

## 5.2 重大危险源采取的管控措施

### 5.2.1 工程技术措施

本质安全设计：储罐优先采用内浮顶+氮封，选用耐腐蚀材料，设置冗余液位/压力/温度监测及联锁切断(SIS)。

泄漏防控：罐区、装卸区设置防火堤/围堰，配套集液池及紧急切断阀。

VOCs治理与监测：安装高效油气回收装置，布设覆盖全面的可燃气体和有毒气体(苯)检测报警器，信号接入中控室。

防爆与防静电：爆炸危险区域严格使用防爆电气设备，管道、设备、车辆可靠静电接地，控制装卸流速。

消防保障：罐区设固定式泡沫灭火系统、消防冷却水系统，配备移动消防设备，保障消防通道畅通。

### 5.2.2 管理措施

完善制度与规程：建立重大危险源安全管理制度、操作规程(含异常工况处置)、维护保养规程。

定量风险评估(QRA)：定期进行，确定个人与社会风险值，评估现有措施有效性。

严格监控与巡检：24小时监控关键参数，落实定时、定路线、定内容巡检，利用智能巡检手段。

### 5.2.3 教育培训措施

人员培训与资质：重大危险源操作人员应具备高中以上学历。操作、维修、管理人员需专项培训并考核合格，持证上岗，强化风险意识和应急处置能力。

### 5.2.4 应急处置措施

应急管理：组建专职或兼职应急救援队伍，成立应急救援组织机构。

制定针对性专项应急预案和现场处置方案(泄漏、火灾、中毒)，配备应急物资(泡沫消防车、堵漏工具、回收工具、防护器材等)，定期演练。

## 5.3 基于风险的分级管控

风险分级：重大危险源分级并不等于风险分级，企业应根据风险辨识分级办法确定粗苯重大危险源的风险等级。

分级管控原则：根据重大危险源包保责任制的要求，应确定主要负责人、技术负责人、操作负责人对其进行包保，并落实包保责任。对于高等级的风险应确定上级管控的风险

下级要同时管控的原则。

重大危险源监控：对于重大危险源的监控数据应重点监控，数据接入政府监管平台。

## 6 重大危险源事故后果与典型案例警示

主要事故类型：火灾、爆炸(蒸气云爆炸VCE、沸腾液体扩展蒸气爆炸BLEVE)、急性中毒、环境污染。

典型事故案例：

国内某焦化厂粗苯储罐呼吸阀故障，大量苯蒸气逸出遇不明点火源爆炸，引发连环火灾。

国外某厂粗苯装车时静电引燃泄漏蒸气，槽车起火爆炸，造成人员伤亡。

## 7 结论

焦化厂粗苯因其主要组分(苯、甲苯、二甲苯)固有的易燃易爆、高毒、易挥发特性，在生产、储存、装卸过程中极易构成重大危险源，其中大型储罐区及装卸设施是风险最集中的区域。精准辨识重大危险源(依据GB 18218进行定量计算)是管控前提。企业必须采取“技术硬措施”与“管理软手段”相结合的策略，尤其是强化储罐及装卸区的本质安全设计、泄漏监测与防控、VOCs治理、防爆防静电措施，并配套严格的日常管理和应急准备。持续开展定量风险评估，实施基于风险等级的分级管控，是预防粗苯系统重特大事故、保障焦化厂安全生产的关键所在。

## 参考文献

- [1] GB 18218-2018, 危险化学品重大危险源辨识[S].
- [2] AQ 3036-2010, 危险化学品重大危险源 罐区现场安全监控装备设置规范[S].
- [3] 国家安全生产监督管理总局. 首批重点监管的危险化学品安全措施和应急处置原则[Z]. 2011.
- [4] 蒋军成. 危险化学品安全技术与管理(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [5] 杨建功. 粗苯重大危险源辨识[J]. 化工安全与环境, 2005, 8(770): 9-11.
- [6] 李明. 焦化企业危险化学品重大危险源分析及对策探索[J]. 化工管理, 2022, 8(623): 108-111

# Study on Rheological Behavior and Film-forming Properties of Nanometer SiO<sub>2</sub> Modified PVDC Emulsion under In-situ Composite Conditions

Chenghai Fang Chengyang Fang Huanhuan Xu Jianyou Zheng

Zhejiang Hualin Biotechnology Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324300, China

## Abstract

In the development of high-barrier coating materials, the rheological behavior and film-forming performance of emulsion systems play a decisive role in processing adaptability and application effectiveness. In this study, nano-SiO<sub>2</sub>-modified polyvinylidene chloride emulsions were investigated. A nanocomposite emulsion system was constructed based on in-situ composite technology, and the influence mechanisms of nano-SiO<sub>2</sub> introduced during polymerization on the rheological properties and film-forming behavior of PVDC emulsions were systematically analyzed. By regulating the dispersion state and addition level of nano-SiO<sub>2</sub>, variations in emulsion viscosity, flow stability, and shear response characteristics were examined in detail, and the uniformity and continuity of the resulting coating films were comprehensively evaluated in conjunction with the film-forming process. The results provide a theoretical basis and technical support for process optimization and performance enhancement of high-barrier PVDC-based coating materials.

