

文章编号: 1000-0615(2000)05-0480-05

• 综述 •

# 超强纤维材料的试验研究及其在渔业中的应用前景

## Advances in the experiment study of ultra-high strength fibers and its application in fishery

王鲁民

(中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

WANG Lu-min

(East China Sea Fishery Research Institute, CAFS, Shanghai 200090, China)

关键词: 超强纤维; 强力; 渔业

**Key words:** ultra-high strength fiber; strength; fishery

中图分类号: S971.1 文献标识码: A

海洋捕捞作为一种传统的渔业生产方式,随着渔船动力化、大型化,助航、助渔仪器和甲板机械的现代化,捕捞技术的进步,对海洋渔业的发展起了极其重要的作用。其中,渔具材料的更新换代以及物理性能、渔用适应性能的不不断提高,为捕捞渔具的大型化和高效率提供了有利条件。

近年来,随着高分子新材料的不断研发成功以及化纤工业技术的进步,超强纤维材料已成为高分子材料与工程技术领域研究与开发的热点课题。世界上许多具有雄厚经济和技术实力的化学、化工公司,如美国的杜邦公司、阿兰徳信号公司,荷兰“DSM”公司,日本东洋纺公司等,相继投入巨大的人力、财力进行研究和开发,并取得了相应的进展<sup>[1]</sup>。由于超强纤维材料性能上的飞跃,为渔业生产尤其是海洋捕捞业高效、低耗渔具的发展,提供了有力的技术支持。

### 1 渔具材料的发展与现状

50年代以前,网渔具材料均采用棉、麻、毛等天然动植物纤维。合成纤维进入工厂化生产以后,以聚酰胺6(PA6)为代表的合成纤维开始逐步替代天然动植物纤维,在网渔具材料上推广应用。1956年,齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂和配位阴离子聚合的研究发明,并应用于低压聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)等材料的生产。随后HDPE、PP等众多合成纤维材料进入大型化、连续化、自动化、高速化和高效化大规模生产阶段。由于HDPE具有良好的抗拉伸强度、抗冲击性、柔挺性、质轻、滤水性强、表面光滑等渔用性能,而且价格低廉。60年代后期,当渔用聚乙烯单丝试纺成功后,聚乙烯单丝绳材料在渔业生产中得以迅速、大面积的普及应用,成为渔具材料全面进入化纤化的重要标志。

目前,适用于渔具材料的合成纤维有聚酰胺(PA),聚乙烯(PE),聚丙烯(PP),聚酯(PES),聚氯乙烯(PVC),聚乙烯醇(PVA)和聚偏二氯乙烯(PVD)。另外,为了适应不同渔具对材料性能的要求,还开发出PE/PVA, PA/PP, PVA/PVC等混捻网线<sup>[2]</sup>。然而,聚乙烯和聚酰胺仍是目前国内外渔业生产中应用最为普遍的渔具材料。

聚酰胺材料强度高,耐磨擦,弹性好,是一种较为理想的渔具材料;聚乙烯材料的密度小、滤水性强,虽强度和耐

收稿日期: 1999-09-07

作者简介: 王鲁民(1963-),男,上海市人,研究员,主要从事渔具材料研究, Tel: 021-65680300

磨性低于聚酰胺材料, 却具有价格低廉的优势。因此, 聚乙烯仍是目前世界渔具材料行业消费量最大的材料, 仅我国每年的消耗量就达  $12 \times 10^4 \sim 14 \times 10^4$ 。

近年来, 国内在渔具材料的研究、开发方面, 追踪高分子材料领域的机械共混技术和材料自增强技术, 开发出了性能介于常规产品与超高强度纤维之间, 却具有较强性能价格比优势, 适于在我国渔业生产中推广应用的 PP/PE 共混裂膜纤维和高强度渔用聚乙烯单丝<sup>[3,4]</sup>。根据部分鱼类趋光特性而开发的发光聚乙烯渔网线也在拖网渔具上推广应用, 并在头足类和部分中上层鱼类的捕捞生产中取得了显著效果<sup>[5,6]</sup>。

