http://pmse.scu.edu.cn

甲基丙烯酸羟乙酯改性乙烯-α-烯烃共聚物封装胶膜

张志远，徐梦楠，陶家骏，蒋 姗
（常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164）

摘要：以甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、苯乙烯（St）和γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（KH570）为接枝单体，熔融接枝乙烯-α-烯烃共聚物（POE）制备POE-*g*-P（HEMA-*co*-St）（以下简称POE-*g*-PHS）和POE-*g*-P（HEMA-*co*-St-*co*-KH570）（以下简称POE-*g*-PHSK）。以过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯（TBEC）为交联剂、POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK为改性剂，分别加入POE基材中，经熔融共混和层压交联制备POE/POE-*g*-PHS胶膜和POE/POE-*g*-PHSK胶膜，研究了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK对胶膜的结构和性能的影响。结果表明，随着POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量的增加，POE预制膜的防交联剂迁移能力明显提升；同时，POE胶膜交联度的提升和结晶度的变化也影响其综合性能。当POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK质量分数分别为9%和6%时，综合性能最优。预制膜表面摩擦系数变化率从17.13%分别降低到0.53%和0.49%，胶膜交联度从86.28%分别提高至89.87%和90.91%，剥离强度从12.86 N/cm分别提升至20.86 N/cm和32.14 N/cm，同时，抗紫外老化性能、力学性能和体积电阻率等性能均有提升。

关键词：乙烯-α-烯烃共聚物胶膜；熔融接枝；交联剂迁移；表面摩擦系数
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0017-08

光伏组件的长耐久性对于延长太阳能电池的寿命至关重要[1]。然而，在长期恶劣的环境条件下，能够保持光伏组件效率的稳定，主要依赖于可靠的光伏封装材料。光伏封装胶膜是光伏封装材料中的重要组成部分，这就要求光伏封装胶膜应具有透光率高、剥离强度高、耐老化性能好等特性[2,3]。

乙烯-α-烯烃共聚物（POE）胶膜与乙烯-乙酸乙烯共聚物（EVA）胶膜相比，具有透光率高、水汽透过率低和耐老化性能好等优点[3~5]，但是，POE胶膜应用于太阳能电池封装仍存在一些不足。首先是黏结性能差[6]，POE分子链与封装背板黏结力差，导致太阳能电池封装不牢固，易发生组件脱落导致电池损坏；其次是助剂迁移问题，POE极性弱，助剂易析出，导致层压时易发生滑移，甚至导致封装组件发生脱层现象。针对黏结性能差的问题，通常通过加入硅烷偶联剂来改善其与封装背板的黏附性[7,8]。Lin等[9]通过交联反应，加入KH570和LLDPE进行共混改性来提高胶膜的剥离强度，但其透光率会受到影响，仅为86.4%。然而，简单的共混改性忽视了助剂迁移的问题。预制膜中助剂迁移导致层压时“打滑”是目前行业内急需解决的主要问题，有专利[10]采用在POE预制膜表面模压形成凸起的三棱锥结构来增加表面摩擦力，用以缓解层压时的滑移现象。

本文通过将极性单体甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、扩链剂苯乙烯（St）和硅烷偶联剂γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（KH570）接枝POE制备改性剂POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK，并将改性剂添加到POE基材中，以改善POE与极性小分子助剂间的相容性，遏制极性组分迁移的同时，有效提高了胶膜的剥离强度。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

POE：Engage 8200，美国陶氏化学公司；甲基丙

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0122
收稿日期：2023-08-22
通讯联系人：蒋姗，主要从事功能高分子材料的设计与制备研究，E-mail: jiangshan@cczu.edu.cn

