la température.

Les deux expériences précédentes confirment donc bien le fait que seule la partie éthylénique cristallise au sein du copolymère EVA. Par la suite, différentes méthodes permettant de déterminer le taux de cristallinité de l'EVA sont présentées.

### 3.2.2.2 Détermination du taux de cristallinité

#### **Par analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC)**

Une des méthodes les plus communément employées pour la détermination du taux de cristallinité des polymères est l'étude calorimétrique par DSC de l'endotherme de fusion. En considérant que seule la partie éthylénique cristallise au sein de l'EVA, on en déduit le taux de cristallinité  $\chi_c^m$  massique suivant :

$$\chi_c^m = \frac{\Delta H_{fusion PE}}{\Delta H_{fusion PE}^0} \quad (3-2)$$

avec  $\Delta H_{fusion PE}^0 = 277,1 J/mol$  l'enthalpie de fusion du polyéthylène 100% cristallin [103] et  $\Delta H_{fusion}$  l'enthalpie de fusion mesurée. Cette valeur du taux de cristallinité est ensuite comparée à celles obtenues par des méthodes de caractérisation telles que la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) ou encore la spectroscopie Raman.

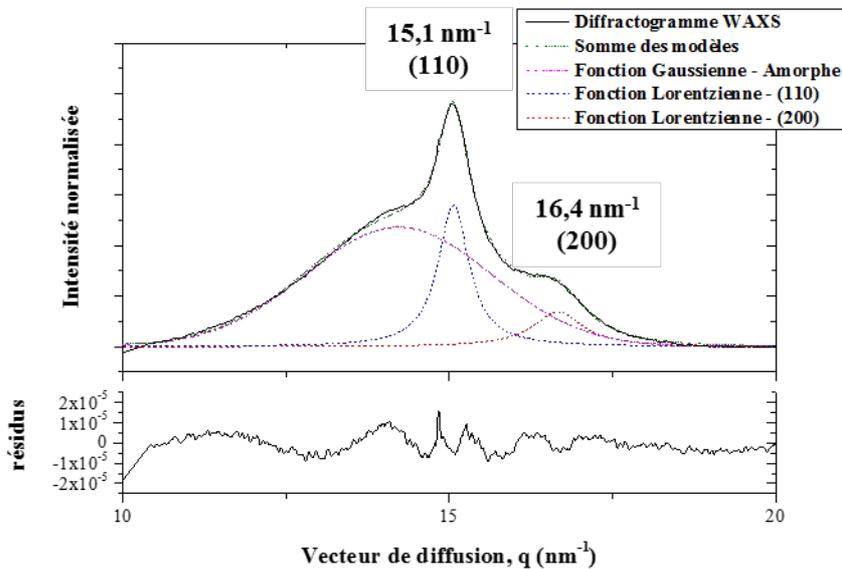
#### **Par mesures WAXS**

Une seconde méthode de détermination du taux de cristallinité est la dessommation des diffractogrammes WAXS. En faisant un ratio entre la somme des aires des pics représentant la phase cristalline et l'ensemble

de l'aire des pics de la phase cristalline plus du halo amorphe, le taux de cristallinité se calcule par la relation suivante:

$$\chi_c = \frac{A_{pics(110)} + A_{pics(200)}}{A_{pics(110)} + A_{pics(200)} + A_{halo\ amorphe}} \quad (3-3)$$

Cette méthode nécessite cependant une décomposition des diffractogrammes de l'EVA puisque les pics des plans cristallins (110) et (200) sont superposés au halo amorphe. L'emploi d'une fonction de Gauss pour le halo amorphe et de fonctions Lorentziennes pour les pics cristallins a permis de décomposer les diffractogrammes d'EVA, Figure 3-17. La décomposition est effectuée à l'aide d'un logiciel développé par l'équipe Dubble de l'ESRF de Grenoble.



**Figure 3-17** - Décomposition et ses résidus du diffractogramme WAXS de l'EVA 28% AV mesuré à température ambiante.

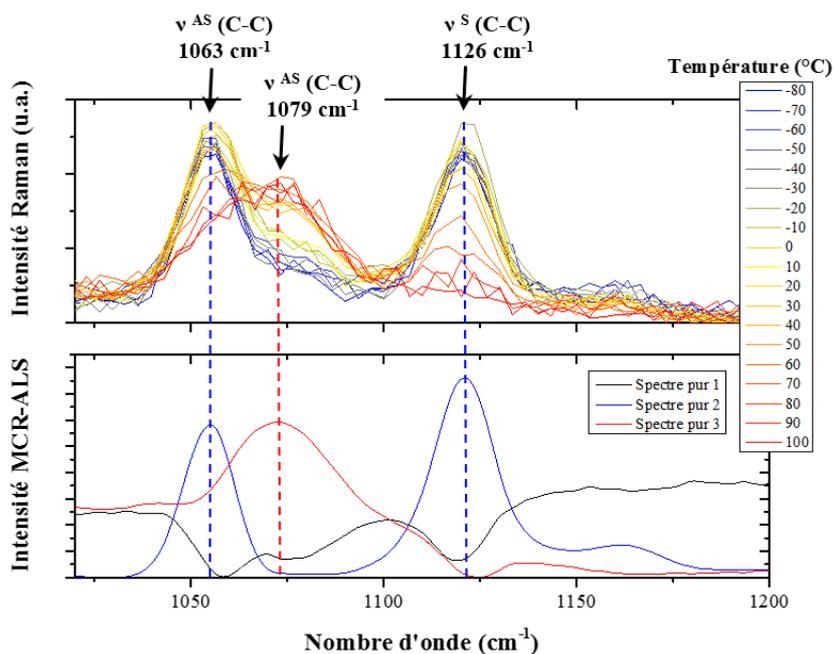
**Par analyse vibrationnelle (spectroscopie Raman)**

Les mesures WAXS permettent de déterminer le taux de cristallinité global à partir de l'identification d'aires attribuées à des phases amorphes et cristallines, tandis que les mesures par spectroscopie Raman permettent de remonter à une cristallinité relative du matériau à partir d'un ratio d'intensités de bandes spectrales. Pour cela, il a été choisi de faire le ratio de l'intensité de la bande C-C à 1126 cm<sup>-1</sup> qui caractérise les motifs éthylène du copolymère sur la somme des intensités des bandes spectrales relatives à l'acétate de vinyle (C=O à 1730 cm<sup>-1</sup>) et à l'éthylène (C-C à 1126 cm<sup>-1</sup>) comme suit :

$$\chi_{c,relatif} = \frac{I_{C-C\ à\ 1126\ cm^{-1}}}{I_{C=O\ à\ 1730\ cm^{-1}} + I_{C-C\ à\ 1126\ cm^{-1}}} \quad (3-4)$$

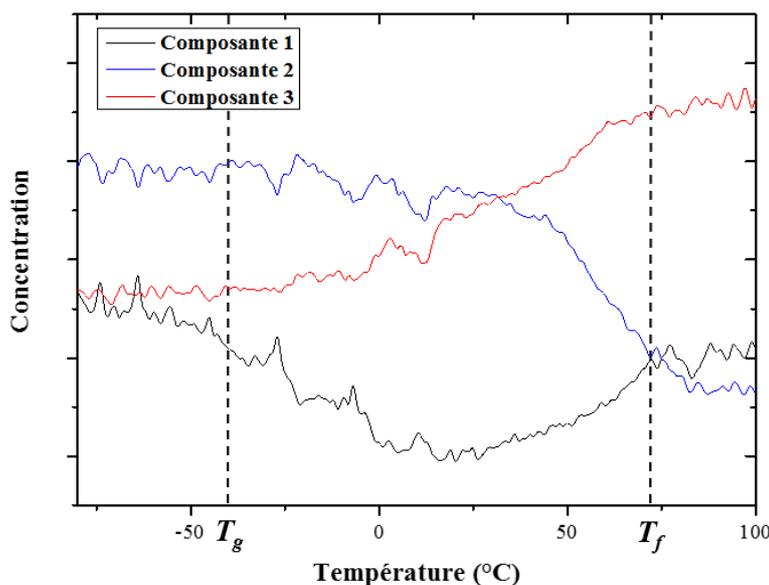
Cette méthode est cependant bruitée du fait du faible signal Raman (cf. Figure 3-15). Il a donc été cherché une méthode plus robuste prenant en compte un maximum d'informations des bandes spectrales situées entre  $1020\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . En s'appuyant sur une étude chimiométrique par analyse multivariée de courbes ou MCR-ALS (cf. §2.2.2), les spectres Raman de l'EVA sont décomposés en un mélange de trois composantes pures en Figure 3-18.

Lorsque l'on compare les spectres des composantes pures obtenus par la MCR-ALS aux spectres Raman, la *composante pure 2* est directement reliée aux bandes spectrales d'éthylène à température ambiante alors que la *composante pure 3* indique la partie fondue de l'EVA. La *composante pure 1* est, quant à elle, attribuée au bruit du signal.



**Figure 3-18** - Décomposition multivariée de courbes MCR-ALS des spectres Raman de l'EVA en fonction de la température.

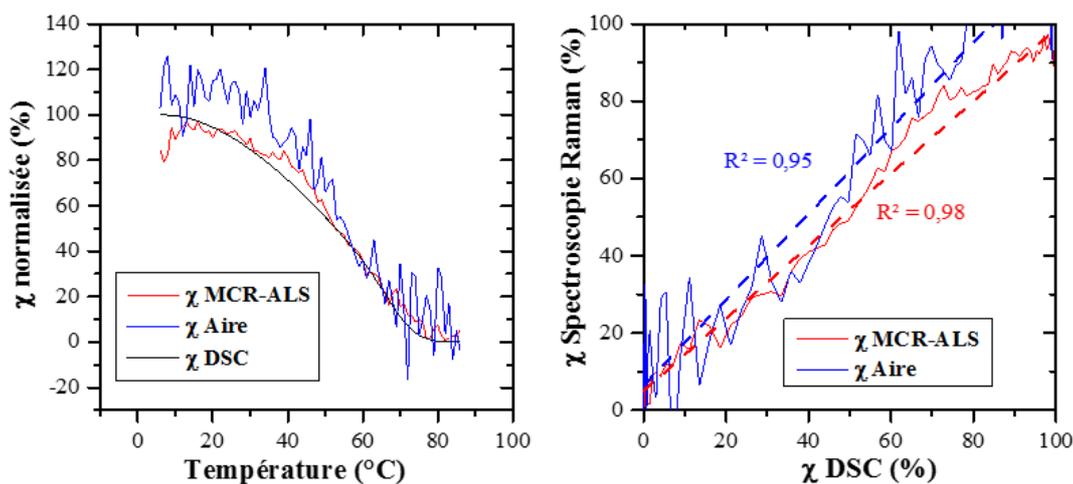
Les concentrations des composantes pures sont ensuite tracées en fonction de la température de l'échantillon en Figure 3-19. La concentration du *spectre pure 2* diminue fortement lors de la fusion de l'EVA alors que la concentration du *spectre pure 3* présente le comportement inverse. Il semble donc que ces dernières représentent respectivement les phases cristallines et amorphes.



**Figure 3-19** - Concentrations des composantes pures déduites en Figure 3-10 en fonction de la température de l'EVA 28% AV. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de fusion  $T_f$  ont été déterminées sur le thermogramme de l'échantillon analysé avec une rampe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour confirmer les hypothèses précédentes, la concentration du *spectre pure 2* et l'aire sous la bande spectrale à  $1126\text{ cm}^{-1}$  normalisées sont tracées en fonction de la variation de la cristallinité observée par DSC en Figure 3-20. La cristallinité relative est déduite par l'évolution relative de l'enthalpie de cristallisation à une température donnée sur la somme de l'enthalpie de cristallisation totale :

$$\chi(T) = \frac{\int_{T_0}^T H(T) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} H(T) dT} \quad (3-5)$$



**Figure 3-20** - Comparaison des résultats des deux méthodes spectroscopiques Raman (aire sous la bande spectrale à  $1126\text{ cm}^{-1}$  et concentration de la seconde composante pure MCR-ALS) aux résultats DSC pour la détermination du degré de cristallinité relative.

Les deux méthodes tirées des mesures spectroscopiques Raman sont en bon accord avec la mesure de référence calorimétrique DSC. Cela confirme la viabilité de leur usage comme indicateur du degré de cristallinité. L'intérêt de l'analyse chimométrique MCR-ALS se trouve principalement dans sa capacité à présenter un meilleur ratio signal sur bruit.

### **Comparaison des méthodes**

Les taux de cristallinité de l'EVA mesurés à l'aide des méthodes DSC et WAXS sont résumés dans le Tableau 3-3. Les mesures ont été effectuées à température ambiante ( $T = 22^{\circ}\text{C}$ ).

**Tableau 3-3** - Taux et indice de cristallinité des deux types d'EVA (28 % et 33 % de AV) déterminés à l'aide des mesures DSC et WAXS avant, puis après réticulation.

Méthode de caractérisation	EVA 33 % AV		EVA 28 % AV	
	Avant rét.	Après rét.	Avant rét.	Après rét.
$\chi_c^m$ par DSC	16 %	13 %	18 %	17 %
$\chi_c$ par WAXS	22 %	13 %	24 %	17 %

On observe que la cristallinité pour les deux types d'EVA diminue après réticulation, bien que cela soit moins visible en DSC. De plus cette diminution semble plus importante pour l'EVA 33% AV, ce qui pourrait affirmer que ce dernier présente plus de nœuds de réticulation. L'EVA 28 % AV présente des taux de cristallinité supérieurs à l'EVA 33 % AV, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment : seul les motifs d'éthylène cristallisent. La différence observée entre la méthode WAXS et la méthode DSC est expliquée de différentes manières dans la littérature. Son origine proviendrait soit de la différence de masse volumique de la phase amorphe et cristalline [77], soit de la différence de diffusivité des deux phases [31]. On parle alors plus précisément d'un indice de cristallinité dans le cas des mesures WAXS. Cependant, de tels écarts ne peuvent être attribués uniquement à cette différence de diffusivité. Des expérimentations supplémentaires seraient nécessaires pour éclaircir ce point.

### *3.2.2.3 Cinétique de cristallisation*

Deux modèles de suivi cinétique de cristallisation sont étudiés : le modèle d'Avrami, valable pour une cristallisation isotherme puis le modèle d'Ozawa valable pour une cristallisation non-isotherme.

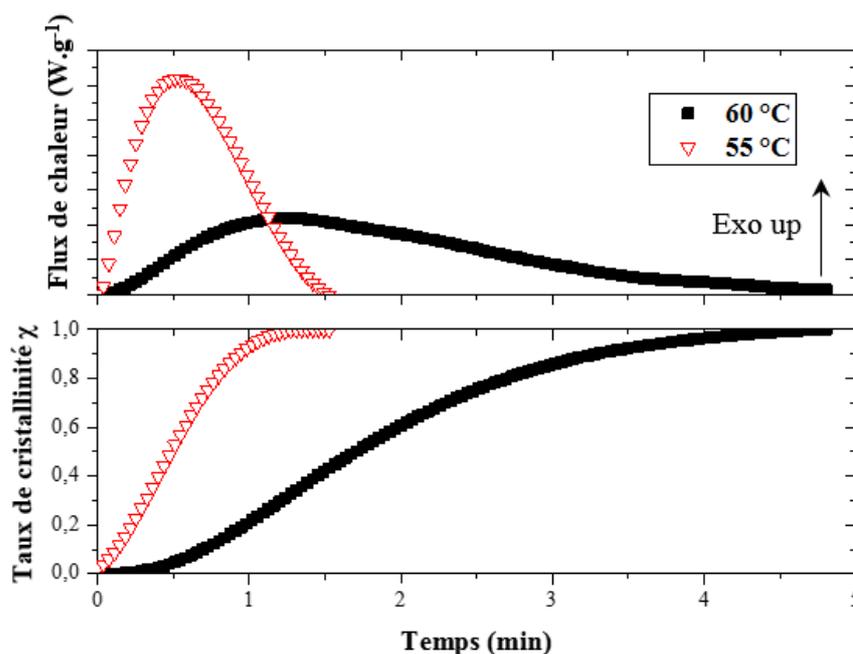
#### **Cinétique de la cristallisation isotherme selon la méthode d'Avrami**

L'analyse cinétique de la cristallisation isotherme de l'EVA 33% non réticulé a été effectuée par DSC. L'échantillon non réticulé est fondu à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant dix minutes pour effacer l'histoire thermique. Il est

ensuite refroidi à 80 °C/min (la vitesse la plus rapide possible de l'appareillage) jusqu'aux températures de cristallisation données de 55°C et 60 °C. Ces températures sont maintenues constantes pendant dix minutes.

La mesure du flux thermique en fonction du temps de cristallisation à l'isotherme est illustrée en Figure 3-21 (haut). L'évolution relative de l'aire sous la courbe (équivalente à l'enthalpie de cristallisation) est convertie en cristallinité relative de la manière suivante :

$$\chi(t) = \frac{\int_0^t \Delta H(t) dt}{\int_0^{\infty} \Delta H(t) dt} \quad (3-6)$$



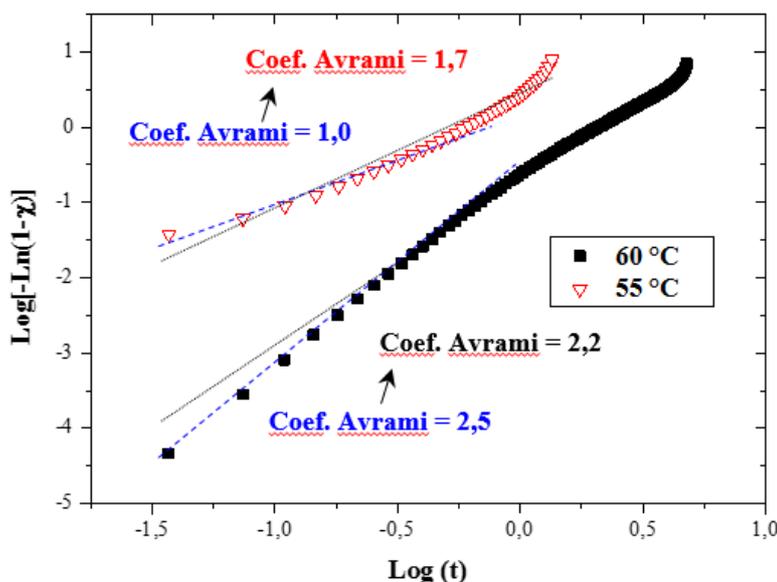
**Figure 3-21** – (haut) Flux de chaleur mesuré par DSC lors de la cristallisation isotherme à 55°C et 60°C de l'EVA non réticulé. (bas) Taux de cristallinité correspondant en fonction du temps de refroidissement isotherme.

Une fois la cristallinité relative calculée, il est possible de tracer la courbe de l'expression linéarisée de l'équation d'Avrami (Figure 3-22). Cela permet, par le calcul de la pente de la droite de régression, de déterminer le coefficient d'Avrami (*cf.* §1.3.2.3). Ce dernier évolue au cours du temps passant de 1,0 à 1,7 à 55 °C et de 2,5 à 2,2 à 60 °C. Les coefficients d'Avrami des deux isothermes tendent donc vers la valeur de 2, ce qui correspond à une cristallisation de type lamellaire et/ou traduisant la formation de cristallites sous forme de bâtonnets.

La diminution du coefficient d'Avrami avec la température traduit l'effet de la cinétique de cristallisation. En effet, la cristallisation isotherme à 55 °C favorise la germination et limite la croissance des cristallites.

A 60 °C, la cristallisation est plus lente, ce qui favorise la croissance cristalline et se traduit par une augmentation du coefficient d'Avrami.

Quant au changement du coefficient d'Avrami au cours du temps de cristallisation, cela traduit un système tendant vers un équilibre thermodynamique. Dans le cas de cette étude, l'EVA tend à cristalliser de la même manière quel que soit la température de cristallisation.



**Figure 3-22** - Tracé d'Avrami pour la détermination du type de cristallisation de l'EVA 33 % AV non réticulé.

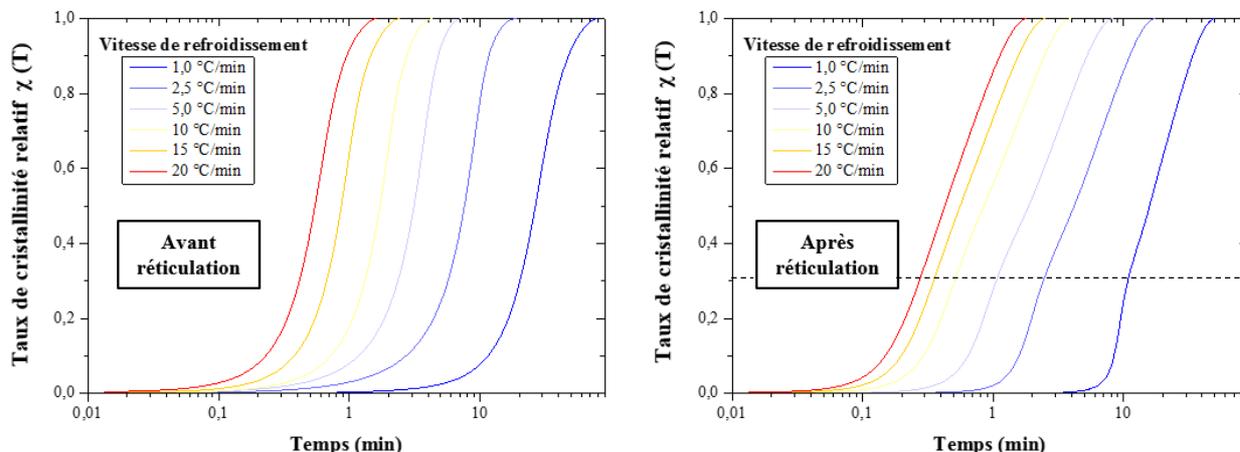
Les mêmes expériences ont été effectuées sur l'EVA 33 % AV réticulé. Cependant, la réticulation diminuant la cristallinité du matériau, les mesures de cristallisation isothermes n'ont pas été exploitables. Il a été donc question d'employer le modèle d'Ozawa de cinétique de cristallisation non isotherme pour estimer l'impact de la réticulation sur la cristallisation.

### **Cinétique de cristallisation non-isotherme d'Ozawa**

La méthode développée par Ozawa prend en considération une température moyenne « isotherme » entre chaque point de mesure de la cristallisation observée par DSC (§1.3.3.4) et s'appuie donc sur un modèle dérivé d'Avrami. La cristallisation non-isotherme de l'EVA a été effectuée avant et après réticulation. L'échantillon est fondu à 100 °C pendant dix minutes pour effacer l'histoire thermique. Il est ensuite refroidi à des vitesses de refroidissement constantes de 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 °C/min jusqu'à 0 °C.

Les différentes rampes de refroidissement ont une incidence directe sur les cinétiques de cristallisation. La cristallinité relative est déduite par l'évolution relative de l'enthalpie de cristallisation à une température donnée sur la somme de l'enthalpie de cristallisation totale (cf. équation 3-5).

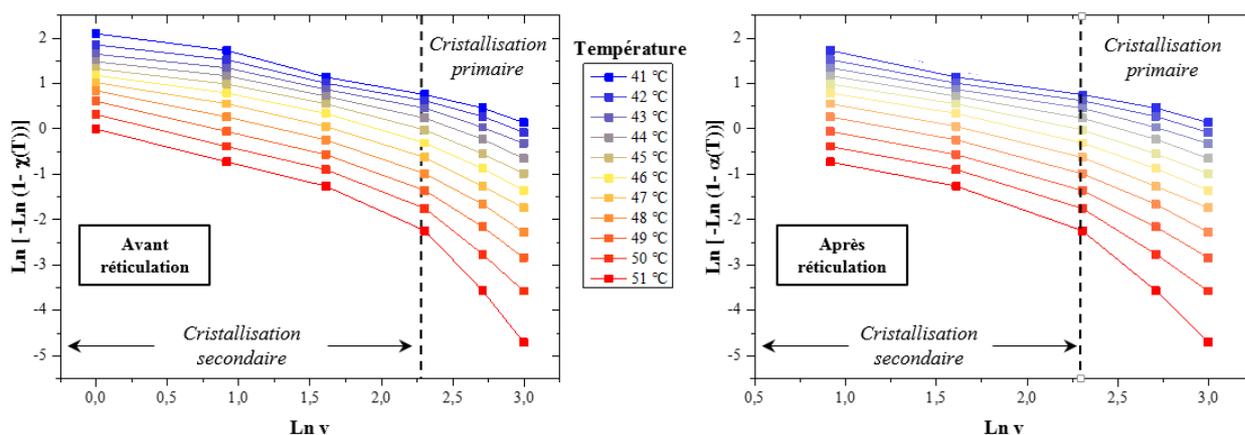
L'évolution des cristallinités relatives en fonction de la vitesse de refroidissement est illustrée en Figure 3-23 pour l'EVA 33 % AV avant, puis après réticulation.



**Figure 3-23** – Taux de cristallinité relatif  $\chi(T)$  en fonction du temps à différentes vitesses de refroidissement pour l'EVA 33 % AV avant (gauche), puis après réticulation (droite).

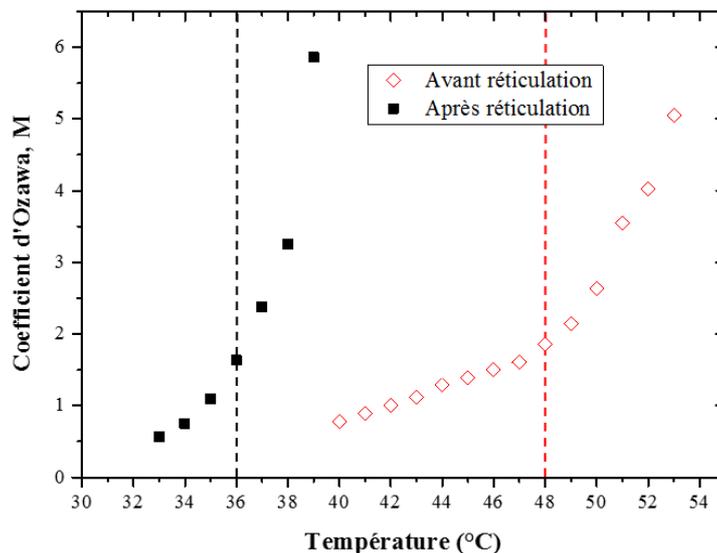
Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus le temps nécessaire à la cristallisation est court. Après réticulation, pour les vitesses de refroidissement inférieures à  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , deux cinétiques de cristallisation sont observées : la cinétique est élevée au départ puis ralentie après 30 % de cristallinité environ. La mobilité moléculaire est alors limitée par la réticulation, favorisant ainsi la cinétique de cristallisation la plus lente. Au-delà de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la pente de la courbe traduisant la cinétique, est du même ordre que la cinétique après 30 % de cristallinité des échantillons refroidis doucement. Cela peut s'expliquer par le fait que la croissance des germes est limitée par la vitesse de refroidissement.

Par la suite, l'équation d'Ozawa modifiée (§1.3.2.4) est appliquée aux taux de cristallinité déterminés à partir de la Figure 3-23. Les coefficients d'Ozawa sont alors déduits en traçant les courbes de l'expression linéarisée d'Ozawa pour différentes températures (Figure 3-24).



**Figure 3-24** - Tracé d'Ozawa pour la détermination du type de cristallisation de l'EVA 33 % AV avant (gauche), puis après réticulation (droite).

Le modèle d'Ozawa ne s'applique qu'à la cristallisation primaire [55]. La pente moyenne entre les trois points des vitesses de refroidissement les plus élevées donne accès au coefficient d'Ozawa. Ces derniers sont résumés en fonction des températures de refroidissement pour l'EVA 33 % AV avant puis après réticulation (Figure 3-25).

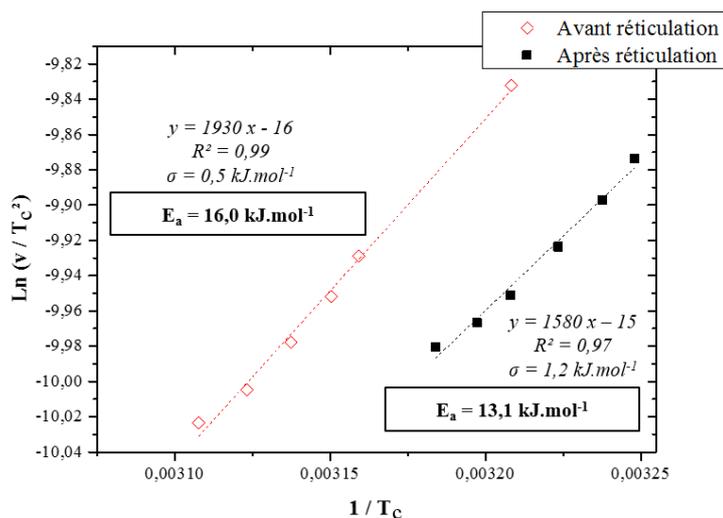


**Figure 3-25** - Evolution du coefficient d'Ozawa en fonction de la température avant (droite) et après réticulation (gauche) de l'EVA 33 % AV.

Deux pentes sont observées lors de l'évolution du coefficient d'Ozawa  $M$  en fonction de la température de refroidissement (Figure 3-25). Cette diminution du coefficient  $M$  est observée dans de nombreuses études de cinétique de cristallisation des polymères [104–106].

Aux températures les plus élevées, le coefficient  $M$  vaut 5 avant réticulation et 6 après réticulation. La cristallisation homogène à trois dimensions est alors favorisée. Ensuite, le coefficient diminue linéairement avec la température de la rampe de refroidissement jusqu'à atteindre la valeur de 2 à une température critique de 48°C avant réticulation et de 36°C après réticulation. Lors de cette étape, la cristallisation homogène tend à devenir hétérogène : les germes formés initient la formation de nouvelles cristallites. De plus, la formation de plus petites formes cristallines est favorisée. En deçà de cette température critique, le coefficient passe d'une valeur de 2 à des valeurs inférieures à 1 de manière linéaire avec la température. Cette seconde étape de cinétique de cristallisation non-isotherme traduit un perfectionnement cristallin ou une croissance de zone intercristalline. La cristallisation est alors uniquement hétérogène.

L'énergie d'activation de cristallisation  $E_a$  est ensuite déterminée pour les deux échantillons, EVA avant et après réticulation, avec les pics de températures de cristallisation  $T_c$  obtenus lors des expériences de cristallisations non-isothermes. La pente des droites de régression équivaut à l'énergie d'activation divisée par la constante de gaz parfaits  $R$ .



**Figure 3-26** - Tracé pour la détermination de l'énergie d'activation de cristallisation de l'EVA 33 % AV non réticulé et après réticulation.

L'EVA avant réticulation présente une énergie d'activation nécessaire à la cristallisation valant  $16,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , alors qu'après réticulation cette même énergie ne vaut plus que  $13,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il semblerait, à l'incertitude de mesure près, que la cristallisation après réticulation nécessite légèrement moins d'énergie qu'avant réticulation.

### 3.3 Méthodes de détermination du degré de réticulation de l'EVA

#### 3.3.1 Introduction

##### 3.3.1.1 Présentation des expériences

Les efforts de cette partie ont principalement été portés sur le développement de méthodes efficaces et faciles d'utilisation pour déterminer le taux de réticulation des encapsulants EVA. Plusieurs méthodes ont été développées ces dernières décennies. Deux catégories ont été identifiées : d'une part, les méthodes « directes » qui peuvent être reliées à la densité de nœuds de réticulation, et d'autre part les méthodes « indirectes » qui mesurent des propriétés pouvant être reliées à la densité de nœuds de réticulation. Parmi ces dernières, la référence industrielle pour la mesure du taux de réticulation est la méthode d'extraction par solvant, également connu comme la méthode « taux de gel » (de l'anglais « gel-content ») [107].

Dans la catégorie des méthodes « directes », le gonflement des polymères [29,108–111], l'osmométrie [110,112] et les mesures des propriétés mécaniques sont connues comme des méthodes permettant d'avoir accès à la densité de nœuds de réticulation [109,113–116]. Cependant ces méthodes peuvent être complexes à mettre en œuvre et requièrent potentiellement l'usage de produits chimiques toxiques. La nécessité

d'employer ces solvants lors du gonflement de l'EVA provient de ses propriétés intrinsèques, principalement compatible avec des solvants aromatiques. Ces inconvénients limitent l'emploi de ces méthodes « directes » au sein des industries [91].

Dans la seconde catégorie, les méthodes sont dites « indirectes ». Elles ont été développées dans le but d'être plus faciles d'utilisation que les méthodes dites « directes ». Plusieurs de ces méthodes « indirectes », incluant la méthode bien connue du « taux de gel », ont été résumées par Hirschl *et al* [91]. La méthode du « taux de gel », qui fait encore référence dans l'industrie photovoltaïque souffre du même inconvénient que la méthode directe de gonflement (emploi de produits chimiques toxiques) [89], Hirschl *et al* donnent une vision sur les principes de plus d'une douzaine d'autres méthodes. Parmi elles, la DSC, la rhéologie, les spectroscopies (UV-Visible, infrarouge, Raman), les analyses acoustiques et d'indentation mécanique peuvent être mentionnées.

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats obtenus par plusieurs méthodes développées récemment pour l'évaluation du degré de réticulation de l'EVA, et pour rechercher une relation entre les performances des méthodes et les propriétés physiques (par la cristallinité) ou chimiques (par spectroscopie Raman) du copolymère réticulé. Il doit être noté que les méthodes « indirectes » susmentionnées donnent une estimation comparative du degré de réticulation entre deux ou plus d'échantillons plutôt que la réelle densité de nœuds de réticulation.

Deux méthodes étudiées dans ces travaux sont basées sur des mesures calorimétriques par DSC. Pour rappel, la DSC est une technique facile d'utilisation qui détecte les événements thermiques liés aux transformations physico-chimiques du matériau (fusion, cristallisation, transition vitreuse, réactions chimiques). De plus, la méthode récemment développée de DSC SSA peut donner accès à de plus subtils détails, comme la distribution de la taille des cristallites et ses changements, résultat de la réaction de réticulation [80,117–119].

Par ailleurs, pour palier au fait que la DSC reste une méthode d'analyse « off-line », c'est-à-dire hors de la ligne de production, nous nous sommes aussi intéressés au développement d'une méthode pouvant être intégrée « in-line » (directement sur la ligne de production des modules PV). Pour cela, l'analyse vibrationnelle optique à la base de la spectroscopie Raman est un avantage. En effet, à l'aide d'une sonde Raman placée en sortie de laminateur, il est possible d'obtenir un spectre de l'EVA au cours de sa réticulation à travers le verre employé comme protection. Cette méthode déjà suggérée, entre autres par Hirschl [91], est améliorée dans ce travail par l'affinement de la détermination du degré de réticulation de l'EVA grâce aux outils de chimiométrie.

Enfin, les mesures rhéologiques peuvent également être utilisées pour la détermination du degré de réticulation de l'EVA et pourraient même être employées comme une méthode directe pour la détermination de la densité de nœuds de réticulation. En effet, les mesures rhéologiques fournissent le module mécanique des échantillons, grandeur qui, selon la théorie mécanique de l'élasticité caoutchoutique, est reliée directement à la densité de nœuds de réticulation. Cette dernière se définit comme le nombre de moles de chaînes élastiques par unité de volume [17,31,35,120]. C'est du fait de son caractère de méthode directe que les mesures rhéologiques ont été considérées ici comme la méthode de référence, bien que nous n'ayons pas fait des estimations de densités de nœuds de réticulation. Ainsi, la technique rhéologique est employée comme méthode de référence utilisant la relation entre les mesures du module mécanique et la densité de réticulation.

### 3.3.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons commerciaux EVA 28 % AV et 33 % AV ont été fondus et réticulés dans un laminateur 3S (modèle S1815E). Pour cela, les échantillons, d'environ 100 cm<sup>2</sup> (10 x 10 cm), ont été placés entre deux feuilles de polytetrafluoroéthylène (PTFE). L'ensemble a été déposé sur un plateau de verre (épais d'environ 3 mm) afin de laminer dans une configuration la plus proche possible de l'actuel empilement de couches des modules PV.

Les films d'EVA ont ainsi subi différents traitements thermiques menant à une large gamme de degrés de réticulation. L'étape de dégazage (*cf.* Figures 3 et 4 du Chapitre 1) dure 5 minutes. Lors de l'étape de réticulation, les échantillons sont pressés à 150 °C pendant 3, 4, 5, 6, 8 et 10 minutes sous pression de 1 bar. Enfin l'étape de refroidissement s'effectue à l'air ambiant (température réglée à 23°C).

### 3.3.2 Technique de référence : mesures rhéologiques du module mécanique

Il est possible de déterminer un degré de réticulation, voire même une densité de nœuds de réticulation, grâce aux mesures du module mécanique des polymères dans la zone du plateau caoutchoutique [100,121,122]. Dans le cas particulier d'un polymère semi-cristallin réticulé, cette zone se trouve à des températures supérieures à la fin de la fusion des cristallites. La partie cristalline étant fondue lors des mesures de module mécanique, la réponse des polymères est alors principalement dépendante de la masse molaire, des enchevêtrements et des nœuds de réticulation [31]. Les mesures rhéologiques constituent une des voies les plus aisées d'avoir accès aux valeurs de modules mécaniques, dans la zone du plateau caoutchoutique.

La théorie mécanique statistique pour modéliser l'élasticité des élastomères a été introduite par Wall puis par Flory et Rehner durant les années 1940 [31]. Leur théorie suppose que les nœuds de réticulation sont fixes dans l'espace et que les chaînes élastiques se déforment de manière indépendante les unes des autres. James et Guth ont proposé le modèle de réseau « fantôme », qui prend en compte la fluctuation des nœuds de réticulation autour d'une position moyenne. Cependant, les théories classiques mentionnées ci-dessus, considèrent un réseau infini, c'est-à-dire ne prenant pas en compte les fins de chaînes de polymères. Pourtant ces dernières étant libres, elles ne contribuent pas à la force élastique. Après prise en compte des bouts de chaînes, la relation reliant la contrainte à l'allongement des élastomères s'exprime ainsi [31]:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{M}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (3-7)$$

Avec  $\rho$  la densité,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\overline{M}_c$  la masse molaire moyenne des chaînes entre deux nœuds de réticulation,  $M$  la masse molaire moyenne en nombre du polymère,  $\lambda$  le ratio d'allongement uniaxiale défini comme l'allongement de l'éprouvette étirée sur la longueur initiale de l'éprouvette,  $\sigma$  la contrainte et  $G$  le module mécanique de cisaillement. Ce modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes [31]:

- Les segments de chaîne entre nœuds de réticulation peuvent être représentés par une statistique gaussienne.
- L'entropie du réseau de chaînes est la somme des entropies des chaînes individuelles.
- Toutes les conformations des chaînes ont la même énergie.
- La déformation est dite « affine », c'est-à-dire que la déformation est identique de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.
- Le matériau non contraint est isotrope.
- Le volume reste constant pendant la déformation.