## 2 超强纤维材料的研究进展

第二次世界大战以后, 美苏为了军备和宇宙技术竞争的需要, 急于开发耐热、质轻、高强度的纤维复合新材料, 而开始进行超强纤维的研究与开发<sup>[7]</sup>。超强聚合物纤维材料研究的理论依据是高分子晶态结构具有极高的理论拉伸强度和弹性模量, 而目前常规纤维的强度仅为理论强度值的 2% ~ 4% (见表 1); 研究的技术途径是高分子的分子设计和二次结构控制。

1960 年, 杜邦公司的科莱克在研究中发现了聚对苯二甲酰对苯二胺在硫酸中可形成向列相液晶, 并于 70 年代初, 成功地采用液晶纺丝技术开发出称之为凯芙拉 (Kevlar) 的超强聚芳胺纤维 (PPTA); 70 年代后期, 荷兰 DSM 公司的史密斯和莱姆斯特拉 (Smith and Lemstra) 以超高分子量聚乙烯为原料, 采用凝胶纺丝法开发出具有超强性能的聚乙烯纤维 (UHMWPE); 近年来, 采用对位芳纶共聚体的超过程拉伸, 形成热致性液晶聚芳酯的纺丝技术, 开发出多种超强纤维材料, 其中较为典型的是聚苯并噁 (PBO), 它不仅具备超强性能, 还具有极好的耐热、防火性能。

表 1 部分纤维材料的理论强度与实际强度

Tab. 1 The theoretical and practical strength of some fiber

品 种	理论强度值		实际强度值	
	( $cN \cdot dtex^{-1}$ )	( $g \cdot d^{-1}$ )	( $cN \cdot dtex^{-1}$ )	( $g \cdot d^{-1}$ )
聚 酯(PET)	205	232	8.4	9.5
聚酰胺 6 (PA-6)	279	316	8.4	9.5
聚丙烯腈(PAN)	173	196	4.4	5.0
聚乙烯(PE)	328	371	7.9	8.9
聚丙烯(PP)	245	277	8.1	9.2
聚乙烯醇(PVA)	266	301	5.4	6.1

表 2 部分超强纤维的强度性能

Tab. 2 The mechanical properties of some ultra-high strength fiber

纤维种类	材料密度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )	抗拉强度		
		( $10^3 N \cdot mm^{-2}$ )	( $cN \cdot dtex^{-1}$ )	( $g \cdot d^{-1}$ )
石英纤维	2.10	6.0	28.6	32.4
碳纤维	1.75	3.0	17.1	19.4
聚芳胺纤维	1.54	3.9	25.3	28.7
聚芳酯纤维	1.55	5.3	34.2	38.7
聚乙烯纤维	0.97	3.8	39.0	44.0
陶瓷纤维	2.55	3.0	11.8	13.4

所谓超强纤维, 一般是指强度超过  $2500 N \cdot mm^{-2}$  的纤维材料。可称之为超强纤维的除上述聚合物材料外, 还包括玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维 (SiC、B4C 等) 和其它金属纤维<sup>[8]</sup>。目前, 超强聚合物纤维已相继进入小规模生产阶段。其中聚芳胺纤维有杜邦公司的 Kevlar, 阿克苏公司的 Twaron, 帝人公司的 Technova; 聚芳酯纤维有东洋纺公司的 Zylon; 聚乙烯纤维有阿兰德信号公司的 Spectra; DSM 公司的 Dyneema。另外, 其它类型超强纤维如陶瓷纤维、碳纤维等也开始进行批量生产, 其中包括杜邦公司的氧化铝纤维, 日本碳化公司的碳化硅纤维等。

由表 2 可见, 石英纤维的断裂应力 (单位面积的抗拉强力) 最高, 其次是 PBO 纤维; 如果以单位纤度的抗拉强力为强度单位时, 聚乙烯纤维以其明显的质轻特点而具有显著的强度优势, 这种强度优势在不同类型纤维的自由断裂长度示意图中得到了形象的表达 (图 1)。

