

文章编号: 1004-7271(2004)04-0323-05

渔用自增强聚乙烯单丝的拉伸力学性能分析

石建高, 王鲁民, 汤振明, 柴秀芳, 史航, 毕士川, 施锦飞

(中国水产科学研究院东海水产研究所农业部海洋与河口渔业重点开放实验室, 上海 200090)

摘要: 在标准实验室环境里, 对渔用自增强聚乙烯(self-reinforced polyethylene, 简称 SRPE)单丝的结晶形态、拉伸力学性能进行了分析。结果表明, 渔用 SRPE 单丝结晶度、声速值比普通聚乙烯(polyethylene, 简称 PE)单丝均有提高, 其内部生成了串晶结构; SRPE 单丝断裂强度、结节强度和结强损失率比普通 PE 单丝分别提高了 12.75%、4.82% 和 12.69%, 而断裂伸长率降低了 27.72%。结论可供渔具设计及网线材料选配时参考。

关键词: 聚乙烯单丝; 拉伸力学性能; 渔用; 自增强

中图分类号: S971.2 文献标识码: A

Analysis of tensile mechanic performance of self-reinforced polyethylene monofilament for fishing gear

SHI Jian-gao, WANG Lu-min, TANG Zhen-min, CHAI Xiu-fang, SHI Hang, BI Shi-chuan, SHI Jin-fei

(East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Key Laboratory of Marine and Estuary Fisheries, Ministry of Agriculture, Shanghai 200090, China)

Abstract: The structure and tensile mechanic performance of self-reinforced polyethylene (SRPE) monofilament for fishing gear have been analyzed in standard laboratory. Compared with common polyethylene (PE) monofilament, SRPE monofilament gets a bit higher crystallization, sonic velocity value, and the morphology of the SRPE monofilament was shish-kebab structure; the SRPE monofilament is 12.75%, 4.82% and 12.69% higher than the common PE monofilament in breaking strength, knot breaking strength and rate of loss of knot breaking strength, respectively, while in percentage of breaking elongation the latter is 27.72% higher than the former. The conclusion reached can be used as reference in designing fishing gear and selecting netting materials.

Key words: polyethylene monofilament; tensile mechanic performance; fisheries; self-reinforcement

近年来, 聚乙烯自增强技术的研究取得了很大的进展。所谓自增强是指应用特殊的成型方法改变聚合物材料的聚集态结构, 从而使聚合物材料得到内在增强的效应; 自增强材料内部大分子沿应力方向有序排列, 在化学键能一定的情况下, 材料的宏观强度得到提高, 同时分子链的有序排列使结晶度提高, 从而使材料的强度进一步提高。但是, 目前国内外所有自增强的研究主要集中于工业用体型件(如片材、棒状和哑铃形等), 而对渔用自增强聚乙烯(SRPE)单丝的系统研究相对较少^[1-6]。鉴于此, 根据我国渔具材料的现状, 我们以常规 HDPE 原料、融法纺丝和热牵伸工艺设备为基础, 采用自增强技术, 研制出易在我国渔业生产中推广应用的渔用 SRPE 单丝^[7]。目前, 渔用 SRPE 单丝已形成产业化规模, 并在

多种渔具上投入使用,取得了良好的使用效果^[8,9],因此,有必要对其拉伸力学性能进行分析。

1 材料与方法

1.1 实验原料、设备及自增强纺丝工艺

实验原料为 HDPE 5000s,熔融指数 0.9g/10min,密度 0.955g/cm³,扬子石化公司生产。实验主要设备为 SJ-30×25C 型单螺杆挤出机(螺杆直径 Φ30mm,长径比为 25),0.3SL 型拉丝机(牵伸滚筒直径 215mm),自行研制的恒温热板和喷丝板等。

目前,东海水产研究所制作 SRPE 网线用渔用 SRPE 单丝有两种类型^[7-9](I 型和 II 型),本文采用以低速纺丝、快速冷却工艺生产的 I 型渔用 SRPE 单丝,其相应的工艺参数为:冷却温度为 35℃、纺丝速度为 6m/min,牵伸比范围为 10.1~12.6,牵伸温度范围为 95℃~130℃。

