

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.006

超高分子量聚乙烯单丝的制备与性能

刘鹏,徐超,张兆,高龙洋,王庆昭

(山东科技大学化学与环境工程学院,青岛 266590)

摘要:在超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)颗粒中添加合适的改性剂,通过 PE-UHMW 熔体纺丝生产装置制备出改性后的 PE-UHMW 单丝,对初生丝进行拉伸性能研究,探究了不同拉伸温度对单丝力学性能的影响;将制备的 PE-UHMW 单丝放入紫外加速老化试验箱内进行人工加速老化,研究了紫外老化时间对单丝力学性能和热性能的影响。结果表明,在采用一级拉伸温度为 90℃,二级拉伸温度为 100℃的制备工艺时,制得的 PE-UHMW 单丝断裂强度最高,断裂强度为 8.1 g/dtex;随着紫外老化时间的延长,添加和未添加改性剂的 PE-UHMW 单丝在耐老化性能上有一定差异,从断裂强度保留率这一指标上来看,添加了改性剂的 PE-UHMW 单丝在耐老化性上具有优势,表明了改性剂的添加有利于提高单丝的耐老化性能。

关键词:超高分子量聚乙烯;单丝;断裂强度;紫外老化

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0029-05

Preparation and Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Monofilament

Liu Peng, Xu Chao, Zhang Zhao, Gao Longyang, Wang Qingzhao

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : The modified ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) monofilament was prepared by PE-UHMW melt spinning production equipment by adding a suitable modifier to PE-UHMW particles, and the tensile properties of the primary yarn were obtained. The effects of different stretching temperatures on the mechanical properties of monofilaments were investigated. The prepared PE-UHMW monofilaments were placed in a UV accelerated aging test chamber for artificial accelerated aging. The effects of UV aging time on mechanical properties and thermal properties of monofilaments were investigated. The results show that PE-UHMW monofilament has the highest breaking strength and breaking strength is 8.1 g/dtex when using the first-stage drawing temperature of 90℃ and the second-stage drawing temperature of 100℃. The aging time is prolonged, and PE-UHMW monofilament with modifier added and the PE-UHMW monofilament without modifier added have some differences in aging resistance. From the viewpoint of the fracture strength retention rate, PE-UHMW monofilament with modifier added has an advantage in aging resistance, indicating that the addition of the modifier is beneficial to improve the aging resistance of the monofilament.

Keywords : ultra high molecular weight polyethylene ; monofilament ; breaking strength ; ultraviolet aging

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种分子量在 150 万以上的线型聚乙烯,其密度为 0.935 ~ 0.97 g/cm³ [1],熔点为 135℃左右;分子链结构与普通 PE 相同,但比普通 PE 分子链长,且在材料内部超高分子量链之间相互缠结,使得 PE-UHMW 纤维具有力学强度高、耐磨性能好、表面能低、摩擦系数小、抗冲击等优异性能 [2-5]。

数十年来,相继出现多种制备 PE-UHMW 纤维方法,具有代表性方法包括:增塑熔融纺丝法 [6],

高压固体挤出法 [7],超拉伸或局部拉伸法 [8]、表面结晶生长法 [9] 及凝胶纺丝法 [10]。目前世界上 PE-UHMW 纤维的主要加工方法为凝胶纺丝法,但是凝胶纺丝纤维制造过程中需要加入大量石油醚、十氢萘等有机溶剂,虽然有成熟的工艺和设备来回收溶剂,但是仍有一定比例的溶剂进入到环境中,并有少部分溶剂会残留在 PE-UHMW 纤维中。因此,凝胶纺丝法制备 PE-UHMW 纤维成本很高,有机溶剂的使用一方面可能带来环境污染,另一方面溶剂的难

通讯作者: 王庆昭,教授,主要从事高分子材料的加工与应用研究 E-mail: qzhwang001@126.com

收稿日期: 2019-06-02

引用格式: 刘鹏,徐超,张兆,等. 超高分子量聚乙烯单丝的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):29-33.

Liu Peng, Xu Chao, Zhang Zhao, et al. Preparation and properties of ultra high molecular weight polyethylene monofilament[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):29-33.