Dans le cas des petites déformations,  $\lambda$  est égale à  $1 + \varepsilon$  avec  $\varepsilon \ll 1$ , étant la déformation définie comme la différence entre la longueur de l'éprouvette étirée et la longueur initiale de l'éprouvette, divisée par la longueur initiale de l'éprouvette. En appliquant un développement limité à l'expression de l'allongement de l'équation (3-7), on retrouve la loi de Hooke [28]:

$$\sigma \approx 3\varepsilon \times G \quad (3-8)$$

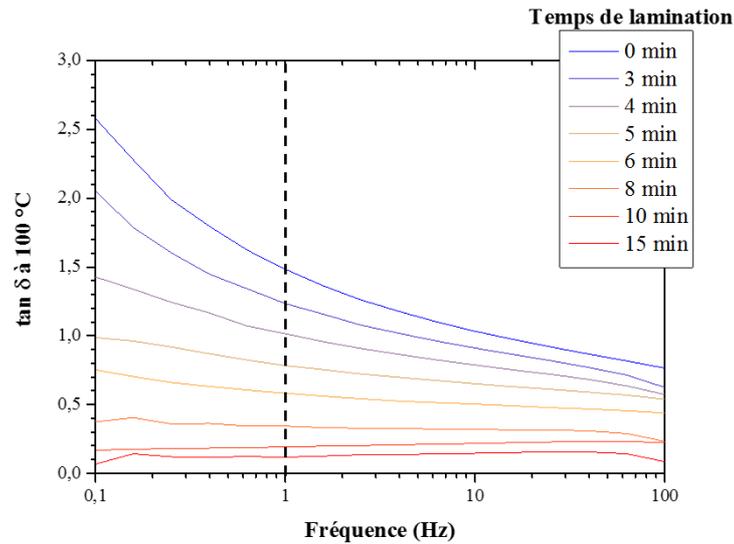
$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = 3G = E = 2G(1 + \nu) \quad (3-9)$$

Il est à noter que l'hypothèse de déformation à volume constant, traduisant l'incompressibilité de l'élastomère, conduit à un coefficient de Poisson  $\nu = 0,5$ .

Lorsque le polymère réticule, le nombre de nœuds de réticulation augmente. Cela induit une diminution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation  $\overline{M_c}$  et donc une augmentation du module de cisaillement  $G$ . Ainsi, à déformation constante, la contrainte  $\sigma$  augmente quand un polymère est réticulé.

Hidalgo *et al.* proposent d'estimer le degré de réticulation de l'EVA à l'aide des mesures du facteur de perte ou d'amortissement  $\tan(\delta)$ , et cela au plateau caoutchoutique des échantillons EVA fondus [100,121,122]. Pour rappel, le facteur de perte est égal au rapport du module visqueux  $G''$  sur le module élastique  $G'$  (*cf.* § 2.6.1). Lorsque l'échantillon réticule, la composante élastique augmente, ce qui conduit à la diminution du facteur de perte. Cette méthode, moins directe que celle reliant le module de cisaillement sur le plateau caoutchoutique d'échantillons suffisamment réticulés à la densité de nœuds de réticulation, compense les erreurs pouvant venir, par exemple, de la géométrie de l'échantillon analysé [100]. Pour avoir accès à des densités de nœuds de réticulation, des mesures assez précises de  $G'$ , la partie élastique du module de cisaillement complexe sont nécessaires. Dans ce travail, nous avons utilisé les mesures de  $\tan(\delta)$ , plus faciles à obtenir, même pour des échantillons peu réticulés et nous nous sommes contentés de comparer leurs valeurs entre échantillons. Il reste néanmoins que les mesures rhéologiques sont celles les plus directement liées à la densité des nœuds de réticulation, parmi toutes les méthodes étudiées dans ce travail, et peuvent être considérées comme la méthode de référence.

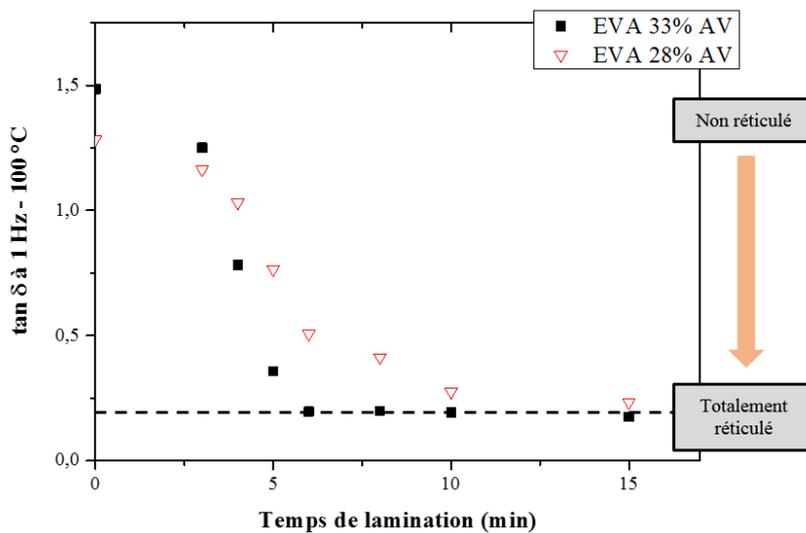
Les échantillons EVA, coupés à l'emporte-pièce en forme de cercle de diamètre 2 cm, sont chauffés à 100 °C. A cette température, toutes les cristallites d'EVA ont fondu. Le facteur de perte  $\tan(\delta)$  est alors mesuré en fonction de la fréquence d'oscillation comprise entre 0,1 Hz et 100 Hz. Un exemple de mesures effectuées sur l'EVA 33 % AV est montré en Figure 3-27. Les différentes courbes correspondent chacune à un temps de traitement thermique variant lors de la lamination.



**Figure 3-27** - Mesures du facteur de perte  $\tan \delta$  en balayage fréquentiel d'EVA 33 % AV réticulés avec différents temps de lamination.

La température, fixée à 100 °C, est un compromis entre la température marquant la fin de la fusion de l'EVA (variant autour de 80°C selon les échantillons) et la température du début significatif de décomposition des peroxydes qui servent comme agents de réticulation (typiquement, un peroxyde tel que le TBEC présente un temps de demi-vie d'une heure à 121 °C [123]) et donc, beaucoup plus haut à 100°C, ce qui laisse le temps pour faire les mesures sans que la réticulation commence. Le choix d'analyse du facteur de perte  $\tan(\delta)$  de l'EVA à 1 Hz a été déterminé de manière empirique par les auteurs de cette méthode [100,122].

L'évolution de  $\tan(\delta)$ , représentant le degré de réticulation, est tracée en fonction du temps de lamination pour les deux types d'EVA en Figure 3-28.



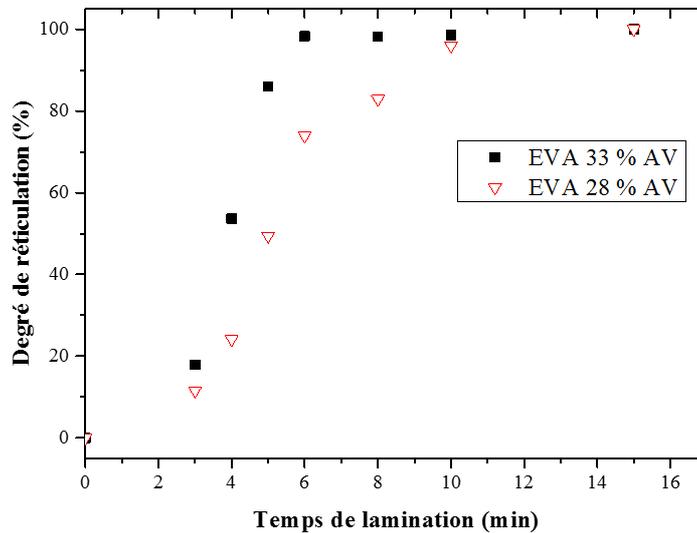
**Figure 3-28** - Evolution du facteur de perte  $\tan (\delta)$  à 1 Hz pour les deux types d'EVA étudiés, en fonction de leur temps de lamination.

Un plateau apparaît lorsque  $\tan(\delta)$  atteint la valeur de 0,2. Cette valeur traduit alors le maximum de la réticulation possible de l'EVA, confirmant les résultats d'Hidalgo et al. Le degré de réticulation est calculé à l'aide de l'évolution de  $\tan(\delta)$  via une interpolation linéaire entre les valeurs correspondantes aux échantillons extrêmes (non réticulé et très réticulé) :

$$\%XL^{Rhéo} = 100 \times \frac{\tan \delta_{uXL} - \tan \delta_L}{\tan \delta_{uXL} - \tan \delta_{fXL}} \quad (3-10)$$

Où  $\tan \delta_{uXL}$  est le facteur de perte de l'EVA non réticulé à 1 Hz,  $\tan \delta_{fXL}$  est le facteur de perte de l'EVA totalement réticulé à 1 Hz et  $\tan \delta_L$  le facteur de perte à 1 Hz d'un échantillon partiellement réticulé avec un degré de réticulation inconnu.

Les degrés de réticulation des deux EVA à 28% et 33% AV, ainsi déterminés, sont tracés en fonction du temps de lamination à 150 °C en Figure 3-29.



**Figure 3-29** - Evolution du degré de réticulation évalué par rhéologie, pour deux EVA.

Après six minutes de lamination l'EVA 33% AV semble totalement réticulé alors que l'EVA 28 % AV ne l'est qu'après 10 minutes. Deux facteurs peuvent expliquer cette différence : soit un changement de formulation concernant l'agent de réticulation (changement de quantité et / ou de produit), soit un effet de la teneur en acétate de vinyle dans l'EVA (puisque la réticulation s'effectue principalement sur les motifs CH<sub>3</sub> de ce dernier). Les méthodes calorimétriques présentées par la suite tentent d'éclaircir ce point.

La complexité de préparation de l'échantillon limite fortement l'emploi de la méthode rhéologique en industrie. Les méthodes suivantes, bien que plus indirectes pour la détermination du degré de réticulation de l'EVA, ont été développées dans l'intention d'être rapides et simples d'utilisation.

### 3.3.3 Méthode de l'enthalpie résiduelle (RE) par DSC

Deux méthodes, basées sur l'analyse des phénomènes exothermiques des thermogrammes DSC, permettent de remonter à l'évaluation du degré de réticulation de l'EVA. Une première technique, dite d'enthalpie résiduelle (ou RE pour « Residual Enthalpy »), considère le ratio relatif des enthalpies de réaction dans la zone de décomposition de l'agent de réticulation entre un échantillon et son équivalent non réticulé. Une seconde méthode, dite de fusion/cristallisation (ou MF pour « Melt/Freeze »), est basée sur le fait que l'EVA, comme copolymère semi-cristallin, présente un pic de cristallisation dont la position sur l'échelle de température et la forme varient selon son degré de réticulation.

Ces méthodes ont été développées dans le but de pouvoir être utilisées dans l'industrie PV (elles ne durent qu'environ 30 min) et ont fait l'objet d'une démarche de normalisation internationale [124].

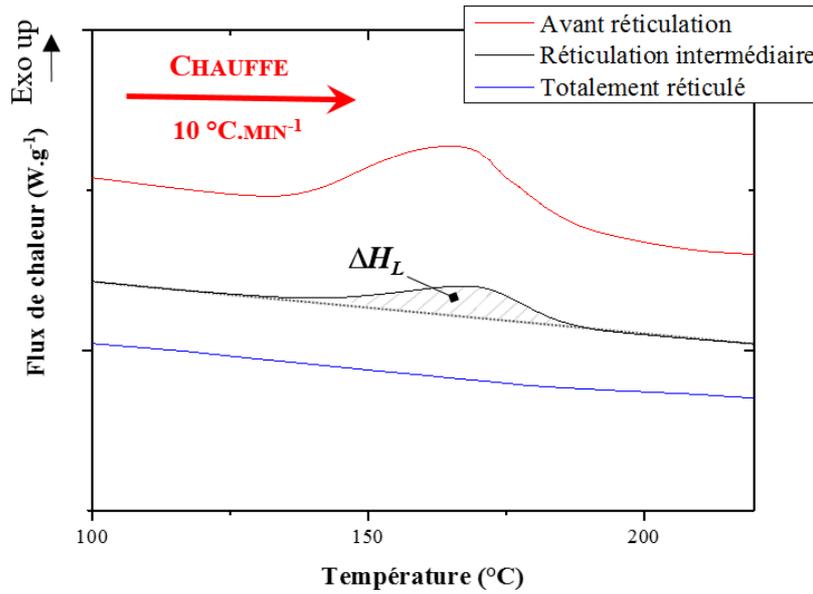
Ainsi, dans les parties suivantes, les méthodes calorimétriques RE et MF pour la détermination du taux de réticulation de l'EVA, seront plus amplement expliquées puis discutées. Il est à noter que les analyses qui suivent ont été effectuées sur des échantillons de 3 mg à 10 mg avec des rampes de température constante à 10 °C/min.

#### 3.3.3.1 Description de la méthode RE

La méthode RE emploie l'enthalpie exothermique de réticulation comme indicateur pour suivre le taux de conversion de la réaction chimique. On se réfèrera à cette enthalpie dans ce qui suit, en utilisant l'appellation d'enthalpie résiduelle [89,124].

Lorsqu'on soumet un échantillon d'EVA non réticulé à une rampe de température jusqu'à environ 200 °C, le thermogramme présente une enthalpie résiduelle maximale (Figure 3-30). Cette dernière provient majoritairement de la décomposition des agents de réticulation présents dans l'EVA. La réaction de réticulation, qui est elle-même exothermique, peut contribuer de manière marginale à l'enthalpie totale mesurée. Cependant elle reste minoritaire par rapport à la décomposition des agents de réticulation.

Dans l'autre cas extrême, un échantillon d'EVA totalement réticulé présente une enthalpie minimale, voire nulle, lorsqu'on le soumet à l'analyse DSC. Cela s'explique par le fait que la quantité d'agent de réticulation restante après la lamination de l'échantillon est faible, voire inexistante.



**Figure 3-30** - Diminution de l'enthalpie résiduelle de l'agent de réticulation présent dans l'EVA 33 % AV. La décomposition de l'agent de réticulation se produit lors de la lamination et déclenche la réaction de réticulation.

La méthode RE emploie, pour un échantillon à l'étude donnée, une interpolation linéaire entre l'enthalpie résiduelle des échantillons non réticulé (maximale) et très fortement réticulé (minimale) pour produire un degré de réticulation (en pourcentage) :

$$\%XL^{RE} = \frac{\Delta H_{uXL} - \Delta H_L}{\Delta H_{uXL} - \Delta H_{fXL}} \quad (3-11)$$

Où  $\Delta H_{uXL}$  est l'enthalpie résiduelle de l'EVA non réticulé,  $\Delta H_{fXL}$  est l'enthalpie résiduelle de l'EVA totalement réticulé et  $\Delta H_L$  l'enthalpie résiduelle d'un échantillon partiellement réticulé avec un degré de réticulation inconnu.

Dans certains cas, l'échantillon d'EVA considéré comme totalement réticulé ne montre plus d'enthalpie suite à la complète décomposition des agents de réticulation pendant la lamination, ce qui a pour conséquence que  $\Delta H_{fXL} = 0 \text{ J.mol}^{-1}$ . Dans ce cas, l'équation (3-11) devient :

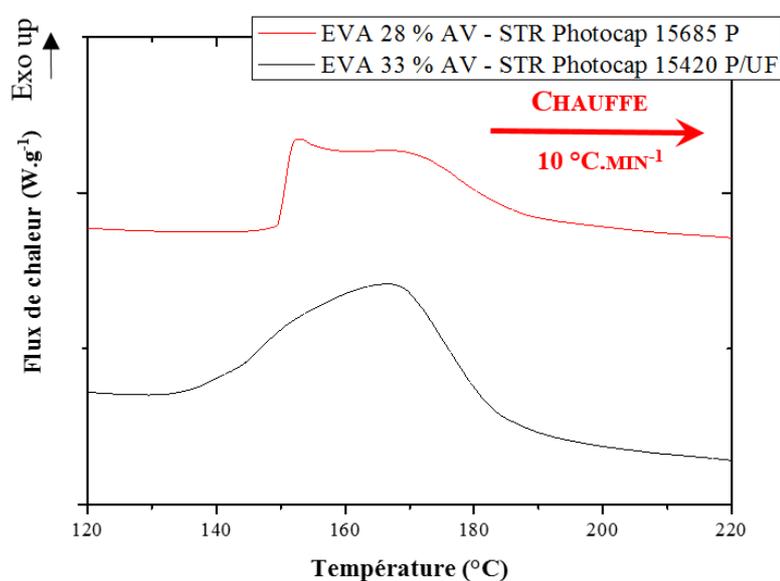
$$\%XL^{RE} = 100 \times \frac{\Delta H_{uXL} - \Delta H_L}{\Delta H_{uXL}} \quad (3-12)$$

Il est à noter que la méthode RE décrite dans la littérature et normalisée, ne considère que ce cas où  $\Delta H_{fXL} = 0 \text{ J.mol}^{-1}$  (voir formules des références [89,124]).

### 3.3.3.2 Limitations de la méthode

L'examen de la forme de l'équation (3-11), permet de dire que cette méthode peut bien fonctionner lorsque la réticulation effective suit le taux d'épuisement de l'agent réticulant. Dans ce cas, l'approximation de l'équation (3-12) se justifie pleinement. Par contre, si du peroxyde (agent réticulant) est mis en excès la réticulation maximale peut être atteinte, alors que une partie non-négligeable du peroxyde ne s'est pas décomposée. Cela peut induire des estimations erronées du niveau de réticulation.

Par ailleurs, certains films EVA présentent des mélanges plus ou moins complexes d'agents de réticulation, comme le montre la Figure 3-31. Cela implique que la diminution de l'enthalpie résiduelle en fonction de la réticulation peut être le résultat de la superposition de cinétiques de décomposition fort différentes entre les composants du mélange ; ceci aura tendance à induire quelques erreurs dans l'estimation du degré de réticulation effectif.



**Figure 3-31** - Thermogrammes des deux échantillons EVA étudiés. En haut, l'EVA 28 % AV révèle un mélange complexe d'agents de réticulation tandis qu'en bas, l'EVA 33 % AV montre un exotherme plus simple.

Pour étayer ce dernier point, la modélisation de la cinétique de décomposition d'un peroxyde type (agent de réticulation) a été réalisée et comparée avec les cinétiques de réticulation résultant de l'application de la méthode d'enthalpies résiduelles obtenues à l'aide des mesures DSC.

Pour cela, le profil thermique, mesuré lors de la lamination (*cf.* Chapitre 1 – Figure 4), a été utilisé pour la modélisation de la cinétique de décomposition (réaction de premier ordre) de différents peroxydes. Ces derniers ont été sélectionnés du fait que leur cinétique de décomposition en fait de bons candidats pour leur utilisation potentielle en tant qu'agents de réticulation de l'EVA [123]. La constante cinétique de

décomposition de premier ordre, pour un peroxyde donné peut être obtenue à partir des temps de demi-vie à une température donnée. Les temps de demi-vie à différentes températures pour la décomposition des peroxydes sont disponibles dans la littérature, ce qui peut permettre d'accéder à des valeurs des constantes cinétiques de décomposition à différentes températures. L'application d'une loi d'Arrhenius permet, à partir de ces données de déterminer des énergies d'activation pour la décomposition d'un agent donné. Une autre manière d'exprimer des données cinétiques de premier ordre consiste à donner la température à laquelle le temps de demi-vie est égal à une valeur fixe, comme par exemple 1 heure. C'est cette dernière forme d'expression de données cinétiques qui est montrée dans le tableau suivant [123]. Nous détaillons ci-dessous la démarche de modélisation des cinétiques de premier ordre.

**Tableau 3-4** - Température pour un temps de demi-vie de 1 ou de 10 heure, pour trois peroxydes commerciaux pouvant être utilisés pour la réticulation de l'EVA.

Type de peroxyde	Nom commercial	Température de temps de demi-vie (°C)	
		10 h	1 h
Peroxyde dialkyle	DCP	117	137
Peroxyde peroxyester	Lupersol TBEC	100	121
Peroxyde peroxycéta	Lupersol 231	96	115

L'intégration de l'expression cinétique de décomposition de premier ordre d'un agent réticulant donné,  $I$ , conduit à l'expression suivante [11]:

$$[I]_t = [I]_0 \cdot e^{(-k_d t)} \quad (3-13)$$

Avec  $[I]_0$  la concentration initiale d'agent de réticulation et  $[I]_t$  sa concentration au temps  $t$ .

La constante de décomposition  $k_d$  à une température donnée est déduite de l'expression intégrée pour le temps de demi-vie comme suit :

$$\frac{[I]_{t_{1/2}}}{[I]_0} = \frac{1}{2} = e^{(-k_d t_{1/2})} \quad (3-14)$$

$$k_d = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (3-15)$$

L'application de l'équation 3-15 pour différents temps de demi-vie (et donc, différentes températures), permet d'obtenir des valeurs de  $k_d$  en fonction de la température. L'application d'une loi d'Arrhenius à ces

données permet, ensuite, de déterminer les paramètres cinétiques d'énergie d'activation et facteur pré-exponentiel [11]:

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-16)$$

Avec  $A$  une constante, appelée facteur pré-exponentiel d'une loi d'Arrhenius,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température et  $E_a$  l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition.

En traçant  $\ln(k_d)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  à l'aide des données du Tableau 3-4, les énergies d'activation de décomposition des différents peroxydes se révèlent à travers la pente de la droite. Un résumé des valeurs des énergies d'activation ainsi obtenues est montré dans le Tableau 3-5. Elles permettent, par la suite, de simuler la décomposition des peroxydes au sein des EVA lors l'un cycle thermique de lamination où la température ne reste pas constante. Ces valeurs permettent d'obtenir la loi reliant la variation de la constante  $k_d$  en fonction de la température.

**Tableau 3-5** - Valeurs des énergies d'activation pour la décomposition de différents peroxydes commercialisés pour la réticulation de l'EVA.

Nom commercial	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
DCP	153
Lupersol TBEC	132
Lupersol 231	144

Nous pouvons définir le taux de décomposition  $\alpha(t)$ , fonction du temps comme :

$$\frac{[I]_0 - [I]_t}{[I]_0} = \alpha(t) \quad (3-17)$$

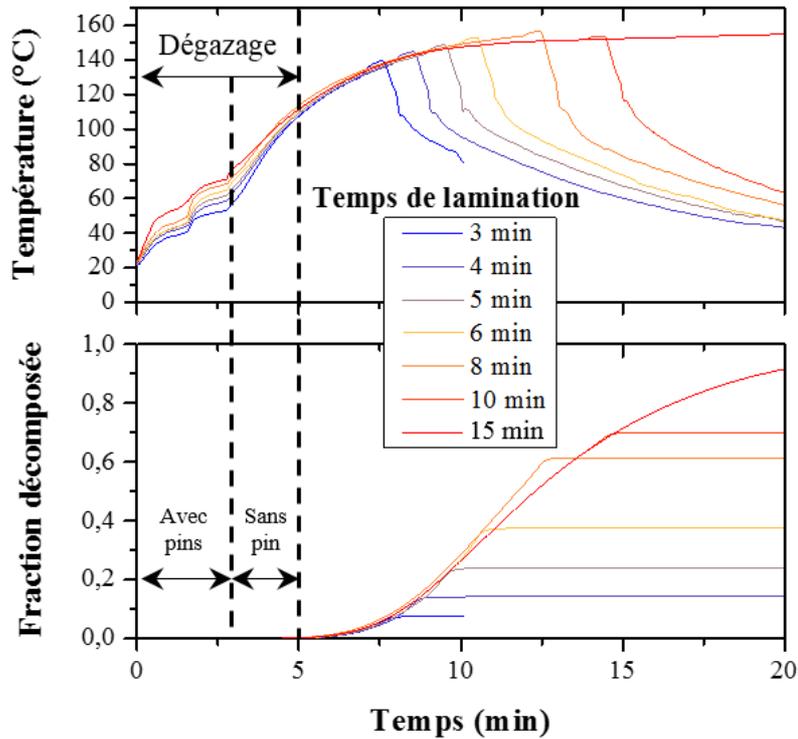
L'expression cinétique de décomposition de premier ordre, en termes d'alpha donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k_d [1 - \alpha(t)] \quad (3-18)$$

Pour un processus non-isotherme, l'équation (3-18) peut être intégrée numériquement, à l'aide du profil thermique (Température en fonction du temps) et de la valeur de  $k_d$  en fonction de la température (obtenue grâce à l'expression d'Arrhenius, après détermination des paramètres  $E_a$  et  $A$ ). Nous avons utilisé ici la

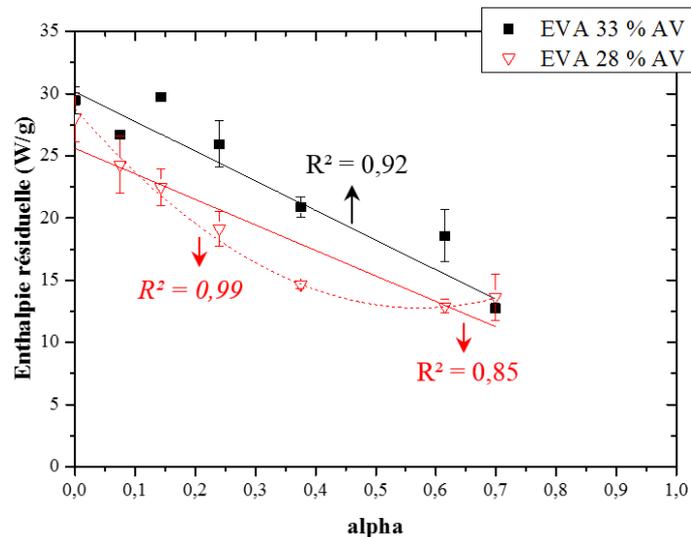
méthode d'Euler (équivalent à la méthode Runge-Kutta à l'ordre 1) comme méthode numérique pour résoudre l'équation différentielle susmentionnée.

Après avoir mesuré les profils de température en fonction du temps lors de la lamination des échantillons EVA (Figure 3-32 - haut), la simulation de la décomposition du peroxyde TBEC pour ces profils est illustrée en Figure 3-32 – bas.



**Figure 3-32** – (haut) Relevé de température lors du procédé de lamination pour différents temps de chauffe (profils thermiques). (bas) Fraction théorique décomposée du peroxyde TBEC associée à ces profils.

La comparaison des enthalpies résiduelles obtenues par la méthode RE et la fraction simulée de décomposition du TBEC est illustrée en Figure 3-33.

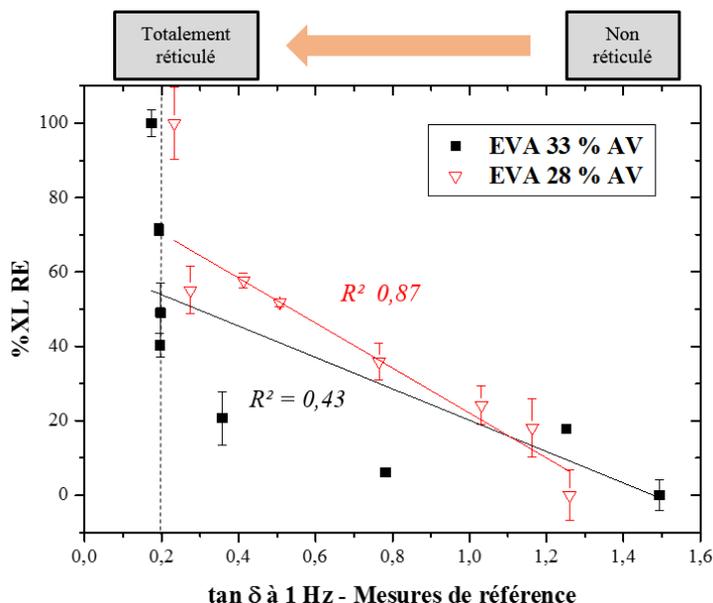


**Figure 3-33** - L'enthalpie résiduelle obtenue par la méthode RE pour l'EVA 33 % AV (formulé avec un agent de réticulation "simple") et pour l'EVA 28 % AV (avec une formulation plus complexe d'agents de réticulation) en fonction d'un taux de décomposition du premier ordre alpha correspondant à la cinétique pour un peroxyde seul (exemple du TBEC ici). Le coefficient de détermination en italique correspond à un polynôme modèle du second degré.

Les enthalpies résiduelles de l'EVA 33 % AV, contenant une formulation relativement « simple », sont en accord avec la simulation utilisant un peroxyde seul ayant une cinétique de décomposition de premier ordre (coefficient de détermination  $R^2 = 0,92$ ). Les enthalpies résiduelles de l'EVA 28 % AV, avec une formulation plus complexe d'agents de réticulation, ne s'accordent pas aussi bien avec le même type de simulation ( $R^2 = 0,85$ ). De plus, une tendance non linéaire semble se dessiner dans le dernier cas. Ce comportement peut provenir, par exemple, d'un mélange de deux ou plusieurs agents de réticulation, chacun se décomposant avec une cinétique différente (différents  $k_d$ ). En effet, certains films EVA commercialisés contiennent un mélange d'agents de réticulation. Leur présence peut expliquer l'écart observé par rapport au comportement simulé pour un seul peroxyde.

### 3.3.3.3 Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence

Enfin les degrés de réticulation déduits des enthalpies résiduelles sont comparés aux mesures rhéologiques du facteur de perte  $\tan(\delta)$  à 1 Hz, employées comme méthode de référence (Figure 3-34).



**Figure 3-34** - Comparaison entre les degrés de réticulation déduits des enthalpies résiduelles et les valeurs de  $\tan \delta$  à 1 Hz obtenues par les mesures rhéologiques. L'évolution différente d'un comportement linéaire est évidente pour l'EVA 33 % AV.

Il peut être observé que la réaction de réticulation est complète lorsque la valeur de  $\tan(\delta)$  est en dessous de 0,2. Pour l'EVA 28 % AV, l'évolution de l'enthalpie résiduelle en fonction du temps de lamination est en accord avec les mesures rhéologiques ( $R^2 = 0,87$ ), tandis qu'avec l'EVA 33 % AV, la corrélation est faible ( $R^2 = 0,43$ ). Cela peut être expliqué par la présence d'un excès d'agent de réticulation dans l'EVA 33 % AV : quand ce dernier est totalement réticulé (ce qui peut être supposé vrai du fait que les mesures rhéologiques atteignent une valeur limite autour de 0,2 pour  $\tan(\delta)$  à 1 Hz), l'échantillon peut encore contenir une quantité non négligeable d'agents de réticulation. Cela peut se traduire par la continuelle diminution de l'enthalpie résiduelle (et donc, une augmentation continuelle du taux de réticulation estimé par la méthode RE), sans effet supplémentaire sur le vrai degré de réticulation (mesuré par rhéologie). Le résultat obtenu est celui d'une mauvaise corrélation par la méthode RE et celle par les mesures rhéologiques.

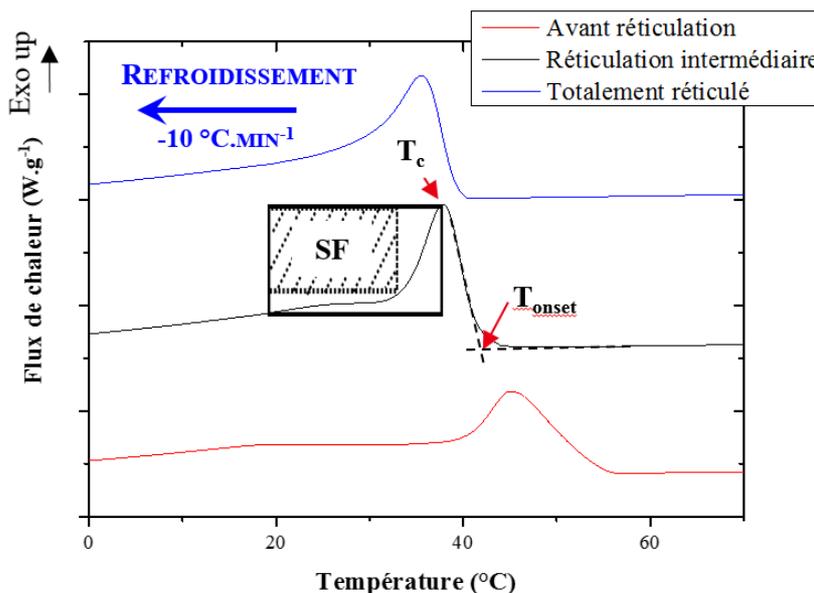
En résumé, l'étude de simulation a montré que :

- Il est valable de considérer que la source principale de l'enthalpie mesurée est la décomposition de l'agent réticulant (peroxyde). Cependant, lorsque des mélanges d'agents réticulants sont utilisés, leur éventuelle cinétique de décomposition différente peut être une source d'erreur dans l'estimation du niveau de réticulation par la méthode RE.
- La méthode RE peut conduire à des mauvaises estimations du taux de réticulation aussi, lorsque des quantités d'agent de réticulation en excès, (par rapport à ce qu'il est nécessaire de consommer pour obtenir un bon niveau de réticulation), sont présentes dans le film d'EVA.

## 3.3.4 La méthode de fusion / cristallisation (M/F)

## 3.3.4.1 Description de la méthode MF

La méthode MF considère la transition de phase de cristallisation comme un reflet de l'influence de la réticulation de l'EVA [124,125]. Cette méthode est basée sur trois paramètres qui décrivent le pic de cristallisation : la température de départ de cristallisation  $T_{onset}$ , la température du pic de cristallisation  $T_c$  et le facteur de forme du pic de cristallisation  $SF$  (de l'anglais « Shape Factor »).



**Figure 3-35** - Thermogrammes de la cristallisation de l'EVA 33 % AV avec différents degrés de réticulation. La description des trois paramètres nécessaires à la méthode MF est illustrée sur l'échantillon partiellement réticulé.

Le facteur de forme est inspiré de la méthode de calcul du « fill factor » des courbes courant – tension des cellules PV [126]. Pour cela, le  $SF$  est calculé de la manière suivante [100] :

- Sélectionner la plage de travail du thermogramme entre  $T_c$  et  $T_c - 20\text{ °C}$ .
- Appliquer une fonction inverse au thermogramme ( $1/Q$ ) et calculer toutes les valeurs de  $T/Q$  sur la plage de travail.
- Déterminer la valeur maximum du produit  $T/Q$ .
- Calculer l'aire du rectangle défini par les coordonnées de ce maximum  $A_{max} = \text{max de } T/Q$ .
- Calculer l'aire définie par les valeurs limites de la plage de travail  $A = T_c \cdot (1/Q)_{T_c-20\text{ °C}}$ .

Le  $SF$  s'obtient par le ratio des aires  $A_{max}/A$  multiplié par cent pour obtenir la même échelle que pour les autres paramètres employés dans la méthode MF.

Le SF est supposé être influencé par la formation des petites cristallites tandis que les températures  $T_c$  et  $T_{onset}$  sont plus sensibles à la formation des plus grosses cristallites. Pour rappel, les cristallites des copolymères EVA sont *quasi* exclusivement composées d'unités dérivées d'éthylène, puisque la majorité des unités dérivées d'AV, considérées comme défauts, sont rejetées dans la phase amorphe. La méthode MF utilise la moyenne des degrés de réticulation normalisés (interpolation linéaire entre valeurs extrêmes correspondant à un échantillon non réticulé et à un échantillon très réticulé) obtenus pour les trois paramètres, comme suit :

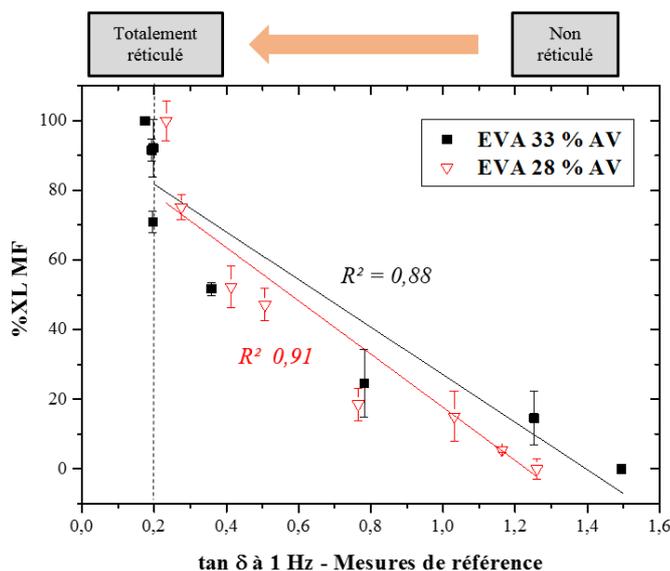
$$\%XL^{MF} = \frac{(\%XL_{T_c} + \%XL_{T_{onset}} + \%XL_{SF})}{3} \quad (3-19)$$

$$\text{Avec } \%XL_Y = \frac{Y_{uXL} - Y_L}{Y_{uXL} - Y_{fXL}} \times 100 \quad (3-20)$$

Et  $Y = T_c, T_{onset}$  ou  $SF$ , avec  $Y_{uXL}$  la valeur de  $T_c, T_{onset}$  ou  $SF$  pour l'échantillon non réticulé,  $Y_{fXL}$  la valeur de  $T_c, T_{onset}$  ou  $SF$  pour l'échantillon totalement réticulé et  $Y_L$  la valeur de  $T_c, T_{onset}$  ou  $SF$  pour l'échantillon partiellement réticulé avec un degré de réticulation inconnu.

### 3.3.4.2 Comparaison des résultats avec la méthode rhéologique de référence

Pour évaluer la fiabilité de la méthode MF, les degrés de réticulation des EVA Photocap 15420 P/UF (33 % d'AV) et Photocap 15685 P (28 % d'AV) sont calculés et tracés en fonction des valeurs de  $\tan(\delta)$  à 1 Hz.