1.2 实验材料

实验用的渔用 SRPE 单丝为东海水产研究所以上述原料、设备及自增强纺丝工艺加工而成;实验用普通 PE 单丝系东海水产研究所在市场上所采集到的渔用聚乙烯单丝(以上述原料和传统的熔法纺丝工艺加工而成)。

1.3 方法

拉伸力学性能试验采用英国产 INSTRON-4466 型强力试验机,按 SC 5005 行业标准执行^[10]。

热分析(DSC)测试采用美国 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪,升温速率为 10℃/min。

声速取向因子分析采用东华大学自制的 SCY-III 型声速取向测量仪。

在试样上制备平行熔体流向缺口,在液氮中冷冻 20min,快速冲击或剥离,对平行熔体流向剥离断层分别喷金处理后,用荷兰 Philips XL30 型扫描电镜(SEM)观察和摄像。

试验所取得的有效数据按数据处理规定进行整理,结晶度 X_c (%)、结强损失率(%)按下式来计算^[2,6,11,12,13]:

$$X_c = \Delta H / \Delta H^0 \times 100$$

其中 ΔH (J/g)为样品熔融热焓, ΔH^0 为完全结晶聚乙烯的熔融热焓, $\Delta H^0 = 288\text{J/g}$ ^[2]。

结强损失率(%)=(断裂强度-结节强度)/断裂强度×100。

2 结果与分析

2.1 渔用自增强聚乙烯单丝的 DSC、声速取向因子和 SEM 分析

表 1 为渔用 SRPE 单丝同普通 PE 单丝的 DSC、声速取向性能比较结果。由表 1 可以看出,渔用 SRPE 单丝的熔点、熔融热焓、结晶度和声速值都得到了提高,同普通 PE 单丝相比,结晶度和声速值分别提高了 4.96%和 31.0%。声速测量的是大分子链的平均取向,结晶度的提高相当于提高了整个分子链的有序程度,从而带来声速 C 的增加,因此,只要测得纤维的声速 C ,分子链的声速取向因子 f_s 便可表征^[6]。我们认为这是自增强技术提高了成型 SRPE 单丝整个分子链的有序程度,因此带来渔用 SRPE 单丝声速值的提高,其相应的声速取向因子 f_s 和取向度也得到了提高。

表 1 SRPE 和普通 PE 单丝的 DSC 声速值测试结果比较

Tab.1 Comparison of DSC, sonic velocity value test result of SRPE and common PE monofilaments

单丝	熔点 T_m (℃)	熔融热焓 ΔH (J/g)	结晶度 X_c (%)	声速值 C (km/s)
SRPE	137.142	187.631	65.15	6.89
PE	130.463	178.765	62.07	5.26

采用 SEM 可观察到采用自增强技术生产的 SRPE 单丝的内部结构发生了变化。可以看出,渔用普通 PE 单丝的平行熔体流向剥离断层具有典型的塑性断裂特征(图 1),其结构主要为变形的球晶或纤晶等,强度由球晶的界面区结构和各级片晶之间的晶界区结构和非晶区结构决定,所以,渔用普通 PE 单丝的强度比较低。而采用自增强技术生产的渔用 SRPE 单丝平行熔体流向剥离断层内部结构发生了变化,内部无定形部分发生了明显的取向,试样内部呈平行的串晶结构,所形成的晶轴几乎平行轴向排列(图 2),从而赋予渔用 SRPE 单丝材料以较高的物理机械性能(如断裂强度、结节强度等)。渔用 SRPE 单丝的内部结构与相关研究理论相吻合^[2,6]。

