# 国内外 EVA 产品的发展及应用

# 王素玉 苏一凡 王艳芳 耿 存

(中国石化北京燕化石油化工股份有限公司树脂应用研究所, 北京, 102500)

摘 要: 介绍了国内外乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)的生产工艺、发展现状、主要生产厂家及产品牌号的用途,综述了国内 EVA产品的供需及消费状况。针对国内 EVA 树脂的消费情况,预测了 2005 年及 2010 年不同消费领域 EVA产品的需求。

关键词: 乙烯-醋酸乙烯共聚物 低密度聚乙烯 应用 市场

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是最主要的乙烯共聚物之一,按共聚物中醋酸乙烯(VA)的含量可分为三大类,即 EVA 树脂、EVA 弹性体及 EVA 乳液。与聚乙烯相比,EVA 树脂由于在分子链中引入了 VA 单体,提高了聚合物的支化度,从而降低了结晶度,提高了柔韧性、抗冲击性、填料相容性和热密封性,具有较好的耐环境应力开裂性,良好的光学性能、耐低温性及无毒的特点,因此用途非常广泛。

## 1 生产工艺

目前,国内外 EVA 产品的生产工艺主要有 4 种:高压法连续本体聚合、中压悬浮聚合、溶液聚合和乳液聚合。其中,溶液聚合和乳液聚合工艺应用较少。市场上的 EVA 树脂大多采用高压法连续本体聚合工艺生产,VA 含量(质量分数,以下同)一般为 5%~40%。

高压法连续本体聚合工艺通常采用高压釜反应器或管式反应器,工艺原理类似于低密度聚乙烯(LDPE)生产工艺。管式聚合的典型工艺有巴斯夫管式工艺、Lmhausem/Ruhrchemie 管式法工艺、俄罗斯管式法工艺、住友化学管式法工艺和VEBLeuna-Werke 管式法工艺等。管式聚合工艺可生产 VA 含量小于 30% 的 EVA,管式反应器的单程转化率为 25%~35%。

釜式聚合的典型工艺有杜邦、USI 等釜式法工艺,可生产 VA 含量小于 40% 的 EVA,釜式反应器的单程转化率为 10%~20%。

### 2 国内外 EVA 发展概况

#### 2.1 国外发展概况

1960年,美国杜邦公司采用高压法连续本体聚合工艺,首先实现了低 VA 含量的 EVA 工业化生产。随后,UCC、Bayer、Exxon、日本三井、东洋曹达、住友、尤尼卡等 30 多家公司相继投产 EVA。 EVA 作为塑料新品种得到迅速发展。2003年,全世界 EVA 生产能力约 1 700 kt 以上,其中美国约680 kt/a,日本约200 kt/a,西欧约450 kt/a,亚洲其他国家约300 kt/a。国外 EVA 主要生产厂及牌号情况见表1。

## 2.2 国内 EVA 发展概况

我国于 20 世纪 70 年代初期开始进行 EVA 中压悬浮聚合和高压法连续本体聚合工艺的研究。1976 年,北京有机化工厂建成 20 t/a 的中试装置,用溶液聚合工艺生产 EVA 乳液;1982 年,上海化工研究院建成 50 t/a 中试装置,采用高压法连续本体聚合工艺生产 VA 含量为 10% 以上的 EVA 树脂;1986 年,中国石化上海石油化工股份有限公司(简称上海石化公司)通过技术改造在引进的 LDPE装置上生产出 EVA 树脂;中国石油大庆石化公司(简称大庆石化公司)引进德国伊姆豪森管式法 LDPE 装置兼产 EVA,其 VA 含量在 20%以下。