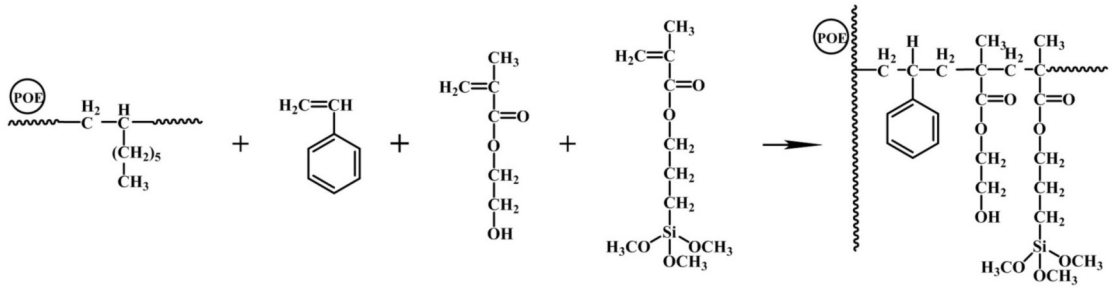


Fig. 1 Synthetic route of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK

烯酸羟乙酯：纯度≥96%，阿拉丁试剂有限公司；苯乙烯（纯度≥99%）、甲醇（分析纯）：上海凌峰化学试剂有限公司；硅烷偶联剂KH570（纯度≥98%）、过氧化二异丙苯（DCP，提纯）、丙酮（分析纯）：国药集团化学试剂有限公司；过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯（TBEC）：工业品，上虞绍风化工有限公司。

密炼机：PPT-3/ZZL-40，广州普同实验分析仪器公司；平板硫化机：406，锡华检测仪器有限公司；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet Avatar370，美国尼高力公司；差示扫描量热仪：DSC 8500，美国PE公司；摩擦系数仪：MXD-02，济南兰光机电技术有限公司；电子材料试验机：WDT-10，凯强利试验仪器有限公司；紫外耐气候试验箱：B-UV-II，上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的合成：分别称取组分①（0.21 g DCP，2.1 g HEMA和1.68 g St）和组分②（0.21 g DCP，2.1 g HEMA，1.68 g St和4.0 g KH570），将2种组分各自溶解于适量丙酮中，再称取35 g POE，将其与丙酮溶液混合搅拌均匀，在通风橱中静置一段时间，直到丙酮完全挥发。将2组混合物分别加入到密炼机中，设置密炼机温度为150 ℃，转速为60 r/min，反应10 min后取出接枝产物。接枝反应由过氧化物DCP引发，在适当温度下，DCP分解产生自由基，并夺取POE主链上的氢原子生成大分子自由基，引发体系中单体聚合产生支链，从而获得接枝共聚物。接枝反应如Fig.1所示。

称取2 g POE接枝产物，将其剪切成小颗粒，放入装有100 mL二甲苯的烧瓶中，加热至120 ℃搅拌2 h，使颗粒充分溶解后滴入500 mL甲醇中，过滤出析出的絮状物，重复2次后在60 ℃真空烘箱中烘干，得到纯化产物POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK。

1.2.2 POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK胶膜的制备：在温度为80 ℃的密炼机中，加入不同质量的POE-*g*-PHS或POE-*g*-PHSK与30 g POE熔融共混（POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK质量分数分别为0，3%，6%，9%，12%，15%和18%）5 min，再加入2%的交联剂TBEC继续熔融共混3 min，经平板硫化机预压（温度80 ℃、时间5 min），制得POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK预制膜。将预制膜在平板硫化机上进行层压交联固化（温度155 ℃、时间15 min）得到POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK胶膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：将纯化后的样品在150 ℃热压成薄膜，采用Nicolet Avatar 370型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对POE、POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的结构进行表征。分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为32次，测试波长为500~4000 cm^{-1}。

1.3.2 接枝率的计算：将POE和HEMA按不同配比混合，分别测混合物的红外光谱图。以HEMA特征峰（1726 cm^{-1}）的峰面积A_{1726}与基准峰（1466 cm^{-1}）的峰面积A_{1466}之比A_{1726}/A_{1466}为纵坐标，POE/HEMA共混物中HEMA含量为横坐标，建立红外工作曲线。将提纯后的接枝产物测定红外谱图并求出A_{1726}/A_{1466}，再到工作曲线上求得对应HEMA接枝率。

1.3.3 交联度测定：采用二甲苯萃取法，称取(0.5±0.01) g胶膜，剪成小颗粒，放置于120目铜网小口袋中制成试样包，将试样包浸没在烧瓶内的二甲苯中，加热至140 ℃回流5 h。取出试样包烘干称量。交联度的计算公式见式(1)

$$D=\frac{m_3-m_1}{m_2-m_1} \tag{1}$$

式中：D——交联度，%；m_1——铜网空袋质量，g；m_2——装有试样的袋质量，g；m_3——经萃取干燥后试样包质量，g。

1.3.4 *差示扫描量热分析*：采用美国PE公司的DSC 8500差示扫描量热仪（DSC）来测定POE胶膜的熔融结晶曲线。在铝坩埚中精确称取8 mg样品，在N_2氛围中，气体流速为20 mL/min，升温速率为10 ℃/min，温度测试范围为0~120 ℃。

