

编者按:

夏季多高温、雷雨天气,易引发火灾,对企业的安全生产、人们的人身安全造成威胁。能够抑制或延缓燃烧,不会传播火焰或熔滴的阻燃材料成为防护安全的“金钟罩”,被广泛应用于服装、石油、化工、冶金、造船、消防、国防等领域。中国石化致力于研发生产具有阻燃功能的特殊材料,织就“真金不怕火炼”的防护服,提高车辆遇到火源时的安全性、为家居用品提供阻燃保护……为各行各业筑起守护安全的坚强防线。本版推出专题,揭秘中国石化的“金钟罩”材料。

本版文图由 陈思琪 翟瑞龙 潘亚男 刘玉福 曾文勇 万敏 陈艺文 刘淑梅 张春梅 提供

中国石化新产品新材料推介 ③

阻燃防火,且看中国石化“金钟罩”材料



V-2级阻燃聚丙烯树脂

“我们去年下半年开始试用广州石化生产的V-2级阻燃聚丙烯树脂产品,其阻燃性、刚性、耐热性等指标均能满足我们的生产要求。我们希望广州石化聚焦桶盖、插座、接线板底盒及板材等目标领域,继续在抗冲系列产品方面进行更多的阻燃改性尝试。”

——广东佛山某注塑生产企业

产品名片

1. 什么是V-2级阻燃聚丙烯树脂?

普通聚丙烯树脂的极限氧指数为17%~18%,一经点燃迅速燃烧殆尽,并产生大量带焰熔滴,导致火焰的二次传播,具有较高的火灾风险。V-2级阻燃聚丙烯树脂是一款通过在线阻燃改性技术生产的功能化产品,赋予聚丙烯树脂不易燃烧的属性。



2. V-2级阻燃聚丙烯树脂应用在哪些领域?

目前通过在线技术生产的V-2级阻燃聚丙烯树脂,在电子电器、汽车工业、建筑材料和包装材料等方面有着广泛的应用。

生产工艺

采用在线改性工艺,在聚丙烯粉料进入造粒工段,将阻燃复合助剂按照设计比例,通过电子秤下料系统进入造粒机筒体,与聚丙烯粉料一起经混炼、剪切等工序形成熔融状树脂,再由齿轮泵加压通过筛网、模板进行水下切粒,合格颗粒经干燥、振动筛选后送至料仓,生成V-2级阻燃聚丙烯树脂。

市场情况

多年来,石化行业源头工厂只提供聚丙烯原料,没有涉及改性领域。随着下游应用的发展,阻燃聚丙烯市场持续扩大。目前,国内阻燃聚丙烯市场规模已超150万吨/年。针对下游改性厂添加阻燃母粒的混混不均匀性及改性后的高成本等问题,将阻燃聚丙烯树脂提前到源头企业生产是大势所趋,可大大提高阻燃效率、减少树脂性能损失、降低下游客户生产成本。

企业足音

北化院:在线阻燃改性降本提效率

阻燃聚丙烯主流的生产方式是下游树脂改性企业对聚丙烯树脂进行二次加工改性,原料生产与阻燃剂添加相互独立,存在阻燃剂在聚丙烯基体中分散效果不佳、阻燃效率降低、产品综合性能衰减等问题。

发用V-2级阻燃聚丙烯树脂。

应用北化院自主开发的在线阻燃改性生产技术,可直接在石化企业的生产装置上完成阻燃改性,最大限度保留了树脂的基础性能,具有更高的阻燃效率。同时,省去了树脂改性企业的二次加工环节,能够有效降低企业的生产成本。目前,V-2级阻燃聚丙烯树脂已在广州石化批量生产,并供给下游卫浴制品生产企业试用,产品性能能达到客户要求,成本优势显著。

广州石化:成功生产阻燃聚丙烯树脂

聚丙烯的阻燃改性一直是业界关注的焦点。2022年12月,广州石化在2号聚丙烯装置应用北化院研发的阻燃剂,首次试生产V-2级阻燃聚丙烯树脂产品获得成功,并于2023年4月进行了二次生产,成为中国石化系统内首家成功生产V-2级阻燃聚丙烯树脂的企业。分析结果表明,该产品具有良好的阻燃性、刚性、耐热性,可应用于电源电路插板插座、卫浴等领域。

广州石化技术质量部研发中心技术人员提前与北化院做好沟通协调,就产品阻燃性能开展测试,全面了解下游用户对阻燃产品性能、级别等方面的要求,综合评估测试结果,不断优化试产方案。生产期间,由于阻燃剂与当前其他产品使用助剂性能差异较大,广州石化采取装置提前介入的方式,开展生产风险评估、做好参数优化,及时解决产品熔体波动问题,推动顺利生产。截至目前,广州石化累计销售V-2级阻燃聚丙烯树脂近50吨。

