

绿色光伏发电组件专用 EVA 胶粒的开发

李刚¹ 方义² 龚毅斌³ 贾小龙¹ 于文涛¹

1 新疆天利高新石化股份有限公司

2 中国石油独山子石化研究院

3 中国石油独山子石化科技信息部

DOI:10.32629/pe.v4i3.21078

[摘要] 本研究系统评估了EVA光伏胶粒TL-V2825的工艺适配性、产品质量稳定性及下游应用性能。试产及稳产阶段质量监测表明,产品总体处于优等品水平,质量控制指标稳定且具备一定富余空间;然而,新建装置受制于设备、仪表及工艺协同不足,运行周期尚偏短,存在进一步优化空间。性能对标分析显示,TL-V2825与竞品在基础物性、热行为、分子链结构及流变特性等关键维度上均高度相当。下游加工试验反馈表明,该产品基本满足使用要求,当前以掺混应用为主,相关反馈问题已追溯成因并提出针对性改进建议。基于装置运行、质量水平与市场反馈的综合研判,建议后续聚焦装置长周期稳定运行攻关,并将质量一致性、原料纯净度及晶点控制确立为持续提质的核心方向。

[关键词] EVA; 光伏; 质量监测; 运行周期; 质量反馈

中图分类号: F253.3 **文献标识码:** A

Development of EVA rubber particles for green photovoltaic power generation modules

Gang Li¹ Yi Fang² Yibin Gong³ Xiaolong Jia¹ Wentao Yu¹

1 Xinjiang Tianli high-tech Petrochemical Co., Ltd.

2 Research Institute of Dushanzi Petrochemical Company, CNPC

3 PetroChina Dushanzi Petrochemical Science & Technology Information

[Abstract] This study systematically evaluates the process adaptability, product quality stability and downstream application performance of TL-V2825 EVA photovoltaic pellet. Quality monitoring conducted during trial production and stable production stages demonstrates that the product generally meets the premium grade standard, with stable quality control indicators and sufficient margin for tolerance. Nevertheless, constrained by insufficient coordination among equipment, instruments and processes in the newly-built plant, its operation cycle remains relatively short, leaving room for further optimization. Comparative performance analysis reveals that TL-V2825 achieves nearly equivalent performance to competing products across key dimensions including basic physical properties, thermal behavior, molecular chain structure and rheological characteristics. Feedback from downstream processing tests indicates that the product can basically meet operational requirements and is currently mainly applied via blending. Root causes of issues raised in user feedback have been identified, with targeted improvement proposals put forward accordingly. Based on comprehensive evaluation of plant operation status, quality performance and market feedback, it is recommended to prioritize research on extending the long-term stable operation of the plant in follow-up work, and take quality consistency, raw material purity and crystal spot control as core directions for continuous quality upgrading.

[Key words] Ethylene vinyl acetate copolymer; Photovoltaic; Quality monitoring; Operating cycle; Quality feedback

EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)是由乙烯和醋酸乙烯在高温(190~245℃)、超高压(245~265MPa)条件下经过氧化物引发剂引发本体聚合而成的热塑性树脂,是继HDPE、LLDPE、LDPE之后第四大乙烯系列聚合物,具有较好的理化性能,被广泛用于光伏

胶膜、发泡鞋材、电线电缆等领域^[1,2]。作为聚烯烃树脂中较为高端的产品之一,处于行业成长期。2022年光伏级EVA消费量为122万吨,预计2023年需求量为170~180万吨,年增长率继续保持在50%,而国内只有福建古雷石化EVA装置将投产,新增产能释