1.3.5 *摩擦系数测试*：按国标GB/T 10006-2021测试POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK预制膜的表面摩擦系数（μ_0），并将预制膜用自封袋密封放入冰箱中2 ℃冷藏2 d，取出恢复至室温，再次测试其表面摩擦系数（μ_1），薄膜表面摩擦系数变化率（R）的计算如式(2)所示

$$R = \frac{\mu_0 - \mu_1}{\mu_0} \tag{2}$$

1.3.6 *透光率测试*：使用紫外可见分光光度计（日本岛津UV-2450）根据国标GB/T 2410-2008测试胶膜的透光率。波长范围200~900 nm，透光率值取波长555 nm，700 nm和900 nm处透光率的平均值，试样尺寸为30 mm×30 mm。

1.3.7 *体积电阻率测试*：根据国标GB/T 1410-2006，采用高阻计（ZC36，苏州晶格电子有限公司）测试体积电阻率。试样为直径100 mm、厚度1 mm的圆形薄膜，测试温度为25 ℃。取3次测量的平均值。

1.3.8 *剥离强度测试*：测试剥离强度的试样在层压机上制备，试样结构为玻璃/POE胶膜/TPT背板。根据国标GB/T 2790-1995，使用电子材料试验机（CMT-4502，美斯特工业系统有限公司），以拉伸速率100 mm/min测定玻璃与胶膜界面的180°剥离强度，取3次测试的平均值。

1.3.9 *力学性能测试*：使用电子材料试验机（CMT-4502，美斯特工业系统有限公司）测试胶膜的拉伸强度和断裂伸长率。根据国标GB/T 528-1998，将胶膜裁制成25 mm×6 mm的哑铃型试样，以500 mm/min进行拉伸，取5次测试的平均值。

1.3.10 *紫外光加速老化试验*：将试样放入老化试验箱，紫外光波长280～400 nm间的辐照强度为0.78 W/m^2。280～320 nm波段的辐照量占总辐照量的3%～10%。同时试样表面温度保持在(60±5) ℃，试样取出后测定胶膜的FR-IR谱图，并根据式(3)计算羰基指数（CI值）

$$CI = A_{1718}/A_{2848} \tag{3}$$

式中：A_{1718}和A_{2848}——分别为胶膜在1718 cm^{-1}和2849 cm^{-1}处的吸光度。

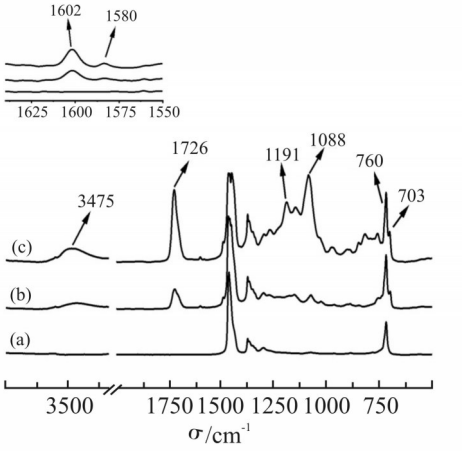


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) POE, (b) POE-*g*-PHS and (c) POE-*g*-PHSK