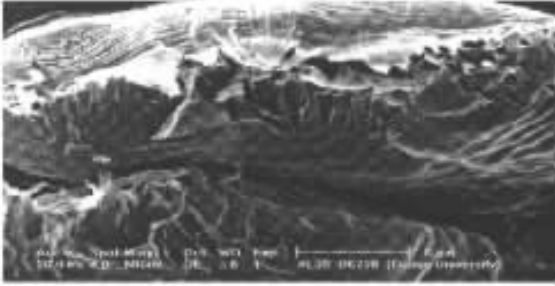


图 1 渔用普通 PE 单丝的拉伸断口的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy on tensile section of common PE monofilament for fishing gear

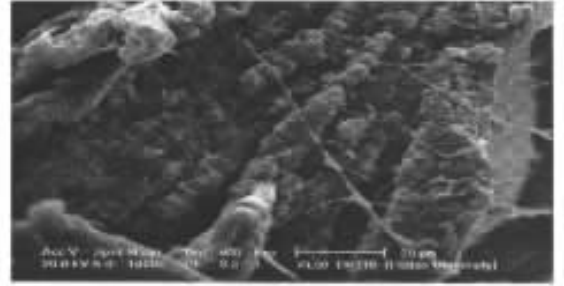


图 2 渔用 SRPE 单丝的拉伸断口的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy on tensile section of SRPE monofilament for fishing gear

2.2 渔用自增强聚乙烯和普通聚乙烯单丝强度性能的比较与分析

表 2 为渔用 SRPE 和普通 PE 单丝的拉伸力学性能比较结果。由表 2 可以看出,采用自增强技术生产的渔用 SRPE 单丝较普通 PE 单丝具有明显断裂强度优势,在具有近似直径的条件下,SRPE 单丝比普通 PE 单丝增加了 12.75%;采用自增强技术生产的渔用 SRPE 单丝的结节强度较普通 PE 单丝具有一定的优势,在具有近似直径的条件下,SRPE 单丝结节强度比普通 PE 单丝增加了 4.82%。

表 2 渔用 SRPE 和普通 PE 单丝的拉伸力学性能的比较

Tab.2 Compare of tensile mechanic performance of SRPE and common PE materials for fishing gear

单丝	直径 (mm)	线密度 (tex)	断裂强度 (cN/dtex)	结节强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)	结节损失率 (%)
SRPE	0.21	39.9	6.90	4.13	17.29	40.14
PE	0.20	37.0	6.12	3.94	23.92	35.62

渔用 SRPE 和普通 PE 单丝产生强度差别的原因有很多。单丝的强度不仅与单丝的线密度和纺丝工艺等因素有关,还与单丝本身的结构有着紧密的联系,影响聚乙烯机械强度的结构因素有很多,包括相对分子量(或聚合度)、分子链的刚柔性和极性基团的数量、分子链堆砌的紧密程度和结晶度、取向度和交联等^[5,6]。纤维中分子链堆砌的紧密程度不同时,对纤维力学性质影响很大^[6]。由上文分析可知,渔用 SRPE 单丝结晶度较高、声速取向较好、试样内部呈串晶结构,表明其分子链堆砌紧密,分子链间作用力大,因此,渔用 SRPE 单丝有较高的强度,而普通 PE 单丝内分子链堆砌相对疏松,分子链间作用力相对较小,这使得其具有较低的强度。

2.3 渔用自增强聚乙烯和普通聚乙烯单丝延伸性的比较与分析

延伸性(extensibility)为单丝在拉力作用下产生伸长变形的特性,它是涉及材料特性和应用性能的重要因素。根据逐渐增加载荷时单丝的反应,用典型形式的载荷-伸长曲线来比较分析上述单丝试样的延伸性。单丝的拉伸载荷与伸长的关系如图 3 所示。

由图 3 可见,单丝拉伸的起始阶段渔用 SRPE 单丝和普通 PE 单丝的伸长值都随载荷的增加而增

加,说明两者都具有良好的伸长均匀性。随着拉伸载荷的增加,渔用 SRPE 单丝和普通 PE 单丝的延伸性差异逐渐扩大,渔用 SRPE 单丝断裂时的延伸性比普通 PE 单丝断裂时的延伸性降低了 27.72%。由图 3 还可以看出,在拉伸载荷到达峰值前一定范围内,单丝的伸长越大,载荷增加越慢。在相同伸长下,渔用 SRPE 单丝的拉伸载荷大于普通 PE 单丝。