## Keywords

nano-SiO<sub>2</sub>; in-situ composite; PVDC emulsion; rheological behavior; film-forming performance

# 原位复合条件下纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 PVDC 乳液流变行为与成膜性能研究

方成海 方成洋 徐欢欢 郑剑优

浙江华林生物科技有限公司, 中国·浙江 衢州 324300

## 摘要

在高阻隔涂膜材料开发过程中, 乳液体系的流变行为与成膜性能直接决定材料的加工适应性与应用效果。本文以纳米SiO<sub>2</sub>改性聚偏二氯乙烯乳液为研究对象, 基于原位复合技术构建纳米复合乳液体系, 系统分析纳米SiO<sub>2</sub>在聚合过程中引入后对PVDC乳液流变特性及成膜行为的影响机理。通过调控纳米SiO<sub>2</sub>的分散状态与添加水平, 重点考察乳液黏度变化、流动稳定性及剪切响应特征, 并结合成膜过程对涂膜结构均匀性与连续性进行综合评价, 为高阻隔PVDC基涂膜材料的工艺优化与性能提升提供理论依据和技术支撑。

## 关键词

纳米SiO<sub>2</sub>; 原位复合; PVDC乳液; 流变行为; 成膜性能

## 1 引言

随着食品包装与功能性涂层领域对高阻隔材料需求的不断提升, 聚偏二氯乙烯因其优异的阻水阻气性能在涂膜应用中占据重要地位。然而, PVDC乳液在实际涂布加工过程中仍面临体系黏度偏高、流动性受限及成膜稳定性不足等问题, 制约了其高性能化与规模化应用。通过引入纳米材料对聚合物乳液进行结构与性能调控, 已成为提升涂膜材料综合性能的重要技术途径。纳米 SiO<sub>2</sub> 凭借其高比表面积和良好

的界面作用能力, 在改善乳液结构与流变特性方面展现出独特优势。相较于简单物理共混, 原位复合方式能够在聚合阶段实现纳米粒子与聚合物基体的协同作用, 有助于构建更加稳定和均一的复合体系。因此, 系统研究原位复合条件下纳米 SiO<sub>2</sub> 对 PVDC 乳液流变行为及成膜性能的影响, 对于揭示复合机理、优化涂膜工艺并拓展其在高阻隔领域中的应用具有重要的现实意义。

## 2 原位复合条件下纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 PVDC 乳液体系构建基础

### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 水分散体系的稳定性控制条件

纳米 SiO<sub>2</sub> 粒径处于纳米尺度范围内, 比表面积大、表面能高, 在水介质中极易发生团聚现象, 从而削弱其在复合

【作者简介】方成海(1980-), 男, 中国浙江浦江人, 本科, 工程师, 从事纳米水性阻隔材料的开发研究。

体系中的功能发挥。为获得适用于 PVDC 乳液体系的稳定分散状态,需要从分散介质特性、表面活性剂类型及体系环境条件等方面对纳米  $\text{SiO}_2$  水分散体系进行系统调控。通过引入适配的表面活性剂,可在纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面形成有效的吸附层,增强颗粒间的静电斥力或空间位阻效应,抑制颗粒之间的无序碰撞与聚集行为。与此同时,溶液 pH 环境对纳米  $\text{SiO}_2$  表面电荷状态具有显著影响,合理调节 pH 范围有助于提升分散体系的稳定性。在此基础上,通过控制表面活性剂与纳米  $\text{SiO}_2$  之间的配比关系,使颗粒在水相中保持均匀分散状态,为后续原位复合过程提供稳定、可重复的分散前提条件。

## 2.2 PVDC 乳液聚合体系的物化特征与反应环境

PVDC 乳液通常通过自由基乳液聚合方式制备,其聚合体系具有单体挥发性强、反应活性高及乳液成膜速度快等特征。聚合过程中,体系的酸碱环境、反应温度及引发剂分解行为共同影响乳液颗粒的形成与生长状态。PVDC 分子结构中含有大量氯原子,使其分子链间作用力较强,结晶倾向明显,从而赋予乳液较高的内聚能和阻隔性能,但同时也容易导致乳液黏度偏高,影响后续加工性能。在乳液聚合反应环境中,水相连续介质、乳化剂分布状态以及聚合物链段增长速率共同决定乳液颗粒的稳定性与流变特征。因此,在构建纳米  $\text{SiO}_2$  改性 PVDC 乳液体系时,需要充分考虑 PVDC 乳液本身的物化属性,使纳米材料的引入能够与聚合反应环境相协调,而不破坏乳液体系的基本稳定性<sup>[1]</sup>。