2　结果与讨论

2.1　POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的FT-IR分析

POE，POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的红外谱图如Fig.2所示。与纯POE相比，POE-*g*-PHS的红外谱图在1726 cm^{-1}处出现了新的特征峰，由酯基中的C=O伸缩振动产生，同时在3475 cm^{-1}处的宽峰为—OH的红外特征峰，且在1640 cm^{-1}附近未出现HEMA的C=C特征峰，表明HEMA接枝到了POE上；1602 cm^{-1}和1580 cm^{-1}处出现了新的红外特征峰，由芳环骨架伸缩振动产生，同时703 cm^{-1}和760 cm^{-1}处出现苯环的单取代特征峰，具有苯乙烯的特征结构，且1630 cm^{-1}附近未出现St的C=C特征峰，表明成功制备了POE-*g*-PHS，其A_{1726}/A_{1466}值为0.215，通过红外工作曲线求得POE-*g*-PHS中HEMA的接枝率为3.84%。POE-*g*-PHSK的红外谱图在1088 cm^{-1}和1191 cm^{-1}处出现新的特征峰，属于Si—O—C的对称伸缩振动，同时1726 cm^{-1}处特征峰明显增强，主要来源于KH570链段中的酯基，3475 cm^{-1}处特征峰的加强可能是烷氧基水解造成的，且在波数1635 cm^{-1}附近未出现C=C的吸收峰，表明成功制备了POE-*g*-PHSK，其A_{1726}/A_{1466}值为0.69，是POE-*g*-PHS的3.21倍，说明POE-*g*-PHSK中极性组分接枝率较POE-*g*-PHS高。

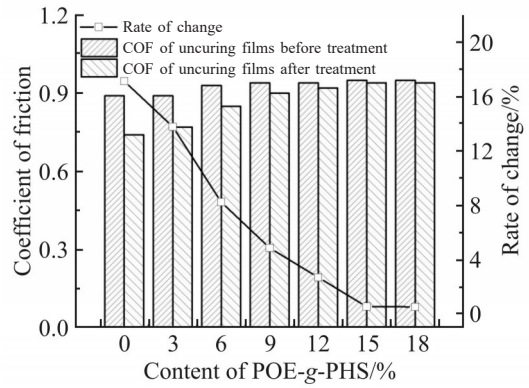


Fig. 3 Influence of POE-*g*-PHS contents on friction coefficient of POE/POE-*g*-PHS

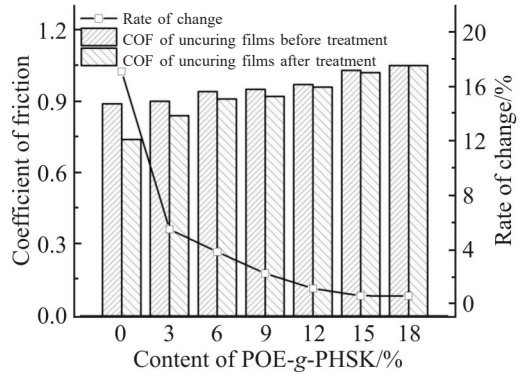


Fig. 4 Influence of POE-*g*-PHSK content on friction coefficient of POE/POE-*g*-PHSK

2.2 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对预制膜摩擦系数的影响

由于POE基材为非极性，与极性组分相容性较差，导致分散其中的极性小分子助剂容易迁移至薄膜表面，从而对后续层压交联产生不利影响。为了减少小分子助剂迁移，在基材中加入极性增容剂POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK进行共混、层压制得预制膜，通过测试预制膜放置2 d后摩擦系数的变化值，观察增容剂对极性小分子助剂迁移的改善情况。如Fig.3与Fig.4所示，随着POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量从0增加至18%，预制膜的表面摩擦系数变化率从17.13%分别降低到0.53%和0.49%，表明POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的添加改善了POE与交联剂TBEC之间的相容性，有效遏制了小分子交联剂的迁移。比较POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK预制膜的测试结果可以看出，POE-*g*-PHSK的增容改性效果相对更好，POE-*g*-PHSK的极性组分接枝率较POE-*g*-PHS高，所以支链具有更多的极性基团，同时KH570链段水解产生了硅羟基，促进了TBEC与POE的相容，减少了析出的可能。当其质量分数从0增加至6%时，表面摩擦系数变化率就从17.14%降低至3.76%，有效遏制了基材中TBEC向膜表面迁移。

Tab. 1 Influence of POE-*g*-PHS content on crosslinking degree of POE/POE-*g*-PHS

Samples	POE/POE-*g*-PHS	Gel content/%
P/F-1	100/0	86.28
P/S-2	97/3	87.26
P/S-3	94/6	87.62
P/S-4	91/9	89.87
P/S-5	88/12	90.86
P/S-6	85/15	91.95
P/S-7	82/18	91.81

Tab. 2 Influence of POE-*g*-PHSK content on crosslinking degree of POE/POE-*g*-PHSK

Sample	POE/POE-*g*-PHSK	Gel content/%
P/F-1	100/0	86.28
P/K-2	97/3	90.09
P/K-3	94/6	90.91
P/K-4	91/9	91.95
P/K-5	88/12	92.51
P/K-6	85/15	92.09
P/K-7	82/18	91.96