回收利用也会导致资源的浪费。而熔体纺丝法不使用任何有机溶剂,不仅省去了凝胶纺丝使用有机溶剂进行高温溶解、搅拌、萃取、分离等繁琐工艺,提高了生产效率,而且极大地降低了纤维的生产成本,生产成本仅为凝胶法的25%,具有高效、节能、环保等优点。

在对材料的耐老化性能上,科研工作者也做出了大量工作。王双成等^[11-12]使用纳米石墨烯与尼龙66(PA66)共混改性,并采用熔体纺丝法制备PA66/石墨烯纤维,结果表明石墨烯的加入使得纤维具有优异的抗光老化性能,提高了纤维的使用寿命;王荣华等^[13]深入研究了PA66/GF复合材料在人工光加速老化进程中的老化机理,实验分析认为,自由基光氧化反应是材料老化的主要原因;陈康等^[14]使用紫外线吸收剂双苯并恶唑二苯乙烯(OB-1)改性聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材料,并采用纤维纺丝-多倍拉伸工艺制备抗老化PET纤维,氙灯老化300 h后,纤维的强度保持率依然高达96%,抗老化效果明显。

由于PE-UHMW制品具有的优良性能,因此开展PE-UHMW单丝的制备与性能研究具有重要意义。笔者在甄万清等工作的基础上^[15],通过熔体纺丝法制备PE-UHMW单丝,对制备的单丝进行了力学性能、老化性能以及热性能的研究,分析了不同拉伸温度对单丝力学性能的影响,不同紫外老化时间对单丝力学性能和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW颗粒:北京联科纳米塑胶有限公司;
抗老化改性剂:自制。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:RM-200A型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

高速混料机:GH-10型,北京塑料机械厂;

熔融纺丝试验机:自制;

紫外老化试验箱:LUV-II型,上海浦申化工机械有限公司;

万能电子材料试验机:UTM4104型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Mettler型,Mettler-toledo公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-2008B型,北京中科科仪技术发展有限公司。

1.3 PE-UHMW单丝的制备

(1)将实验室自制的改性剂加入到PE-UHMW原料中,并在高速混料机中充分混合,搅拌条件为:转速20 r/min,时间2 min。

(2)使用转矩流变仪将混合好的PE-UHMW颗粒熔融挤出,实验条件见表1,螺杆转速为3 r/min,制得直径为3.8 mm的初生丝,然后将初生丝在实验室自制的熔融纺丝试验机上拉伸制得PE-UHMW单丝。制备工艺如下:

一级拉伸温度分别为75,80,85,90,95℃;

二级拉伸温度分别为80,85,90,95,100℃。

表1 单螺杆挤出机加热温度

一区	二区	三区	四区	料温
120	180	240	250	250

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

使用万能电子材料试验机测定纤维的断裂强力,其实验条件为:样品长度1000 mm,样品有效长度500 mm,拉伸速度300 mm/min,预加张力为纤维(250±25) m长度的质量。试验时应保证纤维在有效长度区间内断裂,且有效数据至少为5次,取平均值。断裂强度的计算公式:

$$\sigma = F \times L / (9 \times 9.8 \times M) \quad (1)$$

式中, σ 为断裂强度,g/dtex; F 为单丝最大拉伸断裂强力,N; L 为样品长度,m; M 为样品质量,g。

(2) 老化性能测试。

将添加了改性剂和未添加改性剂制备的PE-UHMW单丝放入紫外加速老化试验箱内进行人工加速老化,实验条件为:样品旋转,喷淋温度为25℃,喷淋时间60 s,喷淋时间间隔300 s。每隔1~2周取一次纤维样品,并用万能电子材料试验机按式(1)中实验条件测试其断裂强度。

(3) 热性能测试。

使用DSC仪测试未老化的PE-UHMW单丝和人工加速老化13周后的PE-UHMW单丝,通氮气作为保护气,从80℃升到160℃,升温速度10℃/min,恒温2 min,降温速率10℃/min,观察分析热学行为并计算结晶度。