**Figure 3-36** - Comparaison entre les degrés de réticulation (%XL) obtenus avec la méthode MF et les mesures rhéologiques  $\tan(\delta)$  à 1 Hz pour les EVA 33 % AV et 28 % AV. Les deux EVA sont considérés comme totalement réticulés (fXL pour "fully crosslinked") quand la valeur de  $\tan(\delta)$  à 1 Hz est en dessous de 0,2.

Pour les deux EVA, la corrélation entre la méthode MF et la méthode rhéologique est acceptable (avec un facteur de détermination  $R^2$  proche de 0,9) si l'on prend en considération l'erreur expérimentale (Tableau 3-6). La méthode MF fournit des résultats indépendants du type de mélange d'agents de réticulation, mais aussi de leur quantité initiale présente dans les films EVA.

**Tableau 3-6** - Coefficients de détermination pour les corrélations des méthodes MF et RE à la méthode rhéologique de référence pour les EVA 28 % et 33 % étudiés.

Echantillons	$R^2$ (régression linéaire)	
	%XL MF vs. $\tan \delta$	%XL RE vs. $\tan \delta$
EVA 28 % AV	0,91	0,87
EVA 33 % AV	0,88	0,43

De l'expérience du laboratoire commun entre le CEA et Arkema, la méthode MF mène à de meilleurs résultats que ceux obtenus par la méthode RE lorsqu'on les compare aux mesures rhéologiques. Le Tableau 3-7 montre, pour différents encapsulants EVA commercialisés, les coefficients de détermination de la régression linéaire entre les résultats des méthodes DSC et la méthode de référence rhéologique.

**Tableau 3-7** - Coefficients de détermination pour les corrélations des méthodes MF et RE à la méthode rhéologique de référence pour cinq autres EVA (commercialisés comme encapsulants PV).

Echantillons	$R^2$ (régression linéaire)	
	%XL MF vs. $\tan \delta$	%XL RE vs. $\tan \delta$
EVA33 1	0.97	0.85
EVA33 2	0.90	0.77
EVA28 1	0.92	0.98
EVA28 2	0.92	0.67
EVA28 3	0.95	0.87

#### 3.3.4.3 Détermination de la distribution de la taille des cristallites : une base physique pour la méthode MF

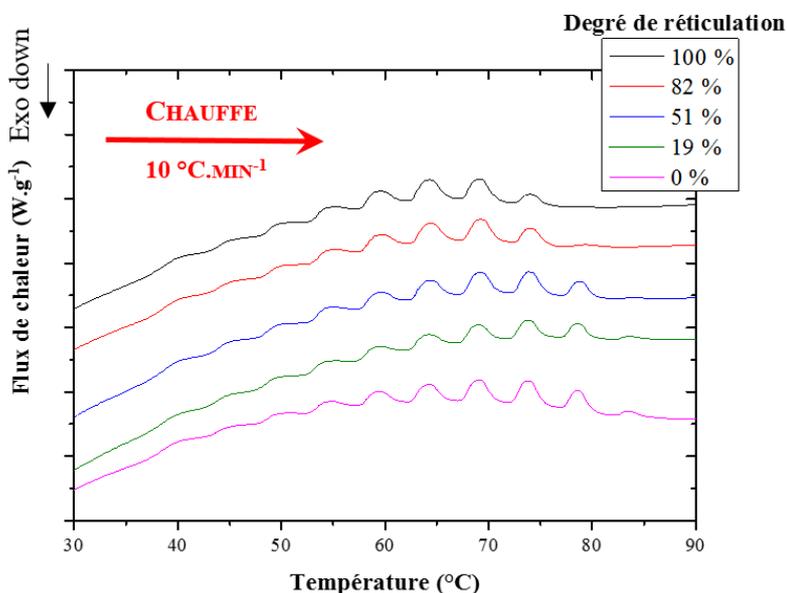
Pour mettre en avant le changement de distribution de la taille des cristallites après la réaction de réticulation, le protocole d'auto-nucléation, ou SN pour « self-nucleation », est nécessaire avant d'effectuer le fractionnement thermique SSA sur l'EVA (cf. § 2.5.3). La détermination des trois domaines de fusion pour les deux types d'EVA est faite à partir des valeurs de  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  résumées dans le Tableau 3-8.

**Tableau 3-8** - Températures de sélection  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  pour les EVA 28 % et 33 % AV déterminées par le protocole d'autonucléation (§2.5.2).

Echantillon	$T_{S1}$ (°C)	$T_{S2}$ (°C)
EVA 28 % AV	86	83
EVA 33 % AV	82	77

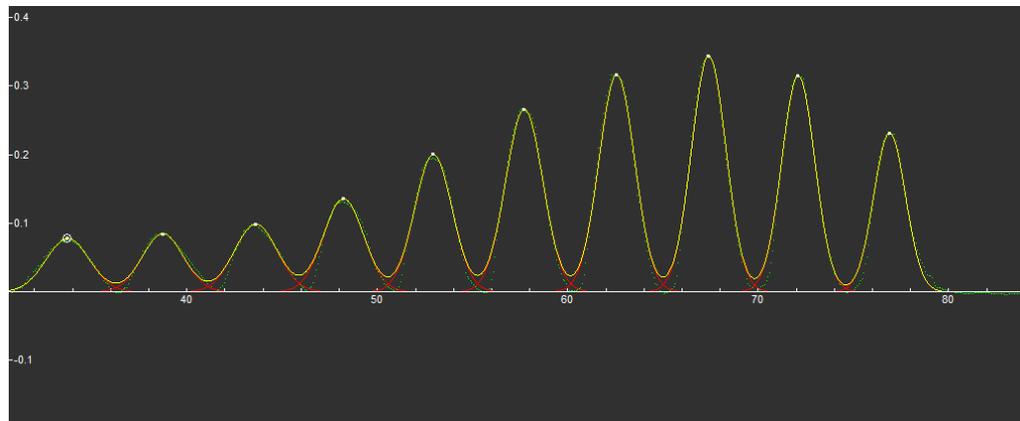
A partir de ces résultats, la technique d'auto nucléation suivie de recuit (SSA) est mise en œuvre pour montrer l'influence de la réaction de réticulation sur la distribution des tailles de cristallites des EVA. Le choix de la première température de recuit  $T_S$  est vraiment important. Idéalement, la première  $T_S$  doit être assez haute, pour fondre la majorité des cristallites, et assez basse, pour laisser quelques fragments de cristallites qui vont jouer le rôle de germes non fondus pendant  $t_S = 5$  min. Il doit être mentionné que la notion de « fragments résiduels » ou germes est sujette à controverses selon Reid *et al.* et Müller *et al.*[119,127]. De leur point de vue, il n'y a pas de nécessité d'avoir des fragments de cristallites pour l'auto nucléation, seule la mémoire cristalline (orientation résiduelle à l'état fondu) est suffisante pour expliquer ce phénomène.

Plusieurs échantillons d'EVA, avec une large gamme de degrés de réticulation déterminés par rhéologie, ont été analysés à l'aide du protocole SSA (*cf.* Chapitre 2). La dernière montée en température de cette technique révèle finalement une distribution des tailles de cristallites, comme le montre la Figure 3-37 pour l'EVA 28% AV.



**Figure 3-37** - Partie des thermogrammes montrant la fusion de l'EVA 28 % AV réticulé à différents degrés (déterminés par rhéologie) après avoir subi le traitement SSA. Seule la dernière mesure de fusion est montrée sur ce graphe.

La décomposition des thermogrammes fractionnés de l'EVA a été effectuée à l'aide du logiciel Fityk (version 0.9.8). Une série de fonctions de Gauss permet de modéliser au mieux les thermogrammes fractionnés (Figure 3-38).



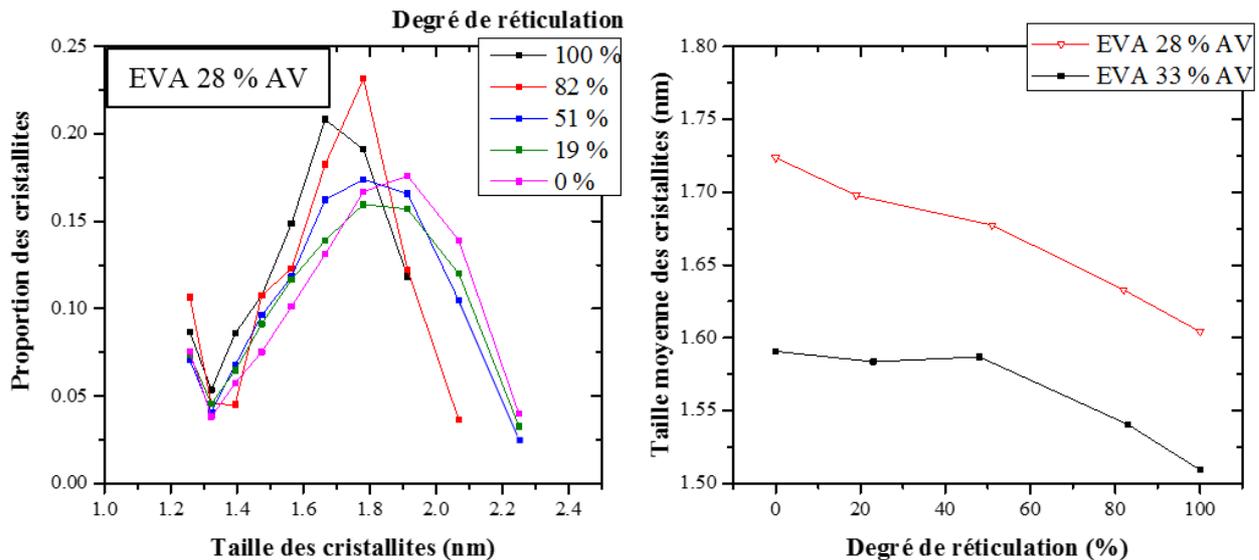
**Figure 3-38** - Décomposition du thermogramme de fusion de l'EVA 28% AV, effectuée à l'aide du logiciel Fityk.

Ensuite, avec l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson (*cf.* équation 1-66 §1.3.3.2), modifiée par Cho *et al.*, il est possible d'évaluer la taille moyenne des cristallites  $\langle l \rangle$  pour chaque pic de fusion des thermogrammes fractionnés [128,129].

$$\langle l \rangle \approx \frac{2 \sigma T_f^0 \Delta z}{(T_f^0 - T_f) \Delta h_f} \quad (3-21)$$

Avec l'énergie libre de surface des lamelles cristallines  $\sigma = 5,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , l'enthalpie de fusion par unité  $\text{C}_2\text{H}_4$   $\Delta h_f = 8,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , la longueur unitaire  $\text{C}_2\text{H}_4$  dans la direction de la chaîne  $\Delta z = 0,255 \text{ nm}$  et la température de fusion à l'équilibre  $T_f^0$  [128,129]. Seules les unités dérivées d'éthylène cristallisent au sein de l'EVA. Le choix de la température de fusion à l'équilibre  $T_f^0$  de l'EVA purement cristallin est alors choisi comme celui du polyéthylène basse densité (dédit de l'extrapolation d'Hoffman-Weeks - *cf.* équation 1-67 §1.3.3.2 – par Wunderlich [130]). La température de fusion à l'équilibre  $T_f^0$  vaut alors environ  $141 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La distribution des tailles des cristallites est évaluée grâce à l'enthalpie mesurée sous l'aire de chaque pic de température des thermogrammes fractionnés. La décomposition permet d'obtenir la proportion des cristallites, équivalent au ratio des surfaces de distribution de Gauss sur la somme des aires de l'ensemble des fonctions de Gauss. Le tracé des distributions de tailles des cristallites de l'EVA 28 % AV est illustré en Figure 3-39 (gauche). La taille moyenne des cristallites des deux EVA en fonction de leur degré de réticulation est illustrée à droite de la Figure 3-39.



**Figure 3-39** - Distribution de la taille des cristallites pour l'EVA 28 % AV (gauche) et évolution de la taille moyenne des cristallites des EVA 28 % et 33 % AV (droite) réticulés à différents degrés. Ces graphes sont obtenus à la suite du protocole SSA et avec l'aide de l'équation de Gibbs-Thomson. Les proportions des cristallites sont données par les fractions de cristallinité correspondant à chacune des tailles des cristallites considérées.

Un resserrement de la distribution de la taille des cristallites vers de plus petites dimensions est observé quand les échantillons sont de plus en plus réticulés. Les mêmes résultats sont observés pour l'EVA 33 % AV (*cf.* Annexe D). Une étude plus détaillée de l'impact de la réticulation sur la cristallinité est présentée dans cette même annexe.

D'autres caractérisations de l'évolution de la partie cristalline de l'EVA résultant du degré de réticulation, peuvent être menées en employant d'autres techniques comme, par exemple, la spectroscopie Raman en LAM (pour « Longitudinal Acoustical Mode ») aux basses fréquences, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), ou encore l'imagerie électronique à transmission (TEM pour « Transmission Electronic Microscopy »).

### 3.3.5 Analyse chimométrique des signatures spectrales Raman

#### 3.3.5.1 Analyse spectrale Raman

Les méthodes précédentes sont toutes de type destructif, puisqu'elles nécessitent, tant pour la technique rhéologique, comme pour les techniques calorimétriques, d'extraire un échantillon d'encapsulant laminé. Une solution non destructive, développée par Lloyd *et al.*, propose la nanoindentation comme méthode pour la détermination du taux de réticulation [131]. Pour cela, il emploie les propriétés mécaniques de l'EVA placé derrière le matériau en face arrière des modules PV, dit « backsheet ». Cependant l'application de

cette méthode est limitée par deux points : la température du module doit être constante d'une mesure à une autre et cette méthode n'est pas applicable pour les modules PV bi-verres (ceux pour lesquels les faces avant et arrière sont faites de verre).

La spectroscopie Raman, présente l'avantage d'être *quasi* instantanée (dans notre cas, le temps de mesure est inférieur à une minute) et non-destructive. De plus, la source laser excitatrice du spectromètre Raman passe à travers le verre protecteur du module PV : le laser rétrodiffusé permet de sonder les couches internes des modules PV, tel que l'encapsulant.

Une première méthode de détermination du taux de réticulation des copolymères EVA par spectroscopie Raman est suggérée par Hirschl *et al.* en 2013 [91,132]. Leur méthode emploie des outils de chimiométrie sur des résultats obtenus par spectroscopie Raman. Plus particulièrement, elle s'appuie sur la calibration multivariée des bandes spectrales des  $-CH-$  aliphatiques entre  $2780\text{ cm}^{-1}$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$ , en prenant en considération quatre mesures d'un échantillon EVA non réticulé (égale à 0% de réticulation) et un échantillon totalement réticulé (égale à 100% de réticulation). Ils montrent, avec soixante-douze spectres d'échantillons réticulés à différents degrés, que l'intensité des bandes spectrales des groupes méthylènes ( $-CH_2-$ ) augmente relativement par rapport à l'intensité de la bande spectrale attribuée au groupe méthyle ( $-CH_3$ ) lorsque l'EVA réticule. Cela traduit le schéma de réticulation de l'EVA proposé dans différentes publications [32,91–93], qui est principalement basé sur la conversion des groupes méthyles en groupements méthylènes suite à la réaction chimique de réticulation. Suite à une validation croisée du modèle de prédiction du taux de réticulation, les résultats obtenus par cette méthode mènent à une relation linéaire avec les résultats obtenus par la méthode de taux de gel et par DSC (méthode RE).

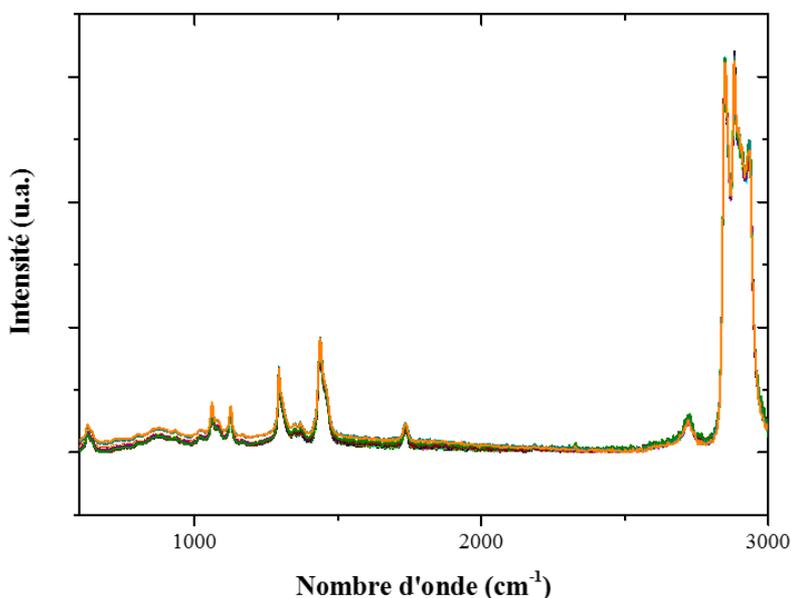
Une autre méthode, employant la spectroscopie Raman, a été publiée par Peike *et al.* [32] en 2014. Pour cela, ils emploient une approche indirecte de la détermination du taux de réticulation en prenant l'intensité de la bande vibrationnelle du peroxyde résiduel comme indice de la progression de la réaction. Cette technique est similaire à celle de l'enthalpie résiduelle mesurée par DSC et présente donc les mêmes désavantages : si le copolymère EVA contient un surplus de peroxyde par rapport à la quantité nécessaire à sa réticulation, alors cette méthode sous-évaluera le réel degré de réticulation.

Enfin une dernière méthode, également développées par Hirschl *et al.* en 2016, emploie un autre ratio d'intensités de bandes spectrales comme indice de suivi du taux de réticulation. Les auteurs ont choisi de normaliser leurs spectres par la bande spectrale à  $2848\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux  $-CH-$  présents tant dans la partie éthylène que la partie acétate de vinyle du copolymère EVA. Après décomposition de la zone spectrale des  $-CH-$  entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  à l'aide de courbes de Gauss et de Lorentz, le taux de réticulation est obtenu en suivant la variation relative du ratio  $RR$  (Raman Ratio) des intensités des bandes suivantes :

$$RR = \frac{I_{2881\text{cm}^{-1}}^{\text{CH}_3}}{I_{2898\text{cm}^{-1}}^{\text{CH}_2} + I_{2930\text{cm}^{-1}}^{\text{CH}_2}} \quad (3-23)$$

L'ensemble de ces méthodes, exceptée la première (Hirsch *et al.* 2013), prennent l'hypothèse soit d'un mécanisme de réticulation donné sans preuve scientifique, soit d'un type d'agent de réticulation donné (peroxyde) et de sa concentration, cette dernière pouvant être décorrélée du vrai taux de réticulation de l'EVA. Ces méthodes sont donc limitées et doivent être considérées avec attention selon le type d'agent de réticulation.

Dans ce travail, sept échantillons différents d'EVA 15420 P/UF (33 % AV) avec des taux de réticulation variables ont été analysés à température ambiante. Chaque échantillon est analysé par spectroscopie Raman à quatre localisations différentes, ce qui donne 28 spectres au total. Après l'application d'une ligne de base et la normalisation des spectres (l'aire totale des spectres est égale à l'unité), la variation des spectres Raman obtenus est très faible entre les échantillons analysés comme l'atteste la Figure 3-40.

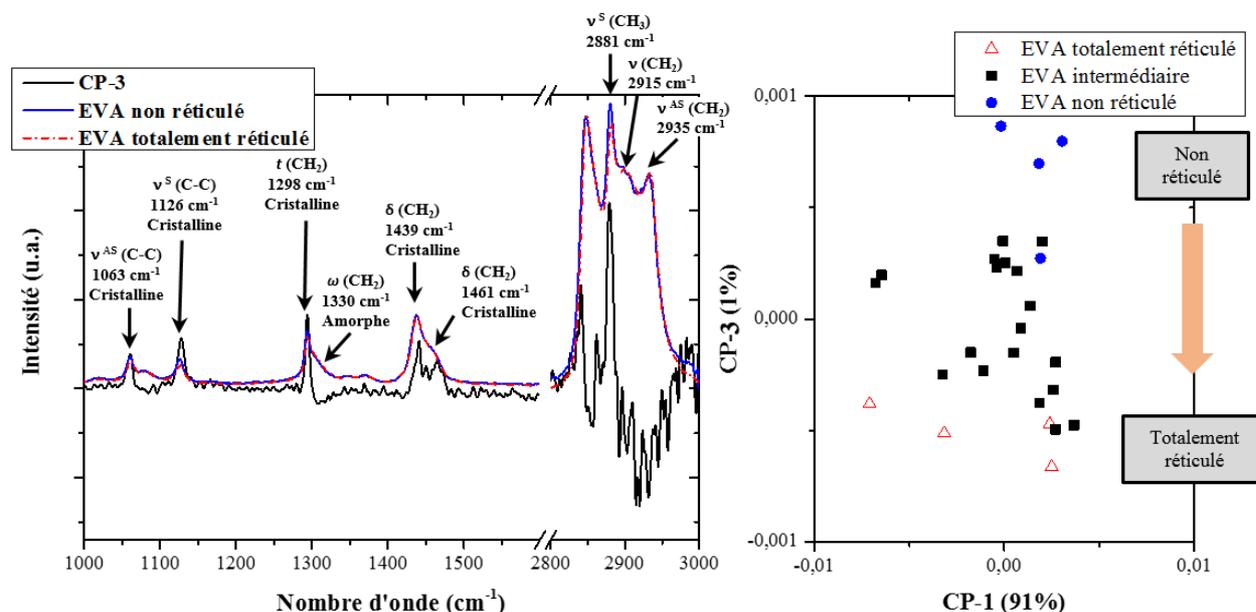


**Figure 3-40** - Spectres Raman de l'ensemble des échantillons EVA (33% AV) plus ou moins réticulés. La variation entre spectres est très faible.

### 3.3.5.2 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) permet de décomposer les spectres Raman en une somme de composantes principales. Ces dernières révèlent ainsi les variations entre les spectres qu'il est souvent difficile de discerner à l'œil nu. Dans cette étude, le choix a été de limiter la décomposition en cinq composantes principales (exprimant de réelles variations) et d'employer une validation croisée totale. Ce

type de validation permet de tester le modèle proposé pour chacun des échantillons. La Figure 3-41 illustre la troisième composante principale (CP-3) avec le spectre de l'EVA non réticulé et réticulé.



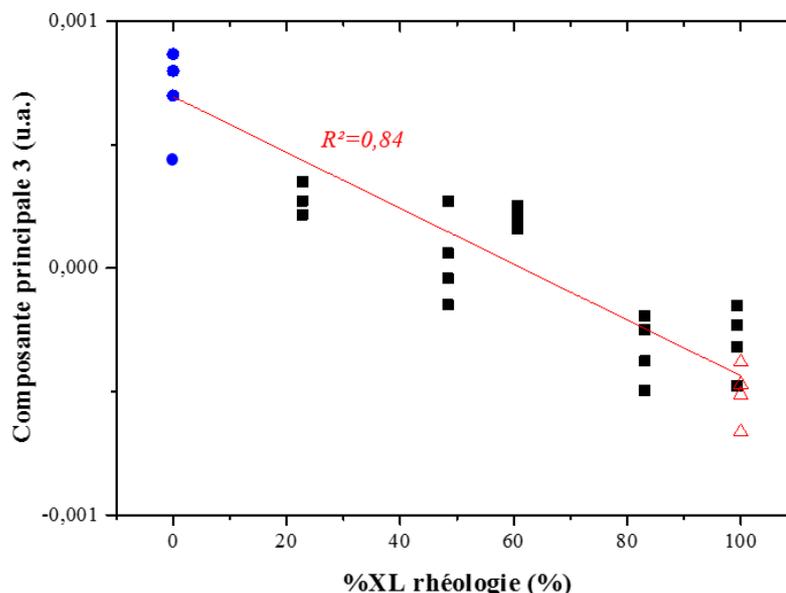
**Figure 3-41** – A gauche, comparaison entre les loadings de la CP-3 avec le spectre Raman de l'EVA (33 % AV) avant puis après réticulation. A droite, valeurs (scores) de la Composante Principale 3 (exprimant 1% de la variation des spectres illustrés en Figure 3-40) en fonction de la Composante Principale 1 (exprimant 91% de la variation) pour chacun des échantillons analysés.

Deux zones spectrales se distinguent particulièrement lorsque la CP-3 est comparée aux spectres de l'EVA non réticulé et réticulé :

- La zone spectrale comprise entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 1600 cm<sup>-1</sup> est principalement attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-C (1063 cm<sup>-1</sup> et 1126 cm<sup>-1</sup>) et aux vibrations de déformation des CH dans les CH<sub>2</sub> (1298 cm<sup>-1</sup> et 1439 cm<sup>-1</sup>).
- La zone spectrale comprise entre 2800 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la zone des vibrations d'élongations des liaisons CH.

En observant les scores des composantes principales 1 et 3, une tendance se distingue (à droite de la Figure 3-41): les scores de la troisième composante principale (CP-3) de l'ensemble des échantillons semblent suivre la réticulation alors que la CP-1 (de même pour la CP-2) n'est pas sensible à la réticulation. Il semble alors que la CP-3 exprime la variation spectrale observée lors de la réticulation de l'EVA. Les échantillons EVA non réticulés présentent les valeurs positives les plus élevées de CP-3 alors que les échantillons très réticulés, inversement, montrent les valeurs les plus négatives. Cependant la distinction entre les échantillons intermédiaires (partiellement réticulés) est complexe, voire impossible. Cela se remarque

également quand les scores de la troisième CP sont tracés en fonction du degré de réticulation des échantillons analysés (Figure 3-42).



**Figure 3-42** – Variations des scores de la CP-3 de chacun des échantillons en fonction de leur degré de réticulation évalué par rhéologie.

Malgré la difficulté de distinguer les échantillons partiellement réticulés, lorsqu'on trace les valeurs de la CP-3 en fonction du degré de réticulation déterminé par rhéologie, une tendance claire apparaît et le facteur de détermination est relativement élevé ( $R^2 = 0,84$ ). Cette méthode pourrait, donc, être adaptée pour la détermination du degré de réticulation et permettrait de mettre en avant les zones spectrales variant selon la réticulation.

Les bandes spectrales à  $1079\text{ cm}^{-1}$  et à  $1330\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la phase amorphe, sont représentées de manière négative par la CP-3 et seraient donc caractéristiques de l'EVA réticulé. Inversement, les autres bandes spectrales, caractéristiques de la phase cristalline, sont représentées de manière positive. Elles représentent donc les EVA les moins réticulés. Ainsi, la CP-3 traduit un changement de morphologie et confirme donc que, lors de la réticulation, la proportion de la phase cristalline diminue au profit de la phase amorphe.

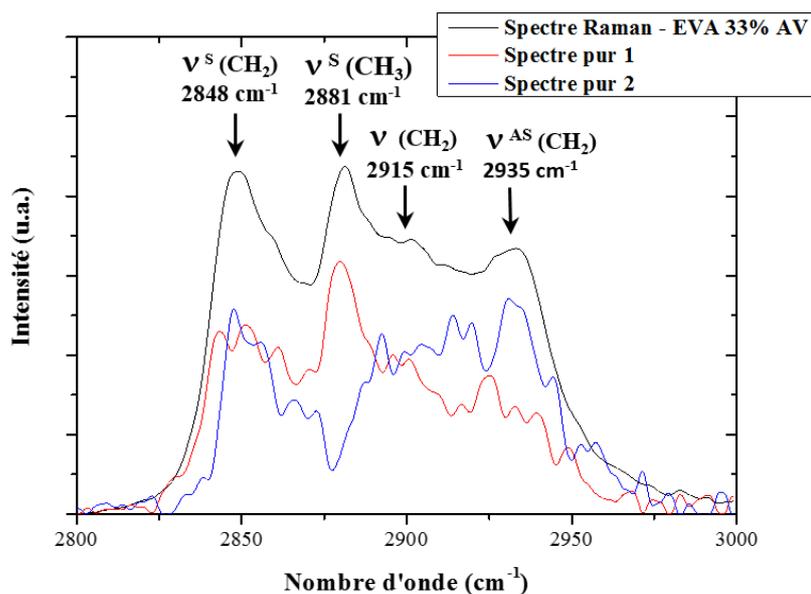
Quant à la seconde zone spectrale, comprise entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , elle exprime la formation des nœuds de réticulation (*cf.* §3.2.4). Lors de la réticulation, la bande spectrale à  $2881\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux  $\text{CH}_3$  des motifs d'AV diminue au profit des  $\text{CH}_2$  exprimés par les bandes spectrales à  $2915\text{ cm}^{-1}$  et  $2935\text{ cm}^{-1}$ .

L'interprétation des résultats obtenus par spectroscopies Raman et RMN couplés aux outils de chimiométrie montre une réticulation qui interviendrait au niveau des motifs  $\text{CH}_3$  des unités AV.

Pour tenter d'améliorer ces résultats, deux autres méthodes de chimiométrie sont évaluées par la suite : une méthode de résolution de courbes multivariées par alternance des moindres carrés partiels (MCR-ALS), puis une régression des moindres carrés partiels (PLS).

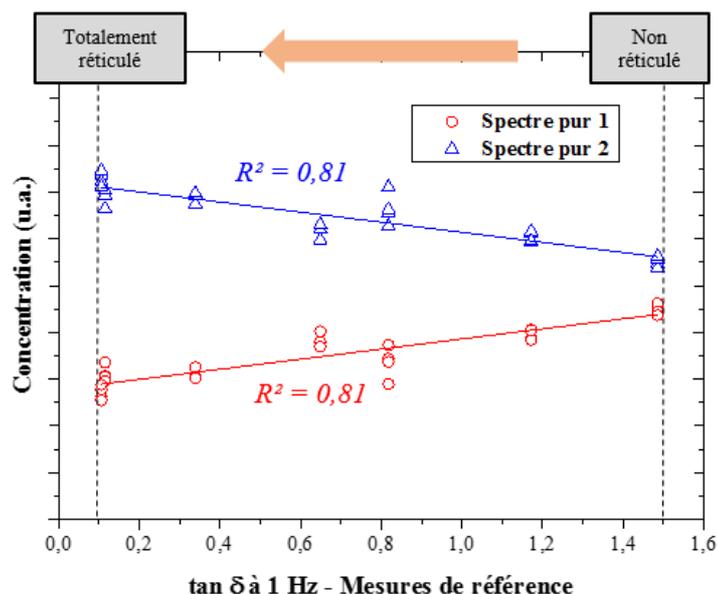
### 3.3.5.3 Analyses de courbes multivariées par alternance des moindres carrés partiels

Une seconde méthode de détermination du degré de réticulation de l'EVA a été l'analyse de courbes multivariées par alternance des moindres carrés partiels (*cf.* §2.2.2) de la zone spectrale des -CH (entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , zone d'intérêt indiquée par la méthode ACP) des spectres Raman présentés en Figure 3-40. Pour rappel, cette méthode chimiométrique traduit la variation des spectres comme une variation des concentrations d'un mélange de composants. Pour obtenir une décomposition mathématique des spectres réels en une somme de deux spectres purs (l'un traduisant l'EVA non réticulé, le second l'EVA totalement réticulé), la contrainte de non-négativité a été appliquée. Les spectres purs calculés et illustrés en Figure 3-43, sont ainsi purement positifs contrairement aux composantes principales qui présentent des intensités négatives (*cf.* Figure 3-41).



**Figure 3-43** - Spectres purs des composantes 1 et 2, calculés par la méthode MCR-ALS, et spectre réel de l'EVA 33 % AV non réticulé.

L'aire sous la courbe des spectres purs est considérée comme la concentration relative des composants de ses spectres purs. Les spectres réels sont ensuite décomposés comme une variation de concentration des spectres purs. Ces concentrations sont par la suite tracées en fonction du degré de réticulation mesuré par la méthode rhéologique (Figure 3-44).

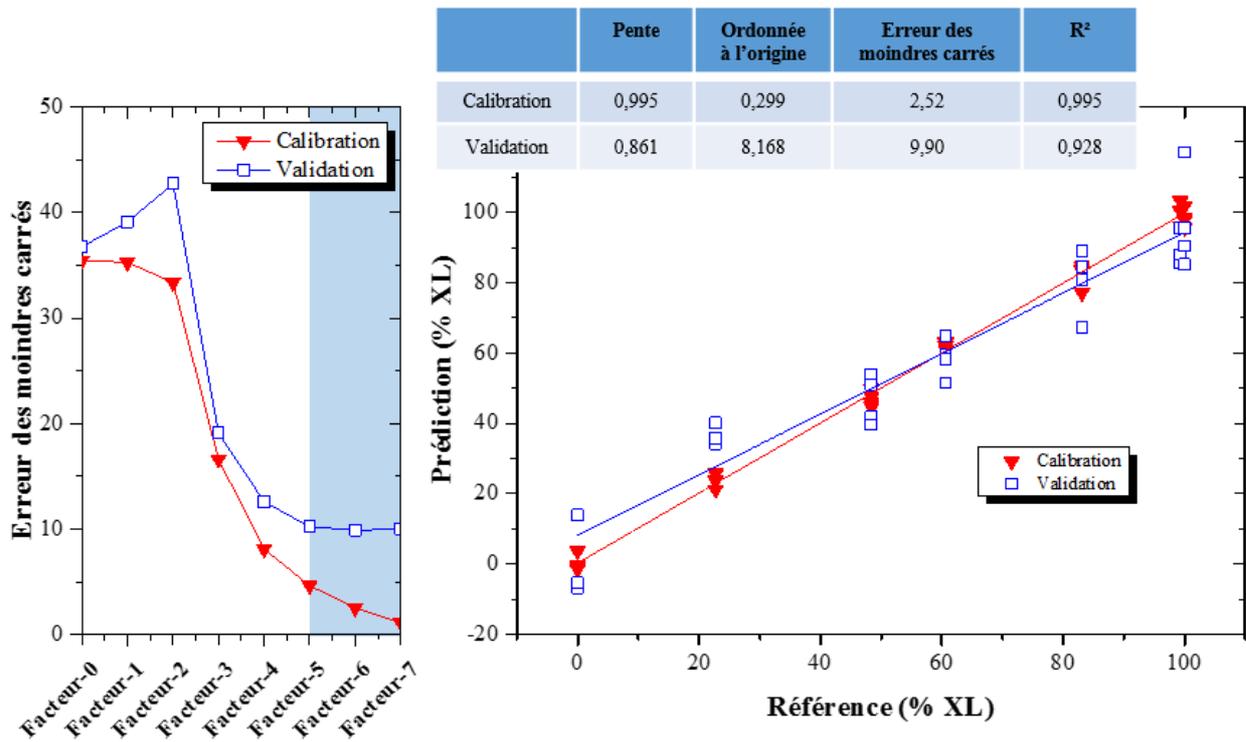


**Figure 3-44** - Variation de la concentration des spectres purs 1 et 2 (déterminées par MCR-ALS) de chaque spectre en fonction du degré de réticulation rhéologique associé.

La régression affine entre les concentrations des spectres purs et les mesures rhéologiques de référence est plutôt bonne, avec un facteur de détermination de 0,81. Le faible nombre d'échantillons limite la performance de la modélisation des spectres purs par cette méthode statistique, mais la tendance est tout de même clairement révélée.

#### 3.3.5.4 Régression des moindres carrés partiels (PLS)

En s'appuyant sur la technique développée par Chernev *et al.* en 2013 [132], il a été question de déterminer par régression linéaire des moindres carrés partiels le taux de réticulation de l'EVA avec les spectres Raman associés. Pour cela, une régression PLS est effectuée entre la zone spectrale comprise entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  (des spectres de la Figure 3-40) en fonction des degrés de réticulation associés à chacun des spectres (déterminés par rhéologie). Le choix de cinq facteurs (ou composantes principales) permet d'obtenir une erreur en validation (RMSEV de l'anglais Root Mean Square Error Validation) minimum (Figure 3-45). Au-delà de 5 facteurs, le risque est de « sur-apprendre » les modèles.

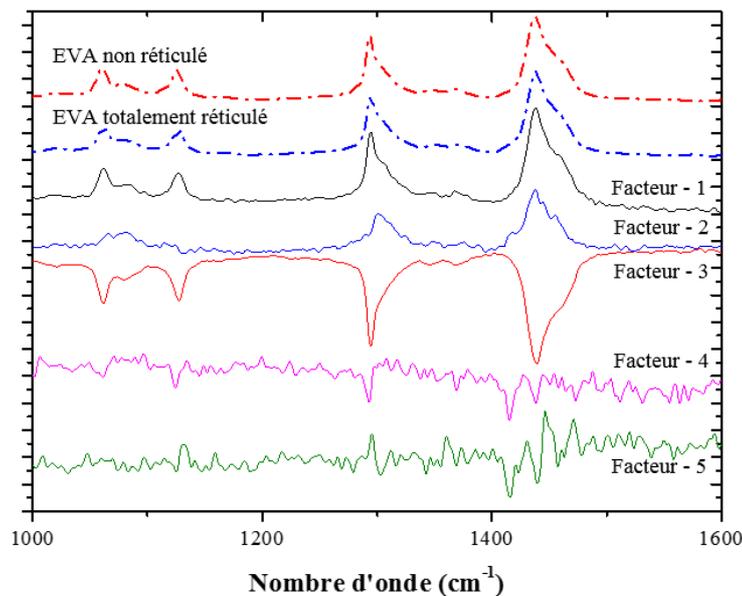


**Figure 3-45** – A gauche, évolution des erreurs des moindres carrés (RMSE) en calibration et en prédiction des modèles de calibration / validation PLS en fonction du nombre de facteurs choisis. A droite, régression PLS (avec 5 facteurs) entre les modèles issus des spectres Raman et mesures rhéologiques et les valeurs prédites du degré de réticulation.

La régression affine des points de calibration est très bonne. De plus, l'erreur des moindres carrés est faible induisant un coefficient de détermination très proche de 1 ( $R^2 = 0,995$ ).

Par la suite, la validation croisée entière des données de ce modèle a été effectuée. Lors de la validation croisée entière, les échantillons servent à la fois au modèle d'estimation et d'échantillon test, c'est-à-dire que chaque point, retiré un à un, est testé pour valider le modèle recalculé sans ce point. La régression affine du modèle de validation reste d'assez bonne qualité avec, cependant, une augmentation de l'erreur sur les valeurs estimées. L'erreur des moindres carrés vaut alors environ 10%.

L'ensemble des facteurs est illustré Figure 3-46 en superposition des spectres Raman de l'EVA avant puis après réticulation. On remarque que le facteur 1 semble prendre en compte le spectre moyen des échantillons. Cette remarque est également valable pour le facteur 3, mais de manière opposée avec quelques dissemblances. Le facteur 2 semble lui tenir compte uniquement des bandes spectrales attribuées à la phase amorphe (cf. Figure 3-41). Le dernier facteur, le facteur 5 (en vert), n'exprime quant à lui quasiment plus de variations des spectres Raman. Il est donc correct de ne pas prendre de facteurs supplémentaires lors de la régression PLS.