渔用 SRPE 和普通 PE 单丝产生伸长差别的原因有很多。单丝的伸长不仅与单丝的线密度和纺丝工艺等因素有关,还与单丝本身的伸长能力有着紧密的联系。渔用 SRPE 和普通 PE 单丝均属结晶性高聚物,因彼此结晶度不同,理论上讲,用其制成的聚乙烯材料的延伸性能可产生一定的差异^[3-6,11]。渔用 SRPE 单丝比普通 PE 单丝具有相对较高的结晶度和声速,SRPE 单丝伸长变小的原因是高分子链在晶区呈串晶结构且排列紧密有序,孔隙率低,分子间的相互作用力大,使高分子链段在拉伸时很难运动(滑移或伸展等)^[3-6,11],因此,具有此种结构的渔用 SRPE 单丝的延伸性差,表现为相对较差的伸长;而具有低结晶度聚态结构的普通 PE 单丝的延伸性则与之相反,表现为相对较大的伸长。

2.4 渔用自增强聚乙烯和普通聚乙烯单丝结强损失率的比较与分析

结强损失率是渔民和渔具材料制造商都十分关注的一个力学参量,王鲁民^[7]、沃丁柱^[11]和石建高^[12]都使用过这一概念。类似的描述结强损失率还有于伟东^[6]和万荣^[13]提到的钩接强度损失率、成环强度损失率及强度损失率等术语。由表 2 可以看出,渔用 SRPE 单丝的结强损失率稍高于普通 PE 单丝,在具有近似直径的条件下,SRPE 单丝比普通 PE 单丝增加了 12.69%。一般来说,渔用聚乙烯单丝的结强损失率与单丝直径以及单丝的种类和内部结构等有着紧密的联系。在以上比较分析中,两种单丝直径近似,因此,下面仅从单丝的种类和内部结构方面分析其发生差异的原因。

渔用 SRPE 单丝相对较高的结晶度、声速使得其伸长小、强度高;而且其高分子链在晶区呈串晶结构且排列紧密有序,孔隙率低,分子间的相互作用力较大,分子链内旋转的自由度较小,使高分子链段在拉伸时很难运动(如滑移或伸展等),因此,具有此种结构的渔用 SRPE 单丝的柔性差,表现为结强损失率较高。相比较而言,普通 PE 单丝的结晶度和声速低,使普通 PE 单丝的柔性好,因此,结强损失率也较小。聚乙烯单丝的结强损失率的高低则是以上因素综合影响的结果。

王鲁民等^[7]曾作过不同工艺对渔用 SRPE 单丝物理性能的影响研究,发现冷却温度、纺丝速度及牵伸比等都对单丝的结强损失率有一定的影响,为了获得所需要的结强,必须将热牵伸过程中的牵伸比范围控制在 10.1~12.6 内。

3 结论与讨论

以常规 HDPE 原料、融法纺丝和热牵伸工艺设备为基础,采用自增强技术成功地制备了渔用 SRPE 单丝。与普通 PE 单丝相比,渔用 SRPE 单丝断裂强度、结节强度和结强损失率均有提高,断裂伸长率有所下降,断裂强度、结节强度和结强损失率分别提高了 12.75%、4.82% 和 12.69%,而断裂伸长率降低了 27.72%。采用 DSC、声速取向及 SEM 研究了渔用 SRPE 和普通 PE 单丝的结晶度、声速和平行熔体流向剥离断层的形态结构。结果表明,渔用 SRPE 单丝结晶度和声速值提高,声速取向较好;正是由于 SRPE 单丝内部生成了独特的结构,导致了其拉伸强度的提高。揭示了材料的结构与性能之间的关系。