由于石英、陶瓷纤维固有的密度大和刚性特点, 主要适用于复合材料; 而聚合物纤维以其强度高、柔性好、密度小等特征, 不仅适用于轻量化、高强度复合材料, 而且在织物、线绳材料的应用中具有独到的优势。尤其是超强聚乙烯纤维, 是目前唯一的密度小于水的超强纤维材料, 具有更强的渔用适应性。



图 1 部分纤维的自由断裂长度

Fig. 1 The free breaking length of some fibers

### 3 超强聚乙烯纤维材料

目前, 超强聚乙烯纤维的研究可分为固态挤出、熔融纺丝和凝胶纺丝技术<sup>[9]</sup>。Kanamoto 等<sup>[10]</sup>以分子量为 200 万的聚乙烯, 采用固态挤出方法, 使聚乙烯纤维的牵伸倍数达到了 247 倍, 强度为  $9 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $10.7 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ), 而拉伸模量高达  $2.2 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , 已接近了  $2.4 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  的理论值。Cansfield<sup>[11]</sup>采用分子量为 69 万的聚乙烯原料, 以熔融纺丝方法研制的聚乙烯纤维的强度达到  $1.4 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $16.5 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )。但是研究成果最多并具有实用价值的是凝胶纺丝技术。1967 年, Zwick<sup>[12]</sup>就报道了凝胶纺丝方法。1979 年, 荷兰 DSM 公司的 Smith<sup>[13]</sup>以分子量为 150 万的聚乙烯, 研制出强度达  $3 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $35 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ) 的超强聚乙烯纤维, 而后超强聚乙烯纤维成为高分子材料研究领域的热点课题, 美国、日本、前苏联等许多国家均投入研究与开发。据报道, Bershtein<sup>[14]</sup>研制的超强聚乙烯纤维(分子量 200 万), 其强度已达到  $7 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $82 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )。然而, 荷兰 DSM 公司始终在此项技术研究和产业化开发的前列。1987 年该公司投入生产的超强聚乙烯纤维—Dyneema SK60 的强度为  $2.7 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $32 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ); 1993 年, 其产品 Dyneema SK66 的强度达到  $3.1 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $36 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ); 1996 年, Dyneema SK77 的强度已达到  $3.8 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  ( $44 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )。

表 3 中列出了超强聚乙烯纤维—Dyneema SK75 与其它一些超强和常规纤维材料的物理性能。可见, Dyneema SK75 的强度比常规 PA6 和 PES 高 4.4 倍, 比常规 PE 高 6.7 倍, 而且具有卓越的抗老化性能: 其抗弯曲疲劳性能和耐磨性能虽明显优于 PPTA, 却仍低于常规 PES 和 PA6 材料。

表 3 Dyneema SK75 及部分超强和常规纤维的物理性能

Tab. 3 Physical property of Dyneema SK75 and some other fibers

纤维种类	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	强度 ( $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ )	抗老化性能 <sup>*</sup> (%)	抗弯曲疲劳 ( $10^4$ 次)	耐磨性 ( $10^4$ 次)	断裂伸长 (%)
超强聚乙烯(UHMWPE)	0.97	40	65	100	60	3.8
聚芳胺(PPTA)	1.54	29	20	8	1	3.6
聚酰胺 6(PA6)	1.14	9	40	600	100	20
聚酯(PES)	1.38	9	50	700	100	13
常规聚乙烯(PE)	0.96	6	40	100	10	20

注: \* 为室外暴露 24 个月后材料的强度保持率。

以 Dyneema 材料制成网线和绳索后, 其线绳直径可比同等断裂强力和结节强力的 PA 降低 40%~50%, 比常规 PE 降低 50%~60% (图 2、图 3)。