**Figure 3-46** - Cinq facteurs de la régression PLS superposés aux spectres Raman de l'EVA 33% AV avant puis après réticulation.

Cette méthode constitue donc une autre voie potentielle pour la détermination du degré de réticulation de l'EVA, qui peut encore être améliorée par une calibration avec un plus grand nombre d'échantillons.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un encapsulant en feuille (film), largement utilisé dans l'encapsulation des modules photovoltaïques par le procédé industriel actuel, dit de lamination. Un des paramètres critiques identifié comme facteur influençant la durée de vie moyenne des modules PV est le degré de réticulation du copolymère encapsulant EVA, aujourd'hui majoritaire dans l'industrie PV. Si le degré de réticulation est faible, l'EVA risque de fluer hors du module et donc de diminuer la durée de vie du module. *Il est ainsi primordial de développer des méthodes robustes et faciles à mettre en œuvre pour la détermination du degré de réticulation vu, notamment, que la durée de vie des modules est un facteur ayant une influence primordiale sur le coût de production de l'électricité (LCOE).*

La première section s'est focalisée sur la détermination de la nature chimique des nœuds de réticulation de l'EVA par spectroscopie RMN. Il en a été déduit que le greffage des groupements méthyles en bout des unités dérivées de l'acétate de vinyle sur les  $-CH_2-$  de la chaîne principale semble être la voie privilégiée, confirmant ainsi le bien fondé des méthodes de détermination du taux de réticulation de l'EVA par spectroscopie Raman.

L'influence du taux de réticulation de l'EVA sur ses propriétés et sa microstructure est étudiée dans la seconde partie. Les propriétés optiques sont impactées : un changement de transmission est observé entre

400 nm et 800 nm, avec une coupure de la transmission optique dans la région des proches UV. Ce changement de propriétés optiques semble trop limité pour servir à l'évaluation du degré de réticulation. Les propriétés diélectriques, quant à elles, ne varient que légèrement lors de la réticulation. Les calculs d'énergie d'activation de la relaxation diélectrique associée à la transition vitreuse ont montré une augmentation avec la réticulation. Cependant, la variation est, ici encore, trop faible pour permettre d'évaluer le degré de réticulation de l'EVA. Enfin, une dernière voie par l'analyse des propriétés calorimétriques et de la microstructure montre de réels changements, tant sur la cristallisation et sa cinétique que sur l'enthalpie de décomposition des agents de réticulation. La variation de ces propriétés permet d'évaluer le degré de réticulation selon différentes méthodes.

La dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces différentes méthodes. Pour cela, il nous a paru nécessaire d'établir une méthode faisant office de méthode de référence. Le suivi des propriétés rhéologiques, directement liées à la densité des nœuds de réticulation, a rempli ce rôle. Des mesures rhéologiques du facteur de perte  $\tan(\delta)$  à 1 Hz permettent de suivre précisément l'évolution du degré de réticulation. En s'appuyant sur ces résultats, deux méthodes calorimétriques par DSC ont ensuite été testées. Une première, basée sur l'évolution de l'enthalpie de « réticulation », sous-évalue le degré de réticulation réel lorsque les agents de réticulation sont en excès au sein de la matrice EVA et conduit également à des imprécisions si la formulation d'agents réticulant comporte des mélanges à cinétique de décomposition différente. La seconde méthode calorimétrique, basée sur le suivi de l'exotherme de cristallisation, conduit à de meilleures corrélations avec les résultats obtenus par rhéologie. Elle présente l'avantage d'être indépendante du type d'agent de réticulation et de sa quantité. Néanmoins, les méthodes calorimétriques restent destructives. Ainsi, une dernière méthode non destructive, basée sur des mesures spectroscopiques Raman, a permis d'évaluer le degré de réticulation de l'EVA. Pour cela, nous avons réalisé une étude statistique des spectres Raman par différentes méthodes chimiométriques ce qui a permis d'accentuer la faible variation des spectres bruts, en fonction du degré de réticulation, jusqu'au point de permettre de remonter à l'évolution de celui-ci.

## Chapitre 4.

# Encapsulation PV par voie liquide : étude de formulations acryliques photopolymérisables

<b>4.1</b>	<b>Choix du procédé et propriétés rhéologiques</b> .....	144
4.1.1	Développement d'un procédé d'encapsulation de cellules PV par voie liquide.....	144
4.1.1.1	Dispense de supports pour les cellules PV .....	144
4.1.1.2	Remplissage du module.....	146
4.1.2	Comportement rhéologique des formulations liquides .....	147
4.1.2.1	Thixotropie de la formulation rhéofluidifiante utilisée pour le maintien des cellules PV 147	
4.1.2.2	Comportement newtonien de la formulation utilisée pour le remplissage des modules	153
<b>4.2</b>	<b>Suivi cinétique de photopolymérisation – réticulation</b> .....	154
4.2.1	Analyse de l'évolution de la $T_g$ par DSC .....	155
4.2.1.1	Protocole expérimental.....	155
4.2.1.2	Interprétation des résultats.....	156
4.2.2	Analyse de la liaison C=C par spectroscopie Raman.....	157
4.2.2.1	Protocole expérimental.....	157
4.2.2.2	Suivi cinétique et effet inhibiteur de l'oxygène .....	158
4.2.3	Couplage spectroscopie Raman et analyse diélectrique.....	161
4.2.3.1	Protocole expérimental.....	161
4.2.3.2	Effet de l'épaisseur d'échantillon et de la puissance de la lampe .....	163
4.2.3.3	Effet de la gélification lors de la polymérisation .....	168

<b>4.3 Performances électriques et vieillissement accéléré en chambre climatique.....</b>	<b>170</b>
4.3.1 Variations des caractéristiques de la cellule PV avant puis après encapsulation.....	171
4.3.1.1 Etat des cellules PV après encapsulation par Electroluminescence .....	171
4.3.1.2 Variations des caractéristiques électriques .....	172
4.3.2 Variations des caractéristiques des modules PV après vieillissement accéléré. Test de « chaleur humide » .....	174
4.3.2.1 Test de vieillissement accéléré de « chaleur humide ».....	174
4.3.2.2 Contrôle par Electroluminescence de l'état des cellules PV après vieillissement .....	175
4.3.2.3 Variations des caractéristiques électriques .....	176

### Introduction

Pour réduire les coûts liés à la fabrication des modules PV et par conséquent, les coûts actualisés de l'énergie électrique produite (LCOE), le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation, cette fois-ci par voie liquide, est étudié. Dans ce procédé, la conversion par photopolymérisation donne l'opportunité d'augmenter la cadence de production. En effet, la photopolymérisation donnerait l'opportunité de réduire fortement le temps de cycle de l'étape limitante du procédé standard (réticulation lors de la lamination). Comme cela sera expliqué par la suite, deux études principales s'avèrent incontournables, à savoir : la rhéologie des formulations encapsulantes liquides et celle de leur cinétique de conversion par photopolymérisation.

Une première section présente les différentes étapes du procédé d'encapsulation par voie liquide. Les propriétés rhéologiques des différentes formulations associées au développement du procédé sont ensuite détaillées.

Une seconde section s'affaire à étudier des cinétiques de conversion des formulations employées. Différentes méthodes sont déployées pour le suivi cinétique de photopolymérisation. Pour cela, elles suivent le changement de plusieurs paramètres physiques : la transition vitreuse, l'intensité de la bande spectrale Raman à  $1638\text{ cm}^{-1}$  et la conductivité électrique.

En parallèle de l'étude cinétique, l'effet inhibiteur de l'oxygène est analysé par spectroscopie Raman. De plus, le couplage de techniques permet de révéler les changements physico-chimiques lors du suivi cinétique *in situ* de la photopolymérisation.

Enfin, dans une dernière section on s'intéresse au rendement après encapsulation, dit rapport de rendement « Cell To Module » (CTM, performances module PV / performances cellule PV) avec les deux voies d'encapsulation étudiées dans cette thèse : film et liquide. Une étude des performances après vieillissement accéléré en chambre climatique des modules PV encapsulés a aussi été effectuée.

## 4.1 Choix du procédé et propriétés rhéologiques

### 4.1.1 Développement d'un procédé d'encapsulation de cellules PV par voie liquide

Le développement du procédé d'encapsulation des cellules photovoltaïques par voie liquide tend à répondre à la problématique de réduction des coûts liés à la fabrication des modules. La nouvelle méthode d'encapsulation consiste à remplir l'espace entre les deux verres d'un module verre-verre par un encapsulant initialement non polymérisé et à l'état liquide, puis à le solidifier par photopolymérisation. Ce procédé se déroule en trois étapes :

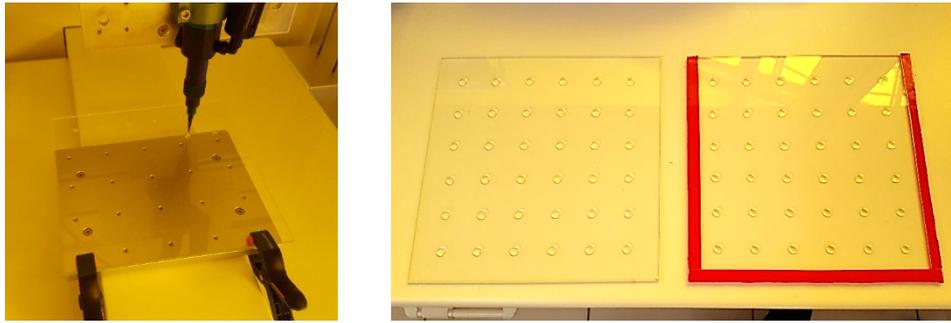
- la première est la préparation d'un assemblage à remplir. Elle comporte la dispense d'une formulation monomère acrylique photopolymérisable sur les deux verres, servant à constituer des cales (ou supports) pour les cellules PV ;
- la seconde implique le remplissage de cet assemblage à l'aide d'une formulation liquide ;
- la troisième comprend la conversion de la formulation liquide en un polymère encapsulant solide élastomérique par exposition au rayonnement UV.

L'ensemble des étapes est détaillé dans la suite de ce chapitre.

#### *4.1.1.1 Dispense de supports pour les cellules PV*

Pour préparer l'assemblage verre/cellules PV/verre à l'encapsulation, une première étape s'impose : la création de cales pour le maintien des cellules entre les deux verres. En effet, pour fiabiliser le procédé et garder l'effet protecteur de l'encapsulant, la distance séparant les cellules des verres doit être la même entre les cellules et chacun des verres, elle doit être homogène sur toute la surface et enfin, elle doit rester constante d'un module à un autre.

La première étape de ce procédé inclut, donc, la dispense de la formulation servant à constituer les cales qui supporteront les cellules PV. A l'échelle du laboratoire, un adhésif double face transparent de 1 mm d'épaisseur est disposé en bordure de l'assemblage sur trois des quatre côtés, de manière à servir de joint lors du remplissage par l'encapsulant initialement à l'état liquide (Figure 4-1, image de droite). Le quatrième côté dépourvu d'adhésif est laissé ouvert. Des cales, ou supports, à partir du liquide acrylique photopolymérisable sont par la suite déposées sur la surface interne des deux verres, en respectant un motif prédéfini ; cette opération est effectuée à l'aide d'un dispenseur automatique. Cet appareil permet de déposer une quantité de fluide à un débit donné selon des coordonnées préprogrammées (Figure 4-1).

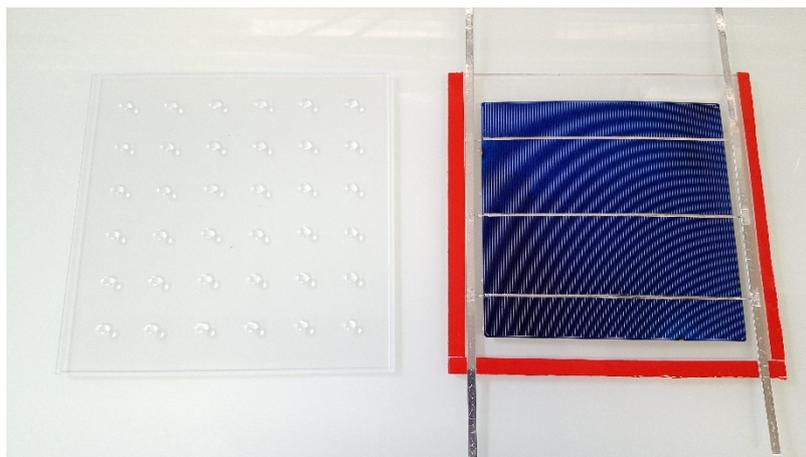


**Figure 4-1** - A gauche, dispenseur permettant le dépôt des supports en liquide acrylique photopolymérisable. A droite, les deux verres qui feront partie de l'assemblage, après dépôt des supports et du joint périphérique (en rouge, film protecteur de la seconde face de l'adhésif).

Les cales ont une composition similaire à celle de la formulation liquide acrylique photopolymérisable qui sera utilisée pour remplir l'assemblage, dans la seconde étape du procédé. En effet, seul leur comportement rhéologique diffère puisque les supports doivent conserver au maximum leur forme avant d'être solidifiés, alors que, pour le remplissage, une fluidité maximale de l'encapsulant liquide est recherchée avant photopolymérisation. Ce point est plus amplement discuté dans la seconde partie de cette section.

Une fois déposées par le dispenseur, les cales supports sont solidifiées par photopolymérisation en plaçant les deux verres dans un four UV (*cf.* §1.4.2.3). Après conversion, ces cales, solides, ont une épaisseur moyenne de l'ordre de 400 à 450  $\mu\text{m}$  afin de respecter au mieux les 1 mm d'épaisseur imposés par le joint périphérique (prenant en compte aussi l'épaisseur moyenne de la cellule, de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ ).

Une fois ces cales posées et solidifiées sur les verres, la cellule est déposée sur l'un de ces derniers (Figure 4-2). Les verres sont ensuite assemblés de telle sorte que les cales de chaque verre soient face à face afin de ne pas mettre en porte-à-faux la cellule, ce qui risquerait de la casser.



**Figure 4-2** – Pré-assemblage des éléments du module PV avant l'étape de remplissage.

### 4.1.1.2 Remplissage du module

L'assemblage qui constituera le module PV étant réalisé, on procède ensuite à son remplissage par de l'encapsulant liquide. Pour cela, un système d'alimentation, comprenant une pompe (par exemple, péristaltique), injecte l'encapsulant par le bas du module à l'aide d'une aiguille (Figure 4-3). Ce procédé limite le phénomène de piégeage de bulles et permet de remplir le module de la manière la plus uniforme possible.



**Figure 4-3** - A gauche, photo illustrant l'insertion de l'aiguille de remplissage à travers le joint pour atteindre l'intérieur du module PV. A droite, système de remplissage (au centre de l'image se trouve la pompe péristaltique).

Une fois rempli, l'assemblage est scellé au niveau du quatrième côté ouvert, à l'aide d'une lampe UV portable (Figure 4-4). Ensuite, l'aiguille est retirée tout en scellant l'ouverture par laquelle elle avait été introduite.



**Figure 4-4** - A gauche, scellement du haut de l'assemblage, à l'aide d'une lampe UV portable. A droite, scellement de l'entrée de l'encapsulant au niveau de l'aiguille de remplissage.

L'assemblage est enfin soumis à l'étape finale de conversion de l'encapsulant au sein d'un four UV. La conversion UV de la formulation est une étape cruciale pour ce nouveau procédé, c'est pourquoi la cinétique de conversion est analysée et discutée dans la seconde partie de ce chapitre.

### 4.1.2 Comportement rhéologique des formulations liquides

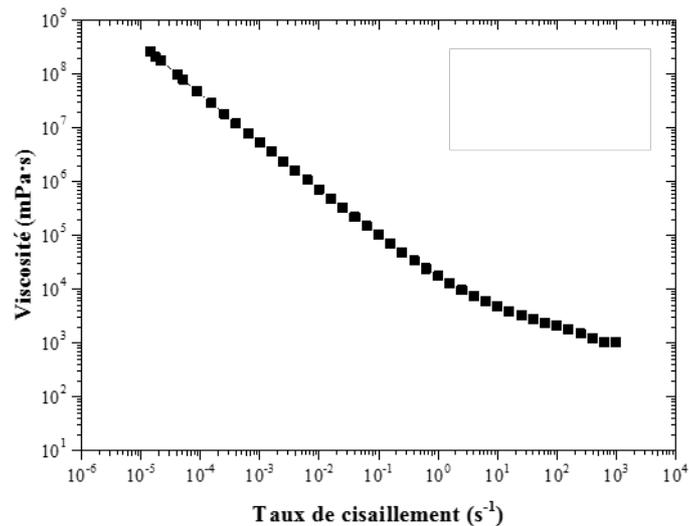
#### 4.1.2.1 *Thixotropie de la formulation rhéofluidifiante utilisée pour le maintien des cellules PV*

Une première formulation acrylique photopolymérisable a été développée pour former les supports des cellules photovoltaïques. Il est à noter que deux principales contraintes sont présentes lors de cette étape du procédé : i) la matière doit présenter une viscosité la plus faible possible pour faciliter son dépôt, mais aussi ii) une viscosité bien plus élevée, voire infinie, après dépôt, pour pouvoir garder son épaisseur avant d'être photopolymérisée. Une manière de tenir compte de ces deux contraintes consiste en l'utilisation d'un fluide à comportement rhéofluidifiant avec seuil de contrainte : en effet, un tel fluide aura tendance, à fort taux de cisaillement, lors du dépôt, à présenter une viscosité minimale (caractère rhéofluidifiant), alors qu'au repos, l'écoulement n'a lieu qu'au-delà d'une contrainte donnée (ou contrainte « seuil »). Ainsi, ce type de fluide permet de garder des cales d'épaisseur constante, sans gêner l'étape de dépôt. La loi d'Herschel-Bulkley exprime le comportement d'un fluide rhéofluidifiant à seuil selon l'équation suivante [133]:

$$\sigma = \sigma_s + k \dot{\gamma}^n \quad (4-1)$$

Avec  $\sigma$  la contrainte mesurée,  $\sigma_s$  la contrainte seuil,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement, et  $k$  et  $n$  deux constantes propres au fluide considéré :  $k$  est appelé l'indice de consistance, et  $n$  l'indice d'écoulement. Dans le cas d'un comportement rhéofluidifiant,  $n < 1$  (modèle d'Ostwald) [133].

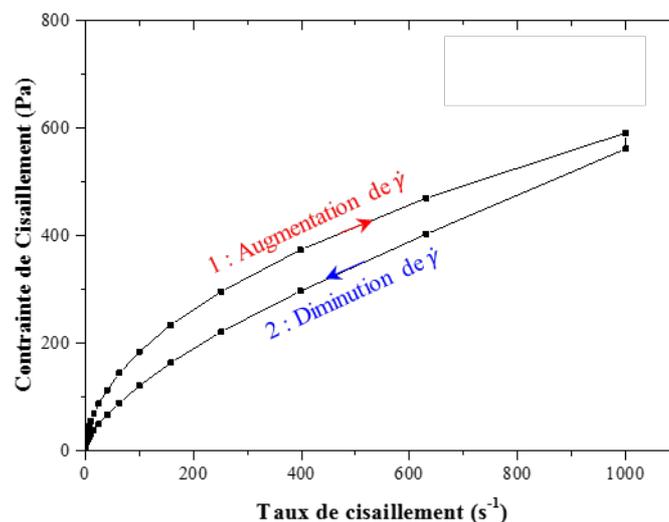
La Figure 4-5 montre l'évolution de la viscosité d'un exemple de formulation utile à la fabrication des cales (formulation nommée F2), en fonction du taux de cisaillement.



**Figure 4-5** - Courbe d'écoulement de la formulation F2. La courbe est obtenue en allant des plus forts taux de cisaillement vers les plus faibles.

La viscosité, de l'ordre de 1000 mPa.s à  $1000 s^{-1}$  (suffisamment faible pour assurer un dépôt aisé) augmente au fur et à mesure que le taux de cisaillement diminue. Vu autrement, la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, ce qui est caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant. D'autre part, il y a absence d'un plateau newtonien aux très faibles taux de cisaillement, ce qui est propre d'un comportement de fluide à seuil.

Par ailleurs, la Figure 4-6 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement, lors d'une rampe croissante puis décroissante en taux de cisaillement.



**Figure 4-6** - Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la formulation F2. 1 (rouge) : rampe croissante en taux de cisaillement, 2 (bleu) : rampe décroissante.

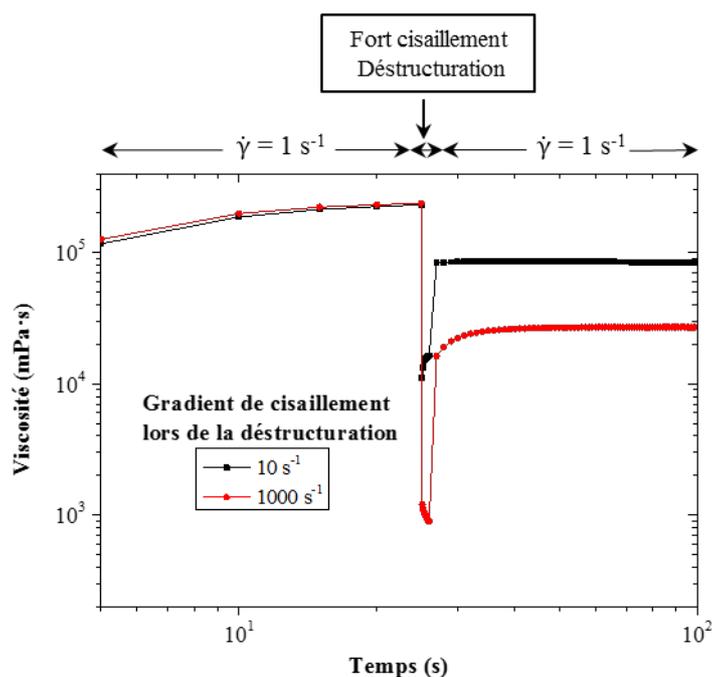
Avec une contrainte seuil de 10 Pa, déterminée sur la Figure 4-6, il est possible de remonter aux coefficients de l'équation d'écoulement (4-1) : lors de l'augmentation du taux de cisaillement, l'indice d'écoulement  $n$  vaut 0,55 et l'indice de consistance  $k = 13,5$ . Après déstructuration, lors de la diminution du taux de cisaillement dans l'expérience de la Figure 4-6, l'indice d'écoulement augmente à 0,75 au détriment de l'indice de consistance qui s'écroule à 3,4. Il est à noter que la condition d'Ostwald pour la modélisation d'un comportement d'un fluide rhéofluidifiant est confirmée puisque l'indice d'écoulement  $n$  est toujours inférieur à 1.

La non-superposition des deux rampes (effet d'hystérèse) laisse supposer un possible comportement thixotrope. En effet, la Figure 4-6 montre qu'en augmentant le gradient de cisaillement, le fluide est « déstructuré », ce qui se traduit par une diminution de la contrainte pour un même taux de cisaillement lors de la phase de rampe décroissante.

Cette thixotropie apparente traduit une viscosité dépendante du temps. Le temps de « restructuration » après cisaillement peut être une variable importante pour le développement du procédé. Afin d'étudier cela, l'encapsulant F2 a subi la séquence de sollicitation suivante :

1. un pré-cisaillement à  $1 \text{ s}^{-1}$  pendant 25 secondes ;
2. un fort cisaillement de 10 ou  $1000 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 seconde ;
3. un suivi de la viscosité en fonction du temps, à  $1 \text{ s}^{-1}$ .

La Figure 4-7 illustre les résultats obtenus avec cette séquence.

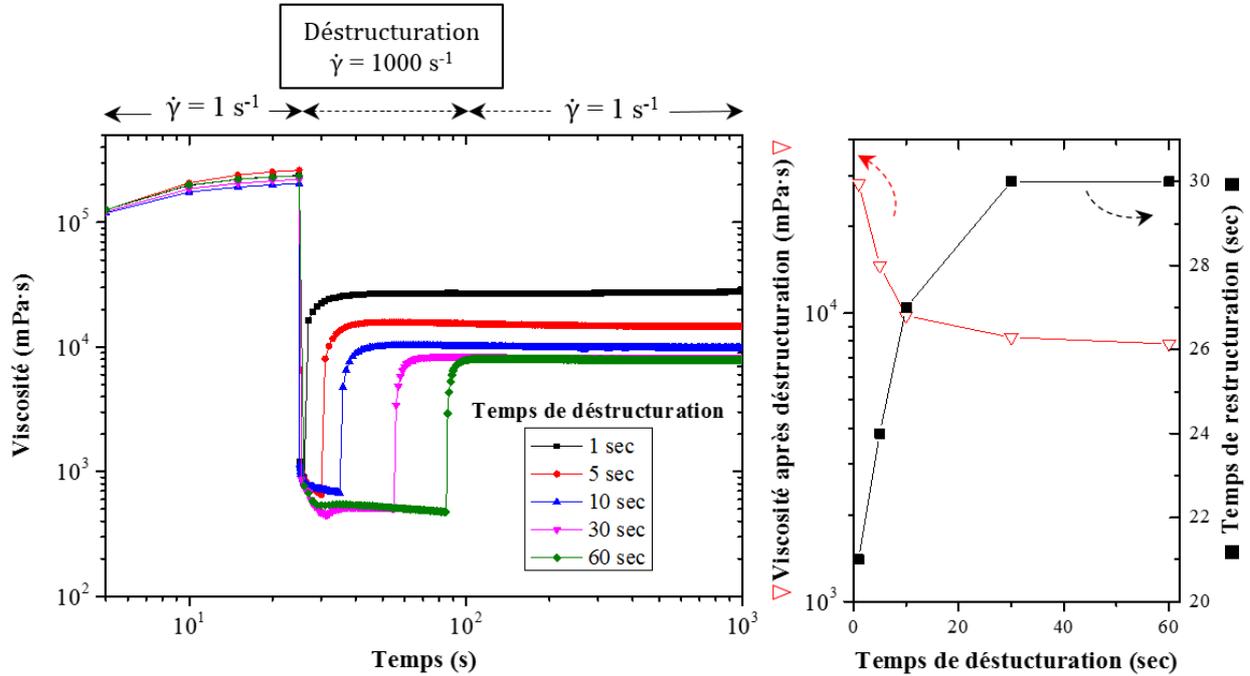


**Figure 4-7** - Viscosité de la formulation F2 en fonction du temps pour les 3 étapes de la séquence décrite dans le texte.

Après 100 secondes de « repos » (fin des courbes), la viscosité de la formulation F2 n'a pas retrouvé son niveau initial quel que soit l'essai. Ce comportement rhéologique traduit une thixotropie partielle, c'est-à-dire que la « déstructuration » est partiellement irréversible à l'échelle de temps de repos considéré. Cet effet d'irréversibilité est d'autant plus fort que le taux de cisaillement est élevé : la viscosité passe de 230 Pa.s à 85 Pa.s après une sollicitation à un taux de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 s (soit près d'un facteur 3), alors qu'elle passe d'une viscosité de 230 Pa.s à 24 Pa.s après une sollicitation à un taux de cisaillement de  $1000 \text{ s}^{-1}$  pendant 1 s (soit près d'un facteur 10). De plus, le temps de restructuration est également impacté. Il est minime après la sollicitation à  $10 \text{ s}^{-1}$  alors qu'après celle à  $1000 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité se stabilise après 27 secondes.

Il est à noter que, en partant d'un échantillon frais, la viscosité initiale mesurée lors des expériences de la Figure 4-7 est dix fois supérieure à celle observée sur la courbe d'écoulement de la Figure 4-5 pour le même taux de cisaillement. Cela témoigne d'une possible « déstructuration » du matériau pendant l'essai d'écoulement qui démarre, justement, à un taux de cisaillement de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , alors que pour les essais de thixotropie, la mesure initiale de viscosité à  $1 \text{ s}^{-1}$  se fait à partir d'un échantillon frais non cisailé auparavant. La viscosité obtenue lors des essais de thixotropie après un cisaillement de  $1000 \text{ s}^{-1}$  durant 1 s (Figure 4-7) est en accord avec cette hypothèse de « déstructuration », puisqu'elle est du même ordre de grandeur (10 fois plus faible que la viscosité initiale) que celle mesurée au même taux de cisaillement ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) lors de l'obtention de la courbe d'écoulement de la Figure 4-5.

Une expérience similaire à celle mentionnée ci-dessus permet de mettre en avant l'influence du temps sous cisaillement sur la viscosité du fluide. Elle permet aussi de simuler le temps de passage du fluide au sein de l'aiguille. Ainsi, un gradient de cisaillement de  $1000 \text{ s}^{-1}$  est imposé à la formulation F2 pendant 1 seconde puis 5, 10, 30 secondes et enfin 60 secondes (Figure 8).



**Figure 4-8** - A gauche, la viscosité en fonction du temps. L'expérience est la même que celle de la Figure 4-7, mais cette fois-ci le temps de « destruction » à  $1000 \text{ s}^{-1}$  varie. A droite, l'évolution de la viscosité à  $1 \text{ s}^{-1}$  après différents temps de destruction, ainsi que le temps nécessaire à atteindre une viscosité « constante » (pour l'échelle de temps de l'expérience).

Le temps de « restructuration » augmente avec le temps de « destruction », passant de 21 secondes à 30 secondes. Il se stabilise après 30 secondes de destruction. De plus, la viscosité atteint un seuil minimal de  $8 \text{ Pa.s}$  au-delà de 30 secondes de destruction à  $1000 \text{ s}^{-1}$  comme l'indique la Figure 4-8 à droite. La viscosité minimale de la formulation a été déterminée après un cisaillement comme celui qu'elle peut subir au passage de la buse de dépôt de matière pour la formation des cales de maintien des cellules PV.

Il a semblé également important d'évaluer plus précisément le taux de cisaillement que subit la formulation lors de son dépôt, c'est-à-dire lors de son passage à travers la buse de dépôt. L'expression de Rabinowitsch est alors employée pour estimer le gradient de cisaillement en sortie de cette buse [134]:

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (4-2)$$

Avec l'indice d'écoulement  $n$ , le débit volumique  $Q$  et le rayon de l'aiguille ou de la buse,  $R$ .

L'expression (4-2) considère l'hypothèse d'un écoulement suivant un régime laminaire. Pour s'assurer de la validité de l'emploi de l'équation (4-2), il a été nécessaire d'estimer le nombre de Reynolds  $Re$ , qui permet de définir le régime d'écoulement [135]:

$$Re = \frac{\rho u D}{\eta} \quad (4-3)$$

Avec  $u$  la vitesse moyenne du fluide de masse volumique  $\rho$  et de viscosité  $\eta$  circulant dans un tube de diamètre  $D$ . A partir du diamètre de la buse (1 mm), du débit maximal de matière liquide du type de celle de la formulation F2 ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) et sachant que vitesse et débit sont liés par la section du tube, selon  $u=Q/S$ , de la masse volumique de cette matière (de l'ordre de  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et de sa viscosité minimale de  $8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , le nombre  $Re$  vaut alors  $0,27$ . Le régime d'écoulement est très largement dans le régime laminaire puisque  $Re < 2100$  [135]. Pour des formulations encore plus visqueuses, le régime laminaire est encore plus largement établi, car une augmentation de viscosité engendrerait un nombre de Reynolds plus faible. Il est donc clair que le dépôt de cales dans le procédé considéré ici suivra toujours un régime d'écoulement laminaire, la seule cause possible de turbulences n'étant plus qu'une très forte augmentation de la vitesse (et donc du débit) de dépôt.

L'expression de Rabinowitsch est tirée de la loi de Poiseuille. Cette dernière s'applique uniquement aux fluides Newtoniens s'écoulant en régime laminaire sous l'effet d'une différence de pression entre deux extrémités d'un tube. Le facteur correctif  $f = \frac{3n+1}{4n}$  permet de prendre en compte l'influence de l'indice d'écoulement traduisant le comportement non-newtonien.

L'estimation du taux de cisaillement en sortie de la buse ou aiguille de dépôt suppose la connaissance de l'indice d'écoulement  $n$ . Pour simplifier l'équation, l'indice  $n$  a été fixé à 1, correspondant au comportement d'un fluide newtonien. Cet indice est inférieur à 1 pour les fluides rhéofluidifiants, ce qui mène à un facteur correctif  $f$  toujours supérieur à 1. Cela signifie que le taux de cisaillement est sous-estimé si l'on considère ce facteur égal à  $f = 1$ . Pour rappel, la viscosité des fluides rhéofluidifiants diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ainsi, la simplification du facteur correctif aurait pour effet de surestimer la valeur réelle de viscosité lors du dépôt. Cela restera sans conséquences par rapport au régime d'écoulement qui restera toujours laminaire vu les ordres de grandeur des viscosités des produits utilisés, même à très forts taux de cisaillement.

En utilisant l'expression de Rabinowitsch pour un débit maximal lors du dépôt estimé à  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , avec une buse d'1 mm de diamètre, le taux de cisaillement obtenu est d'environ  $17\,000 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, dans les conditions opératoires du procédé de dépôt des cales de soutien, le taux de cisaillement est bien supérieur à  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

On peut donc affirmer, grâce aux études rhéologiques, que le dépôt aura pour effet de « déstructurer » partiellement le liquide formant les cales de maintien. Sa viscosité sera alors abaissée depuis la valeur de l'échantillon « frais » non-cisaillé tendant vers l'infini (effet de seuil), jusqu'à une valeur inférieure à 1 Pa.s en sortie de buse (lue sur la courbe d'écoulement de la Figure 4-5 pour un taux de cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ); bien qu'une partie de la viscosité initiale puisse être récupérée rapidement (en quelques dizaines de secondes) vers une valeur de l'ordre de 8 Pa.s. Cette dernière valeur est en adéquation avec la viscosité nécessaire pour le maintien des cellules qui avait été évaluée lors d'études précédentes dans le laboratoire.

Dans la section suivante, l'étude rhéologique de la formulation servant à faire le remplissage de l'assemblage est présentée.

### *4.1.2.2 Comportement newtonien de la formulation utilisée pour le remplissage des modules*

Pour faciliter le remplissage de l'assemblage qui constituera le module PV final, l'encapsulant initialement à l'état liquide doit être le moins visqueux possible. En effet, plus le matériau est fluide, plus des bulles générées lors du remplissage pourront s'évacuer rapidement, et plus le temps de remplissage peut être réduit, permettant d'envisager des cycles de production courts. De plus, il semble essentiel de garder des propriétés, après polymérisation (notamment optiques mais également thermo-mécaniques), les plus proches possible entre le matériau utilisé pour les cales de maintien et le matériau servant au remplissage de l'assemblage. En effet, des propriétés optiques semblables permettront de maximiser les performances du module, en évitant des effets de réflexion liés à des indices de réfraction différents. D'autre part, des propriétés thermo-mécaniques similaires limiteront les contraintes qui pourraient s'accumuler aux interfaces des deux matériaux s'ils étaient de nature et comportement différents.

Pour garantir cette similarité de propriétés, les deux formulations diffèrent uniquement par les éléments qui confèrent au matériau constitutif des cales (formulation du type F2) son caractère de fluide à seuil. La courbe d'écoulement d'une formulation liquide utile au remplissage, la formulation F15, est illustrée sur la Figure 4-9.

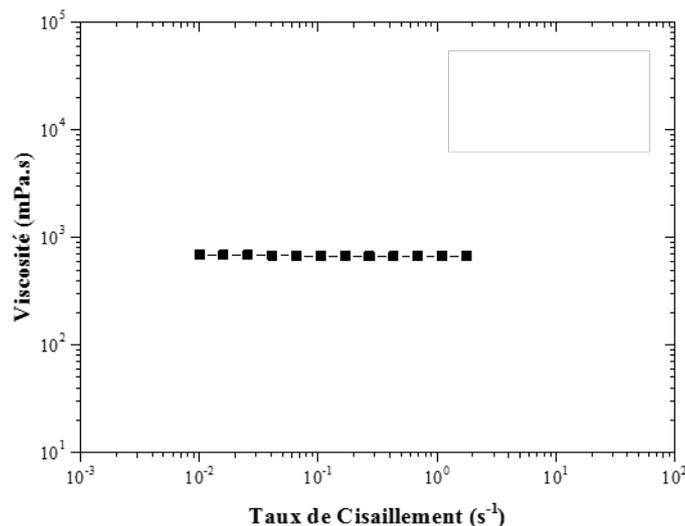


Figure 4-9 - Courbe d'écoulement de la formulation F15.

La viscosité de la formulation F15 est constante, à 700 mPa.s. Cela signifie qu'en plus de l'absence du comportement à seuil, cette formulation ne présente plus de caractère rhéofluidifiant, mais un caractère newtonien :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (4-4)$$

Dans le cadre du développement du procédé, l'augmentation du débit de remplissage permet de diminuer le temps de fabrication du module. Le débit voulu est proportionnel à la contrainte à appliquer à la formulation, par combinaison des équations (4-4) et (4-2) :

$$\sigma = \eta \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4-5)$$

## 4.2 Suivi cinétique de photopolymérisation – réticulation

A chaque étape du procédé (dispense des cales et remplissage de l'assemblage), les formulations de type acrylique sont photopolymérisées à l'aide d'une lampe UV (*cf.* §1.4.2.3). Il est à noter que la formulation F5, utilisée également pour faire des cales de maintien, présente des propriétés rhéologiques similaires à la formulation F2, étudiée précédemment. La formulation F5 a été sélectionnée du fait d'un meilleur comportement observé par suite à des tests de vieillissement accéléré réalisés au laboratoire sur des modules PV. Toutes les formulations contiennent des photoamorceurs sensibles aux UV qui amorcent la polymérisation par rupture homolytique de la liaison C=C des monomères acryliques les composant. La polymérisation entraîne une augmentation progressive de la viscosité du milieu, ainsi que l'apparition d'une transition vitreuse. Cette dernière se décalera vers des plus hautes températures pendant la réaction. Ces changements permettent de suivre la cinétique de polymérisation. Pour rappel, le temps de conversion

maximal ciblé pour que ce nouveau procédé d'encapsulation puisse concurrencer les technologies actuelles, est d'une minute.