2 结果与讨论

2.1 一级拉伸温度对PE-UHMW单丝力学性能的影响

表2是PE-UHMW单丝的一级拉伸温度与力

学性能之间的关系。从表 2 可以看出,拉伸温度在 75~90℃时,随着温度的升高,单丝的断裂强度提高,这主要因为较低的温度很难给 PE-UHMW 分子链提供充足的自由移动的能量,单丝被拉伸时分子链很难取向,使得纤维大分子链被拉断,强度下降。随着拉伸温度提高,PE-UHMW 分子链获得足够自由运动的能量,纤维中无定型区(非晶区)分子链首先吸收能量并沿着拉伸方向取向,同时原有晶区部分也由球晶逐渐被拉伸为片晶结构,片晶再转变为伸直链结晶,使得分子链之间距离减小,范德华力作用增强,纤维断裂强度提高。但当温度>90℃时,单丝断裂强度有所下降,说明对于该纤维,温度高可能不利于纤维表层中伸直链晶的形成^[16]。

表 2 不同一级拉伸温度下的 PE-UHMW 单丝力学性能

组别	拉伸温度/℃	断裂强度/(g·dtex ⁻¹)
A	75	6.3
B	80	7.1
C	85	7.2
D	90	8.1
E	95	7.5

2.2 二级拉伸温度对 PE-UHMW 单丝力学性能影响

表 3 是在一级拉伸的基础上,对 PE-UHMW 单丝进行二级拉伸时,二级拉伸温度与 PE-UHMW 力学性能之间的关系。

表 3 不同二级拉伸温度下的 PE-UHMW 单丝力学性能

组别	拉伸温度/℃	断裂强度/(g·dtex ⁻¹)
F	80	6.8
G	85	7.1
H	90	7.6
I	95	7.9
J	100	8.1

从表 3 可以看出,当二级拉伸温度为 80~100℃时,纤维拉伸断裂强度随温度的增加而增大,且在 100℃时最佳,这主要是因为经过一级拉伸冷却后,纤维取向度提高,无定型区逐渐转变为规则的有序部分,内部分子链之间排列更加紧密,但有一部分大分子链未来得及完全被拉开而被“冻结”,经过二级拉伸后纤维内部伸直链结晶含量增加^[17],有序度更加完善,拉伸强度会继续提高;但温度太高会导致纤维松弛,导致已经取向的分子发生解取向,纤维强度下降。另外实验还发现,二级拉伸的温度明显高于一级拉伸温度,这主要是因为一级拉伸后纤维结构更加完善,非晶区部分减少,结晶度大幅提高,熔点增加,因此想要进一步提升纤维的取向程度,就需要提供更高的能量。

2.3 紫外老化对 PE-UHMW 单丝力学性能的影响

图 1 为不同紫外老化时间时 PE-UHMW 单丝力学性能。

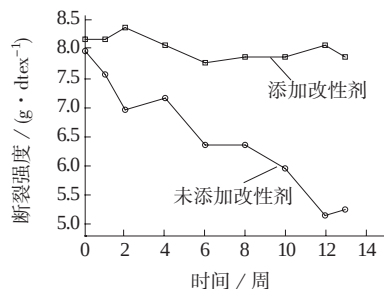


图 1 不同紫外老化时间时 PE-UHMW 单丝力学性能

由图 1 可以看出,随着紫外老化时间的增加,PE-UHMW 单丝的断裂强度均呈现逐渐下降的趋势。这主要是因为紫外灯峰值波长在 313 nm (相当于键能 91.1 kcal/mol),PE-UHMW 的 C—H 键键能为 356~420 kcal/mol (相当于紫外光波长 336~228 nm),C—C 键的键能为 335 kcal/mol (相当于紫外光波长 357 nm),在紫外灯的照射下,纤维内部 C—H 键和 C—C 键吸收紫外辐射能量形成激发态,产生能级跃迁,生成 R· 和 H·,生成的自由基会和空气中的氧气或者水继续反应,生成反应活性更高的氧化聚合物游离基,并最终导致纤维大分子链断裂、降解,单丝强度下降。添加了改性剂的单丝和未添加改性剂制备的单丝相比较,初始断裂强度相差不大,这说明改性剂的添加提高了 PE-UHMW 的流动性,改善了加工性能,对单丝初始强度影响不大。但是经 13 周的紫外老化后,添加了改性剂单丝的断裂强度保留率为 96%,而未添加改性剂的单丝的仅为 66%。这是因为添加的改性剂中纳米尺寸的粒子会分散在纤维内部,且有一部分会迁移到纤维的表面,可阻挡紫外光透入纤维内部,起到了光屏蔽剂的作用,从而降低了紫外光对纤维分子结构的破坏,提高了单丝的耐老化性能。