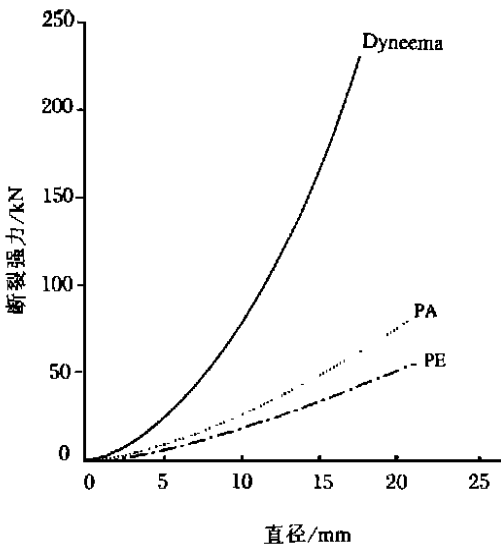


图 2 线绳直径与断裂强力

Fig. 2 Breaking strength and diameter of twines

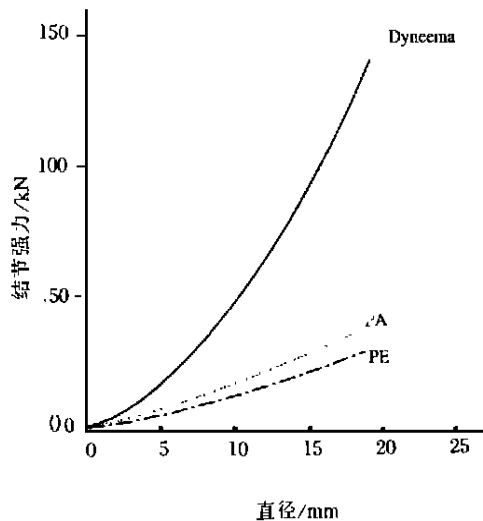


图 3 线绳直径与结节强力

Fig. 3 Knot strength and diameter of twines

## 4 超强纤维作为渔具材料的应用技术特征

由于超强聚合物纤维材料的强度高、模量大、伸长率仅为常规渔用 PE 和 PA 材料的 1/5, 因此对线绳制造和网具加工的工艺、设备要求高, 尤其对张力不均因素的适应能力不强, 其应用技术要点包括: ① 在线绳制造过程中, 保持良好的张力控制和纤维束、股之间的张力平衡; ② 使用超强纤维材料特定的线绳加工工艺参数; ③ 网衣制造过程中, 网目尺寸和张力的稳定性; ④ 特定温度、张力条件下的热定型, 提高网衣结节稳定性和结节强度; ⑤ 专用树脂涂层, 减少线绳材料的非作业性损伤, 提高滤水性和耐磨性。

## 5 超强纤维在渔业上的应用

渔具的水动力是衡量渔具作业性能优劣的主要指标之一。通过超强纤维材料的应用, 在保持网具强力需求的条件下, 减小网具线、绳直径, 提高其滤水性能, 从而降低渔具阻力, 是提高网具性能的重要途径。随着超强纤维材料的批量生产, 一些渔业发达国家已将部分超强纤维材料应用于渔业生产。其中包括刚性金属纤维和陶瓷纤维在海洋网箱网片中的应用, 以及柔性超强聚合物纤维材料在网线和绳索材料上的应用。

### 5.1 在拖网渔具中的应用

针对拖网渔具运动型过滤性特征, 超强聚合物纤维材料的应用, 成为开发高效、低耗拖网渔具的重要手段, 并取得了惊人的效果。

80 年代后期, 丹麦 Carlson 网具公司, 在拖网渔具的制造中使用了商品名为 Kevlar 的超强 PPTA 纤维替代常规聚乙烯网线, 使同等强力网线的直径由 4mm 降到 2mm<sup>[15]</sup>。

1990 年, 美国德克萨斯大学使用称之为 Spectra 的超强聚乙烯纤维材料制做虾拖网, 与聚酰胺网相比, 网线直径减小了 30%。捕捞生产对比表明, 生产耗油量减少了 25%, 每艘虾拖船每年可节约约 14 000 美元(节油 70t)。