La cinétique de réaction a été analysée selon trois angles :

- 1) un premier suivi de conversion est effectué à l'aide du changement de la température de transition vitreuse lors de la polymérisation. Cette étude est effectuée à l'aide d'un four UV de puissance proche des conditions réelles de fabrication d'un module PV.
- 2) Un deuxième suivi cinétique, avec un autre type de lampe UV, a été effectué par spectroscopie Raman pour étudier l'effet inhibiteur de l'oxygène.
- 3) Enfin, une dernière étude a concerné le couplage de la spectroscopie Raman à l'analyse diélectrique pour comprendre tant le comportement chimique que physique lors de la polymérisation.

Ainsi, il est à noter que les temps nécessaires à la conversion des formulations ne sont pas comparables entre les trois études. Seule la première étude de suivi de la transition vitreuse représente le mieux les conditions réelles du développement du nouveau procédé d'encapsulation des cellules PV.

### 4.2.1 Analyse de l'évolution de la $T_g$ par DSC

Wisnarakit et Gillham ont montré la possibilité d'employer la température de transition vitreuse comme paramètre reflétant la conversion isotherme d'un mélange amine / époxy [136]. Lorsque l'évolution de la  $T_g$  est stable, la conversion est considérée comme complète. Sideridou *et al.* ont montré la relation linéaire existant entre les degrés de conversion obtenus avec la méthode calorimétrique (DSC) et avec une méthode spectroscopique (IRTF) lors de la photopolymérisation de formulations diméthacrylates [137]. Hardis *et al.* emploient également la  $T_g$  comme outil de suivi de conversion et démontrent la concordance des résultats obtenus avec ceux acquis par spectroscopie Raman et par analyses diélectriques [138]. Ces différents travaux nous confortent dans le choix de suivre l'évolution de la  $T_g$  de ces formulations par DSC.

#### 4.2.1.1 Protocole expérimental

Le principe de cette méthode est donc de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  après différents temps d'exposition aux UV. L'épaisseur de l'échantillon est maîtrisée puisque ce dernier est contenu au centre d'une rondelle métallique d'épaisseur 1 mm, elle-même placée sur une plaque d'aluminium.

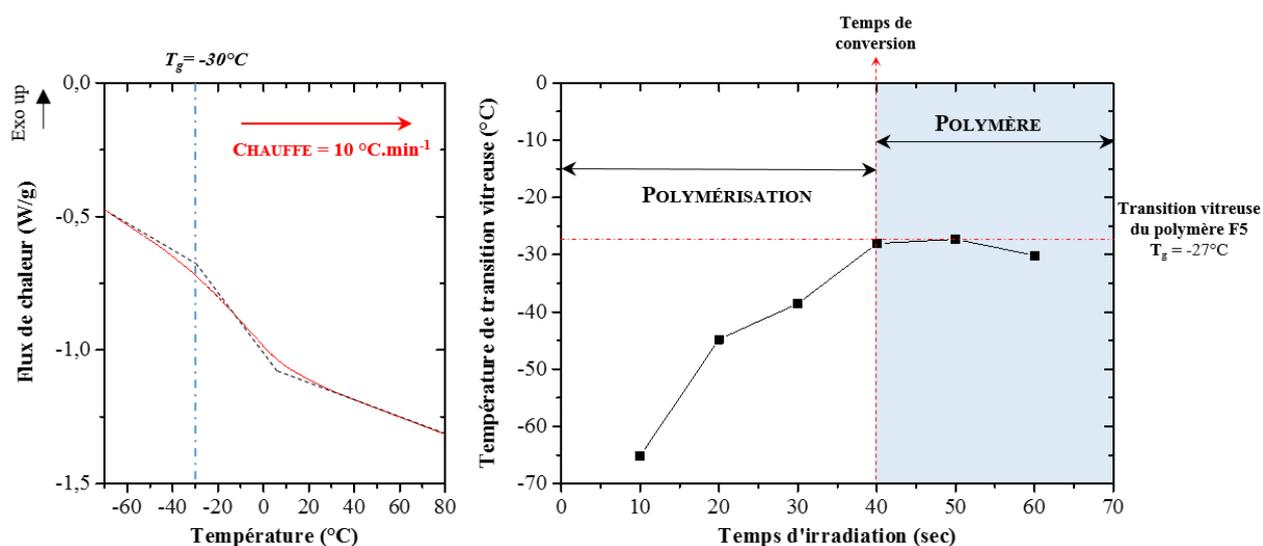


**Figure 4-10** - Préparation du porte-échantillon (rondelle métallique de 1 mm d'épaisseur) avec le matériau initialement à l'état liquide en son centre.

L'ensemble est ensuite placé à température ambiante sous la lampe UV du four Delo Delolux 03S de puissance  $150 \text{ mW.cm}^2$  (puissance mesurée entre 330 et 405 nm par le dosimètre Keol UE520). Après différents temps d'irradiation, l'échantillon est analysé par DSC, révélant ainsi sa  $T_g$ .

#### 4.2.1.2 Interprétation des résultats

L'évolution des températures de transition vitreuse observées par DSC est illustrée, en fonction du temps d'irradiation UV qu'ont subi les échantillons, dans la Figure 4-11. La détermination de la  $T_g$  est effectuée par la méthode du croisement des tangentes autour du premier point d'inflexion, lors du changement intervenant sur la ligne de base du thermogramme pendant la phase de chauffe, comme illustré dans la partie gauche de la Figure 11.



La température de transition vitreuse de la formulation F5 passe de  $-65^\circ\text{C}$  (après 10 secondes d'irradiation) à  $-27^\circ\text{C}$  après 40 secondes. La conversion est considérée comme complète du fait de la stabilisation de la  $T_g$  autour de sa valeur finale. L'objectif de convertir l'encapsulant de sa forme liquide initiale en un matériau solide caoutchoutique, en moins d'une minute, est donc possible, et validé par ces mesures. De plus, la fiabilité de modules PV est conditionnée par des propriétés élastomériques des encapsulants, puisque c'est eux qui vont amortir les contraintes thermo-mécaniques générées durant la vie du module : chocs, dilatations

thermiques différentielles des matériaux. Avec une température de transition vitreuse bien inférieure à la température ambiante, le comportement élastomérique est obtenu, notamment pour des températures d'utilisation supérieures à 0°C. Il est à noter que l'encapsulant EVA utilisé actuellement dans les modules PV, a une  $T_g$  de l'ordre de -30 à -20°C et il passe les tests de qualification des normes pour modules photovoltaïques (telles que la norme IEC 61215:2016 Modules photovoltaïques pour applications terrestres – Qualification de la conception et homologation [139]).

Cette méthode calorimétrique présente l'inconvénient d'être destructive, dans le sens de nécessiter des prélèvements d'encapsulant. Ainsi, dans une optique d'utilisation de la méthode pour du contrôle de fabrication, par exemple, le sacrifice d'une pièce, ici un module PV dans un lot donné, est nécessaire. De plus, il faut pouvoir s'assurer que la pièce soit représentative du reste de la production. Une seconde méthode ayant le potentiel d'être non-destructive des modules PV a donc été explorée. Cela devrait permettre également de vérifier la validité de la méthode calorimétrique. Cette seconde méthode a consisté en le suivi de la conversion par la diminution de l'intensité de la bande spectrale Raman à  $1638\text{ cm}^{-1}$  relative à la liaison C=C des monomères.

### 4.2.2 Analyse de la liaison C=C par spectroscopie Raman

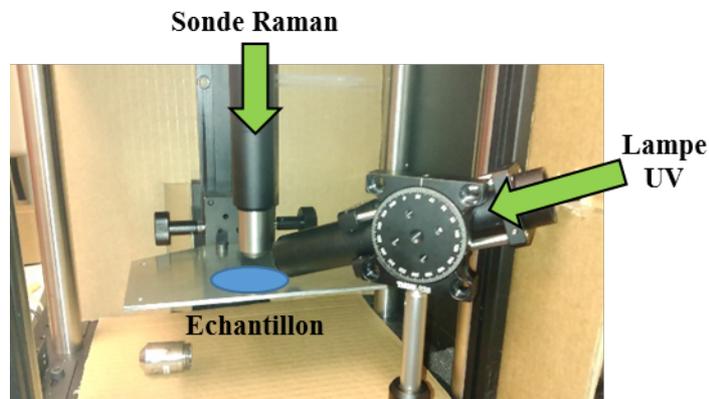
#### 4.2.2.1 Protocole expérimental

L'avantage de la spectroscopie Raman est de pouvoir suivre la réaction de photopolymérisation *in situ* et de manière non destructive [138,140–142]. Des méthodes similaires de suivi cinétique *in situ* emploient la spectroscopie infrarouge IRTF [142–144] et proche infrarouge NIR (abréviation anglaise de « near infrared ») [145].

Effectuer un suivi cinétique de polymérisation d'une des formulations, en tenant compte de l'effet inhibiteur de l'oxygène, est particulièrement intéressant du fait de la présence possible de ce gaz lors de la conversion à l'état solide de la matière, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de l'étape de solidification des cales de maintien des cellules. Différentes études ont démontré l'effet inhibiteur de l'oxygène de l'air sur la conversion de matériaux de type acrylique notamment, et son effet graduel en fonction de sa diffusion au sein du matériau [140,141,143].

Pour suivre la cinétique de polymérisation par spectroscopie Raman, la configuration de cette étude est la même que celle utilisée en DSC. La formulation liquide est placée au centre d'une rondelle métallique d'épaisseur 1 mm puis exposée aux irradiations de la lampe UV Omnicure S2000. Le rayonnement, de puissance  $15\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , est collimaté avec un angle de  $22^\circ$  par rapport au plan de l'échantillon. L'analyse

par spectroscopie Raman est effectuée à l'aide d'une sonde Raman placée perpendiculairement à l'échantillon et reliée au spectromètre Kaiser RXN-2. La longueur d'onde du laser est de 785 nm. Le montage du dispositif est illustré par la Figure 4-12.

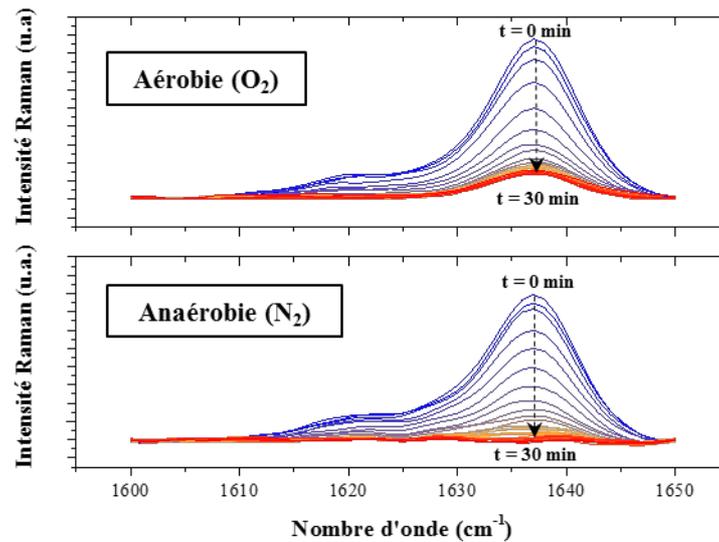


**Figure 4-12** - Photo du dispositif expérimental pour le suivi cinétique de photopolymérisation par spectroscopie Raman.

Ces expérimentations sont effectuées sous deux atmosphères différentes : en aérobie à l'air ambiant et en anaérobie en milieu azotée. Ces mesures permettent alors d'observer l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la réaction de photopolymérisation.

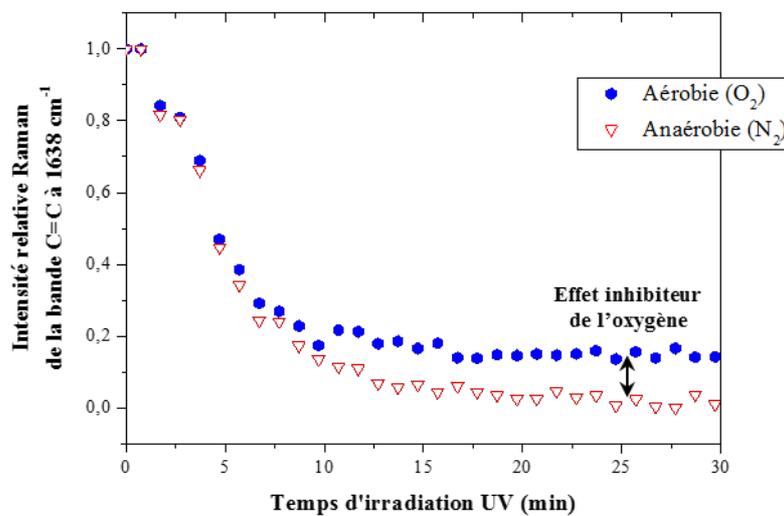
### 4.2.2.2 *Suivi cinétique et effet inhibiteur de l'oxygène*

La bande spectrale à  $1638\text{ cm}^{-1}$  correspond aux doubles liaisons carbone-carbone (C=C) du monomère (Figure 4-13). A l'état initial, l'intensité est maximale puisque la concentration du monomère l'est également. L'intensité diminue drastiquement au cours de l'irradiation UV et est minimale au bout d'environ 15 minutes. Cette diminution traduit la modification du monomère par rupture homolytique de la liaison C=C lors de son insertion au sein du polymère.



**Figure 4-13** – Evolution de la bande spectrale Raman liée à la liaison C=C du monomère pour la formulation F5 à  $1638\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation UV (du bleu  $t = 0\text{ min}$  au rouge  $t = 30\text{ min}$ ). En haut, système en présence d' $\text{O}_2$ . En bas, système en absence d' $\text{O}_2$ .

En haut de la Figure 4-13, la diminution de la bande spectrale, qui traduit le suivi cinétique de polymérisation en présence d'oxygène, montre une intensité résiduelle à la fin de la réaction. Cette intensité résiduelle n'apparaît pas en absence d'oxygène (en bas). La différence s'observe plus particulièrement par la variation relative d'intensité de cette bande spectrale, comme illustrée en Figure 4-14.

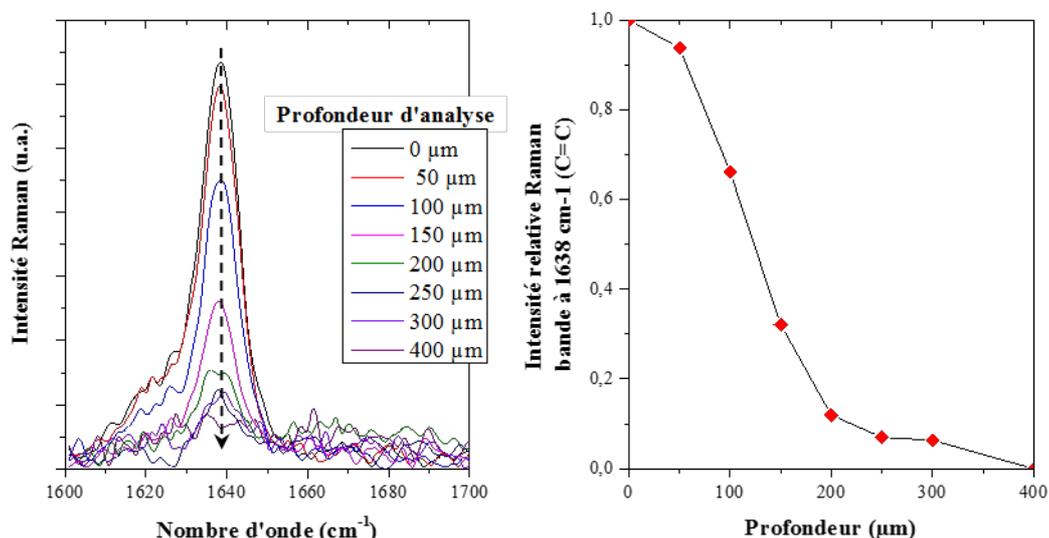


**Figure 4-14** - Variation relative d'intensité de la bande spectrale Raman de la liaison C=C du monomère à  $1638\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation UV. En bleu, système en présence d' $\text{O}_2$ . En rouge, système en absence d' $\text{O}_2$ .

Par ailleurs, après irradiation en aérobie, près de 15% du monomère n'a pas été converti au bout de 30 minutes. Il est donc nécessaire de connaître la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le matériau, évaluée par spectroscopie Raman confocale. La spectroscopie confocale permet, comme son nom l'indique,

de pouvoir focaliser de manière très précise le volume d'analyse et ainsi d'étudier un matériau localement (dans le cas de cette étude, sur une profondeur d'environ 3  $\mu\text{m}$  - cf. Annexe E).

Pour cela, un échantillon de formulation F5, épais de 1 mm et converti à l'air ambiant, est analysé en profondeur, depuis sa surface et jusqu'à 400  $\mu\text{m}$  en dessous de celle-ci (Figure 4-15).



**Figure 4-15** - A gauche, évolution des spectres Raman en fonction de la profondeur d'analyse d'un échantillon de F5 après photopolymérisation en présence d' $\text{O}_2$ . A droite, évolution relative de l'intensité de la bande à 1638  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  du monomère en fonction de la profondeur d'échantillon.

L'évolution des spectres Raman révèle un gradient de taux de conversion : la mesure à la surface témoigne d'importantes quantités relatives de monomère non converti, puis l'évolution de l'intensité relative, montre la diminution de monomère avec la profondeur d'analyse, jusqu'à atteindre la consommation quasi-totale à environ 250  $\mu\text{m}$ .

Ces essais montrent que la polymérisation/réticulation s'effectue de manière hétérogène dans l'échantillon, suivant son épaisseur. Le gradient de taux de conversion résultant s'explique par le fait que la concentration d'oxygène est maximale au niveau de la surface de l'échantillon, venant provoquer là l'effet inhibiteur le plus prononcé. Au contraire, les zones en profondeur tendent vers une conversion totale des monomères puisqu'elles ne sont pas en contact avec l'oxygène. Entre la surface et les couches en profondeur où l'oxygène est absent, s'établit un gradient de concentration d'oxygène qui génère le gradient de taux de conversion observé.

Cette étude montre alors, vue l'épaisseur des cales d'environ 400-450  $\mu\text{m}$ , qu'il est nécessaire de prendre en compte l'effet inhibiteur de l'oxygène. Différentes solutions peuvent pallier à ce problème : une augmentation de l'intensité de la lampe UV ce qui augmente la vitesse de polymérisation, ou encore, le fait de convertir sous une atmosphère inerte (avec de l'azote par exemple) [11, 143]. Alternativement, la présence

d'un gradient de taux de conversion concernant uniquement la matière constituante des cales de support, pourrait être exploitée, en tant qu'avantage du fait de la possibilité d'obtenir un gradient contrôlé de propriétés mécaniques et adhésives de ces cales pendant les étapes de fabrication de l'assemblage facilitant la constitution ou la manipulation de celui-ci. Ensuite, si nécessaire, pendant la conversion à l'état solide de la matière de remplissage, ce gradient pourrait disparaître.

Par la suite, la conversion de la formulation utilisée pour le remplissage des modules PV, est étudiée à l'aide du couplage de la spectroscopie Raman (pour le suivi cinétique chimique) et des mesures diélectriques (pour le suivi cinétique physique).

### 4.2.3 Couplage spectroscopie Raman et analyse diélectrique

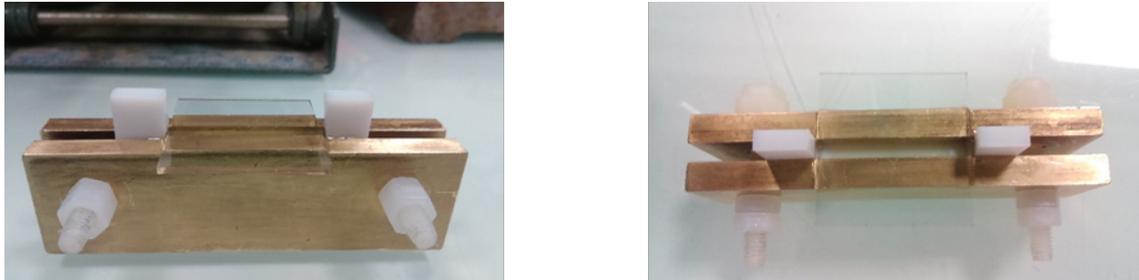
Le suivi cinétique de photopolymérisation *in situ* est réalisable avec chacune des techniques séparément, par spectroscopie Raman et par analyse diélectrique [141,142,146]. En effet, le suivi cinétique par mesures diélectriques est possible dès lors que le matériau de étude possède des espèces ioniques résiduelles (*cf.* §2.7.1) alors que la spectroscopie Raman est réalisable d'après les expériences vues précédemment. En revanche, coupler les deux techniques est innovant car ce couplage constitue une approche d'un point de vue à la fois physique et chimique. En effet, les analyses diélectriques permettent un suivi cinétique physique par le changement de mobilité des charges ioniques résiduelles au sein de la matrice, alors que la spectroscopie Raman permet l'étude cinétique chimique de l'échantillon de façon locale. Ainsi, coupler les deux méthodes d'analyse permet d'obtenir des informations complémentaires sur la polymérisation / réticulation de l'échantillon. C'est dans cette optique qu'a été mis en place un dispositif capable de faire cohabiter ces deux techniques. De précédentes études ont permis de mettre en avant des corrélations possibles entre les mesures spectroscopiques IRTF et diélectriques [147,148] et entre des mesures spectroscopiques Raman et diélectriques [138] pour le suivi cinétique de polymérisations.

Les expériences suivantes ont été menées au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'université Claude Bernard Lyon 1, avec la collaboration d'Anatoli SERGHEI, chargé de recherche au CNRS.

#### 4.2.3.1 Protocole expérimental

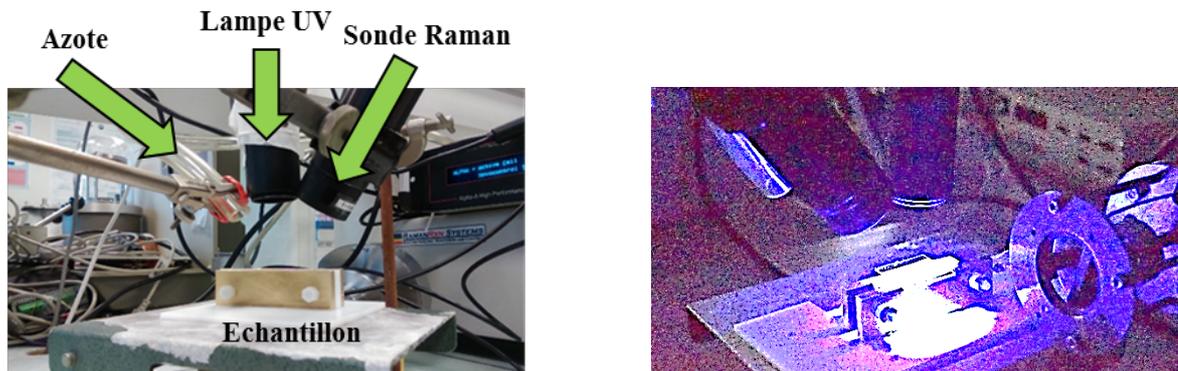
L'étude a été menée sur l'une des formulations utilisées pour le remplissage des assemblages, en l'occurrence, la formulation appelée F15. Le dispositif expérimental comporte une cellule de mesure diélectrique qui contient l'échantillon à étudier. Cette cellule est constituée d'une plaque de polytétrafluoroéthylène (PTFE) découpée en forme de U et placée entre deux électrodes de laiton servant à

conduire le courant à travers l'échantillon. Les dimensions de la cellule d'analyse sont de 26,0 x 6,5 x H mm (longueur x largeur x hauteur variable). Les deux plaques sont reliées au générateur de fréquence (Novocontrol). La formulation liquide est placée au creux de la cellule en PTFE puis couverte d'une lame de verre transparent aux UV, pour l'isoler de l'oxygène extérieur. Cela permet de reproduire les conditions de fabrication du module photovoltaïque selon le procédé par encapsulation liquide (Figure 4-16).



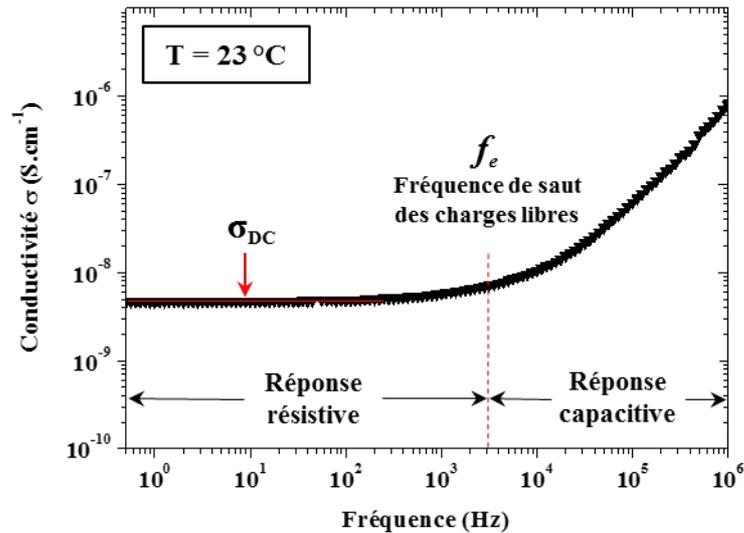
**Figure 4-16** - Cellule de mesure pour le suivi cinétique de photopolymérisation par spectroscopie Raman couplée aux analyses diélectriques.

La source d'émission UV est disposée de manière perpendiculaire au-dessus de la cellule d'analyse. La sonde Raman quant à elle, est fixée à côté du collimateur avec un angle d'environ 45° par rapport à l'échantillon. De l'autre côté du collimateur un tuyau acheminant l'azote est placé au-dessus de l'échantillon (Figure 4-17).



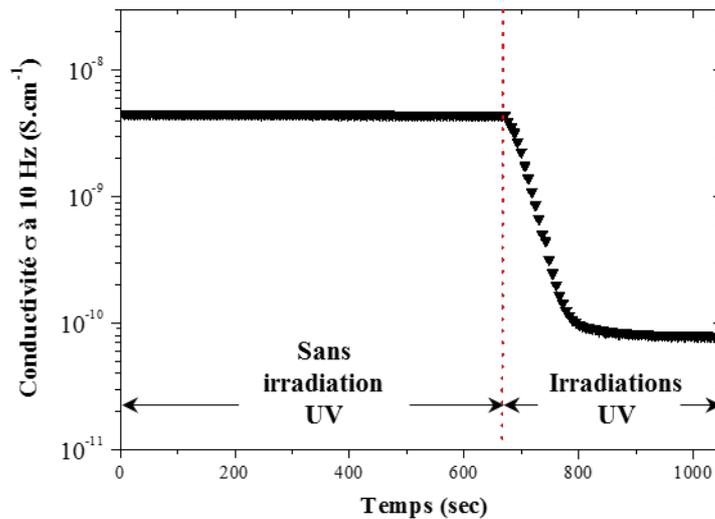
**Figure 4-17** - A gauche, montage expérimental pour le suivi cinétique de photopolymérisation par couplage *in situ* de la spectroscopie Raman et de l'analyse diélectrique. A droite, le système en cours de mesure sous irradiation UV.

Lors de la photopolymérisation, les spectres Raman mesurés correspondent à la moyenne de deux acquisitions de 3 secondes chacune. Les mesures sont espacées toutes les 8 secondes. Quant aux mesures diélectriques, une analyse préliminaire est nécessaire pour déterminer la fréquence de mesure de la conductivité. Pour rappel (*cf.* §2.7.1), la conductivité est directement liée à la mobilité des charges libres (impuretés ioniques dans le cas de cette étude). L'analyse en fréquence de la conductivité de la formulation F15 à température ambiante est illustrée en Figure 4-18.



**Figure 4-18** - Analyse en fréquence de la conductivité de la formulation F15 à température ambiante.

La réponse diélectrique est de type résistif entre 1 et 1000 Hz. Au-delà de  $3 \cdot 10^3$  Hz, fréquence limite liée au temps nécessaire pour faire transiter une charge libre, la réponse est majoritairement capacitive. Le choix a été fait de suivre les cinétiques de la photopolymérisation par analyse diélectrique de la conductivité à 10 Hz. Un exemple de suivi cinétique de la formulation F15 d'épaisseur 12 mm est présenté en Figure 4-19.

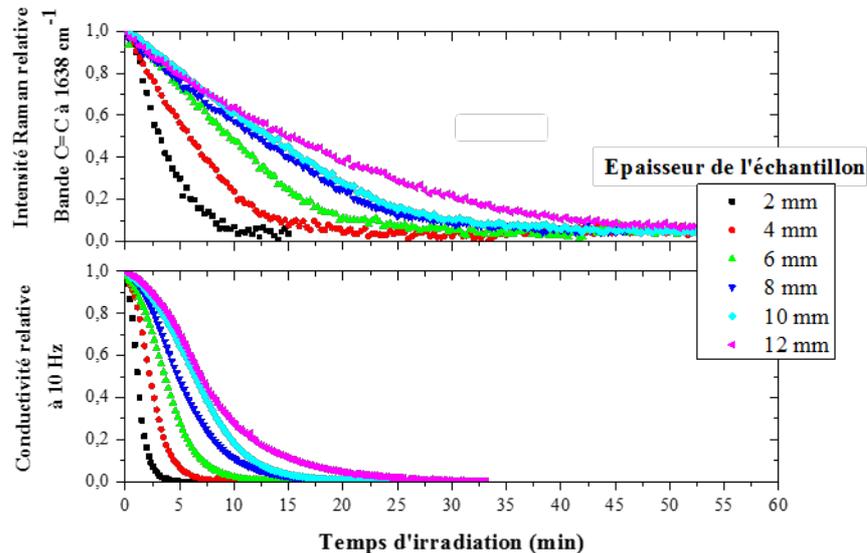


**Figure 4-19** - Evolution de la conductivité à 10 Hz en fonction du temps lors de la photopolymérisation d'un échantillon de F15 épais de 12 mm.

#### 4.2.3.2 Effet de l'épaisseur d'échantillon et de la puissance de la lampe

Une première série d'expériences est dédiée à la détermination de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur sa cinétique de conversion. Pour cela, le changement de cinétique de polymérisation à puissance d'irradiation UV constante ( $P = 12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) est étudié en fonction de la hauteur de liquide introduit dans

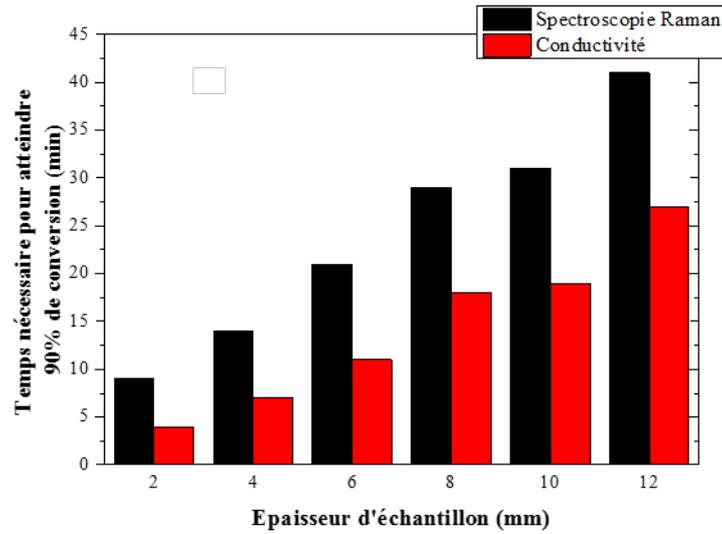
la cellule de mesure. Cette hauteur correspond à la distance entre la surface irradiée de l'échantillon et le fond de la cellule en PFTE. Les mesures cinétiques de conversion obtenues de manière simultanée par spectroscopie Raman et par mesures de la conductivité sont illustrées dans la Figure 4-20. L'épaisseur (hauteur initiale de liquide) de l'échantillon varie de 2 mm à 12 mm.



**Figure 4-20** - Suivi cinétique de la photopolymérisation de la formulation F15 par diminution de l'intensité de la bande spectrale Raman C=C à  $1638\text{ cm}^{-1}$  (en haut) et par diminution de la conductivité à 10 Hz (en bas).

L'augmentation d'épaisseur d'échantillon conduit au ralentissement de la vitesse de polymérisation. De plus les cinétiques de conversion semblent bien plus rapides par analyses diélectriques qu'avec les mesures de spectroscopie Raman.

Les temps nécessaires pour atteindre 90% de conversion sont résumés dans la Figure 4-21 selon les méthodes de suivi cinétique et en fonction de l'épaisseur d'échantillon.



**Figure 4-21** - Temps nécessaire pour atteindre 90 % de variation des paramètres employés comme indice de suivi cinétique de polymérisation. Pour la spectroscopie Raman, intensité de la bande spectrale à 1638 cm<sup>-1</sup> de la liaison C=C. Pour les analyses diélectriques, conductivité à 10 Hz.

Le ralentissement de vitesse de polymérisation est observable pour les deux types de mesures. Pour rappel, la vitesse de polymérisation radicalaire  $V_{polym}$  d'un système photoamorcé s'exprime comme suit :

$$V_{polym} = k_p[M] \left( \frac{\Phi I_a}{k_t} \right)^{0,5} = k_p[M] \left( \frac{\Phi I_0 [1 - \exp(-2.3 \varepsilon [A] l)]}{k_t} \right)^{0,5} \quad (4-4)$$

Avec  $\Phi$  le rendement quantique qui représente le ratio du nombre de chaînes amorcées par photon absorbé,  $I_a$  l'intensité absorbée,  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du photoamorceur,  $[A]$  la concentration en photoamorceur et  $l$  l'épaisseur de l'échantillon irradié.

En augmentant l'épaisseur d'un facteur deux, le rendement quantique (ratio du nombre de molécules décomposées par le nombre de photons absorbés) diminue d'un facteur deux et la vitesse de polymérisation devrait donc diminuer d'un facteur  $\sqrt{2}$ . Cependant, la vitesse de polymérisation est beaucoup plus lente comme l'attestent les valeurs du Tableau 4-1.

**Tableau 4-1** - Evolution relative des temps à 90 % de conversion par spectroscopie Raman et analyses diélectriques pour la formulation F15 en fonction de son épaisseur.

Epaisseur d'échantillon (mm)	Facteur multiplicatif	Racine carrée du facteur	Raman		Diélectrique	
			Temps 90% convertie (min)	Facteur multiplicatif	Temps 90% convertie (min)	Facteur multiplicatif
2	1	1	9	1	4	1
4	2	1,4	14	1,6	7	1,8
6	3	1,7	21	2,3	11	2,8
8	4	2	29	3,2	18	4,5
10	5	2,2	31	3,4	19	4,8
12	6	2,4	41	4,6	27	6,8

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est multipliée par six (passant de 2 à 12 mm), la vitesse de polymérisation devrait théoriquement diminuer d'un facteur 2,4. Cependant, les mesures donnent des facteurs beaucoup plus importants : 4,6 par spectroscopie Raman et 6,8 par les analyses diélectriques.

L'expression (4-4) est en réalité une approximation. En effet, l'intensité absorbée varie selon la profondeur d'échantillon  $l$ . Pour prendre en compte cet effet, il faut intégrer  $I_a$ , l'intensité absorbée à la distance  $l$ , ce qui amène à l'équation suivante [11]:

$$I'_a = \frac{dI_a}{dl} = \frac{d[I_0 - I_0 \exp(-2.3 \varepsilon[A]l)]}{dl} = 2.3 \varepsilon[A]I_0 \exp(-2.3 \varepsilon[A]l) \quad (4-5)$$

La vitesse de polymérisation devient alors :

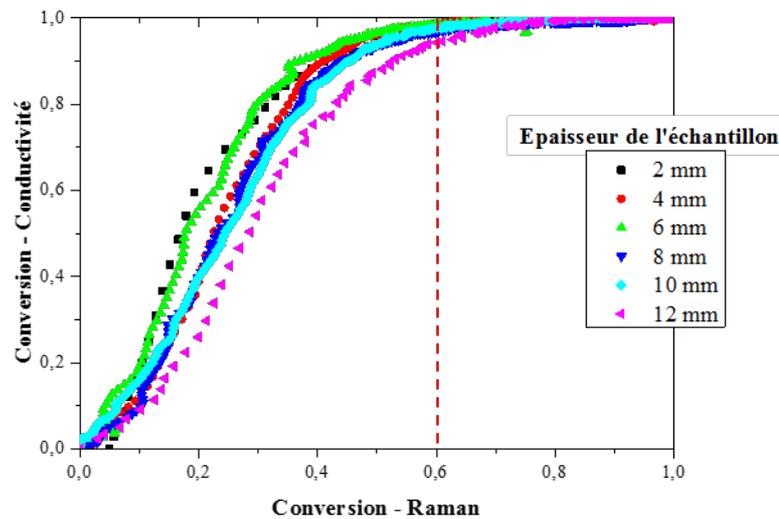
$$V_{polym} = k_p[M] \left( \frac{\Phi 2.3 \varepsilon[A]I_0 \exp(-2.3 \varepsilon[A]l)}{k_t} \right)^{0,5} \quad (4-6)$$

L'équation (4-6) exprime alors la vitesse locale de photopolymérisation à la distance  $l$  au sein de l'échantillon irradié. Pour obtenir la vitesse moyenne de polymérisation, il est nécessaire d'intégrer la vitesse locale sur la profondeur d'échantillon. La vitesse moyenne de photopolymérisation  $\overline{V}_{polym}$  s'écrit alors ainsi [11]:

$$\overline{V}_{polym} = 2k_p[M] \left( \frac{\Phi I_0}{2.3 \varepsilon[A]k_t} \right)^{0,5} \left( \frac{1 - \exp(-2.3 \frac{\varepsilon[A]l}{2})}{l} \right) \quad (4-7)$$

Le facteur  $\left( \frac{1 - \exp(-2.3 \frac{\varepsilon[A]l}{2})}{l} \right)$  diminue avec l'épaisseur et est toujours inférieur à 1. Ainsi, la vitesse de polymérisation est d'autant plus diminuée que l'épaisseur d'échantillon augmente. Cela va dans le sens de la diminution de la vitesse de polymérisation observée dans le Tableau 4-1.