2.3 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK对胶膜结构与性能的影响

2.3.1 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜交联度的影响：在固化条件下，预制膜中交联剂分解产生自由基，高活性自由基夺取聚合物主链上的氢原子生成大分子自由基，大分子自由基相互结合形成交联结构。根据不同组分胶膜交联度的测试结果（Tab.1和Tab.2）可知，引入POE-*g*-PHS或POE-*g*-PHSK都能提高胶膜的交联度，原因在于POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK是具有极性支链的聚合物，且与POE基体相容性较好，能提高TBEC等极性小分子在POE基体中的分散性，从而提高TBEC的利用率。当极性增容剂质量分数从0增加至15%，胶膜的交联度持续增加。此后继续增加极性增容剂比例时，交联度反而出现下降趋势。原因在于POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK主链上参与交联反应的叔氢原

Tab. 3 DSC data of P/F-1, P/S-3 and P/K-3 films

Sample	Crystallization temperature/℃	Melting point/℃	ΔH_f/(J·g^{-1})	Crystallinity/%
P/F-1	43.2	46.6	25.9	8.9
P/S-3	44.4	45.9	27.7	9.5
P/K-3	44.6	43.9	26.1	8.9

子浓度低于纯POE中叔氢原子浓度,当POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK比例持续增加时,纯POE比例不断减少,最终导致交联度反而下降。

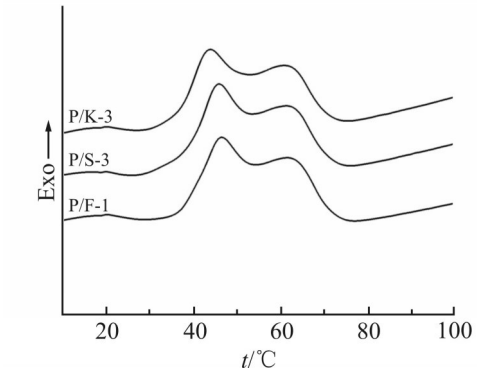


Fig. 5 DSC melting curves of P/F-1, P/S-3 and P/K-3 films

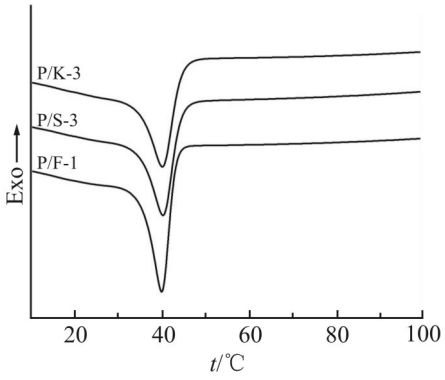


Fig. 6 DSC crystal curves of P/F-1, P/S-3 and P/K-3 films

2.3.2 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK对胶膜结晶性的影响:为了探究POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK对胶膜结晶性的影响,选择P/F-1,P/S-3和P/K-3胶膜进行DSC分析。Fig.5所示为3个样品的DSC熔融曲线,在44 ℃和62 ℃左右具有2个比较明显的熔融峰,表明POE胶膜可能存在2种不同的聚合物晶体结构[11],添加了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK后,POE胶膜的熔点略有降低,熔融峰变宽。如Tab.3所示,根据100%结晶的聚乙烯的熔融焓为293 J/g[12],计算了3种胶膜的结晶度。可以看出,添加了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK后胶膜的结晶度有所提升,其原因可能是POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的侧链异相成核所致,且POE-*g*-PHS表现为更高的结晶度。Fig.6所示为3种胶膜的DSC结晶曲线,可以看出,添加了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的胶膜结晶峰变宽、起始结晶温度升高,具有较好的结晶能力。