## 2.3 原位复合工艺对乳液体系形成机制的影响

原位复合工艺是在 PVDC 乳液聚合过程中同步引入经表面改性的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒,使其参与乳液体系的形成与演化过程。相较于后期物理共混方式,原位复合有利于纳米  $\text{SiO}_2$  在聚合初期即分散于反应体系中,通过界面作用与聚合物链段形成更为紧密的结合关系。纳米  $\text{SiO}_2$  表面带有的电荷特性可与 PVDC 乳液中的极性基团产生相互作用,从而影响乳液颗粒的聚集方式与空间分布状态。该过程不仅改变了乳液颗粒之间的相互作用力,还可能对乳液的微观结构和宏观流变行为产生协同调控作用。通过合理设计原位复合条件,可在不显著增加体系不稳定风险的前提下,实现纳米  $\text{SiO}_2$  在 PVDC 乳液中的均匀嵌入,为乳液性能的系统优化奠定基础。

## 3 原位复合过程中纳米 $\text{SiO}_2$ 对 PVDC 乳液流变行为的调控作用

### 3.1 纳米 $\text{SiO}_2$ 引入对 PVDC 乳液黏度特性的影响

PVDC 乳液的黏度特性是衡量其加工适应性和涂布性能的重要指标。原位复合条件下纳米  $\text{SiO}_2$  的引入,会对乳液体系的内部分散结构和粒子间相互作用产生显著影响。适量纳米  $\text{SiO}_2$  在乳液体系中均匀分散后,可在聚合物颗粒之间形成一定的支撑或隔离作用,削弱颗粒间的过度聚集趋势,从而在一定范围内降低体系表观黏度。同时,纳米

$\text{SiO}_2$  表面改性所带来的界面相容性提升,有助于改善乳液流动状态,增强体系的可控性。若纳米  $\text{SiO}_2$  分散状态不佳,则可能因局部团聚导致体系阻力增加,引起黏度异常上升。因此,纳米  $\text{SiO}_2$  对 PVDC 乳液黏度的调控效果取决于其分散质量及与聚合物基体之间的协同作用关系<sup>[2]</sup>。

### 3.2 不同纳米 $\text{SiO}_2$ 添加量下乳液流动与剪切响应特征

在剪切作用下,PVDC 乳液通常表现出一定的非牛顿流体特征,其流动行为随剪切速率变化而发生调整。原位复合体系中,纳米  $\text{SiO}_2$  的添加量是影响乳液流动特性的关键因素。当纳米  $\text{SiO}_2$  含量较低时,其在体系中主要起到结构调节作用,对乳液流动阻力影响有限,乳液在剪切条件下表现出较为平稳的流动响应。随着纳米  $\text{SiO}_2$  添加量的增加,体系内部形成的粒子网络结构逐渐增强,在低剪切条件下流动阻力上升,而在高剪切条件下该结构被部分破坏,乳液流动性得到改善,呈现出明显的剪切变稀特征。通过分析不同添加量下乳液的流动与剪切响应规律,可为涂布工艺中剪切条件的合理设定提供依据。

### 3.3 纳米 $\text{SiO}_2$ 表面改性与乳液流变稳定性的关联机制

纳米  $\text{SiO}_2$  表面改性方式直接决定其在 PVDC 乳液体系中的分散行为和界面相互作用强度。通过表面活性剂或功能性基团修饰,纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面极性和电荷分布发生变化,使其更易与 PVDC 乳液体系形成稳定相容结构。这种界面相容性的提升,有助于抑制纳米颗粒在剪切和储存过程中的二次团聚现象,从而增强乳液流变性能的长期稳定性。在动态剪切条件下,表面改性纳米  $\text{SiO}_2$  能够随体系流动而均匀分布,减少局部应力集中,降低体系结构破坏风险。由此形成的稳定流变行为,不仅提升了乳液加工过程的可控性,也为后续成膜质量的稳定提供了重要保障<sup>[3]</sup>。

## 4 纳米 $\text{SiO}_2$ 改性 PVDC 涂膜结构特征与性能表现

### 4.1 纳米 $\text{SiO}_2$ 原位复合涂膜的结构致密性特征

在原位复合条件下制备的纳米  $\text{SiO}_2$  改性 PVDC 涂膜,其微观结构致密性随纳米  $\text{SiO}_2$  添加量发生明显变化。实验结果表明,当纳米  $\text{SiO}_2$  添加量控制在 1.0% ~ 2.0% (质量分数) 范围内时,涂膜截面呈现连续致密结构,孔隙数量显著减少。通过扫描电子显微镜分析可见,未改性 PVDC 涂膜中存在直径约 0.5 ~ 1.2  $\mu\text{m}$  的不规则微孔,而在添加 1.5% 纳米  $\text{SiO}_2$  后,微孔数量降低约 68%,孔径集中分布于 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  范围。结合密度测试结果,改性涂膜表观密度由 1.58  $\text{g}/\text{cm}^3$  提升至 1.67  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,致密化程度明显增强。纳米  $\text{SiO}_2$  在原位复合过程中均匀嵌入聚合物基体,在涂膜内部形成“填充—阻隔”结构,有效延长气体与水分的扩散路径,为高阻隔性能的实现提供了稳定的结构基础。

### 4.2 改性 PVDC 涂膜的力学性能与光学性能变化

纳米  $\text{SiO}_2$  原位复合对 PVDC 涂膜的力学与光学性能产生协同影响。在力学性能方面,未改性 PVDC 涂膜的拉伸