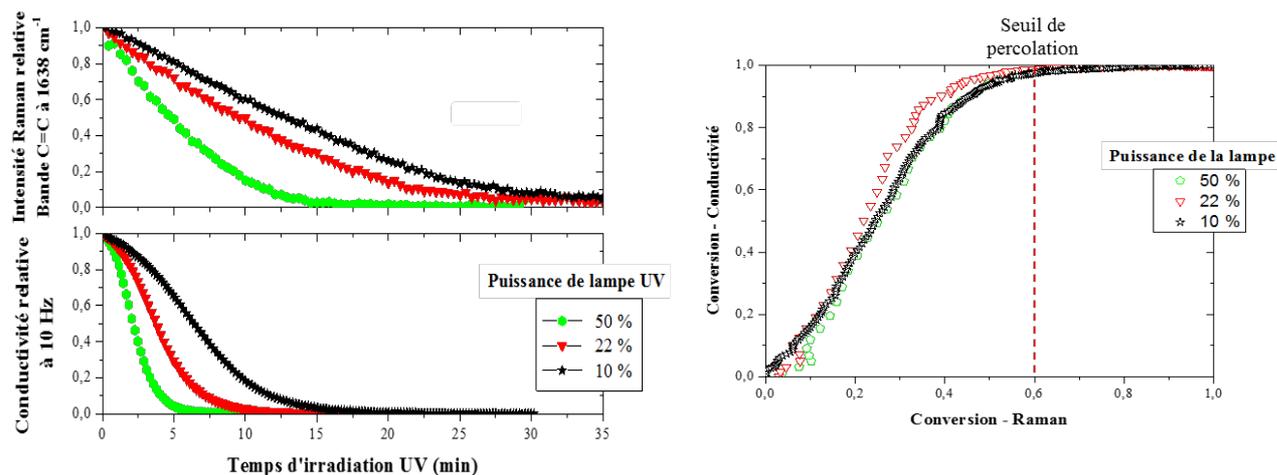
Par la suite, l'étude s'est orientée sur la compréhension des différences de cinétique entre les conversions obtenues par spectroscopie diélectrique et celles mesurées par spectroscopie Raman. Ces dernières sont tracées l'une en fonction de l'autre dans la Figure 4-22.



**Figure 4-22** - Conversion mesurée par la variation de la conductivité à 10 Hz de la formulation F15 en fonction de la conversion mesurée par spectroscopie Raman.

Ainsi comme cela a été montré précédemment, les conversions évaluées par des analyses diélectriques sont bien plus rapides que celles observées par spectroscopie Raman. La très nette différence observée entre la conversion par analyse diélectrique et celle par Raman pourrait être attribuée à deux facteurs : la différence en puissances d'irradiation de lampe UV, et l'effet local de l'inhibition de l'oxygène qui a plus d'impact sur les mesures spectroscopiques Raman que sur l'analyse diélectrique de la conductivité (car cette dernière donne une mesure globale). Cependant, quelle que soit l'épaisseur d'échantillon, la corrélation entre les cinétiques mesurées par les deux méthodes donne la même tendance : à 60% de conversion chimique, la conductivité, traduisant la mobilité des ions, atteint son minimum. De plus la mesure du volume d'analyse du spectromètre Raman montre que l'analyse s'effectue sur une profondeur d'environ 20 mm (*cf.* mesure du WAIST - Annexe E). Ainsi les deux types de mesures analysent de manière globale l'échantillon en évolution. Il a été alors question de voir par la suite si la différence provenait de la puissance d'irradiation de la lampe.

La seconde série d'expériences met en évidence l'influence de la puissance d'irradiation UV sur la cinétique de polymérisation de la formulation F15 (Figure 4-23).



**Figure 4-23** - A gauche, suivi de la cinétique de conversion par spectroscopie Raman (en haut) et par analyse diélectrique (en bas) pour différentes puissances de lampe UV. A droite, comparaison des cinétiques de conversion des deux méthodes pour les trois puissances d'irradiation UV.

Plus la puissance de la lampe UV augmente, plus la vitesse de polymérisation est élevée. De plus, les conversions mesurées par analyse diélectrique sont également bien plus rapides que celles mesurées par spectroscopie Raman. Cependant, quelle que soit la puissance de lampe UV, la conversion par suivi de la conductivité atteint un maximum à 60% de la conversion chimique observée par spectroscopie Raman.

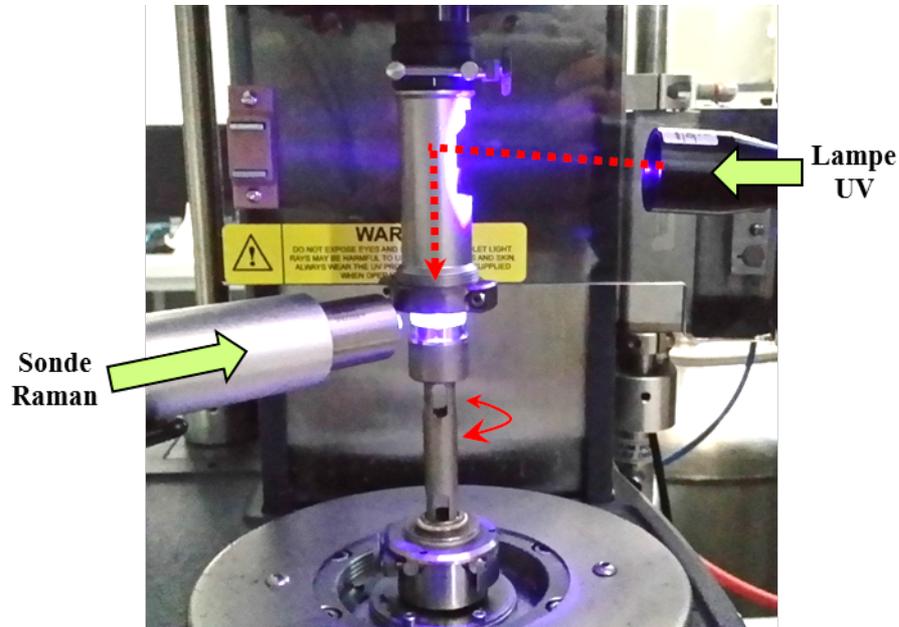
Cette non-linéarité entre les deux conversions peut s'expliquer par un phénomène de percolation lors de la gélification du système [149]. Au fur et à mesure que le système polymérise et réticule, ce qui se produit simultanément du fait de la présence de monomères bi- ou polyinsaturés dans les formulations, la migration des ions porteurs de charge est fortement ralentie voire stoppée. La conductivité atteint ainsi son plateau minimal alors même que la réaction chimique de polymérisation, observée par spectroscopie Raman, continue. Selon cette description, le seuil de percolation déterminé ici expérimentalement, est atteint pour 60% de taux de conversion chimique (doubles liaisons). Il apparaît ainsi que la réticulation radicalaire qui se produit en parallèle de la polymérisation provoque la gélification du système vers 60% de conversion chimique.

Pour confirmer ces propos, une analyse de suivi cinétique de polymérisation *in situ* par couplage des méthodes de spectroscopie Raman et de mesures rhéologiques est présentée dans la section suivante.

#### 4.2.3.3 Effet de la gélification lors de la polymérisation

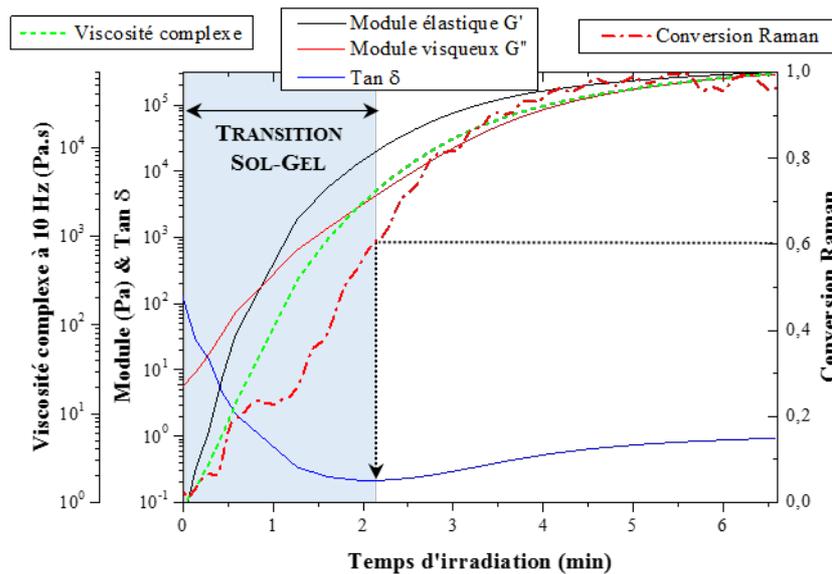
La formulation acrylique liquide est placée au sein d'un rhéomètre plan-plan. Le plateau supérieur, de diamètre 20 mm, est fait en quartz et permet de transmettre le rayonnement UV pour initier la polymérisation. De manière orthogonale, une sonde Raman du spectromètre RXN2 (laser 532 nm – puissance 400 mW) est

dirigée vers le centre de l'échantillon. A noter que le spectromètre Raman mesure 2 spectres de 3 secondes toutes les 7 secondes. Des mesures dynamiques permettant de déterminer les composantes élastique et visqueuse, exprimées en modules mécaniques, viscosité complexe ou  $\tan \delta$  (cf. §2.6.1), sont effectuées à 10 Hz toutes les 9 secondes. Un schéma du montage est illustré en Figure 4-24.



**Figure 4-24** - Photo du montage expérimental pour le suivi cinétique de photopolymérisation par couplage d'un spectromètre Raman au rhéomètre.

La Figure 4-25 montre ainsi l'évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ , de la tangente de l'angle de perte,  $\tan \delta$ , de la viscosité complexe ainsi que la conversion obtenue par spectroscopie Raman, en fonction du temps d'irradiation UV. On y voit que dès *c.* 45 secondes, le système devient plus élastique que visqueux, ce qui est représenté par le croisement des courbes de  $G'$  et  $G''$ . Le ratio  $\tan \delta$  atteint alors la valeur de 1. Cela se produit pour un taux de conversion chimique (taux de disparition des doubles liaisons) de *c.* 20%. A cette conversion, le système peut commencer à être considéré comme un gel solide [150]. Djabourov *et al.* discutent du phénomène de transition de phase lors de la gélification. Les auteurs considèrent que le point de gel (croisement des courbes  $G'$  et  $G''$ ) n'est pas suffisant pour décrire le phénomène [151]. Ils décrivent alors une transition de phase débutant lorsque le module élastique  $G'$  présente une valeur non nulle. Dans ce travail, la fin de la transition « solution à gel » ou « sol-gel » a été fixée, dans cette thèse pour le temps auquel  $\tan \delta$  atteint son minimum *i.e.* à environ 2 min d'irradiation.



**Figure 4-25** - Evolution des grandeurs rhéologiques à  $60 \text{ s}^{-1}$  (modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ ,  $\tan \delta$ , viscosité complexe) en fonction du temps d'irradiation durant la polymérisation de la formulation F15. La cinétique de conversion mesurée de manière concomitante par spectroscopie Raman est également tracée (se référer à l'axe des ordonnées à droite).

Il semble clair de ces expériences qu'à 60% de conversion chimique le système est déjà gélifié, ce qui explique la forte diminution, voire l'arrêt de la mobilité ionique en son sein. Ainsi, les analyses diélectriques de conductivité des formulations en cours de polymérisation traduisent la cinétique de gélification, plutôt que la cinétique de réaction des doubles liaisons chimiques, comme le fait la spectroscopie Raman.

### 4.3 Performances électriques et vieillissement accéléré en chambre climatique

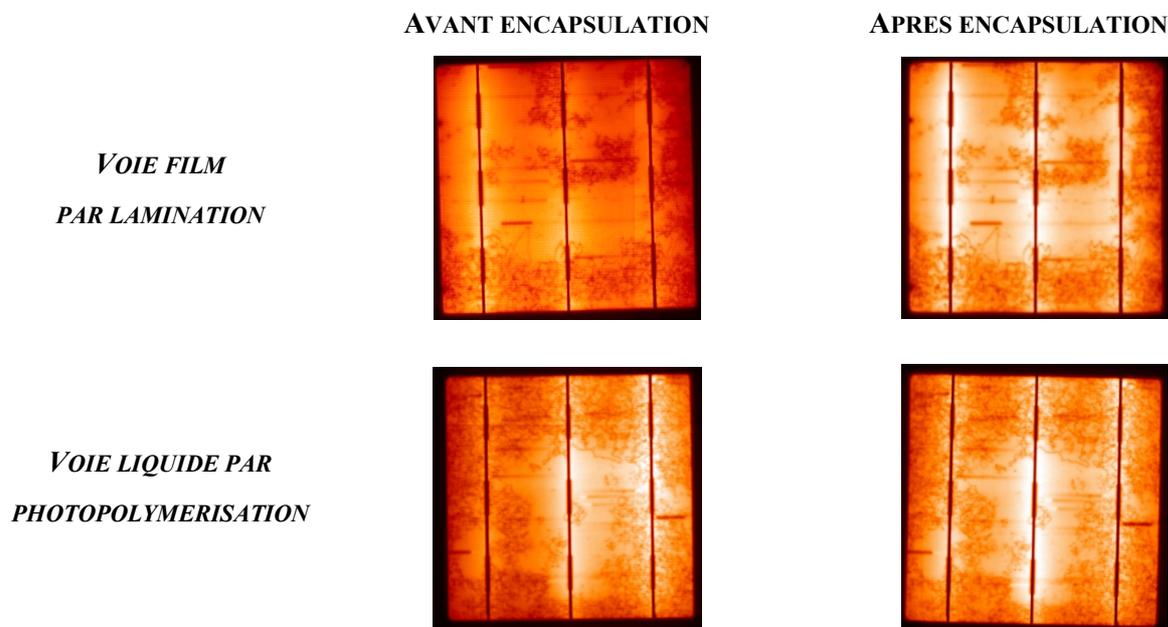
La dernière partie de la thèse se concentre sur l'impact du procédé d'encapsulation sur l'état physique de la cellule PV (exempte ou non de défaillances) et sur les performances électriques des modules. Nous avons, ainsi effectué une étude « CTM » (de l'anglais « Cell To Module ») consistant en la comparaison des performances électriques, entre celles de la cellule PV non encapsulée, et celles de la même cellule, une fois mise en module. Enfin une dernière étude traite de la tenue au vieillissement accéléré des modules PV, qui est évaluée par l'intermédiaire d'une comparaison des performances électriques et de l'état des cellules dans des modules soumis à un test dit de « chaleur humide ». Ce test, explicité dans ce chapitre, a été appliqué ici pour comparer les deux voies d'encapsulation (encapsulation avec des films et encapsulation liquide). Il est nécessaire à la qualification des modules PV terrestres commercialisés

### 4.3.1 Variations des caractéristiques de la cellule PV avant puis après encapsulation

#### 4.3.1.1 Etat des cellules PV après encapsulation par Electroluminescence

La vérification de l'état des cellules avant et après encapsulation est une étape nécessaire lors de la production de modules PV. En effet, si le procédé d'encapsulation cause des défauts aux cellules (par exemple : casse, fissure, défaut de soudure), elle entraîne inévitablement une baisse des performances du module ainsi que des problèmes de fiabilité. L'imagerie par électroluminescence (EL) est alors nécessaire, dans une optique de contrôle de qualité. Cette méthode est basée sur l'effet inverse du principe photovoltaïque : par application d'un courant électrique, il y a recombinaison des électrons excédentaires de la jonction n vers des trous de la jonction p [152]. Cette recombinaison entraîne une libération d'énergie sous forme lumineuse (photons). Dans le cas d'une utilisation sur des cellules photovoltaïques, cette technique permet d'obtenir une image de la cellule grâce à une caméra infrarouge. Lorsqu'il y a défaut de jonction, la recombinaison est impossible, il n'y a donc pas d'émission de photons. Les défauts ressortent alors de manière négative (ou sombre) sur l'image infrarouge.

La comparaison des images EL de cellules homojonction du fabricant Photowatt (de rendement en puissance de 18,8%) avant, puis après encapsulation utilisant les deux voies de procédé étudiées est présentée en Figure 4-26. L'EVA employé comme encapsulant est le grade de STRE, Photocap 15420 P/UF (33% AV), et les encapsulants liquides sont les formulations F5 et F15 développées par Arkema.



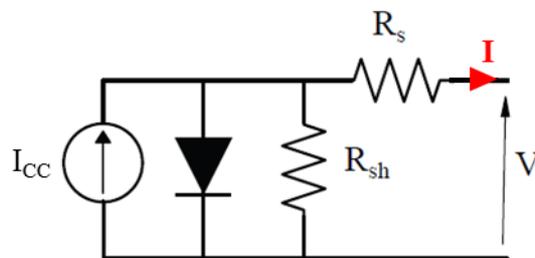
**Figure 4-26** - Comparaison des images EL de cellules PV avant, puis après encapsulation selon la voie de procédé choisie.

D'après les images obtenues par électroluminescence, que ce soit les modules mis en œuvre par lamination (avec de l'encapsulant en film) ou ceux par encapsulation liquide, les cellules n'ont pas subi de dégradations (pas d'apparition de plus de zones sombres ; celles déjà présentes au départ apparaissent identiques avant et après encapsulation). Ce résultat était attendu en ce qui concerne le procédé par lamination, utilisé dans l'industrie photovoltaïque depuis plus de 30 ans ; nous pouvons confirmer de surcroît que la mise en œuvre par encapsulation liquide permet également de réaliser des modules sans dégrader les cellules.

### 4.3.1.2 Variations des caractéristiques électriques

Une fois le module réalisé, les performances électriques des cellules PV avant puis après encapsulation sont mesurées, puis les rapports CTM sont calculés (ratio de performances après/avant encapsulation). Cela permet de déterminer les variations de performances électriques lors de la mise en module des cellules PV selon la voie d'encapsulation choisie.

Les cellules PV peuvent être représentées schématiquement comme des diodes : le courant ne passe que dans un sens [152]. Le courant maximum généré par une cellule, appelé courant de court-circuit  $I_{cc}$ , provient du flux de photons générés au sein de la jonction de la cellule. On retrouve, également, une résistance interne ou « shunt »  $R_{sh}$  correspondant aux pertes liées à la jonction interne de la diode. Enfin, une résistance externe à la jonction, en série, appelée  $R_s$  est également présente et représente les défauts de connectiques et les effets joules. Le schéma électrique d'une cellule PV est représenté sur la Figure 4-27. A noter que le courant et la tension mesurés aux bornes de la cellule PV sont désignés par  $I$  et par  $V$  respectivement.



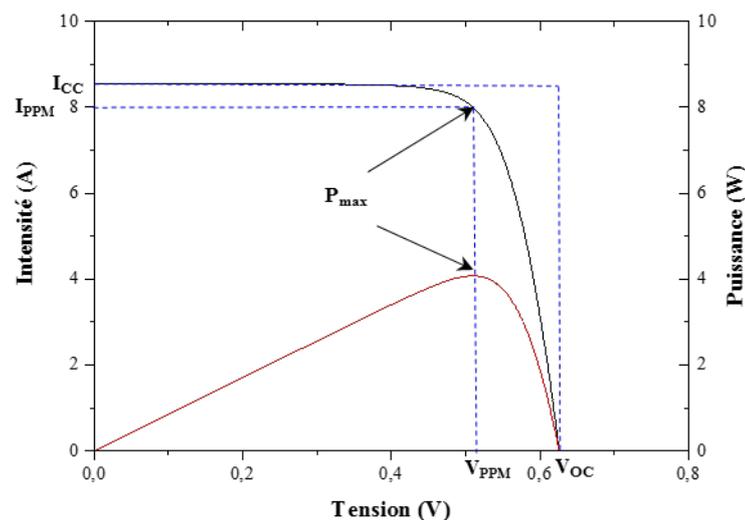
**Figure 4-27** – Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Pour analyser les performances électriques, des mesures « I-V » (courant – tension) sont effectuées. Deux tests sont nécessaires pour pouvoir suivre l'impact de l'encapsulation des cellules PV. Un premier test permet de mesurer les performances électriques sous illumination continue à  $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  (se rapprochant du spectre solaire au niveau terrestre, dénommé spectre AM1.5) de la cellule PV seule. Cette dernière est refroidie en face arrière par une plaque caloripotieuse qui la maintient à température constante lors des mesures. Ce test n'est alors plus valable lorsque la cellule PV est encapsulée. En effet, l'effet d'inertie thermique de l'ensemble des couches encapsulantes ne permet pas de tenir la cellule PV à l'isotherme lors

des mesures. Un second test est alors nécessaire, utilisant un simulateur solaire, souvent appelé « flash test » dans le jargon technique du monde du photovoltaïque. Cette mesure se fait par illumination du module par un flash lumineux (proche du spectre AM1.5) de 10 ms à 1000 W.m<sup>2</sup> à une incidence normale et uniforme. Les données électriques sont recueillies grâce à des pinces reliées aux connectiques externes du module (pôles + et -). Les mesures finales du module sont corrigées à l'aide d'une cellule de référence, située sous le module lors du test, dont les caractéristiques sont connues. Ce test se faisant dans un laps de temps très court, les cellules ne sont pas confrontées au phénomène de génération de chaleur par effet joule au sein du module.

Les principales données obtenues par ces mesures « I-V » sont le courant maximum ou courant de court-circuit  $I_{cc}$ , la tension maximale ou tension à circuit ouvert  $V_{oc}$ , la puissance au point de puissance maximale ou puissance crête  $P_{max}$  et le « fill factor »  $FF$  [152]. Ce dernier traduit le ratio entre la puissance mesurée au point de puissance maximale et la puissance théorique maximale de la cellule PV, soit  $FF = \frac{V_{ppm} \cdot I_{ppm}}{V_{co} \cdot I_{cc}}$ .

L'ensemble de ces paramètres est illustré sur le graphe de la Figure 4-28.



**Figure 4-28** – En noir, la courbe courant-tension I-V (aussi connue comme la « caractéristique électrique ») d'une cellule PV encapsulée. En rouge, la courbe de puissance est représentée en fonction de la tension.

L'intensité de court-circuit et la puissance maximale sont comparées avant puis après encapsulation de la cellule PV, à travers les ratios « CTM ». Le ratio CTM de l'intensité  $I_{cc}$  traduit le rendement optique de l'encapsulation puisque le courant maximal est surtout affecté par des effets liés à l'absorption, la réflexion et la transmission optiques. Quant au ratio CTM de la puissance, il permet de prendre en compte l'évolution du facteur  $FF$  lié à la résistance en série (défaut de connectique par exemple). Les résultats moyens obtenus à l'aide des deux procédés de mise en œuvre sont regroupés dans le Tableau 4-2. Le rendement affiché correspond à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique d'une cellule de telle sorte que [152]:

$$\eta = \frac{P_{max}(W)/Surface\ cellule\ (m^2)}{Irradiance\ (W.m^{-2})} \quad (4-8)$$

**Tableau 4-2** - Performances électriques moyennes des cellules AVANT puis APRES encapsulation selon les deux procédés étudiés.

Méthode de mise en oeuvre		Icc (A)	Pmax (W)	η (%)	Ratio CTM (Icc)	Ratio CTM (Pmax)
<i>Lamination film</i>	Avant	9,22	4,56	18,8	0,92	0,85
	Après	8,48	3,88	16,0		
<i>Encapsulation liquide</i>	Avant	9,20	4,54	18,8	0,92	0,85
	Après	8,46	3,86	15,9		

Les valeurs du Tableau 4-2 sont les résultats moyennés de quatre cellules encapsulées par chacune des voies d'encapsulation. Le CTM en puissance crête est le résultat permettant de comparer les différents modules de manière globale. D'après les résultats obtenus, les deux types d'encapsulation font perdre autour de 15% de performances électriques aux cellules, et les différences ne sont pas significatives entre les deux types d'encapsulation.

Ainsi, les performances optiques (*Icc*) et électriques (*Pm*) ne sont pas significativement différentes entre une série de modules mis en œuvre par lamination classique avec de l'EVA, et des modules mis en œuvre par encapsulation liquide avec les formulations acryliques photopolymérisables. Cependant, après contrôle des épaisseurs finales d'encapsulant obtenues, il a été constaté que l'épaisseur d'encapsulant était supérieure (de l'ordre de 20%) dans le cas des modules mis en œuvre par encapsulation liquide. Le fait que, malgré une épaisseur significativement supérieure, les modules obtenus par encapsulation liquide soient aussi performants que ceux obtenus par lamination classique, laisserait supposer un gain possible à utiliser les formulations acryliques, par rapport aux feuilles d'EVA.

### 4.3.2 Variations des caractéristiques des modules PV après vieillissement accéléré. Test de « chaleur humide »

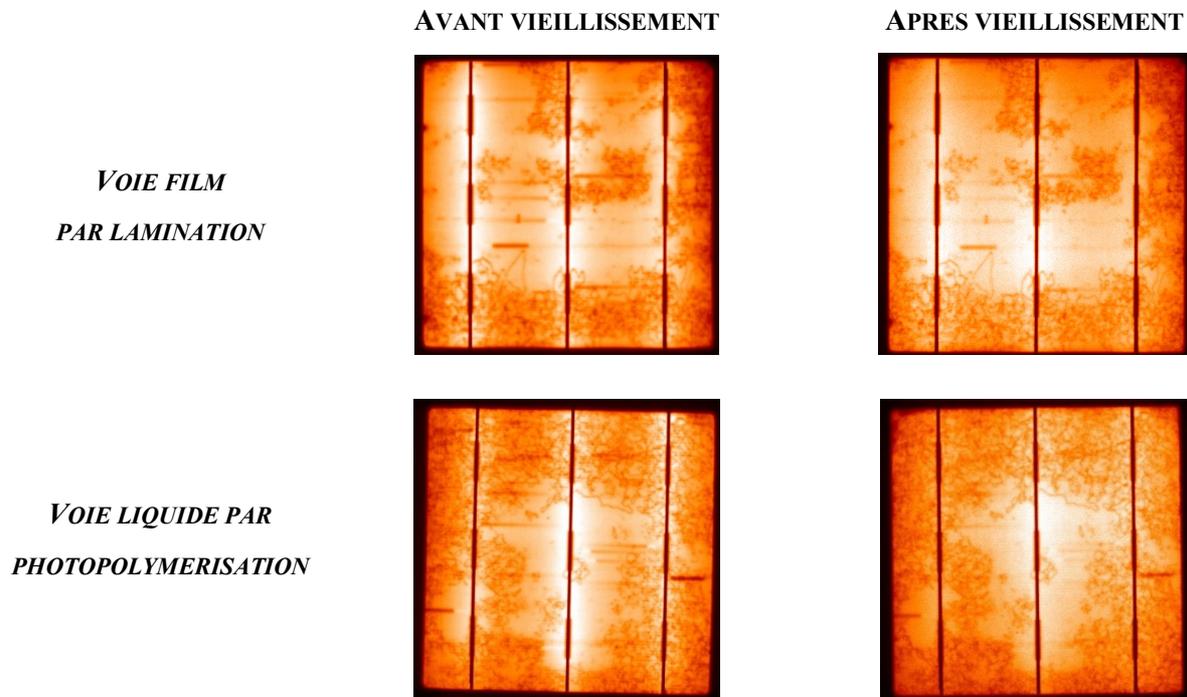
#### 4.3.2.1 Test de vieillissement accéléré de « chaleur humide »

La certification de modules PV commercialisés nécessite entre autres des tests de vieillissement climatique accéléré. Ces tests qualitatifs, lorsqu'il s'agit de vérifier l'aspect et les éventuels dégâts subis par les modules ou quantitatifs lorsque les performances électriques sont comparées avant et après vieillissement, sont décrits au sein de la norme internationale IEC 61215 [139]. Plusieurs séries de tests de vieillissement en chambre climatique permettent de mettre en évidence la fiabilité des modules PV produits. Parmi ceux-ci, se trouvent un test sous irradiation UV (15 kWh.m<sup>-2</sup> dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 280

nm et 385 nm), un autre de cyclage thermique (200 cycles de -40°C à 85°C) et un autre de « chaleur humide ». Ce dernier test place le module PV sous une atmosphère à 85°C et 85% d'humidité relative pendant 1000h. Ce dernier a été privilégié dans cette étude puisque c'est un des tests les plus sévères en ce qui concerne la tenue au vieillissement des encapsulants.

#### 4.3.2.2 *Contrôle par Electroluminescence de l'état des cellules PV après vieillissement*

Plusieurs modules mono-cellule ont été observés par électroluminescence avant, puis après vieillissement accéléré selon le test de « chaleur humide ». Le contrôle a été fait après un temps de vieillissement accéléré légèrement supérieur (1225h) à celui préconisé par la norme IEC 61215. Les images EL pour les deux modules encapsulés selon les deux voies possibles sont illustrées en Figure 4-29.



**Figure 4-29** - Images d'électroluminescence des cellules PV encapsulées selon les deux procédés étudiés dans cette thèse avant puis après vieillissement pendant 1225h en "Chaleur Humide".

Les cellules PV ne présentent pas de dégradation. Elles semblent alors avoir été correctement protégées face au vieillissement en « chaleur humide » quelle que soit la voie d'encapsulation employée. Pour valider cela, les performances électriques ont ensuite été mesurées.

### 4.3.2.3 Variations des caractéristiques électriques

De la même manière qu’avec les mesures CTM, pour chacune des voies d’encapsulation, les performances électriques moyennes de quatre modules avant puis après vieillissement en « chaleur humide » sont résumées dans le Tableau 4-3.

**Tableau 4-3** - Performances électriques moyennes des cellules AVANT puis APRES vieillissement en « chaleur humide » selon les deux procédés d’encapsulation étudiés.

Méthode de mise en oeuvre		I <sub>cc</sub> (mA)	P <sub>max</sub> (mW)	η (%)	Ratio I <sub>cc</sub>	Ratio P <sub>max</sub>
<i>Lamination</i> <i>film</i>	Avant	8,53	3,93	16,2	1,00	1,02
	Après	8,55	4,01	16,5		
<i>Encapsulation</i> <i>liquide</i>	Avant	8,41	3,79	15,6	1,00	1,03
	Après	8,39	3,92	16, 2		

Il est à noter que la méthode d’étalonnage du simulateur solaire impacte les mesures prises sur de longues échelles de temps (plusieurs semaines). Cela explique pourquoi nous observons des ratios supérieurs à 1 après vieillissement sans vouloir dire pour autant que les modules ont gagné en performances. Toutefois, le but de cette étude est avant tout de comparer les performances électriques des deux types de modules après vieillissement. On conclut finalement que les cellules encapsulées par voie liquide montrent, après vieillissement en « chaleur humide », des performances similaires (tant en puissance qu’en courant) que les cellules encapsulées par voie film EVA. Ainsi, cette nouvelle voie d’encapsulation semble tout à fait prometteuse comme alternative au procédé d’encapsulation par voie film.

## Conclusion

Ce chapitre s’est focalisé sur l’étude de différentes formulations liquides employées dans le cadre d’un nouveau procédé d’encapsulation pour cellules photovoltaïques. La première section présente le comportement rhéologique des différentes formulations développées simultanément avec le nouveau procédé d’encapsulation. Une première famille de matériaux possède un comportement thixotrope rhéofluidifiant avec une contrainte seuil. Ces formulations servant de supports aux cellules PV, gardent alors leur tenue mécanique (grâce à la contrainte seuil) avant leur conversion. De plus le comportement rhéofluidifiant de cette famille de matériaux permet de diminuer leur viscosité sous fort taux de cisaillement, facilitant leur dépôt. Une deuxième famille de formulations liquides, est quant à elle, caractérisée par un comportement rhéologique de type newtonien. Ces dernières sont employées pour remplir le module PV avant la conversion finale.

La deuxième partie de ce chapitre traite de la cinétique de conversion des différentes familles d'encapsulants liquides. Le contrôle de la cinétique de conversion dans les conditions d'irradiation les plus proches du procédé en développement a été effectué par le suivi de la température de transition vitreuse de la formulation acrylique. L'effet inhibiteur du dioxygène sur la cinétique de conversion est ensuite analysé par spectroscopie Raman. Ce composé présent dans l'atmosphère a montré un effet inhibiteur jusqu'à 250  $\mu\text{m}$  de profondeur d'échantillon. Enfin la conversion a été mesurée en temps réel par couplage de la spectroscopie Raman et des mesures diélectriques. Un effet de percolation est alors observé. Il stoppe la migration des ions présents dans les formulations liquides. La percolation est en réalité liée à la gélification du système, plus connu sous le nom de transition « sol-gel ».

La troisième et dernière partie étudie l'impact de l'encapsulation sur l'intégrité physique des cellules et sur leurs performances électriques. Quel que soit le procédé d'encapsulation employé, les rendements CTM sont identiques et ce malgré une notable surépaisseur dans le cas des formulations acryliques, ce qui laisse penser qu'à épaisseur égale, ces dernières devraient conduire à des meilleures performances électriques que l'encapsulant en film EVA. Ensuite, les modules ont été placés en étuve et ont subi 1225h de vieillissement en « chaleur humide ». Le comportement après vieillissement des nouvelles formulations acryliques étudiées dans cette thèse est tout à fait équivalent à celui des encapsulants classiques à base d'EVA.



# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse porte sur l'amélioration de l'étape d'encapsulation des cellules photovoltaïques et plus particulièrement sur l'impact de cette dernière sur les coûts de production d'électricité des modules. La problématique était donc la suivante : **comment diminuer ces coûts ?** Parmi les possibilités, on peut notamment citer l'allongement de la durée de vie des modules et l'augmentation de la productivité du procédé de fabrication employé.

Le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation permettant de diminuer le temps de production, et donc les coûts associés. Dans le premier chapitre expérimental, nous avons étudié l'encapsulant sous forme de film constitué essentiellement d'un copolymère Ethylène – Acétate de vinyle (EVA) et largement utilisé dans l'assemblage des modules photovoltaïques. Son degré de réticulation est un des paramètres critiques identifié comme facteur influençant la durée de vie moyenne des modules PV. Différentes méthodes ont donc été étudiées pour la détermination de ce niveau de réticulation. Avant d'aborder l'étude de ces méthodes, nous avons utilisé la spectroscopie RMN pour déduire les sites chimiques de réticulation de l'EVA. Le pontage entre, d'un côté, des groupements méthyles situés en bout des unités dérivées de l'acétate de vinyle, et de l'autre, des carbones secondaires de la chaîne principale, semble être la voie privilégiée. Par la suite, l'influence du taux de réticulation de l'EVA sur ses propriétés et sa microstructure a été étudiée. Le changement des propriétés optiques et diélectriques semble trop faible pour servir à l'évaluation du degré de réticulation. L'analyse des propriétés calorimétriques et de la microstructure montre en revanche de réels changements, tant sur l'enthalpie liée à la réaction de réticulation, que sur la cristallisation et sa cinétique. La méthode basée sur l'évolution de l'enthalpie de « réticulation », qui est simple et rapide à mettre en œuvre, sous-évalue toutefois le degré de réticulation réel lorsque les agents de réticulation sont en excès au sein de la matrice EVA et conduit également à des imprécisions si la

formulation d'agents réticulants comporte des mélanges à cinétique de décomposition différente. La méthode calorimétrique, basée sur le suivi de l'exotherme de cristallisation, dite méthode « Melt-Freeze », conduit à de meilleures corrélations avec les résultats de référence obtenus par rhéologie. Elle présente l'avantage d'être indépendante du type d'agent de réticulation et de sa quantité. Néanmoins, ces deux méthodes calorimétriques restent destructives. Pour pallier à cela, une méthode basée sur des mesures spectroscopiques Raman a également été mise en place. L'analyse chimométrique de ces mesures révèle la faible variation des spectres bruts en fonction du degré de réticulation, jusqu'au point de permettre de remonter à l'évolution de celui-ci. Ainsi, il en ressort deux méthodes de détermination du taux de réticulation fiables de l'EVA, pouvant être facilement implémentées en industrie : la méthode « Melt-Freeze » et l'analyse chimométrique de spectres Raman.

Une seconde voie pour diminuer les coûts de production d'électricité consiste en le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation plus rapide et plus économe en énergie. Pour ce faire, une encapsulation partant de formulations acryliques liquides et photopolymérisables a été privilégiée. Un premier axe d'étude dans ce cadre, s'est focalisé sur la rhéologie de ces produits. Ainsi, certains de ces matériaux, servant de supports aux cellules photovoltaïques, possèdent un comportement rhéofluidifiant avec une contrainte seuil. Cela permet, d'une part, de diminuer leur viscosité sous fort taux de cisaillement, facilitant leur dépôt, et d'autre part, d'assurer leur bonne tenue mécanique avant leur polymérisation. Les formulations servant à encapsuler les cellules, quant à elles, se caractérisent par un comportement rhéologique de type newtonien avec une faible viscosité, de manière à éviter les défauts et à augmenter la productivité. Ensuite, le deuxième axe étudié autour de ce nouveau procédé a été celui de la cinétique de photopolymérisation des différentes familles d'encapsulants liquides. Le contrôle de cette cinétique dans les conditions d'irradiation les plus proches de celles du procédé en développement a été effectué par le suivi de la température de transition vitreuse. Cette étude a validé le fait que la réaction pouvait avoir lieu en moins d'une minute, temps considéré comme limite supérieure pour assurer la pertinence de ce nouveau procédé. Dans ce deuxième axe aussi, nous avons utilisé l'analyse par spectroscopie Raman pour montrer l'effet inhibiteur du dioxygène sur la polymérisation et ce en fonction de l'épaisseur d'encapsulant. Cette même technique couplée à des mesures diélectriques et rhéologiques a permis de suivre la cinétique de conversion en temps réel et de mettre en évidence un effet de percolation caractéristique de la transition « sol-gel ». Un troisième et dernier axe d'étude a été celui de l'impact de l'encapsulation sur l'intégrité physique des cellules et sur leurs performances électriques. Quel que soit le procédé d'encapsulation employé, les performances trouvées ont été comparables, et ce malgré une notable surépaisseur dans le cas des formulations acryliques, ce qui laisse penser qu'à épaisseur égale, ces dernières devraient conduire à des meilleures performances électriques que l'encapsulant en film EVA. Par ailleurs, le comportement après vieillissement des nouvelles formulations

acryliques étudiées dans cette thèse est tout à fait équivalent à celui des encapsulants classiques à base d'EVA. Ainsi, le nouveau procédé en cours de développement semble être une voie prometteuse.

Cette thèse a donc permis d'analyser différents schémas permettant de réduire les coûts de production d'électricité liés à l'étape d'encapsulation des cellules.

En perspectives, des analyses plus élaborées de la microstructure, en suivant, par exemple, la cristallisation de l'EVA par couplage de la spectroscopie Raman et de la diffraction WAXS lors du refroidissement, constitueraient un axe de recherche intéressant. En effet, après avoir calibré les mesures du spectromètre Raman avec les analyses aux rayons X, il serait possible d'étudier des effets tels que celui du refroidissement en sortie de fabrication, sur les propriétés de l'encapsulant.