2.4 紫外老化对 PE-UHMW 单丝热性能的影响

图 2 示出 PE-UHMW 单丝紫外老化 13 周的 DSC 曲线,相关熔融温度、结晶熔融热、结晶温度以及结晶度数据列于表 4。结果表明,单丝经 13 周的紫外老化后,单丝的熔融温度降低了 0.8%,结晶熔融热降低了 1.9%,结晶温度降低了 1.3%,结晶度则降低了 2%。这说明了紫外老化对纤维大分子链造成了一定的破坏,分子量下降,导致了熔融温度降的减小。但从图 2 可以看出,纤维晶型并没发生改变,

这说明经过 13 周紫外老化后,纤维内部的结晶结构并没有被破坏,老化主要从非结晶区域开始,因为晶区分子链排列紧密、规整、密度较大,紫外光难以透过,而非晶区分子链排列松散,极易吸收紫外光的能量形成“激发态”,进一步分解生成自由基引起大分子链断裂、强度下降,从图 1 也可以看出紫外老化 13 周后单丝断裂强度有所下降。

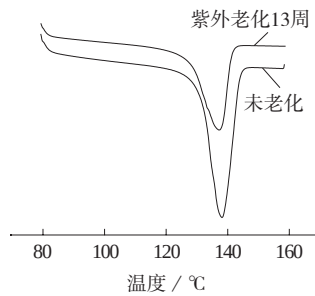


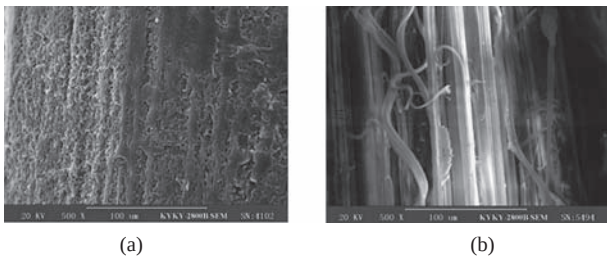
图 2 PE-UHMW 单丝紫外老化 13 周的 DSC 曲线

表 4 未老化 PE-UHMW 单丝和老化 13 周后单丝 DSC 测试结果

材料	熔融温度 / °C	结晶熔融热 / (J·g ⁻¹)	结晶温度 / °C	结晶度 / %
未老化 PE-UHMW 单丝	139.15	180.12	119.08	63
老化 13 周 PE-UHMW 单丝	138.03	176.69	117.53	61.8

2.5 微观形貌分析

图 3 为 PE-UHMW 初生丝和拉伸倍率为 16 倍时 PE-UHMW 单丝的 SEM 照片,从图 3a 可以看出,未拉伸的初生丝没有出现明显的取向结构,主要以大量串联的球晶为主,且从腐蚀表面可以推测纤维内部存在大量的非晶部分;图 3b 表示拉伸倍率为 16 倍时纤维撕裂 SEM 图,从图中可观察到纤维内部沿着拉伸应力产生的方向存在大量的取向结构,这说明 PE-UHMW 大分子链在应力作用下发生了晶型转变,非晶部分减少,原有的球晶结构被伸直链结晶代替,纤维内部取向度增加,分子间排列更加紧密,单丝断裂强度提高。



a—PE-UHMW 初生丝;b—拉伸倍率为 16 倍时 PE-UHMW 单丝

图 3 PE-UHMW 初生丝和 PE-UHMW 单丝的 SEM 照片

3 结论

(1) 对 PE-UHMW 初生丝进行拉伸,单丝的断裂强度随拉伸温度的提高先增大后减小,一级拉伸

温度在 90℃时最合适;二级拉伸需要更高的能量才能继续完成纤维内部晶型的转变,其最佳温度为 100℃。

(2) 添加了改性剂的单丝与未添加改性剂的 PE-UHMW 单丝在耐老化性上有一定差异,从断裂强度保留率这一指标上来看,添加了改性剂的单丝在耐老化性上具有优势,在制备过程中添加合适的改性剂可以提高 PE-UHMW 单丝的耐老化性能。