放有限,供应偏紧将是大概率事件,价格易涨难跌,EVA光伏料需求量超预期是其近几年保持高利润率的主要原因。

光伏胶膜是EVA和/或POE原料(POE占比约16%)通过添加交联剂、光稳定剂、抗氧化剂、增粘剂等助剂后,经熔融挤出,利用流延或压延制成的光伏封装材料,覆盖于电池片(厚度约0.16mm)上下两面,和玻璃或背板通过真空层压技术合为一体组成组件,膜厚0.4~0.6mm,胶膜起到保护电池片、提升发电效率作用。尽管胶膜在光伏组件中的成本不高只有约6%,其质量(透光率、收缩率、剥离强度、耐热/氧/低温/紫外线老化等性能指标)对组件达成25年使用寿命至关重要。光伏胶膜主要由VA含量28%、熔指25g/10min的EVA专用料生产,即天利高新石化生产的TL-V2825。EVA生产方面,反应器器壁黏壁或结垢,装置开停工频繁,长周期稳定运行是其难点^[3];产品质量方面,VA含量、熔指的质量不稳定会使胶膜加工过程出现断膜或膜“破洞”。本文对独山子20万吨/年高压管式法EVA装置上试产的EVA光伏料进行性能测试,并对其下游试用情况进行跟踪,以期产品的规模化稳定生产和推广应用奠定基础。

1 EVA装置简介及重点工艺参数

1.1 装置简介

EVA装置工艺流程由压缩系统、引发剂配制和注入系统、聚合反应系统、分离系统及挤出造粒和后处理系统五个部分组成。反应系统为套管式反应器,分4个反应区,在反应器前设置了预热器,在反应器后设置了Kick阀和冷却器,Kick阀用于控制系统压力及其脉冲深度,起到减缓反应管(管径62mm,管长2.4km)黏壁等效果。

1.2 重点工艺参数

表1 光伏料生产的重点工艺参数

工艺参数	位号	参数	工艺参数	位号	参数
二次机入口压力	PI12003	25.5~26.5MPa	二次机入口温度	TI12013	35~40℃
反应器压力	PI13001	245~260MPa	脉冲阀参数	脉冲等级	15
预热器出口温度	TI13009	140~145℃		脉冲间隔	90s
1区反应温度	TIC13160	225~228℃		持续时间	0.4s
2区反应温度	TIC13161	234~237℃	挤压机运行	生产负荷	29.3t/h
3区反应温度	TIC13162	233~236℃		筒体温度	131~139℃
4区反应温度	TIC13163	229~232℃		模头压力	71.3bar

4个反应区入口均设置了引发剂(简称P0)注入端口,乙烯和VA气相物料经预热至启动温度后引发反应,在各反应区内温度、压力、P0配方、反应器换热等因素均是产品质量调节手段,其中P0配方、温度分别是第一和第二调节要因。

(1)P0配方的影响。P0配方主要由低温引发剂P01、中温引发剂P02、中高温引发剂P03及高温引发剂P04组成,采用某溶剂稀释后通过高压泵注入反应系统。

乙烯和VA按照1:1的竞聚率发生聚合反应,在反应1区链增长与链转移反应快速发生,随着反应放热温度升高,以及P01、P02中低温引发反应,反应速率为链转移大于链增长,使高聚物具备

较多的长支链,且支链支化程度高。反应2区入口温度已升至约200℃,随着P02、P03中高温引发反应,聚合反应仍快速链增长与链转移。反应3、4区主要采用中高温P0引发反应,其目的主要为链增长提升长链分子量。

(2)反应压力、温度的影响^[4,5]。反应压力升高,反应器内乙烯和VA浓度会增加,提高了链增长反应速率,同时减少支链分子形成,生成的聚合物密度增大,熔融指数降低。在引发剂的作用下,升高反应温度会使链转移速度快于链增长,从而降低聚合物分子量,提高产品熔指,使分子量分布变窄,长、短支链支化作用降低。

2 试验部分

2.1 原材料

TL-V2825,新疆天利高新石化EVA装置生产;V2825,江苏斯尔邦石化生产;V6110S,浙江石化生产。

2.2 仪器与设备

FT-IR2000型傅里叶变换红外光谱仪,美国PE公司;6840.000型熔体流动速率仪,意大利Ceast公司;Accupyc 1330型密度仪,美国麦克仪器公司;Labpro600模压机,荷兰福泰公司;DSC 822e型差示扫描量热仪,梅特勒;GPCA2000型高温凝胶色谱仪,美国Waters公司;5565型电子拉力试验机,美国Instron公司;Rheo-Tester 2000型高压毛细流变仪,德国Goettfert公司;PolyLab OS转矩流变仪,德国哈克公司;E30E×25D型单螺杆流延膜机,附带有在线晶点测定仪,德国COLLIN公司。