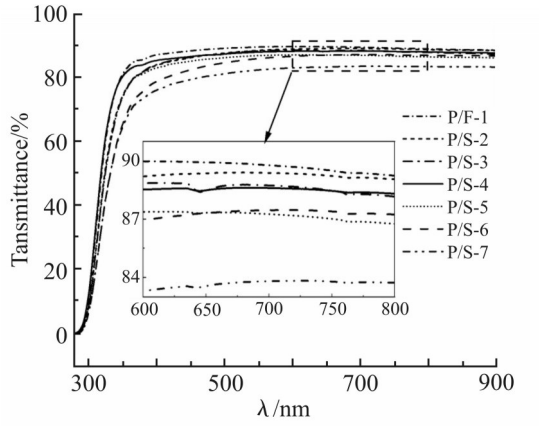


Fig. 7 Transmittance curves of POE/POE-*g*-PHS films

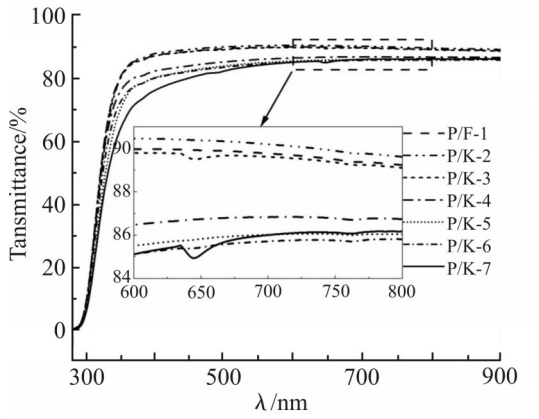


Fig. 8 Transmittance curves of POE/POE-*g*-PHSK films

2.3.3 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜透光率的影响:如Fig.7和Fig.8所示,在POE基材中引入POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK后,胶膜的透光率整体略微降低,主要原因在于POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的支链不参与POE交联,易异相成核结晶,导

致结晶度略有提升。未添加极性增容剂的P/F-1膜的透光率为89.48%，当POE-*g*-PHS质量分数为6%时，P/S-3膜的透光率为89.31%，而当POE-*g*-PHSK质量分数为6%时，P/K-3膜的透光率为88.29%，和P/F-1胶膜的透光率差距不大，这和2种膜的结晶度数据相符。但随着POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的含量进一步增加，POE胶膜的透光率呈现明显下降。当POE-*g*-PHS质量分数为15%时，P/S-6膜的透光率为85.36%，而当POE-*g*-PHSK质量分数为15%时，P/K-6膜的透光率为86.91%，这是结晶度进一步升高引起的。

2.3.4 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜剥离强度的影响：如Fig.9所示，添加了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK后，胶膜的剥离强度明显提高，其中POE/POE-*g*-PHS胶膜的剥离强度在POE-*g*-PHS质量分数为6%左右最好，为19.8 N/cm。其原因主要为POE-*g*-PHS侧链的羟基与封装玻璃表面的羟基形成了氢键，增加了POE胶膜与玻璃的结合力；POE-*g*-PHSK的加入进一步改善了胶膜的剥离强度，在质量分数为6%时剥离强度达到32.14 N/cm，黏结力主要来自于POE-*g*-PHSK侧链的羟基和甲氧基与玻璃表面羟基形成的氢键和化学键，同时随着TBEC分散性提高，POE交联度提高，增强了与玻璃背板和TPT背板的剥离强度。

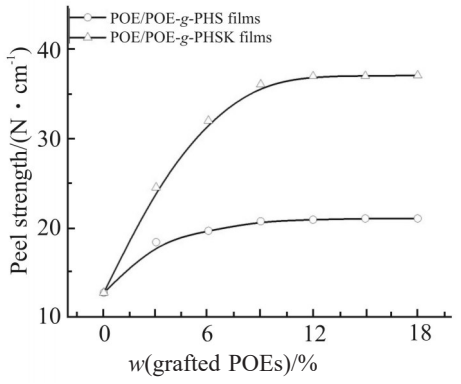


Fig. 9 Influence of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content on peel strength of POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films

2.3.5 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜体积电阻率的影响：体积电阻率值反映材料绝缘性能，体积电阻率越高，绝缘性能越好。由Tab.4可见，随着胶膜中POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量增加，体积电阻率持续升高，主要原因在于结晶度增大，载流子不易克服势垒发生自由迁移。随着交联度的增大，三维网状结构越紧密，载流子迁移越困难，体积电阻率也越高。