自 80 年代后期开始, 荷兰 DSM 公司开发生产的超强聚乙烯纤维 Dyneema 已在中层拖网、浮拖网、底拖网和桁拖网上获得了广泛应用。1989 年, 荷兰渔业研究所在其试验船“TRIDENS”的大型中层拖网的前部, 以 Dyneema SK 60 替代聚酰胺网线, 使网线直径减小了 25%, 从而使网具阻力下降了 15%。由于网具阻力减小, 在相同渔船拖力和拖速的条件下, 可扩大网具规模, 使捕捞生产效率提高 80%<sup>[16]</sup>。冰岛 Hampidjin 网具公司, 采用 Dyneema 材料设计改进并制造的 Gloria 拖网, 其网具扫海面积达到了 35 800 m<sup>2</sup>, 比原聚烯烃 Gloria 拖网(网口面积 5 700 m<sup>2</sup>)增加了 6.3 倍。这种 Gloria 拖网在捕捞分散栖息的海洋鲑鱼时, 获得了极大的成功<sup>[17]</sup>。以 Dyneema 制造的 Gloria 拖网已在冰岛和其他一些国家的海洋拖网渔船上应用, 并取得了理想的结果。

Dyneema 材料在底拖网和桁拖网的应用, 主要用于背网和侧网。对耗能较大的比目鱼类桁拖网, 相同结节强力条件下, Dyneema 网线的直径可减细 50%, 网具阻力降低 10%, 由此可使拖速提高 0.5~1 节或使用更多的惊吓链; 荷兰的网具制造商以 Dyneema 为背网和侧网材料, 高强度聚酯纤维(商品名称 Diolen)为腹网材料制造的高性能底拖网, 已出口到冰岛、爱尔兰和英国<sup>[18]</sup>。

由此可见, 超强纤维材料应用于拖网渔具, 可从以下途径提高拖网捕捞生产效率: ① 在相同渔船拖力和作业拖速的条件下, 扩大网具主尺度(294kW 渔船所用 Dyneema 拖网的规模, 可相当于 441kW 渔船使用的聚酰胺拖网), 增加网具扫海面积; ② 同等规模的网具, 可提高拖速; ③ 在同等网具规模和拖速的条件下, 节约生产能耗。

### 5.2 在围网和延绳钓渔具中的应用潜力

应用超强纤维材料可以大幅度减小围网网具纲索(包括上纲、下纲、浮子纲等)和网线的直径, 减少浮子的用量, 延长网具的使用寿命, 并减少网具的甲板占用空间。在保持相同网具沉降速度的前提下, 采用 Dyneema SK 75 材料制做的围网渔具, 网线直径比 PES 和 PA 网线减小 50%; 整顶网的重量仅为 PES 围网的 17%, PA 围网的 21%; 网具所需浮子的数量比 PES 围网减少 2/3, 比 PA 围网减少 1/2。同时, 网衣用线和网纲直径减小, 可减少水流对放网操作的不利影响。

超强聚合物纤维材料在延绳钓渔业中同样具有明显的优势。由于超强纤维绳索的强度高、直径小, 用作延绳钓干绳, 与聚酰胺材料的干绳相比, 相同的绞车可配置更长的钓绳, 使钓钩数量增加 40%。另外, 在浮延绳钓和拟饵曳绳钓中, 小直径的钓绳可减少水流对捕捞作业的影响, 提高捕捞效率。

### 5.3 渔用超强纤维材料的前景预测

目前, 超强纤维材料以其卓越的性能, 已在渔业生产中以高投入、高回报, 显示出良好的综合经济效益<sup>[19]</sup>。然而, 超强纤维材料极高的价格, 使渔业生产的前期一次性投入大幅度增加, 仍是超强纤维作为渔具材料大面积应用的主要制约因素。

超强聚乙烯纤维—Dyneema 作为目前强度最高的商品化超强纤维材料, 自投产以来的十年间, 其强度性能由  $32 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$  (Dyneema SK60) 又提高了 40%, 已达到  $44 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。然而, 其强度值仅达到理论强度值的 12%, 仍然有极大的研究与开发潜力。

能源工业、材料工业和信息工业将是二十一世纪世界经济的三大支柱产业<sup>[20]</sup>。超强纤维作为材料工业的重要内容, 将以提高性能、降低成本为目标, 不仅在材料种类、性能研究方面具有众多的研究成果, 而且在产业化开发中也将取得显著进展, 原料生产、制造工艺和专用设备也将不断完善, 并进入大规模生产阶段, 生产成本将大幅度降低。