2.3 性能测试

VA含量按GB/T 30925-2014测试,红外光谱法;熔体流动速率(MFR)测试条件为125℃、2.16kg,采用公式 $MFR(190℃)=MFR(125℃)/0.116$ 换算;密度按GB/T 1033测试;拉伸性能按GB/T 1040测试,压塑样条为1A型,拉伸速率50mm/min;差示扫描量热法(DSC)测试的升温速率为10℃/min,最高温度110℃;晶点数量采用在线仪表测定,取1m²薄膜上的晶点个数平均至1200cm²。

3 结果与讨论

3.1 产品质量监测

装置于2022年10月试产了光伏料,在停工检修后于2022年11月底至2023年2月初继续生产光伏料,每天生产2批产品约600吨,对产品VA含量、熔指进行了重点关注。产品优等品的控制指标为VA含量28.0%±1.0%,熔指25.0g/10min±2.0g/10min,从监测数据看,除装置生产运行波动期(可能为系统窜入氮气,已解决)外,产品质量控制基本平稳,波动幅度小。稳产期,VA含量波动幅度±0.3%,熔指方面,除2批次判定为合格品外,其余121批优等品波动幅度±1.5g/10min。产品批次间的VA含量、熔指波动幅度较优等品指标范围有一定余量,建议后期实现稳产的基础上收窄光伏料熔指控制范围,以向下游用户展示产品质量稳定性。

3.2 装置生产运行周期

在两个余月的生产期内出现装置生产波动、产品质量波动、产品色(斑)粒超标、生产后期晶点数量快速上升等情况,因设备、仪表故障等原因装置最长运行周期为11天。目前国内同行装置运行周期多数为30~45天,龙头企业江苏斯尔邦最长可运

行90天以上,独山子EVA新装置目前还处于设备、仪表、工艺等磨合期,运行周期偏短,后期项目组将介入装置生产运行,收集信息,总结生产运行经验。

3.3 产品性能评价

3.3.1 基础物性

表2 EVA基础物性数据

项目	指标值	TL-V2825	V2825	V6110S
VA含量,%	28.0±1.0	28.6	28.1	28.2
MFR(190℃,2.16kg),g/10min	25.0±2.0	25.8	26.9	26.4
密度,kg/m ³	/	0.949	0.948	0.949
拉伸强度,MPa	/	8.4	8.7	8.1
断裂伸长率,%	/	865	883	889
晶点(500~1000μm),个/1200cm ²	=1	0.2	0.1	0.1
晶点(300~500μm),个/1200cm ²	=20	2.9	1.3	1.7
晶点(100~300μm),个/1200cm ²	=80	48.2	15.7	27.5

TL-V2825与对标产品VA含量、熔指、密度、拉伸性能、熔点均相当。晶点数量略多,装置首次开工运行40天且生产过LDPE的情况下实现了无大晶点缺陷。

3.3.2 熔融结晶性能

表3 EVA熔融结晶性能

项目	TL-V2825	V2825	V6110S
熔融温度,℃	71.12	70.43	71.1
熔融焓,J/g	20.81	20.23	20.32
结晶温度,℃	45.21	44.23	46.23
结晶焓,J/g	26.33	25.76	26.64

TL-V2825与对标产品熔融-结晶性能相当,其结晶度(熔融焓/系数)较低,约为7%。

3.3.3 分子量及其分布

表4 分子量及分布结果

项目	$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$	$M_z \times 10^5$	M_w/M_n
TL-V2825	1.49	5.7	1.34	3.8
V2825	1.45	5.76	1.33	4
V6110S	1.48	5.83	1.38	3.9

TL-V2825与对标产品分子量及其分布均相当,后期项目组将重点开展核磁共振链结构分析,掌握其长、短支链含量及其分布情况。

3.3.4 加工流变性能

在实验室参照PE树脂开展了光伏料加工流变性能研究,考虑到胶膜加工温度较低,将试验温度设定为100~110℃。

TL-V2825与对标产品在高剪切速率条件下抗热氧稳定性相当,均未出现降解现象。从剪切粘度的差异、曲线的平滑程度可分别反映出加工参数的差异及加工稳定性,TL-V2825与对标产品毛细流变性能相当。