专家视点

加快攻关更高等级阻燃聚丙烯

嘉宾:北化院高级专家 李杰

作为五大通用塑料之一,聚丙烯在交通运输、建筑、电工器材、航空航天等领域有着广泛的应用。随着国内经济快速发展,很多应用领域对聚丙烯提出了阻燃的需求。我国阻燃聚丙烯市场规模超过150万吨/年,现有的生成方式是下游改性厂对聚丙烯树脂进行二次加工改性。北化院开发的在线阻燃改性技术开国内在石化企业装置上直接生产阻燃聚丙烯的先河。

通过北化院在线阻燃技术生产的V-2级阻燃聚丙烯树脂在一定程度上可以延缓火焰的蔓延,为火灾应对和逃生争取更多的时间。然而,V-2等级并不是最高级,该等级阻燃聚丙烯并不适用于对阻燃性能要求较高的应用场景,例如一些特定的电子设备外壳或建筑内部材料。实现V-1甚至V-0等级材料的在线生产,是我们下一步的攻关方向。

预氧丝

“大型储能电堆设备有三个核心材料:隔膜、电极和电解液。隔膜和电解液已实现国产化,对阻燃防火、电导率等性能要求较高的电极长期被国外垄断。2023年,我们与上海石化、清华大学联合开展电极原材料攻关。今年4月,使用上海石化预氧丝制成的碳材料电极产品通过了单电堆性能验证,各项测试指标均达到国外同等级产品水平。相较国外进口原料,上海石化生产的预氧丝产品在阻燃防火性、力学性能、电化性能等方面具备一定优势,且原料供给的及时性和稳定性有保障。”

——河北某大型储能企业

产品名片

1. 什么是预氧丝?

预氧丝是一种氧化型聚丙烯腈(PAN)纤维,被称为“无法燃烧的新材料”。其不会燃烧、熔化、软化或滴落,防火性能优越,应用领域广阔,能够满足工厂企业安全生产的需求,为阻燃防火提供了新选择。



2. 预氧丝具有什么特性? 应用在哪些领域?

预氧丝具有强度高、毛丝少、热稳定性强、耐化学性和电绝缘性等特性,可广泛应用于阻燃防火服、特种作战服、建筑、航空航天、汽车、储能等领域。

生产工艺

原油经过常减压装置蒸馏处理后,从中提取石脑油等组分,石脑油进入乙烯装置,在温度700~900摄氏度的乙烯裂解炉中裂解成丙烯。丙烯在催化剂的作用下,与氧、氮气发生丙烯氨氧化反应,生成丙烯腈。丙烯腈经过聚合、脱单,与溶剂进行混合溶解制得纺丝原液,经过纺丝、牵伸、干燥等工序形成原丝,原丝再经过预氧化工序制成预氧丝。

市场情况

目前,我国中低端预氧丝产能较为充足,主要应用于保温隔热领域。但应用于储能和个人防护等领域的中高端预氧丝仍依赖进口。上海石化是中国石化唯一能够生产可纺预氧丝并实现高端预氧丝国产化替代的企业,单线产能约4000吨/年,生产的高端预氧丝具备优越的力学性能、良好的可纺性和超高极限氧指数(指在规定的试验条件下,试样在氧、氮混合气体中维持平衡燃烧所需的最低氧浓度,通常认为极限氧指数大于27%的材料是难燃的,小于20%的材料是易燃的),最高极限氧指数可达50%。

企业足音

上海石化:产品实现首次国内销售和出口

上海石化坚持科技创新,在预氧丝产品生产工艺技术研发和应用方面先行先试。2023年以来,该公司着力攻关预氧丝生产工艺技术,落实生产控制工艺优化措施,先后经历两次试生产,在2023年12月首次实现纱线、碳布打样成功。

制,并根据下游客户加工反馈意见,不断调整预氧丝生产工艺操作,提升产品综合性能。该公司还持续深化产销研用一体化,成立专业销售团队,产品工程师及时跟进市场动态,密切对接企业生产和客户需求,大力拓展国内外预氧丝应用领域客户。今年3月,他们将预氧丝产品正式推向个人防护等领域,实现首次国内销售和出口。

专家视点

加强技术攻关拓展应用市场

嘉宾:上海石化碳纤维事业部碳纤维销售专家 陈艺文

当前,国内对中高端预氧丝产品的市场需求量较大,但基本依赖进口。对此,上海石化主要从三个方面进行优化和改进。首先是持续加大技术攻关力度,着力提升预氧丝产品性能。目前,上海石化在预氧丝实际生产中主要面临两大技术瓶颈:一是生产过程中使用的国产油剂和进口油剂存在一定差异,导致丝束的可纺性仍需进一步提升;二是预氧丝产品的

应用领域逐步高端化,发烟量等指标还未达到航空航天领域的使用标准。对此,上海石化将在预氧丝生产过程和油剂使用方面做好优化,促进产品各项指标符合中高端市场领域需求。其次是加强产品供应链规范化建设,提升预氧丝产品供应的稳定性,增强产品的市场竞争力。最后是全力拓展系统内外部应用市场,推动预氧丝产品扩销增效。

对位芳纶

“针对以往阻燃工装舒适性差、费用昂贵等问题,仅化纤强化技术攻关,突破阻燃防静电面料技术瓶颈,实现了配方国产化。仅特斯®阻燃防静电面料,在保障高防护性能的同时质地柔软,提高了成品加工过程中的缝合效率,制作出的阻燃工装美观舒适。我们的客户反馈,用仅化纤对位芳纶阻燃防静电面料制成的防静电服,阻燃性能好、穿着舒适透气,他们很满意。”

——山东某服装生产企业

产品名片

1. 什么是对位芳纶?