作者简介: 王素玉,女,工程师。1992 年毕业于天津纺织工学院化学纤维专业,现主要从事塑料加工应用研究工作。联系电话: 010-69345905。

收稿日期: 2005-01-13。

修改稿收到日期: 2005-03-22。

表 1 国	外 EVA 主要	生产厂及产	品牌号 kt/a
生产厂家	生产能力	牌号	主要用途
杜邦公司	100	750	注塑
		770	挤塑
		410	热熔胶
		470	中空
		150-W	特种需要
Exxon公司	50	LD 311	薄膜
		LD 310	
		LD 700	
		LD 703	
		LD 704	
		LD 723	
泰国石油	80	V 25 J	制鞋及发泡
公司		V 31 F	材料
		V 41 D	
		V 51 F	
		V 46 H	

同时,我国的 EVA 乳液有了较大的发展。北京有机化工厂从美国 Reichhold 化学公司引进了1套15 kt/a 乳液生产装置,产品主要用于塑料薄膜粘结剂、嵌缝胶、无纺布用胶及防水粘合剂等;四川维尼纶厂同期也引进了1套15 kt/a 乳液生产装置,于1991年投产,生产6个牌号的 EVA 乳液,主要用于粘合剂、无纺布用胶、密封胶、地毯背衬胶、涂料和屋面防水层等。

1995 年 4 月, 从意大利引进的 40 kt/a EVA 树脂生产装置在北京有机化工厂建成投产, 可生产 14 个牌号 VA 含量为 5%~42%、熔体流动速率 (MFR)为 0.55~180.00 g/10 min 的产品。产品广泛用于热熔胶、聚氯乙烯及橡胶改性剂、薄膜、热收缩膜、泡沫塑料、粘合剂和涂料等。

中国石化北京燕化石油化工股份有限公司 (简称燕化公司)化工一厂新建的 200 kt/a LDPE 装置,可兼产 EVA 共聚物。该装置引进 Exxon 公司的专利技术,采用高压管式法生产。产品牌号有 LD 362、LD 361、LD 358 和 LD 369,其 VA 含量为 3.7%~10.3%, MFR 为 0.35~0.65 g/10 min, 密度为 0.923 0~0.932 5 g/cm³,产品广泛用于挤塑、薄膜。 我国 EVA 主要生产厂及产品牌号见表 2。

北京有机化工厂是目前全国最大的 EVA 生产商,产品以 5-0.3,14-2,14-0.7,18-2 为主。上海石化公司和大庆石化公司近几年没有生产 EVA,2002 年燕化公司仅生产了 2 660 t 左右。近 8 年,国内 EVA 进口平均增幅为 23.5%,2003 年 EVA

表 2 我国 EVA 主要生产厂及产品牌号 生产厂家 牌号 主要用途 北京有机化工厂 5-0.3 重包装袋、农膜 5-2 食品包装膜 9-0.7 农膜 14-0.7 医用和农用膜 14-2 一般用涂膜 15-1.5 通用膜 18-2 交联泡沫体 18-3 交联泡沫体 热熔胶 22-21 28 - 25热熔胶 28 - 150热熔胶 燕化公司 LD 358 挤塑和薄膜级 LD 362 LD 361 LD 369 上海石化公司 14-2 挤塑和薄膜级

12-4.5

5-3.5

4.5 - 0.5

4.5-1.5

11 - 0.7

挤塑和薄膜级

挤塑和薄膜级

薄膜

农膜

农膜

进口量已达 355 kt, 需求基本依靠进口。

# 3 EVA产品的供需状况

大庆石化公司

2003 年,世界 EVA 产量为 3 070 kt,其中来自 EVA 装置的产量约 1 400 kt,来自 LDPE 装置的产量约 1 700 kt。从需求看,欧洲和北美仍是 EVA 的主要消费地,2003 年西欧消费 EVA 1 040 kt 左右,占 34%;北美消费 EVA 770 kt,约占 25%。与国外相比,我国 EVA 的加工应用还处于起步阶段,其原因很大程度受生产规模小、产量低、品种牌号少、产品售价高等因素影响,因而限制了 EVA 应用领域的开拓。