目前, 超强聚乙烯纤维材料已在我国拖网渔具中进行试验、推广。虽然由于超强纤维材料的高成本, 与我国实际渔业生产水平仍存在较大的差距。然而, 随着我国近海海洋捕捞业由粗放型向高效、低耗及生态友好的集约型方式的转变, 以及远洋渔业的发展, 捕捞渔船及设备的逐步现代化、大型化和高效化, 超强纤维材料将逐渐在我国渔业生产中获得应用。同时, 超强纤维材料的强度性能进一步提高, 综合性能及渔用适应性能不断完善, 生产成本下降。因此可以预见, 超强纤维材料将成为我国二十一世纪高效、低耗渔业的主要渔具材料之一。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 唐家伟. 塑料工业进展[J]. 现代塑料加工应用, 1998, 9(2): 50- 54.
- [ 2 ] 黄锡昌. 海洋捕捞手册[M]. 北京: 农业出版社, 1990. 94- 98.
- [ 3 ] 芮少麟, 黄树鹏, 陈崇焦, 等. 高强度涤纶渔用绳索材料的研究[A]. 中国水产捕捞学术研讨会论文集[C]. 苏州: 苏州大学出版社, 1997. 381- 390.
- [ 4 ] 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.
- [ 5 ] 冯 森, 方水美, 沈长春, 等. 萤光网线在双船底拖网上的应用研究[A]. 中国水产捕捞学术研讨会论文集[C]. 苏州: 苏州大学出版社, 1997. 213- 220.
- [ 6 ] 方水美, 冯 森, 沈长春, 等. 萤光网线在单船底拖网上应用的研究[A]. 中国水产捕捞学术研讨会论文集[C]. 苏州: 苏州大学出版社, 1997. 221- 230.
- [ 7 ] 姜永恺, 刘居礼. 21 世纪的化学纤维工业[J]. 合成纤维工业, 1997, 20(1): 35- 40.
- [ 8 ] 陈贻瑞, 王 建. 基础材料与新材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 1994. 211- 217.
- [ 9 ] Rudin A, Tehir W J, Gagnon R. New Process for Ultradrawn Polyethylene Structures[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(2): 174- 177.
- [ 10 ] Kanamoto T, Tsunata A, Tanaka K. On ultra-high tensile modulus by drawing single crystal mats of high molecular weight polyethylene [J]. Polym J, 1983, 15: 327- 329.
- [ 11 ] Cansfield D L M, Ward I M, Woods D W. Tensile strength of ultra high modulus linear polyethylene filaments[J]. Polym Commun, 1983, 24: 130- 131.
- [ 12 ] Zwick M M. Spinning of fibers from polymer solutions undergoing phase separation. I. Practical considerations and experimental study [A]. Fiber spinning and drawing. Applied polymer symposia 6[M]. Interscience; New York. 1967, 11- 18.
- [ 13 ] Smith P, Lemstra P J. Ultra-high strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing[J]. Makromol Chem, 1979, 180: 2983- 2986.
- [ 14 ] Bershtein V A, Savitsky A V, Egorov V M. Polymer melting at an equilibrium temperature in a zero melting range as well as inter- and intramolecular stages of the process[J]. Polym Bull, 1984, 12: 165- 172.
- [ 15 ] 中国水产科学研究院情报研究所. 国外渔业概况[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 31- 33.
- [ 16 ] Bob Van Marlen. Trawl with dyneema give 15 per cent energy saving[J]. World Fishing, 1990, 39(10): 50.
- [ 17 ] Gudmundur G. Iceland's massive mid-water trawl[J]. Fishing News International. 1993, 32(2): 9.
- [ 18 ] Van Beelen. New-type netting in big demand[J]. Fishing News international, 1995, 34(2): 32- 33.
- [ 19 ] Jose Gramaxo. Higher Price but a big return[J]. Fishing News International, 1995, 34(3): 36.
- [ 20 ] 朱复华. 塑料工业发展趋势[J]. 现代塑料加工应用, 1999, 10(1): 48- 53.