Des analyses supplémentaires par spectroscopie RMN, avec l'appui des méthodes chimiométriques, permettraient de mieux éclaircir le mécanisme de la réaction de réticulation de l'EVA. Il est par exemple intéressant de chercher à savoir si la première formation de radicaux libres par décomposition du peroxyde se produit sur la chaîne carbonée principale ou sur le groupement latéral des unités dérivées de l'acétate de vinyle.

L'analyse chimiométrique des spectres Raman pour la détermination du degré de réticulation de l'EVA a permis d'ouvrir une piste de contrôle non destructif. Dans de futurs essais, il serait intéressant de tester cette méthode à travers des modules PV. Un spectromètre Raman pourrait ainsi être installé directement sur la ligne de production en sortie de laminateur.

A propos du second axe de recherche, celui relatif au développement d'un nouveau procédé, la rhéologie des formulations en adéquation avec les besoins du procédé, tels que la recherche d'une absence totale de défauts, reste un axe d'optimisation. Egalement, une diminution de l'épaisseur d'encapsulant n'entraînant pas de défauts pourrait être une piste future de recherche. Finalement, il sera nécessaire de chercher à maximiser les propriétés optiques des encapsulants employés.



# **Table des annexes**

Annexe A : Simulation de la copolymérisation de l'EVA

Annexe B : Indexation des bandes vibrationnelles de l'EVA

Annexe C : Spectres RMN de l'EVA

Annexe D : Impact de la réticulation sur la cristallinité

Annexe E : Calcul du WAIST des spectromètres Raman

## Annexe A : Simulation de la copolymérisation de l'EVA

### A.1 Equation de copolymérisation statistique

Pour maîtriser le procédé de copolymérisation statistique, plusieurs modèles de simulation ont été publiés. Les premiers travaux développés au début du 20ème siècle par Mayo et Lewis contribuèrent fortement à la compréhension de la copolymérisation radicalaire [19]. Leur modèle présume que seule la dernière unité constitutive de la chaîne en croissance, celle qui porte le radical libre en propagation, détermine la réactivité du macro-radical en copolymérisation. Ce modèle est qualifié de Markovien de premier ordre ou de modèle terminal.

L'incohérence observée pour certains copolymères a poussé au développement de nouveaux modèles qui prennent en compte, par exemple, la réactivité de la pénultième unité monomère de la chaîne en croissance [153,154] ou encore, la structure des comonomères. En 2002, Filley *et al.* ont démontré que dans le cas de l'EVA, la prise en compte de l'influence de l'unité pénultième sur la réactivité des macroradicaux a un effet négligeable sur les résultats obtenus par la simulation de sa copolymérisation [155]. Ce modèle ne sera donc pas pris en compte dans cette étude.

Lors de la copolymérisation statistique, les macroradicaux et les monomères ne possédant pas tous la même réactivité vis-à-vis de la réaction de propagation. Par conséquent la composition des chaînes de copolymère en formation à un instant donné est déterminée non seulement par les concentrations des espèces impliquées mais aussi par leurs réactivités relatives. Si l'on considère le modèle « terminal » de Mayo et Lewis, il existe donc  $2^n$  possibilités de réactions de propagation en présence de  $n$  monomères. De plus, il est à noter que la vitesse d'amorçage ainsi que les réactions de terminaison sont aussi directement impactés lors de la copolymérisation comme le précise A. Guyot [20].

Dans le cas d'une copolymérisation binaire (monomère  $M_1$  et  $M_2$ ), quatre réactions de propagation peuvent se présenter :



où  $P_1'$  et  $P_2'$  sont les chaînes réactives (macro-radicaux) ayant comme unité constitutive terminale, celle issue des monomères  $M_1$  et  $M_2$  respectivement. Chacune de ces réactions de propagation possède sa propre constante

cinétique  $k_{ij}$ , où  $i$  indique la nature du radical propageant et  $j$  représente la nature du monomère ajouté à la chaîne. Il est alors possible de définir les rapports de réactivité  $r_i$  suivant :

$$r_i = \frac{k_{ii}}{k_{ij}} \quad (\text{A-5})$$

avec  $i$  et  $j$  égal à 1 ou 2 dans le cas de la copolymérisation binaire, et  $i \neq j$ . Lorsque  $r_i > 1$ , cela signifie que l'unité monomère  $M_i$  s'ajoutera préférentiellement à  $P_i$ . Inversement, quand  $r_i < 1$ ,  $P_j$  réagira d'avantage avec  $M_i$ . Enfin avec  $r_i = 0$ ,  $M_i$  ne peut s'homopolymériser, et lorsque les deux rapports de réactivité sont nuls, la tendance sera à l'obtention d'un copolymère parfaitement alterné.

Il est possible de calculer les cinétiques de consommation des monomères, égales à leur vitesse d'incorporation dans le monomère comme suit [17,22]:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[P_1][M_1] + k_{21}[P_2][M_1] \quad (\text{A-6})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[P_1][M_2] + k_{22}[P_2][M_2] \quad (\text{A-7})$$

La composition instantanée du copolymère est alors obtenue par la division des deux équations précédentes (A-6) et (A-7) :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[P_1][M_1] + k_{21}[P_2][M_1]}{k_{12}[P_1][M_2] + k_{22}[P_2][M_2]} \quad (\text{A-8})$$

On suppose qu'un régime stationnaire s'établit ce qui se traduit par une concentration constante des radicaux libres et donc par leur vitesse d'inter-conversion étant la même :

$$k_{12}[P_1][M_2] = k_{21}[P_2][M_1] \quad (\text{A-9})$$

Ainsi, en introduisant les rapports de réactivité à l'équation (A-9), on obtient l'équation de copolymérisation donnant accès à la composition instantanée du copolymère en formation [17,22]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (\text{A-10})$$

## A.2 Détermination de la distribution des séquences

Une approche probabiliste permet de déterminer la distribution des séquences *Ethylène (E)* et *Actétate de vinyle (VA)* le long de la chaîne du copolymère [17,22]. Le modèle suivant prend l'hypothèse que la réaction se fait dans un réacteur idéalement mélangé, c'est-à-dire que l'existence d'une séquence ne dépend pas de son environnement immédiat. Ainsi, pour chaque diade formée, on applique le théorème des probabilités composées comme suit :

$$P(P_i M_j) = P(P_i) \cdot P_{ij} \quad (\text{A-11})$$

où  $i$  et  $j$  sont égales à 1 ou 2.  $P_{ij}$  est la probabilité conditionnelle de l'évènement  $M_j$  sachant que  $P_i$  est réalisé : elle conditionne l'addition de  $M_j$  au centre actif  $P_i$ . Cette probabilité conditionnelle est égale à la vitesse de formation de la diade  $P_i M_j$  divisée par la somme des cinétiques des réactions possibles avec le centre actif  $P_i$  :

$$P_{ij} = \frac{k_{ij}[P_i][M_j]}{k_{ij}[P_i][M_j] + k_{ii}[P_i][M_i]} = \frac{k_{ij}[M_j]}{k_{ij}[M_j] + k_{ii}[M_i]} \quad (\text{A-12})$$

avec  $i$  et  $j$  égales à 1 ou 2 et  $i \neq j$ . La probabilité  $P_{ij}$  est complémentaire de  $P_{ii}$ . De plus, si l'on introduit les rapports de réactivité  $r_i$  et  $r_j$  ainsi que le rapport instantané des comonomères  $x_{monomères} = [M_i]/[M_j]$ , un système de deux équations est déduit :

$$P_{12} = \frac{1}{1+r_1 x} = 1 - P_{11} \quad (\text{A-13})$$

$$P_{21} = \frac{1}{1+r_2/x} = 1 - P_{22} \quad (\text{A-14})$$

Pour déterminer la probabilité de trouver la diade  $M_i M_j$  dans le copolymère, il reste à définir la probabilité d'existence d'une séquence :  $P(M_i)$ . La somme des probabilités relatives d'existence d'une séquence de l'ensemble  $\Omega = \{M_1, M_2\}$  est  $P(\Omega) = 1$ . Ainsi la probabilité  $P(M_i)$  de trouver  $M_i$  dans la chaîne est égale à la fraction molaire  $F_i$  de  $i$  dans le copolymère :

$$P(M_i) = \frac{d[M_i]}{d[M_i] + d[M_j]} = F_i \quad (\text{A-15})$$

On en déduit la probabilité d'avoir une diade  $M_i M_j$  dans le copolymère en combinant les équations (1-33) et (1-37),

$$P(M_i M_j) = P(M_i) \cdot P_{ij} = F_i \cdot P_{ij} \quad (\text{A-16})$$

De plus, les événements (unités, diades, triades) sont incompatibles deux à deux puisque le modèle de Mayo et Lewis suit une loi dont la variable dépend uniquement de l'évènement précédent (modèle « terminal »). Ainsi,

$$\begin{aligned} P(M_i M_i + M_i M_j) &= P(M_i M_j) + P(M_i M_i) - P\left(M_i M_i \cap M_i M_j\right) \\ &= P(M_i M_j) + P(M_i M_i) \\ &= P(M_i) \cdot P_{ij} + P(M_i) \cdot P_{ii} \\ &= P(M_i) \cdot (P_{ij} + P_{ii}) \end{aligned}$$

$$= P(M_i) = F_i \quad (\text{A-17})$$

Donc la somme des diades  $M_iM_i$  et  $M_iM_j$  est égale au nombre d'unités  $M_i$  insérées dans le copolymère. En appliquant l'effet de réversibilité des diades dans un copolymère de longueur infinie, on aura :

$$P(M_iM_j) = P(M_jM_i) \quad (\text{A-18})$$

$$P(M_i) \cdot P_{ij} = P(M_j) \cdot P_{ji} \quad (\text{A-19})$$

On retrouve ainsi l'équation de copolymérisation simplifiée (1-28) :

$$X_{\text{copolymère}} = \frac{P(M_1)}{P(M_2)} = \frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1+r_1x}{1+r_2/x} \quad (\text{A-20})$$

Cette réversibilité s'applique également aux triades,

$$P(M_iM_jM_i) = P(M_jM_iM_i)$$

La probabilité de trouver une unité  $M_i$  dans la chaîne copolymère est égale à la somme des probabilités des triades centrées en  $M_i$  :

$$P(M_iM_iM_i) + P(M_iM_iM_j) + P(M_jM_iM_i) + P(M_jM_iM_j) = P(M_i) \quad (\text{A-21})$$

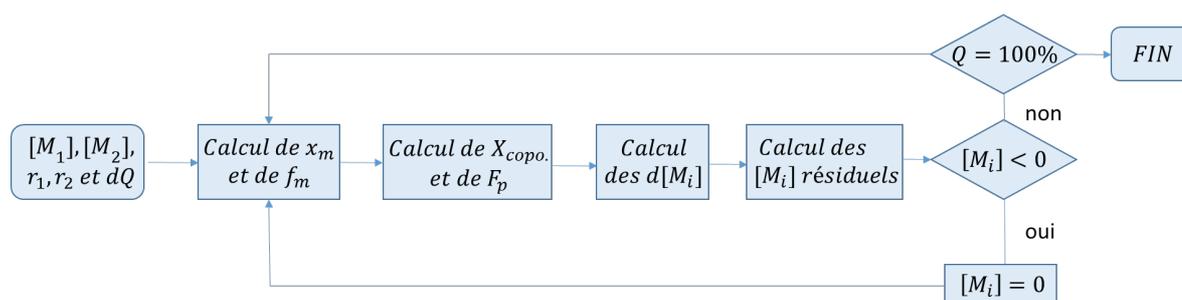
L'équation (1-33) est alors généralisable. La probabilité de trouver une séquence de  $n$  unités de  $M_i$  est égale à :

$$P(nM_i) = P(M_i) \cdot P_{ii}^{n-1} \quad (\text{A-22})$$

Alamo *et al.* confirma, grâce à des mesures RMN  $^{13}\text{C}$ , la bonne répartition statistique des unités éthylènes et acétate de vinyle le long de la chaîne copolymère d'EVA [40].

### A.3 Dérive de composition

A partir des équations susmentionnées, une intégration numérique permet de simuler la composition instantanée d'un copolymère statistique ainsi que la probabilité de répartition des unités monomères tout au long de la chaîne en formation. Pour cela, en suivant l'algorithme proposé par T. Hamaide (Figure A-1) [156], la copolymérisation de l'EVA peut être simulée sous code VBA du logiciel Excel.



**Figure A-1** - Organigramme de l'algorithme de copolymérisation proposé par T. Hamaide [156]

Les quantités initiales des comonomères  $M_1$  et  $M_2$ , leurs rapports de réactivités  $r_1$  et  $r_2$ , ainsi que le pas de conversion  $dQ$  sont nécessaires pour initier la simulation. Le rapport molaire des monomères  $x_m$  ainsi que leur fraction  $f_m$  sont par la suite déduits. En appliquant l'équation de copolymérisation (A-10), l'algorithme calcule le rapport molaire  $X_{copo}$  et la fraction molaire  $F_p$  du copolymère en formation. Les quantités initiales de monomères sont ensuite incrémentées jusqu'à conversion totale des deux monomères ( $Q = 100\%$ ). La boucle  $[M_i] = 0$  de l'algorithme prend en compte le fait que la copolymérisation peut se faire dans des conditions non stœchiométriques, ce qui signifie qu'un monomère peut s'homopolymériser lorsque le second réactif est entièrement consommé.

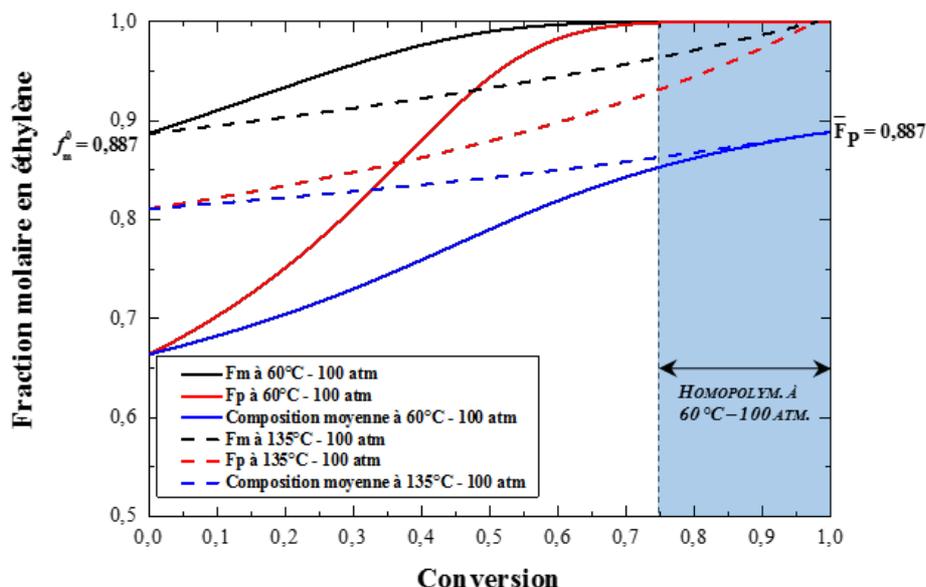
Dans un premier temps, il est question de comprendre les conséquences du procédé sur le copolymère final. Ratzsch *et al.* montrent que la température et la pression influent fortement sur le rapport de réactivité de l'éthylène, comme l'indique la Tableau A-1.

**Tableau A-1**- Evolution des rapports de réactivité des monomères Ethylène (Eth) et Acétate de vinyle (AV) en fonction des conditions expérimentales.

$T(^{\circ}C)$	$P(atm)$	$r_{Eth}$	$r_{AV}$
60	100	0,16	1,12
135	100	0,49	1,02
220	2000	1,2	1,1

En prenant appui sur les rapports de réactivités du Tableau A-1, l'évolution des fractions molaires d'éthylène sont suivies durant la copolymérisation de l'EVA. Pour rappel, les grades d'EVA employés comme encapsulant photovoltaïque sont généralement composés de 28% ou 33% en masse d'acétate de vinyle soit 11,3% et 13,8% molaire respectivement.

Ainsi la Figure A-2 suit, pour différentes conditions opératoires, l'évolution de la composition en éthylène dans le monomère réactif et dans le copolymère en formation pour un mélange initial de monomère composé à 88,7 % molaire d'éthylène (soit 28 % en masse d'acétate de vinyle).



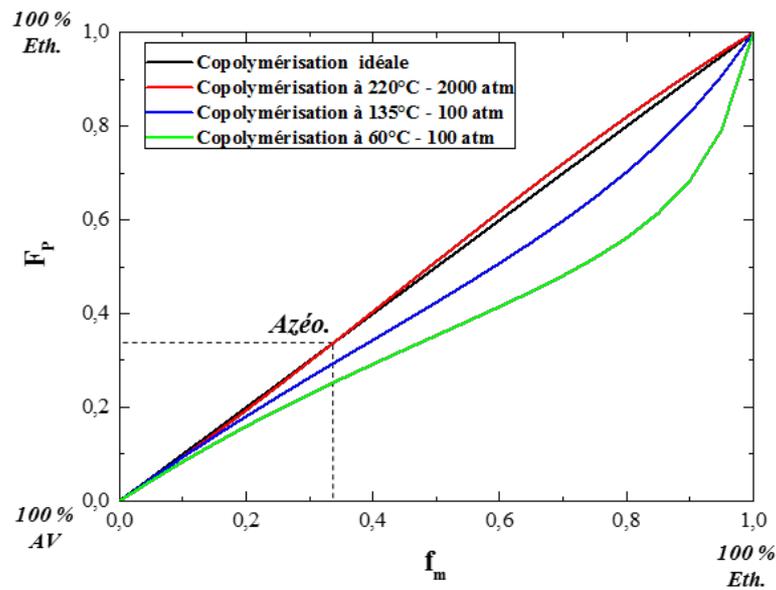
**Figure A-2** - Variation de la fraction d'éthylène au sein du mélange monomère et du copolymère en formation en fonction du taux de copolymérisation. La teneur moyenne en éthylène du copolymère formé depuis le départ est nommé « composition moyenne ».

Dans le cas d'une copolymérisation effectuée à 60 °C et 100 atm, l'acétate de vinyle a totalement polymérisé à 75% de la conversion totale des monomères. Au-delà, uniquement l'éthylène s'homopolymérise. La dérive de composition est bien moins marquée lorsque la copolymérisation s'effectue à 135°C et 100 atm puisque uniquement 4% d'éthylène homopolymérise.

Il est à noter que la composition moyenne finale du copolymère  $\bar{F}_p$  est égale à la composition initiale du monomère  $f_m^0$ , confirmant ainsi la conversion totale ( $\bar{F}_p = f_m^0 = 0,887$ ).

Le changement de composition en teneur d'éthylène dans le copolymère  $F_p$  est illustré Figure A-3 en fonction de la teneur en éthylène dans le mélange de monomère  $f_m$ , ceci pour différentes conditions opératoires résumées dans le Tableau A-1. La dérive de composition du copolymère diminue ainsi avec l'augmentation de la température.

Pour se situer dans un comportement *quasi* idéal de copolymérisation, c'est-à-dire un mélange azéotropique ( $r_1 r_2 = 1$ ), le procédé de fabrication de l'EVA se fait dans des conditions extrêmes (cf. §1.3.1.3), c'est-à-dire aux alentours de 220 °C et 2000 atm. L'éthylène est alors supercritique ce qui le rend plus sensible à l'attaque radicalaire (cf. Tableau A-1).



**Figure A-3** - Composition instantanée du copolymère  $F_p$  en fonction de la composition instantanée du monomère  $f_m$  sous différentes conditions expérimentales.

Lorsque les deux rapports de réactivité sont supérieurs à l'unité, le diagramme de composition instantanée présente une composition azéotrope. Cela se présente quand l'EVA est copolymérisé à 220°C et 2000 atm avec  $F_p = f_m = 0,333$ . Ce mélange azéotrope se traduit par un arrêt de la dérive de composition.

Dans le cas de la production d'EVA comme encapsulant PV, la dérive de composition est minime, mais est cependant présente puisque l'on ne situe pas au niveau de l'azéotrope.

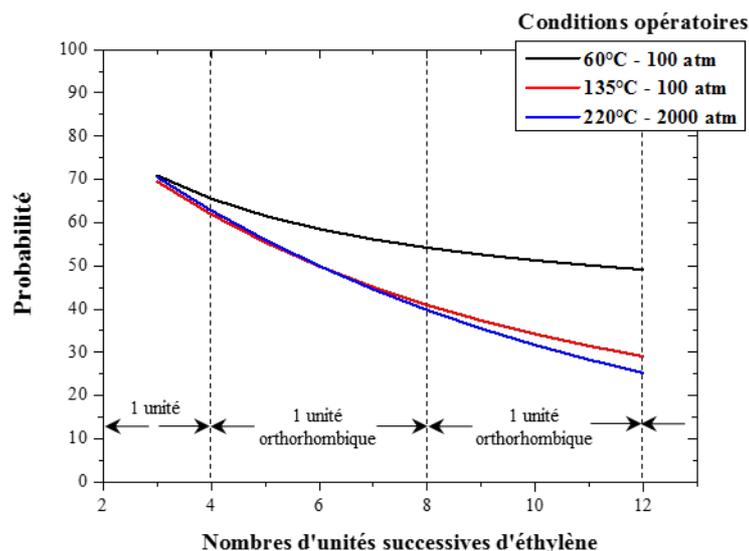
#### A.4 Distribution des séquences

Les rapports de réactivité, influencés par les conditions opératoires, viennent directement impacter la distribution des unités monomères réparties le long de la chaîne polymère, ce qui se traduit par un changement de la distribution des séquences. Au moyen des probabilités expliquées en A.2, la distribution des différentes triades sont déduites et résumées dans le Tableau A-2.

**Tableau A-2** - Probabilités de trouver les triades d'éthylène (E) et d'acétate de vinyle (A) le long de la chaîne copolymère formée. Les différentes conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau A-1.

	<i>EEE</i>	<i>EAE</i>	<i>EEA</i>	<i>AEE</i>	<i>EAA</i>	<i>AAE</i>	<i>AEA</i>	<i>AAA</i>
<b>60°C / 100 atm</b>	70,88	9,68	7,37	7,37	0,77	0,77	3,08	0,08
<b>135°C / 100 atm</b>	69,48	9,54	8,84	8,84	0,84	0,84	1,54	0,08
<b>220°C / 2000 atm</b>	70,47	8,31	8,60	8,60	1,36	1,36	1,07	0,23

Peu de changements de distribution des triades sont à remarquer entre les différents procédés. Cependant si l'on observe les probabilités de différentes longueurs de séquences « homopolymères » d'éthylène (Figure 0-4), la tendance change. L'EVA procédé à 60°C et 100 atm présente une plus forte probabilité de générer de longues chaînes d'éthylène du fait de l'homopolymérisation observée en Figure A-2. Ce dernier point explique également le comportement semblable des probabilités de répartition des séquences d'éthylène à 135 °C / 100 atm et à 220 °C / 2000 atm. Ces deux derniers procédés diffèrent l'un de l'autre par leur distribution de séquences : dans le cas extrême à 220 °C / 2000 atm, la distribution des séquences présente une meilleure répartition qu'aux conditions opératoires 135 °C / 100 atm.



**Figure 0-4** - Probabilités d'observer une séquence de n unités d'éthylène de suite dans le copolymère formé pour différents procédés.

Enfin, une unité orthorhombique de polyéthylène est composée de deux motifs d'éthylène (soit quatre motifs – CH<sub>2</sub>-). Il est alors possible d'estimer la probabilité d'apparition de ces unités en fonction des conditions opératoires. Ainsi, la probabilité d'avoir douze unités successives d'éthylène est de 25 % pour les conditions opératoires les plus proches du procédé de production de l'EVA. Ces douze unités peuvent représenter jusqu'à trois unités orthorhombiques de PE. On souligne alors l'importance des conditions opératoires sur la capacité du polymère final à cristalliser, mais également à réticuler.

## Annexe B : Indexation des bandes vibrationnelles de l'EVA

La spectroscopie Raman, technique détaillée dans le Chapitre 2, permet de révéler les liaisons chimiques présentes au sein du matériau étudié. Le spectre de l'EVA 33% AV est présenté dans la Figure A-1. L'attribution de chacune des bandes de l'EVA est reportée dans le Tableau A-1.

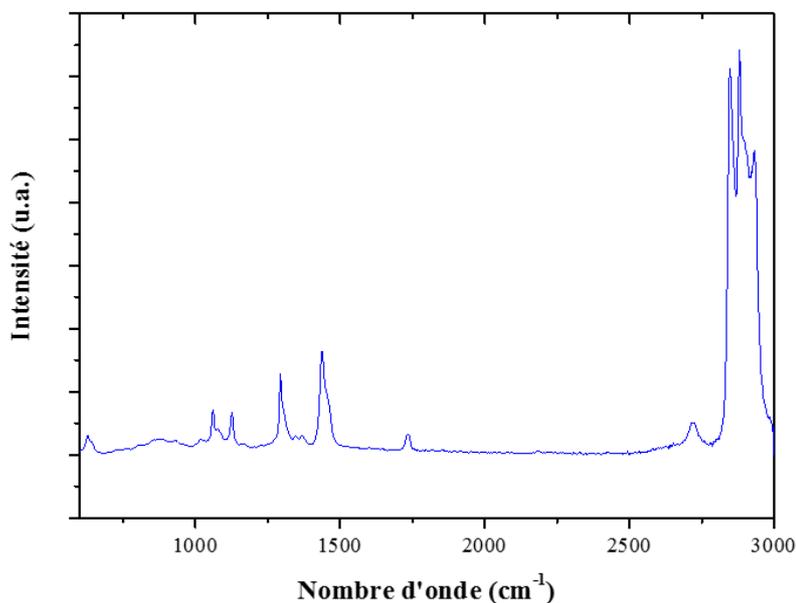


Figure A-1 – Spectre Raman de l'EVA 33% AV.

Tableau A-1 - Attribution des bandes spectrales Raman de l'EVA [101,132,157].

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Unité dérivée	Mode
629	Acétate de vinyle	$\delta(\text{O} - \text{C} = \text{O})$
1063	Ethylène	$\nu^{AS}(\text{C} - \text{C})$
1126	Ethylène	$\nu^S(\text{C} - \text{C})$
1298	Ethylène	$t(\text{CH}_2)$
1330	Ethylène / Acétate de vinyle	$\omega(\text{CH}_2)$
1439	Ethylène	$\delta(\text{CH}_2)$
1461	Ethylène	$\delta(\text{CH}_2)$
1740	Acétate de vinyle	$\nu(\text{C} = \text{O})$
2848	Ethylène / Acétate de vinyle	$\nu^S(\text{CH}_2 \text{ ou } \text{CH}_3)$
2881	Acétate de vinyle	$\nu^S(\text{CH}_3)$
2915	Ethylène / Acétate de vinyle	$\nu^{AS}(\text{CH}_2)$
2935	Ethylène / Acétate de vinyle	$\nu^{AS}(\text{CH}_2)$

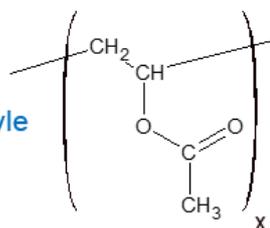
$\delta$  déformation,  $\nu^S$  élongation symétrique,  $\nu^{AS}$  élongation antisymétrique,  $t$  torsion,  $\omega$  agitation

## Annexe C : Spectres RMN de l'EVA

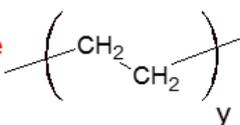
Les spectres RMN liquide obtenus nous ont permis de mettre en évidence la présence des espèces suivantes :

- Motifs Polymériques :

- ● Motifs poly acétate de vinyle

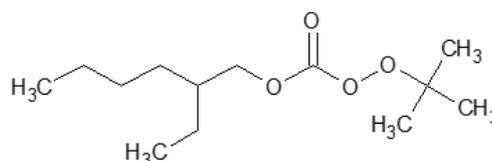


- ▲ Motifs polyéthylène

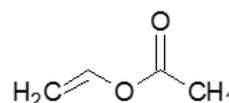


- Molécules organiques :

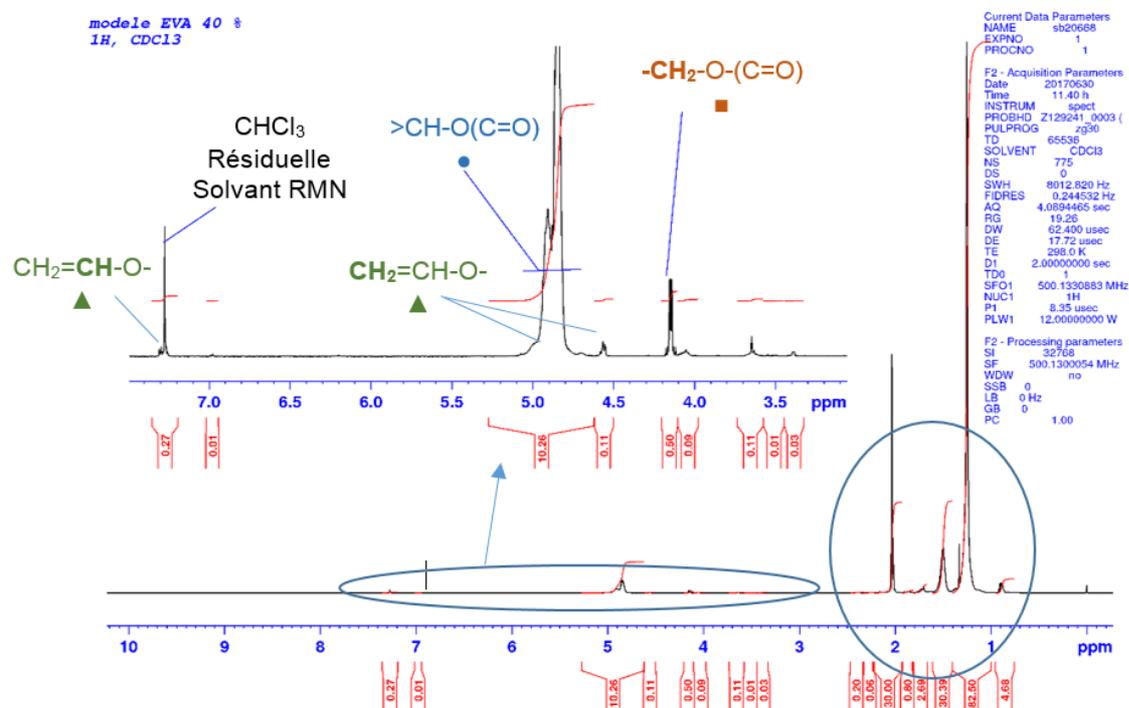
- ■ Luperox TBEC

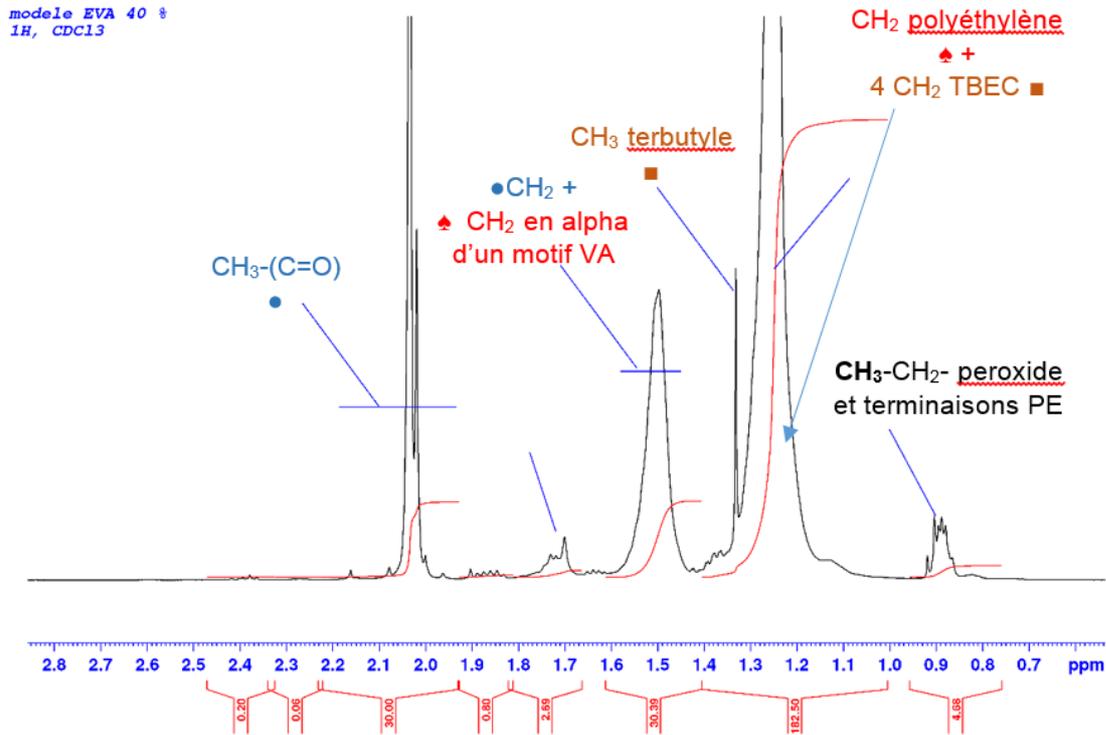


- ▲ Acétate de vinyle monomère

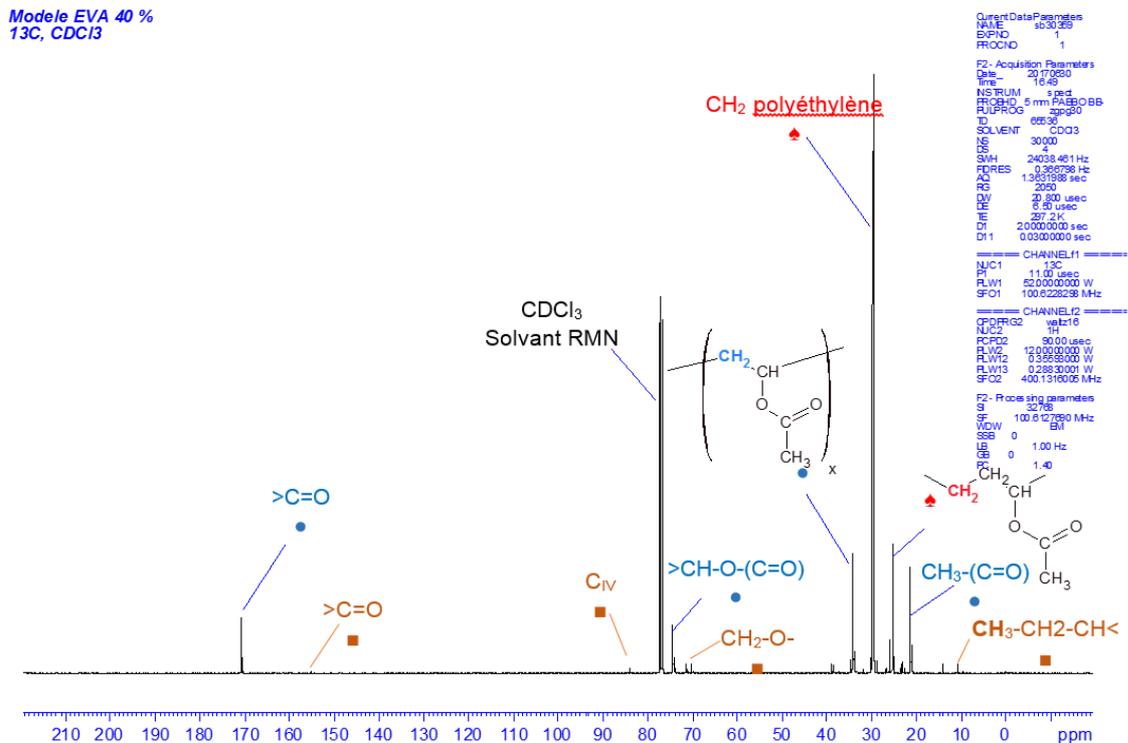


Le spectre RMN  $^1\text{H}$  liquide obtenu est présenté ci-dessous :





Le spectre RMN <sup>13</sup>C obtenu est présenté ci-dessous avec l'interprétation des signaux majeurs. A noter que le monomère acétate de vinyle est en trop faible teneur pour être détecté en RMN <sup>13</sup>C.



*Analyse quantitative*

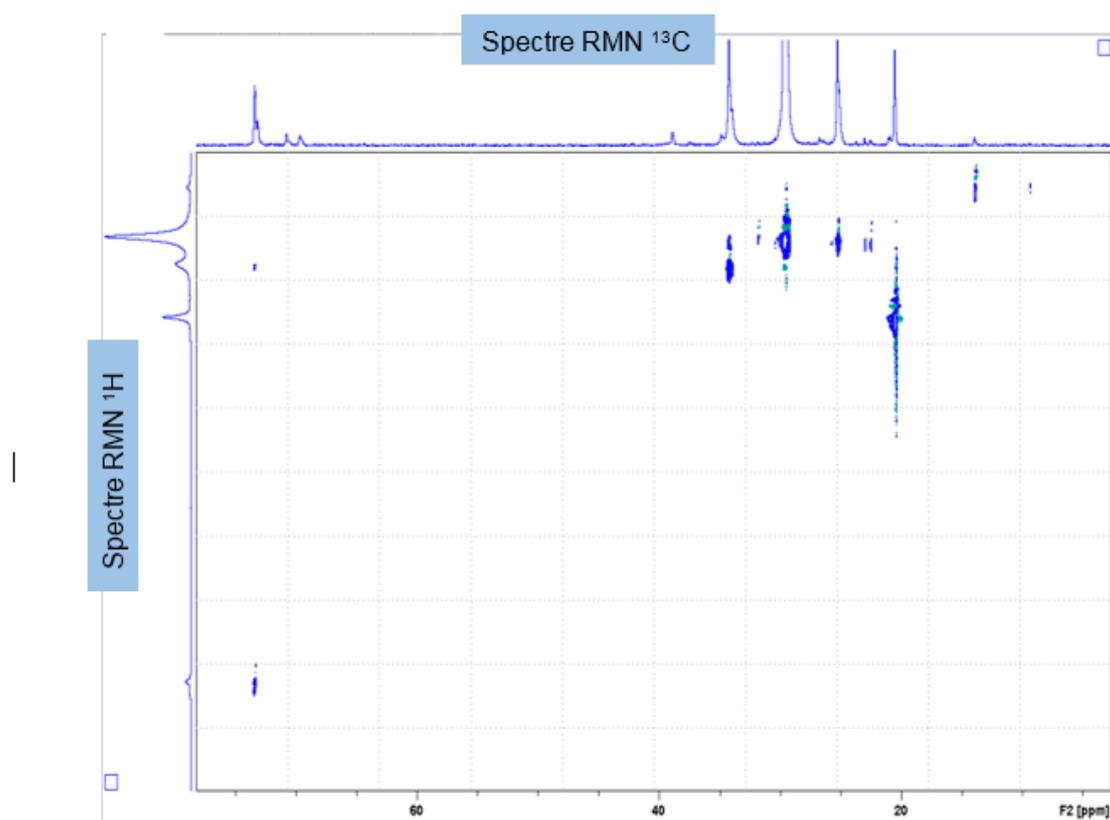
A partir de l'intégration du spectre RMN  $^1\text{H}$ , nous avons quantifié en relatif les différents motifs polymériques et le peroxyde. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant en % poids relatif.