国内 EVA 需求主要依赖进口且数量增长很快。进口主要集中在广东、福建、上海、江苏、浙江、山东等地,其中广东进口量最大,约占 51.38%,福建约占 20.68%,上海 7.58%,江苏 6.08%,浙江 5.68%,山东 4.68%,其他省 4.38%。进口原料主要以中国台湾省和日本、韩国、新加坡、美国为主,进口牌号以 VA 含量高的鞋料及热熔胶为主。进口 EVA 树脂主要牌号、性能及用途见表 3。

## 4 EVA 产品的消费状况

EVA 作为一种新型材料, 广泛应用于薄膜、

表 3 进口 EVA 树脂牌号、性能及用途

 公司名称	 牌 号	VA含量,%	MFR/[g·(10 min)-1]	性能及用途
日本三井	150	33	30.0	适合掺混树脂用,粘接剂
	220	28	150.0	适合掺混树脂用,粘接剂
	250	15	15.0	适合掺混树脂用,粘接剂
	K 760 N	17	1.3	适合发泡成型制品、鞋用
	P 1450	14	3.5	适合泡沫鞋底用
日本住友	H 1011	15	0.6	吹塑、泡沫制品
	H 2020	15	1.5	注塑、吹塑、薄膜、发泡
	410	19	400.0	适合掺混树脂用,粘接剂
	420	19	150.0	适合掺混树脂用,粘接剂
	H 20201 B	15	1.5	吹塑和挤塑薄膜
	KA-10	28	20.0	用于热熔粘合、混合用等
日本东洋	630	16	1.5	中空、泡沫、鞋底、电缆
	630 F	16	1.5	充气薄膜
	631	20	1.5	中空、泡沫、鞋底、电缆
日本三菱	41 H	17	2.0	适合热成型
日本朝安	630	16	1.5	中空、泡沫、鞋底、电缆
	640	16	3.0	中空、泡沫、鞋底、电缆
韩国现代	EF 321	9	1.0	农用功能棚膜
	EF 443	12	1.1	农用功能棚膜
	EF 320	5	0.8	农用功能棚膜
	ES 450	15	1.5	泡沫级,适合凉鞋、鞋底
	ES 550	18	3.0	泡沫级,适合凉鞋、鞋底
	VA 910	28		适用于热熔胶
韩国三星	180 F	18	3.0	泡沫级
新加坡 TCP	H 2020	15	1.5	发泡凉鞋、拖鞋、童车车胎、玩具
	H 2071	18	3.0	发泡、鞋、玩具、童车胎
法国阿托	2825	28		适用于热熔胶
	28150	28		适用于热熔胶
美国尤西埃	630	18		用于吹塑和挤塑制品
	631	19	2.0	用于挤塑
美国杜邦	210	28	400.0	光泽度高、热熔胶用
	220	28	150.0	用于粘接剂和混合用制品
	250	28	25.0	用于粘接剂和混合用制品
	460	18	2.5	较柔软,适合鞋子和鞋底等制品
	560	15	2.5	适合鞋子和鞋底等制品
	565	15	1.5	适合鞋子和鞋底等制品

粘合剂、挤出涂层、注塑、电线电缆等。 国外 60% 以上的 EVA 被用来制造包装薄膜、农用薄膜、医用薄膜等,25%~30% 的 EVA 用来作为纸箱、纸盒密封和标签粘贴用的热熔胶粘剂及地毯涂层。

我国 EVA 树脂第一大消费领域是发泡制品, 占总消费量的 65%~68%,薄膜和热熔胶粘剂排在 第二位和第三位,分别占 EVA 树脂总消费量的 16% 和 7%。近年来,国内 EVA 树脂消费量增长 很快,2003 年 EVA 树脂的市场消费量约为 400 kt,约占世界消费量的 13%。 预计 2005 年,国内 EVA 树脂生产能力为 110 kt,需求 482 kt,2010 年 需求将达到 706 kt。

## 4.1 薄膜

薄膜是 EVA 共聚物最大的应用市场,其中透明膜占 EVA 薄膜的 70% 以上,其 VA 含量一般在 1%~5%。近几年,美国透明膜的年均增长率一直保持在 3% 以上。