(3) SEM 表明 PE-UHMW 初生丝经拉伸后,纤维内部出现明显的取向结构,分子间排列更加紧密,使得单丝的断裂强度提高。

参考文献

- [1] Park K, Lewis G, Park J.UHMWPE[J]. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, 2012(4):2 925-2 934.
- [2] 王双,王庆昭,陈勇,等.超高分子量聚乙烯熔体流动性改性研究进展[J].工程塑料应用,2014(10):113-117.
Wang Shuang, Wang Qingzhao, Chen Yong, et al. Progress in research of melt flow modification of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):113-117.
- [3] 程全彪,王庆昭,解直伟,等.单丝滤布及其性能的研究进展[J].棉纺织技术,2015(10):17-21.
Cheng Quanbiao, Wang Qingzhao, Xie Zhiwei, et al. Research progress of monofilament filtration cloth and its property[J]. Cotton Textile Technology, 2015(10):17-21.
- [4] 刘美玲,孙岩,程全彪,等.超高分子量聚乙烯膜的制备及研究进展[J].工程塑料应用,2016(11):122-126.
Liu Meiling, Sun Yan, Cheng Quanbiao, et al. Preparation and progress in research of ultrahigh molecular weight polyethylene film[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):122-126.
- [5] Zhang Qiang, Wang Qingzhao, Chen Yong. Structure evolution of ultra high molecular weight polyethylene / montmorillonite nanocomposite fibers prepared by melt spinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(6):n / a-n / a.
- [6] 李建利,张新元,贾哲昆,等.超高分子量聚乙烯纤维性能及生产现状[J].针织工业,2016(6):21-25.
Li Jianli, Zhang Xinyuan, Jia Zhekun, et al. Property and production situation of UMWPE[J]. Fiber Knitting Industries, 2016(6):21-25.
- [7] 宋超,黄友光,孙艳朋.超高分子量聚乙烯纤维的制备工艺及发展概况[J].山东化工,2018,47(18):39-40,42.
Song Chao, Huang Youguang, Sun Yanpeng. Preparation and development of ultra high molecular weight polyethylene fibre[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(18):39-40, 42.
- [8] 汪家铭.超高分子量聚乙烯纤维产业现状与市场前景[J].化学工业,2014,32(8):32-38.
Wang Jiaming. Ultra-high molecular weight polyethylene fiber industry status and market prospect[J]. Chemical Industry, 2014,

- 32(8):32-38.
- [9] 董建东.超高分子量聚乙烯纤维制造及应用探讨[J].玻璃钢,2014(1):1-6.
- Dong Jiandong. Discussion on the manufacture and application of ultra high molecular weight polyethylene fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics,2014(1):1-6.
- [10] 王非,刘丽超,薛平.超高分子量聚乙烯纤维制备技术进展[J].塑料,2014,43(5):31-35.
- Wang Fei, Liu Lichao, Xue Ping. Research progress in preparation technology of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. Plastics,2014,43(5):31-35.
- [11] 王双成,马军强,吕冬生,等.石墨烯改性涤纶短纤维制备及特性表征[J].山东纺织科技,2017,58(4):18-21.
- Wang Shuangcheng, Ma Junqiang, Lv Dongsheng, et al. Preparation and characterization of graphene modified polyester staple fiber[J]. Shandong Textile Science & Technology,2017,58(4):18-21.
- [12] 王双成,马军强,吕冬生,等.石墨烯改性锦纶6母粒制备及性能分析[J].山东纺织科技,2017,58(4):7-12.
- Wang Shuangcheng, Ma Junqiang, Lyu Dongsheng, et al. Analysis on the preparation and properties of graphene modified polyamide6 masterbatch[J]. Shandong Textile Science & Technology,2017,58(4):7-12.
- [13] 王荣华,王小燕,李晖,等.玻纤增强尼龙66人工加速光老化性能的研究[J].化工新型材料,2015,43(4):129-131,135.
- Wang Ronghua, Wang Xiaoyan, Li Hui, et al. Study on the property of glass fiber reinforced nylon 66 composite in accelerated photo-aging[J]. New Chemical Materials,2015,43(4):129-131,135.
- [14] 陈康,易志文,周桂强,等.抗紫外老化高强聚酯纤维的制备与性能研究[J].合成纤维工业,2017,40(5):1-6.
- Chen Kang, Yi Zhiwen, Zhou Guiqiang, et al. Preparation and properties of ultraviolet aging resistant high-strength polyester fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry,2017,40(5):1-6.
- [15] 甄万清,王庆昭,吴进喜,等.熔融纺丝法制备 UHMWPE/MMT 复合纤维的研究[J].合成纤维,2011,40(3):5-9.
- Zhen Wanqing, Wang Qingzhao, Wu Jinxi, et al. The preparation of UHMWPE/MMT composite fiber by melt spinning process[J]. Synthetic Fiber in China,2011,40(03):5-9.
- [16] 陈功林,李方全,骆强,等.超高分子量聚乙烯纤维牵伸温度研究[J].高分子通报,2012(11):58-62.
- Chen Gonglin, Li Fangquan, Luo Qiang, et al. Study on drawing temperature of ultra high molecular weight polyethylene fiber[J]. Polymer Bulletin,2012(11):58-62.
- [17] 张强,张军,王庆昭.熔体纺丝和凝胶纺丝 UHMWPE 纤维结构对比[J].高分子材料科学与工程,2017,33(9):101-105,111.
- Zhang Qiang, Zhang Jun, Wang Qingzhao. Comparison of structure of UHMWPE fibers prepared by the melt spun and gel spun[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2017,33(9):101-105,111.