3.4 产品试用反馈

2022年2月收集了下游企业杭州福斯特、苏州赛伍、上海海优威等单位的试用反馈。

表5 试用反馈信息收集

质量反馈	加工影响	原因分析	改进措施
粒径偏小	1克料50~55粒,同类料为40~46粒,粒子偏小易沉降,导致掺混比例受限,最高为20%。	与克劳斯马菲造粒机相关。	3月3日已调整造粒机参数解决。
交联速度偏慢	试产期的原料交联速度较同类料慢10~15s,导致掺混比例受限。	分子量分布、长短支链等与同类材料有差异。	待后期项目组开展核磁共振链结构分析论证。
晶点数量多	试产期的原料偏脏,晶点数量比较多,后期有改善,大晶点会形成胶膜破洞,未熔化的晶点损伤电池片,料脏流延膜机拉网频繁。	试产期装置首次投用,且生产过高熔点的LDPE,稳产期原料质量已改善。	储运过程保证产品洁净,转产过程由高熔指向低熔指产品。
胶膜气泡多,接头多	试产期的原料纯料加工,生产的胶膜气泡多,胶膜卷接头偏多使补米增多。	与试生产的产品质量及装置的干净程度有关。	稳产期的原料质量向好,持续关注。
批次间质量差异	熔指等不稳定会使流延膜机制胶膜断膜。	与生产稳定性有关,无掺混料仓熔指波动大。	固化工艺参数,论证新增掺混料仓的必要性。
模头有析出物	纯料中试验,粒子与助剂相容性较差,模头有析出物,存在结皮现象,原料只能掺混使用。	与原料分子结构及可能与试产期装置内有防腐油层有关。	待试用稳产期产品后再次开展对接。
色粒和色斑粒	胶膜中发现小色点,在线瑕疵检测仪易漏检,可能使胶膜存在降档风险,未提出质量问题。	色斑主要为碳元素,其形成原因正在分析中。	色斑粒与色粒区别对待,色斑粒只作为内部监测指标。
感觉料偏硬	与用料习惯有关,加工影响较小。	同类料熔指普遍较指标中心值高。	关注原料储运1~2月后熔指变化。

下游加工企业对独山子EVA光伏料能快速投入市场表示赞赏,提出的多条质量反馈意见主要针对试产期产品,目前主要为掺混加工。从试用反馈情况看,光伏料能满足下游加工及质量要求,质量稳定、原料洁净化、晶点情况有待后期生产过程中持续提升。

4 结论及建议

(1) 稳产期生产的EVA质量控制基本平稳,波动幅度小,较优等品指标范围有一定余量; EVA新装置目前还处于设备、仪表、工艺等磨合期,最长运行周期为11天。(2) TL-V2825与V2825、V6110S对标产品基础物性、熔融结晶性能、分子量及其分布、加工流变性能均相当。(3) 试产期生产的EVA存在多条质量反馈意见,但总体不影响加工应用,稳产期产品质量改善明细。(4) 建议开展装置长周期运行技术攻关,不断总结生产经验,将质量稳定、原料洁净化、晶点数量控制作为长期质量提升方向。尽快开展EVA支链化等微观结构剖析,查明与同类产品的差异,分析工艺参数对微观结构的影响规律。

[参考文献]

[1]高健.EVA树脂生产装置长周期运行影响因素分析[J].当代石油石化,2022,30(4):28-31.

[2]席浩,姜昱芳.浅析EVA树脂应用及未来发展[J].中国石油和化工标准与质量,2022,(17):164-166.

[3]宋倩倩,慕彦君,付凯妹,等.中国EVA树脂市场分析 & 发展建议[J].成树脂与塑料,2022,39(5):57-62.

[4]冯瑶瑶.EVA聚合树脂生产工艺及性能影响因素[J].化工管理,2019(36):184-185.

[5]齐云霞.浅谈工业生产中EVA产品性能影响因素[J].科学管理,2021(7):180-182.

作者简介:

李刚(1978--),男,汉族,湖南湘阴人,新疆天利高新石化股份有限公司,副高级工程师,大学本科,研究方向: 化学工程及工艺研究。