对位芳纶是对位芳香族聚酰胺纤维的简称,是指酰胺键连接的由对位芳香基组成的线型大分子构成的合成纤维,其中85%以上的酰胺键直接与两个芳基连接。

2. 对位芳纶具有什么特性?

●力学性能 对位芳纶最突出的力学性能就是高强度和高模量。其强度是钢的3倍,是涤纶工业丝的4~10倍,是聚酰胺纤维的10倍以上。

●阻燃性 对位芳纶具有较高的燃烧温度和极限氧指数值,在空气中极难燃烧,离开火焰后自动熄灭,在500~600摄氏度的高温下也难以点燃,是很好的阻燃材料。

●热性能 对位芳纶耐高温性能好。其具有很高的玻璃化转变温度和热分解温度,分别为270摄氏度和430摄氏度以上,最高分别达360摄氏度和600摄氏度。

●耐候性 芳纶和其他含苯聚合物一样,对紫外线、电子射线敏感,可见光对其影响程度较大。波长300~450纳米的光波易为芳纶吸收,能导致酰胺基裂解,造成强度下降,同时颜色也会变黑。

3. 对位芳纶应用在哪些领域? 市场情况如何?

对位芳纶是我国关键的战略材料,广泛应用于航空航天、军事、体育用品、个人防护等领域,是国防建设和经济发展的重要功能性材料。随着全球经济的发展和人们生活水平的提高,市场对高性能纤维材料

的需求量越来越大。对位芳纶作为优异的高性能纤维材料,能够优化终端产品性能,延长使用寿命,降低使用成本。随着对位芳纶技术的不断发展,其性能将会更加优异,应用领域也将不断拓展。

生产工艺

以对苯二胺和对苯二甲酰氯为单体,在N-甲基吡咯烷酮(NMP)-氯化钙溶剂体系中,经低温缩聚制备出纺丝原料PPTA(聚对苯二甲酰对苯二胺)树脂,洗涤干燥后的PPTA树脂和浓硫酸混合形成液晶纺丝液,采用干喷湿纺制备出对位芳纶纤维。

企业足音

仪征化纤:打造中国石化特种纤维研发生产基地

2023年9月,中国石化科技部在仪征化纤召开4000吨/年对位芳纶工艺设计包审查会,听取仪征化纤等单位汇报、审阅相关资料,专家经提问、讨论,一致同意该工艺设计包通过审查,认为开发的工艺设计包技术先进,工艺流程、设备选型设计、控制方案合理可行,整体技术具有创新性。



仪征化纤员工检查对位芳纶产品质量。

对位芳纶与超高分子量聚乙烯纤维、碳纤维并称为三大高性能纤维。对位芳纶具有超高强度、高模量和耐高温、耐酸碱、重量轻等优良性能,被誉为“子弹打不透、烈火烧不着”的材料,在国防军工和民用工业上都有广泛的应用。2019年11月,历经16年攻关,仪征化纤建成千吨级对位芳纶工业化示范装置,又历经近4年攻关,形成了4000吨/年对位芳纶工艺设计包,在奋力打造中国石化芳纶下游产业链示范基地和特种纤维研发生产基地方面迈出重要一步。

专家视点

阻燃防静电工装市场前景广阔

嘉宾:仪征化纤公司化纤工艺专家兼特种纤维研究所所长 王芳

阻燃工作服是一种特殊工作服,广泛用于化工生产工作场所。在有易燃易爆风险的工作场所,如果作业人员穿着阻燃防护服,可减少烧伤程度、减少烧伤面积。发生大火时,穿着阻燃防护服可有效延长逃生时间。

2021年9月1日,新《安全生产法》施行。2022年,国家市场监督管理总局(国家标准委)会同应急管理部制定的《个体防护装备配备规范》开始实施。根据新《安全生产法》和《个体防护装备配备规范》,国内各石油化工企业陆续配备大量阻燃工装。随着人们生活水平日益提高,对阻燃工装的舒适性也提出越来越高的要求,不仅要安全,而且要穿着舒适。“仅特斯”阻燃工装在满足所有安全性能的前提下,有效缓解了防护性能和舒适性的矛盾,使操作人员“愿意穿”。据不完全统计,国内有300多万家化工企业,“仅特斯”阻燃工装具有广阔的市场前景。