我国首套吹塑复膜机组关键装置下线

制品幅宽高达 20 m 的我国首套自主知识产权五层塑料共挤出吹塑复合膜机组中的机头与主机,在大连橡胶塑料机械有限公司成功下线。该机头是塑料共挤出吹塑复合膜机组的关键装置,研发难度极高,大橡塑公司研发团队、调试团队历时多半年的时间,先后对该机头进行了 8 次负荷试车。

机头采用新型分流器构型,实现无死角结构设计,熔体在机头内行走流畅、无存料,大大提升了自洁性,形成自有专利 3 个。机头各层特殊的层间结构,很好地控制了熔体在机头内的流动速率,使最终制品具有高强度、高透明性。新型内冷控制技术,使其出膜精度可以达到 ± 0.2 cm 以内,膜片切换只需人工设置好规格后,系统自动调整至目标规格,稳定且快速。通过实验模拟、计算、分析,形成了一整套精准的加工工艺参数和工装、检测手段和装配方法,从而有效控制机组的加工精度和装配要求,使机组性能达到预期效果。

运用 POLYFLOW 软件,针对不同物料对挤出机、机头进行辅助设计,分析其温度场、流场的状况,使挤出机、机头对原材料选择的余地更加宽泛;利用 VEL 软件仿真分析计算,使机头内熔体流动均匀性有效控制 5% 以内;五层机组的优化创新实现了更新换代,形成了产品系列化,满足制品幅宽跨

度 6000 ~ 20000 mm 范围、厚度 0.06 ~ 0.16 mm 的不同规格需求。

该机组由多台挤出机同时供料,通过挤出、吹胀、拉伸、定型和收卷等生产工序,连续吹制出各种规格、系列的农用棚膜制品,主要应用在农业领域。从农用棚膜市场前景来看,目前国内外趋势由普通的长寿、流滴、减雾特性膜朝着高透光、高保温、散射光选择方向的多功能膜发展。实现上述的多功能要求,就必须控制薄膜的层间结构,这是现有大多数农用棚膜设备关注的关键性问题。大橡塑公司此次研发的机头和主机,有效地控制、解决了上述关键性问题,充分满足了客户对不同种类棚膜的生产需求。(中国化工报)

茂名石化成为国内透明聚丙烯产品牌号最丰富企业

茂名石化公司化工分部 2 号聚丙烯装置成功试产中熔体流动速率透明聚丙烯 PPR-MT08 共 400 t。至此,该公司透明聚丙烯系列产品达到 10 种,成为国内透明聚丙烯专用料领域产销量最大、产品牌号最丰富、技术手段最齐全的企业。

该产品的熔体流动速率为 8 g/(10 min),具有透明度高、刚韧平衡性好等特点,广泛应用于食品、日用品等领域,预计市场价格较通用料高约 1800 元/t。目前,华南市场需求量约 6000 t/a,该产品市场前景广阔。(中国石化新闻网)