在我国,EVA 薄膜主要是用作农用功能性棚膜,其透光率高,保温能力、耐老化性及防雾滴性能好,是一种较理想的农膜基料。对于甘肃、宁

夏、西藏等地区的农膜用户而言,质量及保温性能好的 EVA 棚膜是首选的功能棚膜。

此外,EVA 还可用作包装膜、医用膜、层压膜、铸造膜等。EVA 复合薄膜现已用于包装酱菜、腌渍品、液体汁类等物品。

近几年,皂化或部分皂化的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVAL)树脂发展迅速,在包装材料中使用可以阻止氧气进入,提高食品保存期;含有阻隔性结构的 EVAL 树脂,可以在硬质包装和软包装中使用,也可用于包装溶剂、化学品和农药。

#### 4.2 发泡材料

发泡制品是我国 EVA 的主要应用领域。由于 EVA 共混发泡制品具有柔软、弹性好、减震、耐化 学药品等性能,因此广泛用于中、高档旅游鞋、登山鞋、拖鞋、凉鞋的鞋底和内饰材料,另外还用于隔音板、体操垫、密封型材等。 预计到 2006 年,发泡制品对 EVA 的需求量将超过 250 kt。 国内发泡制品主要使用进口 EVA 树脂,代表性的牌号有美国杜邦公司的 460、560,尤西埃公司的 630、631;日本朝安公司的 630、640,东洋公司的 630、631、630 F,三井公司的 K706 N、P 1450,住友公司的 H 1011、H 2020;韩国现代公司的 440、450、550,三星公司的 180 F;新加坡 TCP 公司的 H 2020 及 H 2071[1]。

国内主要 EVA 发泡鞋材生产厂家有 3 211 家,EVA 高档鞋材及其他发泡制品的生产厂大多位于广东和福建一带,尤其是广东的东莞、广州、番禺、中山、顺德等地,估计这些地区 EVA 鞋材需求量在 100 kt 左右。福建的厦门、泉州等地有很多鞋厂,仅泉州地区的需求量就在 50 kt 左右。规模较大的厂家有广州桓盛塑料有限公司、加头经济特区建新塑胶有限公司、东莞城兴橡塑制品有限公司、东莞君颖橡塑制品有限公司、东莞安嵘运动用品有限公司、东莞声佳 EVA 发泡塑胶制品有限公司、顺德桓群塑料有限公司、福建泉州三盛橡塑发泡鞋材有限公司、晋江威克鞋材有限公司等。

VA 含量 12%~16% 的 EVA 产品,通常用于制造高倍率、独立气泡型泡沫材料。这类材料是国际上广泛使用的新型保温材料,主要用于救生浮具、机车车厢和建筑领域等。生产厂家多集中于沿海的东莞、深圳、汕头等地。

EVA 发泡材料也广泛应用于玩具领域,如童车轮、座垫、彩色拼图、积木等。近年来,我国的玩具加工业发展迅速,生产多集中于沿海的东莞、深

圳、汕头等地,主要以出口和对外加工为主。据分析,这些厂家每年消耗 EVA 约 5 kt,使用的牌号与鞋材基本相同。

#### 4.3 热熔胶

EVA 热熔胶主要使用 VA 含量在 25%~40%的品种,其特点是机械性能和稳定性好,粘度高,粒度可控制, 耐蠕变性及热封性之间有很好的平衡关系,固化速度快,湿粘性好,对难以粘结的薄膜基质等有特殊的粘接性。由于 EVA 热熔胶不含溶剂,没有环境污染和易燃的危险,适应于高速自动化生产流水线操作,因此它广泛应用于书籍无线装订、包装、家具封边、汽车和家用电器的装配、制鞋、地毯涂层和金属制品的耐腐涂层。 2003 年我国热熔胶领域共消耗 EVA 31 kt。

#### 4.4 电线电缆

电线电缆中使用的 EVA 树脂,VA 含量一般在 12%~24%。EVA 用于电线电缆绝缘材料有 2 个优点:(1)可容纳大量填料而不脆裂,且综合力学性能无损失;(2)容易交联。典型的应用领域包括热收缩性绝缘体、半导体屏蔽材料和阻燃绝缘材料。