Composé chimique	% poids relatif
Peroxyde TBEC	2,7
Motif polyacétate de vinyle	39,0
Motif PE	58,3

Soit un EVA contenant 40.1 % poids de motifs acétate de vinyle.

*2D INEPT :*

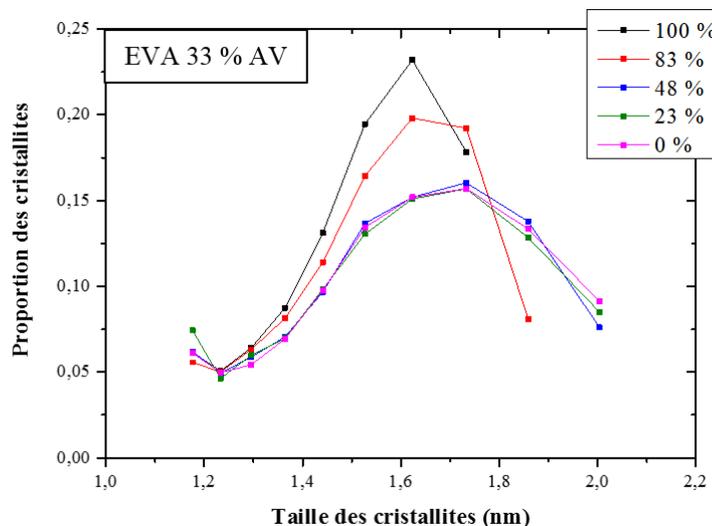
Ces expériences étant beaucoup plus longues, les INEPT 2D n'ont été réalisées que pour deux échantillons : l'EVA non réticulé et l'EVA réticulé 100 %. La carte 2D (corrélation  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  avec acquisition  $^{13}\text{C}$ , de l'échantillon réticulé 100% est présentée ci-dessous :



La carte 2D obtenue nous a permis de valider notre interprétation, du carbone  $^{13}\text{C}$ . Par contre, le signal  $^1\text{H}$  vers 2.2 ppm qui semblait grandir lorsque le taux de réticulation augmentait, est de trop faible intensité pour être corrélé.

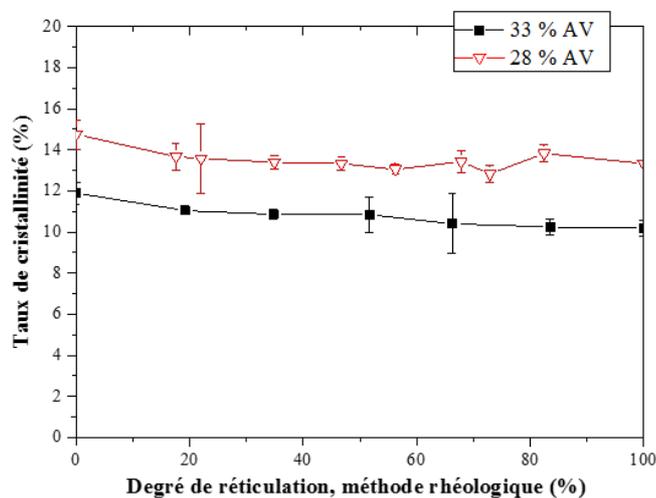
## Annexe D : Impact de la réticulation sur la cristallinité

Le tracé des distributions de tailles des cristallites de l'EVA 33 % AV est illustré en Figure A-1.

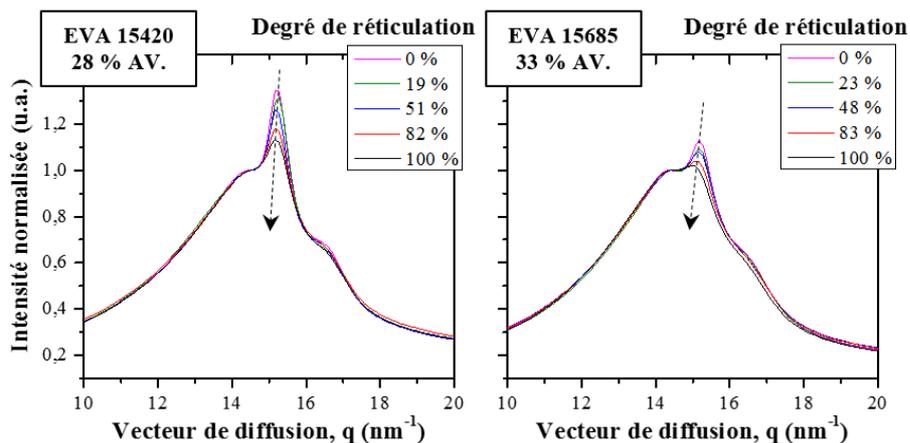


**Figure A-1** - Distribution des tailles des cristallites de l'EVA 33% AV, déterminée par la méthode de DSC SSA.

Après avoir observée le resserrement de la distribution des tailles des cristallites lors de la réticulation à l'aide de la technique de DSC-SSA, nous avons souhaité comprendre l'impact de cette dernière sur la cristallinité. Il semblerait que la réticulation fasse diminuer que légèrement la cristallinité mesurée par DSC (Figure A-7). Pour confirmer cela, les mesures WAXS des échantillons EVA réticulés à différents degrés sont illustrées en Figure A-3. Plus le degré de réticulation est élevé, plus la cristallinité diminue.

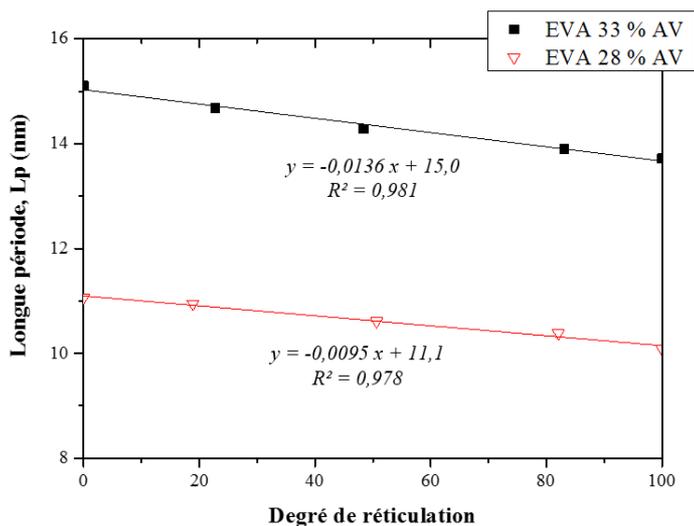


**Figure A-2** - Evolution de la cristallinité (évaluée par DSC) en fonction du degré de réticulation évalué par la méthode rhéologique. Les mesures DSC de l'enthalpie de fusion ont été effectuées après effacement de l'histoire thermomécanique. L'offset observé entre les deux échantillons traduit la différence de teneur en AV (plus le copolymère est riche en AV, moins il sera cristallin).



**Figure A-3** – Evolution des diffractogrammes WAXS des EVA 28 % AV (gauche) et 33 % AV (droite) à différents degrés de réticulation. Diffractogrammes normalisés par le maximum du halo amorphe.

Les mesures SAXS, quant à elles, révèlent une diminution de la longue période (périodicité de l'alternance de la phase amorphe et de la phase cristalline) avec l'augmentation du degré de réticulation comme le montre la Figure A-4. La variation reste cependant faible.

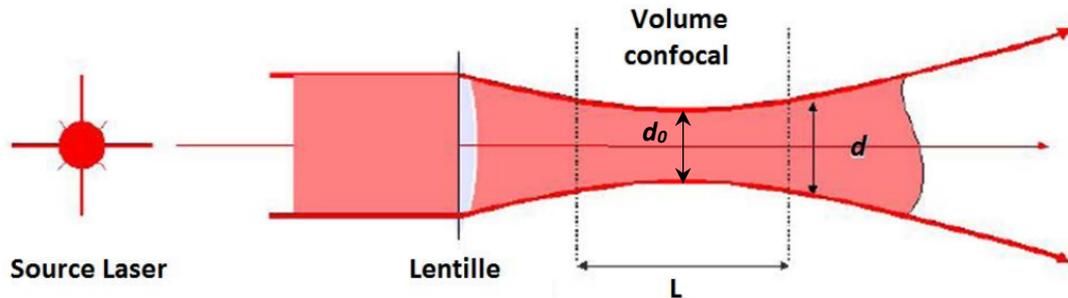


**Figure A-4** – Evolution de la longue période pour l'EVA 28 % et 33 % AV en fonction de leur degré de réticulation évalué par rhéologie.

Ainsi, lors de la réticulation, la cristallinité diminue (DSC et WAXS) et les sites de cristallisation sont plus proches (SAXS). De plus, un resserrement de la distribution de la taille des cristallites vers les plus petites dimensions est observé par la méthode de DSC-SSA lors de la réticulation. Il semblerait alors que la réticulation provoque une multiplication des sites de cristallisation, certainement la division des plus grosses cristallites en plusieurs plus petites cristallites.

## Annexe E : Calcul du WAIST des spectromètres Raman

La zone confocale du laser dans l'échantillon a la forme d'un sablier dit "WAIST". Il se caractérise par deux distances principales:  $d$ , le diamètre central du laser focalisé et  $L$ , la profondeur du volume analysé.



**Figure A-1** - Représentation graphique du volume d'analyse d'un laser dit "WAIST" (source : Thèse S. Chaudemanche 2013 – Univ. Lorraine).

Les équations pour calculer ces longueurs caractéristiques des lasers diffèrent selon l'emploi d'une lentille convergente ou d'un objectif de microscope (Tableau A-1).

**Tableau A-1** - Equations permettant de calculer les caractéristiques du WAIST selon l'optique employée.

	$d_0$	$L$
<b>Objectif de microscope</b>	$\frac{1,22 \lambda}{N.A.}$	$\frac{4 n \lambda}{N.A.^2}$
<b>Lentille convergente</b>	$\frac{4 f \lambda}{\pi \phi}$	$\frac{16 n \lambda f^2}{\pi \phi^2}$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde du laser (en nm),  $n$  l'indice optique du matériau (typiquement aux alentours de 1,5 pour les polymères),  $N.A.$  l'ouverture optique du laser (valant 0,9 pour l'objectif x100 du spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon LabRam) et  $\phi$  le diamètre du faisceau laser incident arrivant sur la lentille (de 2,6 mm pour les spectromètres Raman Kaiser RXN1 et RXN2).

# Bibliographie

- [1] JRC Science for policy report : PV Status report, 2016.
- [2] Lazard's levelized cost of energy analysis - version 10.0, 2016.
- [3] Photovoltaics report - Fraunhofer ISE, 2017.
- [4] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Reports / Downloads, (n.d.). /Reports/Downloads/ (accessed February 2, 2017).
- [5] M. Kempe, Overview of scientific issues involved in selection of polymers for PV applications, in: 2011 37th IEEE Photovolt. Spec. Conf. PVSC, 2011: pp. 000085–000090.
- [6] E.F. Cuddihy, Photovoltaic module encapsulation design and materials selection, volume 1, abridged, in: 1982. <http://adsabs.harvard.edu/abs/1982pmed....1R....C> (accessed August 7, 2016).
- [7] E.F. Cuddihy, C.D. Coulbert, R.H. Liang, A. Gupta, P. Willis, B. Baum, Applications of ethylene vinyl acetate as an encapsulation material for terrestrial photovoltaic modules, 1983. <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19830021538> (accessed August 7, 2016).
- [8] J. Perlin, From Space to Earth: The Story of Solar Electricity, Aatec Publications, 1999.
- [9] R.F. Lange, Y. Luo, R. Polo, J. Zahnd, The lamination of (multi) crystalline and thin film based photovoltaic modules, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011) 127–133.
- [10] S. Wang, X. Sun, Y. Wu, Y. Huang, N. Shephard, G. Beaucarne, Double-glass PV modules with silicone encapsulation, (n.d.).
- [11] G. Odian, Principles of Polymerization, Wiley, 2004.
- [12] A. Standard, G173-03, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface"; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/G0173-03R08, (n.d.).
- [13] E. Lyons, J.J. Leahy, K. Hayes, A study of ageing in acrylic adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 21 (2001) 35–40.
- [14] M.J. Melo, S. Bracci, M. Camaiti, O. Chiantore, F. Piacenti, Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone, *Polym. Degrad. Stab.* 66 (1999) 23–30. d
- [15] L.G. Rainhart, W.P. Schimmel, Effect of outdoor aging on acrylic sheet, *Sol. Energy.* 17 (1975) 259–264.
- [16] I. Mita, R. Stepto, U. Suter, Basic classification and definitions of polymerization reactions (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2483–2486.
- [17] F.W. Billmeyer, Textbook of polymer science, 2d ed, Wiley-Interscience, New York, 1971.

- [18] W. Ring, I. Mita, A.D. Jenkins, N.M. Bikales, Source-based nomenclature for copolymers (Recommendations 1985), *Pure Appl. Chem.* 57 (2009) 1427–1440.
- [19] F.R. Mayo, F.M. Lewis, Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1594–1601.
- [20] A. Guyot, Polymérisation, Tech. Ing. Procédés Ind. Base En Chim. Pétrochim. base documentaire : TIB329DUO (2000).
- [21] J.P. Mercier, E. Maréchal, Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [22] H. Thierry, F. Laurent, S. Jean-Luc, Chimie des polymères ? Exercices et problèmes corrigés (2<sup>o</sup> Éd.), Lavoisier, 2014.
- [23] C. Decker, Polymérisation sous rayonnement UV, Tech. Ing. Plastochimie Anal. Phys.-Chim. base documentaire : TIB139DUO (2000).
- [24] M.K. Georges, R.A. Kee, R.P.N. Veregin, G.K. Hamer, P.M. Kazmaier, Nitroxide mediated free radical polymerization process – autopolymerization, *J. Phys. Org. Chem.* 8 (1995) 301–305.
- [25] T. Kothe, H. Fischer, Formation rate constants of the mayo dimer in the autopolymerization of styrene, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 39 (2001) 4009–4013.
- [26] B. Boutevin, D. Bertin, Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals I. Thermal initiation, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 815–825.
- [27] P. Weiss, Principles of polymerization, 2nd ed., George Odian, Wiley-Interscience, New York, 1981, 731 pp., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 19 (1981) 519–519.
- [28] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères-2e éd., Dunod, 2012.
- [29] J.L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, K. Saalwächter, Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber, *Macromolecules.* 41 (2008) 4717–4729.
- [30] H.H. Kausch, Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [31] U. Gedde, Polymer Physics, Springer Science & Business Media, 1995.
- [32] C. Peike, W. Phondongnok, T. Kaltenbach, K.-A. Weiss, M. Koehl, Non-destructive determination of the cross-linking degree of EVA by Raman Spectroscopy, *Open J. Renew. Energy Sustain. Dev.* 1 (2014) 14–21.
- [33] S. Tamboli, S. Mhaske, D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 853–864.
- [34] Y.T. Sung, C.K. Kum, H.S. Lee, J.S. Kim, H.G. Yoon, W.N. Kim, Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer, *Polymer.* 46 (2005) 11844–11848.

- [35] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, 19. print, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 2006.
- [36] A.D. Jenkins, Polymer science. A materials science handbook., North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1972.
- [37] Z. Xia, D.W. Cunningham, J.H. Wohlgemuth, A non-solvent extraction method for measuring gel content of ethylene vinyl acetate, in: 2009 34th IEEE Photovolt. Spec. Conf. PVSC, 2009: pp. 000124–000126.
- [38] F.J. Pern, Ethylene-vinyl acetate (EVA) encapsulants for photovoltaic modules: Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability, *Angew. Makromol. Chem.* 252 (1997) 195–216.
- [39] A.W. Czanderna, F.J. Pern, Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 43 (1996) 101–181.
- [40] R. Alamo, R. Domszy, L. Mandelkern, Thermodynamic and structural properties of copolymers of ethylene, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6587–6595.
- [41] M. Rätzsch, W. Schneider, D. Musche, Reactivity of ethylene in the radically initiated copolymerization of ethylene with vinylacetate, *J. Polym. Sci. [A1].* 9 (1971) 785–790.
- [42] W.Z. Xu, P.A. Charpentier, FTIR Study Measuring the Monomer Reactivity Ratios for Ethylene–Vinyl Acetate Polymerization in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1384–1390.
- [43] E. Piorkowska, G.C. Rutledge, Handbook of Polymer Crystallization, Wiley, 2013.
- [44] C. Wutz, M. Bark, J. Cronauer, R. Döhrmann, H. Zachmann, Simultaneous measurements of small angle x-ray scattering, wide angle x-ray scattering, and light scattering during phase transitions in polymers, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 1303–1307.
- [45] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 1301–1315.
- [46] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene—vinylacetate copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1903–1912.
- [47] N. Okui, T. Kawai, Crystallization of ethylene/vinylacetate random copolymers, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 161–176.
- [48] L. Wang, P. Fang, C. Ye, J. Feng, Solid-state NMR characterizations on phase structures and molecular dynamics of poly(ethylene-co-vinyl acetate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 2864–2879.
- [49] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition, Wiley, 2013.
- [50] B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Elsevier Science, 2012.

- [51] J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution, *J Res Natl Bur Stand A*. 64 (1960) 73–102.
- [52] H. Marand, J. Xu, S. Srinivas, Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman–Weeks Extrapolations, *Macromolecules*. 31 (1998) 8219–8229.
- [53] U. Evans, The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 365–374.
- [54] E. Piorkowska, A. Galeski, J.-M. Haudin, Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 549–575.
- [55] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*. 12 (1971) 150–158.
- [56] H.E. Kissinger, Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57 (1956).
- [57] M.A. Tehfe, Etude de nouveaux systemes amorceurs pour des polymérisations radicalaires ou cationiques, (2011).
- [58] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- [59] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [60] C. Gruber, P.A. Martin, *De l’atome antique à l’atome quantique: A la recherche des mystères de la matière*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2014.
- [61] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, Tech. Ing. *CND Méthodes Surfaiques*. base documentaire : TIB586DUO (1999).
- [62] R. Poilblanc, F. Crasnier, *Spectroscopies infrarouge et Raman*, EDP Sciences, Les Ulis, 2006.
- [63] P. Colomban, *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano/microhétérogènes*, Tech. Ing. *Innov. En Matér. Avancés*. base documentaire : TIB186DUO (2013).
- [64] H. Abdi, Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression), *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.* 2 (2010) 97–106.
- [65] M.J. Adams, Royal Society of Chemistry (Great Britain), *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, 2004.
- [66] S. Dumas, *Dosage du polymorphisme : spectrométrie IRTF et chimiométrie. Application aux formes polymorphes du CL20(Hexaazahexanitroisowurtzitane / HNIW)*, 2003.
- [67] H. Martens, T. Naes, *Multivariate Calibration*, Wiley, 1992.
- [68] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, Principal component analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2 (1987) 37–52.

- 
- [69] A.C. Olivieri, G.M. Escandar, H.C. Goicoechea, A.M. de la Peña, *Fundamentals and Analytical Applications of Multiway Calibration*, Elsevier Science, 2015.
- [70] C. Ruckebusch, *Resolving Spectral Mixtures: With Applications from Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy to Super-Resolution Imaging*, Elsevier Science, 2016.
- [71] S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, III, The Collinearity Problem in Linear Regression. The Partial Least Squares (PLS) Approach to Generalized Inverses, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 5 (1984) 735–743.
- [72] PLATZER Nicole, *Application de la RMN à la détermination des structures*, Tech. Ing. Études Struct. Caractér. base documentaire : TIB386DUO (2002).
- [73] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Wiley, 2011.
- [74] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck, 2003.
- [75] M.F. Grenier-Loustalot, *Caractérisation des polymères par RMN*, Tech. Ing. Caoutch. base documentaire : TIB615 (1996).
- [76] J.L. Martin, A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.
- [77] G.R. Strobl, W. Hagedorn, Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 16 (1978) 1181–1193.
- [78] J. Grenet, B. Legendre, *Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-TM)*, Tech. Ing. Méthodes Therm. Anal. base documentaire : TIB384DUO (2011).
- [79] G. Teyssède, C. Lacabanne, *Caractérisation des polymères par analyse thermique*, Tech. Ing. Caoutch. base documentaire : TIB615 (1997).
- [80] M.L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sánchez, A.J. Müller, E. Canizales, C.U. de Navarro, Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 59 (2000) 451–470.
- [81] B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene ( $\alpha$  phase) investigated by differential scanning calorimetry, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 31 (1993) 1383–1393.
- [82] C. Guy, G. Jean-Louis, H. Nicolas, *Initiation à la rhéologie (4<sup>e</sup> Éd.) : Bases théoriques et applications expérimentales*, Lavoisier, 2014.
- [83] J.M. Bureau, *Propriétés diélectriques des polymères*, Tech. Ing. Matér. Pour L'électronique Dispos. Assoc. base documentaire : TIB271DUO (2016).
- [84] A. Kahouli, *Spectroscopie diélectrique appliquée aux polymères*, Tech. Ing. Matér. Isolants En Électrotechnique. base documentaire : TIB255DUO (2016).
- [85] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 054112.

- [86] J.P. Runt, J.J. Fitzgerald, Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications, American Chemical Society, 1997.
- [87] O. Gallot-Lavallée, P. Gonon, Caractérisation des polymères par spectroscopie diélectrique, Ed. Tech. Ing. (2016).
- [88] D.L. King, M.A. Quintana, J.A. Kratochvil, D.E. Ellibee, B.R. Hansen, Photovoltaic module performance and durability following long-term field exposure, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 8 (2000) 241–256.
- [89] Z. Xia, D. Cunningham, J. Wohlgemuth, A new method for measuring cross-link density in ethylene vinyl acetate-based encapsulant, *Photovolt. Int.* 5 (2009) 150–159.
- [90] F.J. Pern, A.W. Czanderna, Characterization of ethylene vinyl acetate (EVA) encapsulant: Effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 25 (1992) 3–23. doi:10.1016/0927-0248(92)90013-F.
- [91] C. Hirschl, M. Biebl-Rydlo, M. DeBiasio, W. Mühleisen, L. Neumaier, W. Scherf, G. Oreski, G. Eder, B. Cherney, W. Schwab, M. Kraft, Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants—A comparative study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 116 (2013) 203–218.
- [92] M. Huskić, A. Šebenik, Characterization of crosslinked ethylene—Vinylacetate copolymers, *Polym. Int.* 31 (1993) 41–44.
- [93] C. Hirschl, L. Neumaier, W. Mühleisen, M. Zauner, G. Oreski, G. Eder, S. Seufzer, C. Berge, E. Rüländ, M. Kraft, In-line determination of the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate in PV modules by Raman spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 152 (2016) 10–20.
- [94] Q. Zhang, W. Lin, G. Yang, Q. Chen, Studies on the phase structure of ethylene-vinyl acetate copolymers by solid-state <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 40 (2002) 2199–2207.
- [95] Q.T. Pham, Proton and carbon NMR spectra of polymers, Taylor & Francis, 1991.
- [96] C.M. de Souza, M.I.B. Tavares, NMR study of commercial poly (ethylene-co-vinyl acetate), *Polym. Test.* 17 (1998) 533–541.
- [97] Z. Su, Y. Zhao, Y. Xu, X. Zhang, S. Zhu, D. Wang, J. Wu, C.C. Han, D. Xu, Spectroscopic investigation of the polymorphism and side group location of ethylene copolymers, *Macromolecules.* 37 (2004) 3249–3256.
- [98] A. Schönhals, F. Kremer, Broadband dielectric spectroscopy, Springer, 2013.
- [99] P. Hedvig, Dielectric spectroscopy of polymers, Wiley, 1977.
- [100] M. Hidalgo, F. Medlege, M. Vite, C. Corfias-Zuccalli, P. Voarino, J. Gonzalez-Leon, A new DSC method for the quality control of PV modules: Simple and quick determination of the degree of crosslinking of EVA encapsulants, *Photovolt. Int.* 14 (2011) 130–140.
- [101] M. Shimoyama, H. Maeda, K. Matsukawa, H. Inoue, T. Ninomiya, Y. Ozaki, Discrimination of ethylene/vinyl acetate copolymers with different composition and prediction of the vinyl acetate

- content in the copolymers using Fourier-transform Raman spectroscopy and multivariate data analysis, *Vib. Spectrosc.* 14 (1997) 253–259.
- [102] K.E. Russell, B.K. Hunter, R.D. Heyding, Polyethylenes revisited: Waxes and the phase structure, *Eur. Polym. J.* 29 (1993) 211–217.
- [103] X.M. Shi, Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents, *EXPRESS Polym. Lett.* 2 (2008) 623–629.
- [104] J. Li, C. Zhou, G. Wang, Y. Tao, Q. Liu, Y. Li, Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene, *Polym. Test.* 21 (2002) 583–589. doi:10.1016/S0142-9418(01)00128-3.
- [105] M. Eder, A. Wlochowicz, Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene, *Polymer.* 24 (1983) 1593–1595. doi:10.1016/0032-3861(83)90177-5.
- [106] K.B. Hafsia, M. Ponçot, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, A novel approach to study the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate) by Raman spectroscopy, *J. Polym. Res.* 23 (2016) 93.
- [107] J. Porath, P. Flodin, Gel filtration: a method for desalting and group separation, *Nature.* 183 (1959) 1657–1659.
- [108] H. Omidian, S.-A. Hashemi, F. Askari, S. Nafisi, Swelling and crosslink density measurements for hydrogels, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* 3 (1994) 115–119.
- [109] L. Mullins, Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part I, *J. Polym. Sci.* 19 (1956) 225–236.
- [110] E. Geissler, F. Horkay, A.M. Hecht, Osmotic and scattering properties of chemically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels, *Macromolecules.* 24 (1991) 6006–6011.
- [111] J. Li, Y. Hu, J.J. Vlassak, Z. Suo, Experimental determination of equations of state for ideal elastomeric gels, *Soft Matter.* 8 (2012) 8121–8128.
- [112] K.F. Arndt, J. Schreck, Netzwerkcharakterisierung durch dampfdruckosmotische Messungen, *Acta Polym.* 36 (1985) 56–57.
- [113] S.F. Edwards, T. Vilgis, The effect of entanglements in rubber elasticity, *Polymer.* 27 (1986) 483–492.
- [114] D. Matzen, E. Straube, Mechanical properties of SBR-networks: I. Determination of crosslink densities by stress-strain-measurements, *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992) 1–8.
- [115] D.C.C. Lam, A.C.M. Chong, Effect of cross-link density on strain gradient plasticity in epoxy, *Mater. Sci. Eng. A.* 281 (2000) 156–161.
- [116] G.V.S. Henderson, D.O. Campbell, V. Kuzmich, L.H. Sperling, Gelatin as a physically crosslinked elastomer, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 269–272.

- [117] E. Franco-Urquiza, Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique, *EXPRESS Polym. Lett.* 4 (2010) 153–160.
- [118] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J.J. Sánchez, A.J. Müller, Effect of annealing time on the self-nucleation behavior of semicrystalline polymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 1738–1750.
- [119] A.J. Müller, R.M. Michell, R.A. Pérez, A.T. Lorenzo, Successive Self-nucleation and Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications, 50 Years *Eur. Polym. J.* 65 (2015) 132–154.
- [120] A. Morlier, M. Köntges, S. Blankemeyer, I. Kunze, Contact-free Determination of Ethylene Vinyl Acetate Crosslinking in PV Modules with Fluorescence Emission, *Energy Procedia.* 55 (2014) 348–355.
- [121] M. Hidalgo, D. Thil, C. Dugué, Assessment of the cross-linking degree of EVA PV encapsulants, *Photovoltaics Int.* 22 (2013) 98–103.
- [122] M. Hidalgo, F. Medlege, Method for Characterizing an Ethylene and Vinyl Acetate Copolymer, WO2012160279 (A1), 2012. <https://worldwide.espacenet.com> (accessed August 8, 2016).
- [123] K. Thaworn, P. Buahom, S. Areerat, Effects of Organic Peroxides on the Curing Behavior of EVA Encapsulant Resin, *Open J. Polym. Chem.* 02 (2012) 77–85. doi:10.4236/ojpcem.2012.22010.
- [124] IEC 62788-1-6:2017 - Measurement procedures for materials used in photovoltaic modules - Part 1-6: Encapsulants - Test methods for determining the degree of cure in Ethylene-Vinyl Acetate, (2017).
- [125] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, M. Vite, M. Hidalgo, A comparative study of calorimetric methods to determine the crosslinking degree of the ethylene-Co-vinyl acetate polymer used as a photovoltaic encapsulant, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 55 (2017) 866–876.
- [126] A. Ricaud, *Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [127] B.O. Reid, M. Vadlamudi, A. Mamun, H. Janani, H. Gao, W. Hu, R.G. Alamo, Strong Memory Effect of Crystallization above the Equilibrium Melting Point of Random Copolymers, *Macromolecules.* 46 (2013) 6485–6497.
- [128] T.Y. Cho, B. Heck, G. Strobl, Equations describing lamellar structure parameters and melting points of polyethylene-co-(butene/octene)s, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2004) 825–832.
- [129] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, A.J. Müller, M.-C. Lin, H.-L. Chen, SAXS/DSC Analysis of the Lamellar Thickness Distribution on a SSA Thermally Fractionated Model Polyethylene, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 2009–2016.
- [130] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. 2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Vol. 3, Crystal Melting*, (1976).
- [131] J. Lloyd, T. Christian, D. Doble, R.A. Mickiewicz, Non-destructive measurement of the degree of cross-linking of EVA solar module encapsulation, in: *IEEE*, 2011: pp. 002273–002278.

- [132] B.S. Chernev, C. Hirschl, G.C. Eder, Non-Destructive Determination of Ethylene Vinyl Acetate Cross-Linking in Photovoltaic (PV) Modules by Raman Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 1296–1301.
- [133] D. Dupuis, Mesure de la viscosité Principes généraux, Tech. Ing. Métrologie Relat. Aux Fluides - Vitesses Débits. base documentaire : TIB402DUO (2008).
- [134] D. Dupuis, Mesure de la viscosité Viscosimètres et rhéomètres, Tech. Ing. Métrologie Relat. Aux Fluides - Vitesses Débits. base documentaire : TIB402DUO (2008).
- [135] D. Ronze, Introduction au génie des procédés, Lavoisier, Lavoisier, 2008.
- [136] G. Wisanrakkit, J. Gillham, The glass transition temperature (T<sub>g</sub>) as an index of chemical conversion for a high-T<sub>g</sub> amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) 2885–2929.
- [137] I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials.* 23 (2002) 1819–1829.
- [138] R. Hardis, J.L.P. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler, Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 49 (2013) 100–108.
- [139] IEC 61215-1:2016 - Modules photovoltaïques pour applications terrestres – Qualification de la conception et homologation, (2016).
- [140] W. Schrof, E. Beck, R. Königer, W. Reich, R. Schwalm, Depth profiling of UV cured coatings containing photostabilizers by confocal Raman microscopy, *Prog. Org. Coat.* 35 (1999) 197–204.
- [141] M.E. Nichols, C.M. Seubert, W.H. Weber, J.L. Gerlock, A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 226–232.
- [142] W.S. Shin, X.F. Li, B. Schwartz, S.L. Wunder, G.R. Baran, Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy, *Dent. Mater.* 9 (1993) 317–324.
- [143] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer.* 42 (2001) 5531–5541.
- [144] T. Scherzer, Depth profiling of the degree of cure during the photopolymerization of acrylates studied by real-time FT-IR attenuated total reflection spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 1403–1412.
- [145] G. Mirschel, K. Heymann, T. Scherzer, Simultaneous In-Line Monitoring of the Conversion and the Coating Thickness in UV-Cured Acrylate Coatings by Near-Infrared Reflection Spectroscopy, *Anal. Chem.* 82 (2010) 8088–8094.
- [146] J. Steinhaus, B. Hausnerova, T. Haenel, M. Großgarten, B. Möglinger, Curing kinetics of visible light curing dental resin composites investigated by dielectric analysis (DEA), *Dent. Mater.* 30 (2014) 372–380.
- [147] K. Zahouily, C. Decker, E. Kaisersberger, M. Gruener, Real-time UV cure monitoring, *Eur. Coat. J.* (2003) 14–34.

- [148] K. Xu, S. Zhou, L. Wu, On-line and in-real-time monitoring of UV photopolymerization of nanocomposites with microdielectrometry, *Prog. Org. Coat.* 65 (2009) 237–245.
- [149] R.A.L. Jones, *Soft Condensed Matter*, OUP Oxford, 2002.
- [150] H.H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.* 30 (1986) 367–382.
- [151] M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon, Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of the sol-gel transition, *J. Phys.* 49 (1988) 333–343.
- [152] A.Ã. Reinders, P. Verlinden, W. van Sark, A. Freundlich, *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*, Wiley, 2017. <https://books.google.fr/books?id=u73VDQAAQBAJ>.
- [153] J.P.A. Heuts, R.G. Gilbert, L. Radom, A Priori Prediction of Propagation Rate Coefficients in Free-Radical Polymerizations: Propagation of Ethylene, *Macromolecules.* 28 (1995) 8771–8781.
- [154] J. Schweer, Penultimate model description of the propagation kinetics for the free radical copolymerization of styrene and methyl methacrylate, *Macromol. Theory Simul.* 2 (1993) 485–502.
- [155] J. Filley, J.T. McKinnon, D.T. Wu, G.H. Ko, Theoretical Study of Ethylene–Vinyl Acetate Free-Radical Copolymerization: Reactivity Ratios, Penultimate Effects, and Relative Rates of Chain Transfer to Polymer, *Macromolecules.* 35 (2002) 3731–3738.
- [156] *Chimie des polymères (2° Éd.)* HAMAIDE Thierry, FONTAINE Laurent, SIX Jean-Luc, Libr. Lavoisier. (n.d.). <https://www.lavoisier.fr/livre/chimie> (accessed April 18, 2017).
- [157] Y. Ren, M. Shimoyama, T. Ninomiya, K. Matsukawa, H. Inoue, I. Noda, Y. Ozaki, Two-Dimensional Fourier Transform Raman Correlation Spectroscopy Study of Composition-Induced Structural Changes in a Series of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6475–6483.

## **Etude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques**

Les cellules photovoltaïques (PV) des modules ou panneaux solaires, sont protégées des agressions extérieures par des résines polymères encapsulantes qui, pour la plupart, sont des matériaux élastomériques réticulés. L'optimisation et le contrôle de l'étape d'encapsulation peut permettre un gain de productivité et augmenter la durée de vie des modules, ce qui réduit les coûts de l'électricité générée. Deux voies ont ainsi été explorées dans ce travail :

- 1) La première concerne l'étude de l'état de réticulation de l'encapsulant majoritairement utilisé actuellement, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle connu sous le nom d'EVA ; celui-ci est mis en œuvre sous forme de feuilles ou films. Une faible réticulation de l'encapsulant peut mener, entre autre, à son fluage lors de son utilisation, impactant directement la durée de vie du module. Il est donc important de suivre le niveau de réticulation de l'encapsulant lors des opérations de contrôle. La comparaison de différentes méthodes d'évaluation du degré de réticulation ont donc été menées ;
- 2) La deuxième voie concerne des études autour d'un nouveau procédé d'encapsulation. En effet, le procédé industriel actuel, inclut une étape dite de « lamination », pendant laquelle l'encapsulant est fondu et réticulé autour des cellules. Cette étape relativement longue crée des contraintes thermomécaniques pouvant limiter la durée de vie des modules PV. Le développement d'un nouveau procédé d'encapsulation où l'encapsulant en film est remplacé par un encapsulant liquide photopolymérisable permettrait de diminuer les coûts de production tout en augmentant potentiellement la durée de vie des modules. Les propriétés rhéologiques et la cinétique de polymérisation de ce nouvel encapsulant sont ainsi étudiées.

Enfin les deux voies d'encapsulation sont comparées. Il a été montré que d'un point de vue des performances électriques le nouveau procédé présente un avantage potentiel et que d'un point de vue de la tenue au vieillissement il est équivalent au procédé industriel actuel.

Mots clé : *Photovoltaïque, encapsulant, polymère, photopolymérisation, rhéologie, DSC, spectroscopie Raman, chimiométrie.*

---

## **Study and optimization of encapsulation processes for solar cells**

Photovoltaic (PV) cells, for solar modules or panels, are protected from environmental stresses by polymeric encapsulants, which are mostly crosslinked elastomers. The optimization and the control of the encapsulation step have a twofold interest by increasing PV module lifetime and productivity, thus leading to a decrease of the cost of generated electricity. Two main directions have been investigated in this work:

- 1) The first one is related to the study of the crosslinking degree of the main industrial PV polyolefin encapsulant, EVA, which is a copolymer composed of ethylene and vinyl acetate, used currently in film form. Indeed, poor crosslinking level can lead to its creep, impacting directly the module lifetime. To overcome this problem, the quality control needs to be improved, by the evaluation of the crosslinking degree obtained while using the conventional encapsulation process (through lamination of encapsulant foils). Thus, the comparison of several methods to evaluate this degree are led ;
- 2) The second direction concerns the study of a new encapsulation process. Indeed, the conventional lamination process potentially creates mechanical stresses in the PV cells, which as a consequence may limit the PV module lifetime. Moreover, lamination requires a relatively long processing time. To overcome this problem, the development of a new encapsulation process using a photopolymerizable encapsulant, initially liquid, decreases the production costs of PV modules and potentially increases their lifetime. The rheology properties and the polymerization kinetics of the new encapsulant are studied.

At the end of the present work, both encapsulation processes are compared. Electrical performances of PV cells are measured before and after encapsulation as well as before and after ageing cycles. It has been revealed that the new encapsulation process presents at least as good, if not better performances than the standard process, thus highlighting its big potential for the manufacturing of PV modules.

Key words: *Photovoltaic, encapsulant, polymer, photopolymerization, rheology, DSC, Raman spectroscopy, chemometrics.*