强度是聚乙烯单丝拉伸时的最重要性质,这一性质对渔具的强度、变形和渔获率有着直接的关系。

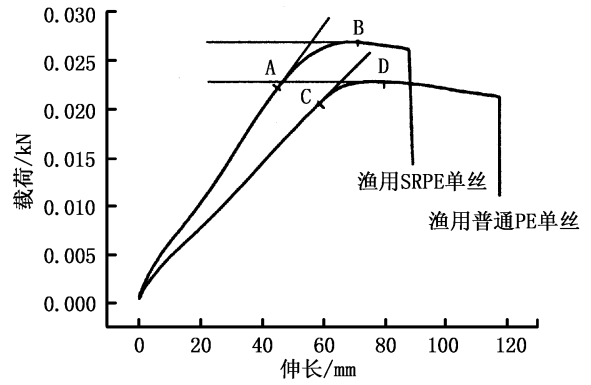


图 3 渔用 SRPE 和普通 PE 单丝的载荷-伸长曲线

Fig.3 Load-displacement curve of SRPE and common PE monofilaments for fishing gear

同时也是选择单丝、评定渔具材料质量的主要指标。聚乙烯单丝是聚乙烯网线、绳索的基本结构单元,其强度对网线、绳索的强度起着决定性的作用;只有采用高强度单丝,选择合理的捻线、制绳工艺,才能获得高强度网线和绳索。高强度线、绳索,不仅能保证渔具的强度,同时可采用较细规格的网线、绳索来制造渔具,相应可减少渔具的重量,增加滤水性,提高捕捞操作效率。模型试验研究表明:在其他条件不变的前提下,应用强度高的 SRPE 网线的拖网与应用普通 PE 网线的原生产网相比,在 2.5~4.5knot 拖速下,网具阻力可平均下降 6.5%~16.2%,网口垂直扩张可提高 0.9%~25.7%,捕捞效率提高 11.5%,节能 2.3%,总体效益可提高 12%~13%^[9]。

总之,渔用 SRPE 单丝的高强拉伸力学性能在水产的各个领域具有独特的优势,使用其制作的网具重量轻、滤水性好和使用寿命长,可帮助人们实施网具的大型化、提高捕捞效率和节约能耗,其产品的开发和应用具有广阔的前景,并日益受到人们的关注。随着科学技术的进一步提高和发展及 SRPE 单丝其他性能研究的进一步深入,SRPE 单丝的渔用适应性将得到更为广泛的研究和利用。

参考文献:

- [1] 郭建明,欧阳初,吴世见,等.挤出成型温度对 HDPE 双向拉伸自增强片材形态结构及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2003,19(5):165-167.
- [2] 喻国平.聚烯烃连续挤出自增强的研究[D].四川大学学位论文,2001.7-28.44-68.
- [3] 徐静宜(译).纤维的结构与性能[M].北京:中国石化出版社,1985.
- [4] 丁佳鼎(译).高分子和复合材料的力学性能[M].北京:轻工业出版社,1974.
- [5] 王梓杰,王淑芝.高分子化学及物理[M].北京:中国轻工业出版社,1990.
- [6] 于伟东,储才元.纺织物理[M].上海:东华大学出版社,2002.
- [7] 王鲁民,胡萍,施锦飞,等.渔用高强度聚乙烯材料研究[J].水产学报,1998,22(增):41-46.
- [8] 王鲁民,刘文洁,施锦飞.高强度渔用聚乙烯网线和绳索的研制[A].中国水产捕捞学术研讨会论文集[C].上海:上海科学技术文献出版社,1997.401-405.
- [9] 王鲁民,陈雪忠.高强度聚乙烯材料及其应用于拖网渔具的综合效益评价[A].中国水产捕捞学术研究会论文集(三)[C].上海:上海科学技术文献出版社,1999.171-177.
- [10] SC 5005-1988 渔用乙纶单丝[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [11] 沃丁柱.复合材料大全[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [12] 石建高,王鲁民.超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯网线的拉伸力学性能比较研究[J].中国海洋大学学报,2004,34(3):381-388.
- [13] 万荣,唐衍力,杜守恩.渔具合成纤维材料强度性能的比较与分析[J].青岛海洋大学学报,1997,27(4):490-495.