# 4.5 其他

EVA 在油墨、箱包、瓶垫盖、各种挤出软管、硬管、片等领域也有较为广泛的应用。2003 年我国 EVA 在这些领域的用量为 57 kt 左右,其中瓶垫盖的用量为 15 kt 左右。

# 5 市场展望

随着 EVA 的应用越来越广泛,预计今后全球 EVA 树脂需求量将以年均 42% 的速度增长,到 2010 年将达到 4 Mt。

预计 2005—2010 年, 我国 EVA 需求增长速度将维持在 7% 左右。到 2008 年,我国 EVA 的消费结构将发生变化,其中鞋材虽然仍是最大的下游消费,但占总消费量的比例将下降到 52%,而薄膜将提高到 21%,热熔胶约占 10%,玩具占 6%,电线电缆占 2%,其他占 9%。随着大庆石化公司、北京有机化工厂 EVA 的扩建,预计到 2010 年,我国 EVA 的生产能力将达到 150~250 kt。

#### 参考文献

1 刘友华. EVA 多功能复合膜的研制及应用开发. 塑料,1999, 28 (4):28

(下转第61页)

(编辑:孙彤彤)

相法 PP 催化剂的研制与开发,加强各段反应器聚合温度、停留时间分布等工艺条件对产品结构影响的实验室研究,加大 BMPP 产品的研发力度,提高产品质量,以满足日益增长的市场需要。

#### 参考文献

1 Zacca J J, Debling J A, Ray W H. Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins-

- II. Chem Engng Sci, 1997, 52: 1 941~1 953
- 2 王兴仁, 吴新源, 杨爱武等. 高相对分子质量聚丙烯的研究. 现代塑料加工应用, 2002, 14(6): 1
- 3 张广平,朱维平,陆馨等.双峰聚丙烯的合成与性能研究.工 程塑料应用,2003,31(10):42
- 4 洪定一. 聚丙烯——工艺、原理与技术. 北京: 中国石化出版 社, 2002. 384~401

(编辑:孙彤彤)

# **Bimodal Polypropylene Manufacturing Process**

Zhang Yu

(Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Beijing, 102500)

#### Abstract

This paper introduced the research development and performance of bimodal polypropylene (BMPP), reviewed and compared 3 kinds of processes for manufacturing BMPP including Borstar, Spherizone and Unipol process. Comparing with common polypropylene, the BMPP has excellent strength, processability and market. Suggestions had been put forward that domestic PP manufacturers and research institutes should expedite the development of BMPP.

<b>Key words:</b> BMPP, manufacturing process, reactor, catalyst, product per	formance
---	----------

(From page 56)

# **Development and Application of EVA Product**

Wang Suyu, Su Yifan, Wang Yanfang and Geng Cun (Resin Application and Research Institute of Beijing Yanhua Petrochemical Co., Ltd., Beijing, 102500)

#### **Abstract**

This paper introduced production technology, developing status, main manufacturers and applications of each grade of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) both in China and abroad, and also reviewed its domestic supply, demand and consumption. Based on domestic consumption situation of EVA resin, the total demands of each application field in 2005 and 2010 were predicted.

Key words: ethylene-vinyl acetate copolymer, low density polyethylene, application, market

# 新型粉末丁苯橡胶研制成功

一种可改善高等级道路沥青高温变软、低温裂缝的新型 SBR-1712 粉末丁苯橡胶最近由中国石油 兰州石化公司(简称兰州石化公司)开发成功。目前,国内一些生产厂家采用冷冻粉碎法生产粉末丁苯橡胶,这种方法成本较高,生产出的产品对沥青的改性效果也不尽如人意。兰州石化公司采用聚合凝聚法 生产的 SBR-1712 粉末丁苯橡胶,加工工艺方便,成本低,对沥青的改性效果显著,深受用户欢迎。