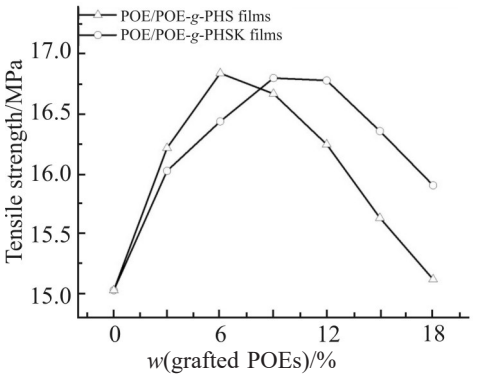


Fig. 10 Influence of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content on tensile strength of POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films

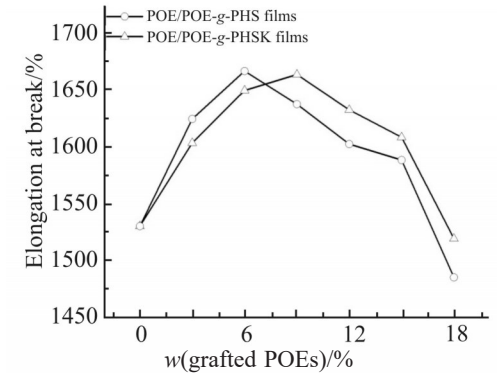


Fig. 11 Influence of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content on elongation at break of POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films

2.3.6 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜拉伸性能的影响：Fig.10与Fig.11所示为不同组分POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK胶膜的拉伸强度和断裂伸长率变化趋势图。当POE-*g*-PHS的质量分数9%时，胶膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最优，原因在于POE-*g*-PHS量为9%时，交联剂能均匀分散在体系中形成均匀地交联结构，提升了POE胶膜的力学性能，同时POE-*g*-PHS侧链存在羟基，分子间次价键力提高，拉伸强度提高。同理，当POE-*g*-PHSK的质量分数为6%时，胶膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最优。继续添加POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK，POE胶膜的拉伸强度和断裂伸长率均下降，可以发现当POE胶膜的交联度超过91%时，POE胶膜的力学性能会明显降低，原因可能在于交联度过高，加剧了负荷分布不均匀性，性能上表现为硬而脆的特点，

Tab. 4 Influence of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content on volume resistivity of POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films

Sample	Volume resistivity×10^{-16} /(Ω·cm)	Sample	Volume resistivity×10^{-16} /(Ω·cm)
P/F-1	0.318	P/F-1	0.318
P/S-2	0.687	P/K-2	2.92
P/S-3	2.02	P/K-3	4.07
P/S-4	2.58	P/K-4	5.76
P/S-5	2.61	P/K-5	5.09
P/S-6	2.84	P/K-6	5.36
P/S-7	2.74	P/K-7	5.16

Tab. 5 Influence of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content on carbonyl index of POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films

Samples	Carbonyl index	Samples	Carbonyl index
P/F-1	0.0884	P/F-1	0.0884
P/S-2	0.0880	P/K-2	0.0651
P/S-3	0.0897	P/K-3	0.0667
P/S-4	0.0620	P/K-4	0.0613
P/S-5	0.0616	P/K-5	0.0593
P/S-6	0.0586	P/K-6	0.0588
P/S-7	0.0553	P/K-7	0.0485

拉伸强度和断裂伸长率降低。

2.3.7 POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK含量对胶膜紫外加速老化性能的影响：Tab.5数据显示的是不同组分POE/POE-*g*-PHS和POE/POE-*g*-PHSK胶膜经过100 h紫外光老化后的羰基指数。可以看出，随着POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的添加量增加，POE胶膜老化试验后的羰基指数下降，这是由于TBEC分散性提高，利用率增加，避免了过量的TBEC在紫外光的照射下引起活化生成自由基导致POE胶膜老化加速。

3　结论

本文通过熔融接枝法制备了POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK，并将其与TBEC共混到POE中，经平板硫化机热压交联制备了POE胶膜。与纯POE膜相比，添加了15% POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK的POE预制膜的表面摩擦系数的变化率从17.14%分别降低到0.53%和0.49%，抑制了TBEC向预制膜表面迁移，可以有效预防层压过程中的打滑现象。目前行业内的解决层压过程中层间打滑的问题，主要通过改变胶膜表面形貌、预交联及优化储藏条件等方法，本质在于增加胶膜表面的摩擦力和降低交联剂的迁移速度。本文制备的POE-*g*-PHS和POE-*g*-PHSK，应用于POE胶膜制备，具有良好的抗交联剂迁移的功能，有效抑制了胶膜表面摩擦力的降低，同时提升了TBEC与POE的相容性，优化了交联反应效果，增强了POE胶膜的各项性能，POE胶膜的剥离强度也提高至原来的1.6~2.9倍，相较而言更加适用于POE胶膜。

参考文献：

[1] Kim J, Rabelo M, Padi S P, *et al*. A review of the degradation of photovoltaic modules for life expectancy [J]. Energies, 2021, 14: 4278-4299.

[2] Kohjiro H, Yasuo C, Yasushi S. Durable polyolefin encapsulants in aged photovoltaic modules[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022,

431: 114015.

[3] Oreski G, Omazic A, Eder G, *et al.* Properties and degradation behaviour of polyolefin encapsulants for photovoltaic modules[J]. Progress in Photovoltaics Research and Applications, 2020, 28: 1277-1288.

[4] Wallner G M, Adothu B, Pugstaller R, *et al*. Comparison of crosslinking kinetics of UV-transparent ethylene-vinyl acetate copolymer and polyolefin elastomer encapsulants [J]. Polymers, 2022, 14: 1441-1454.

[5] Badiee A, Ashcroft I A, Wildman R D. The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 68: 212-218.

[6] Baiamonte M, Morici E, Colletti C, *et al.* Polar wax as adhesion promoter in polymeric blend films for durable photovoltaic encapsulants[J]. Materials, 2022, 15: 6751.

[7] Hah J, Sulkis M, Kang M, *et al.* Surface modification of backsheets using coupling agents for roll- to- roll processed thin- film solar photovoltaic (PV) module packaging application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 1682-1692.

[8] Park J H, Hwang S H. Construction and characterization of polyolefin elastomer blends with chemically modified hydrocarbon resin as a photovoltaic module encapsulant [J]. Polymers, 2022, 14: 4620.

[9] Lin B, Zheng C, Zhu Q, *et al.* A polyolefin encapsulant material designed for photovoltaic modules: from perspectives of peel strength and transmittance[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 140: 2259-2265.

[10] 李萌, 周玉波. 一种防滑光伏胶膜: 中国, 202310397288.X[P]. 2023-05-23.

[11] Wang Y X, Shi Y, Wang C C, *et al.* Crystallization, structure, and enhanced mechanical property of ethylene-octene elastomer crosslinked with dicumyl peroxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50651.

[12] Baiamonte M, Colletti C, Ragonesi A, *et al.* Durability and performance of encapsulant films for bifacial heterojunction photovoltaic modules[J]. Polymers, 2022, 14: 1052.

Preparation and Properties of Ethylene-*α*-Olefin Copolymer Encapsulation Films Modified with Hydroxyethyl Methacrylate

Zhiyuan Zhang, Mengnan Xu, Jiajun Tao, Shan Jiang

(*School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT: Hydroxyethyl methacrylate (HEMA), styrene (St) and *γ*-methacryloxypropyl trimethoxy silane (KH570) were used as grafting monomers to prepare POE-*g*-P (HEMA-*co*-St) (POE-*g*-PHS) and POE-*g*-P (HEMA-*co*-St-*co*-KH570) (POE-*g*-PHSK) by melt-grafting reaction. The POE/POE-*g*-PHS and POE/POE-*g*-PHSK films were prepared by melt blending and laminated crosslinking with 2-ethylhexyl carbonate peroxide (TBEC) as crosslinking agent. The effects of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK on the structure and properties of the films were studied. The results show that the migration of crosslinking agent in the POE prefabricated films is significantly reduced with the increase of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK content. At the same time, the improvement of the crosslinking degree and change of crystallinity of the film also affects its comprehensive performance. When the mass fraction of POE-*g*-PHS and POE-*g*-PHSK is 9% and 6% respectively, the comprehensive performance is optimal. The change rate of surface friction coefficient of the prefabricated films decreases from 17.13% to 0.53% and 0.49% respectively. The crosslinking degree of the film increases from 86.28% to 89.87% and 90.91% respectively. The peel strength increases from 12.86 N/cm to 20.86 N/cm and 32.14 N/cm respectively. At the same time, the ultraviolet aging resistance, mechanical properties and volume resistivity are improved.

Keywords: ethylene-*α*-olefin copolymer film; melt-grafting; migration of crosslinking agent; surface friction coefficient