

拉伸工艺对渔用聚乙烯纤维结构与性能的影响

闵明华, 黄洪亮, 刘永利, 张勋, 石建高, 王鲁民*

(中国水产科学院东海水产研究所,农业部东海与远洋渔业资源开发利用重点实验室,上海 200090)

摘要:为纺制高性能渔用聚乙烯纤维,实验以齐鲁石化生产的高密度聚乙烯为原料,进行螺杆挤出机熔融纺丝—多级热拉伸纺丝实验。结果显示,一级拉伸倍数为 8.17 倍时,聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度分别为 5.71 和 4.56 cN/dtex;当采用二级拉伸工艺,一级拉伸倍数 8.17 倍,总拉伸倍数为 9.52 倍时,所制备的渔用聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度分别为 7.91 和 5.24 cN/dtex,比现行国家标准中规定的聚乙烯单丝优等品指标高出 41.3% 和 34.4%。研究表明,二级拉伸工艺可使聚乙烯大分子链在纤维中的排列更加规整,提高大分子链的取向度,制备的渔用聚乙烯纤维的综合渔用性能更好。随着总拉伸倍数的提高,聚乙烯纤维的断裂强度、声速取向和热性能均显著提高。随拉伸倍数提高,渔用聚乙烯纤维的结节强度呈现先升高后降低的趋势。

关键词:渔用纤维;聚乙烯;熔融纺丝;拉伸;力学性能

中图分类号: S 971.1

文献标志码: A

海洋渔业是现代农业和海洋经济的重要组成部分,渔具材料是海洋渔业的重要支撑,渔用纤维则是渔具材料的主体。全球范围内,渔用纤维材料已完成了从天然纤维到人工合成纤维的过渡。经过几十年的应用推广,目前应用于渔业的合成纤维品种有高密度聚乙烯纤维(HDPE)、尼龙(PA)、聚丙烯纤维(PP)、聚酯纤维(PET)、聚氯乙烯纤维(PVC)、维尼纶(PVA)等^[1]。但是由于渔网对纤维材料的断裂强度和打结强度均有较高要求,因此市场上绝大多数渔网使用的是 HDPE 纤维和 PA 纤维,聚丙烯纤维则常用作绳索。随着我国现代农业和海洋经济的发展,对渔具的综合渔用性能提出了更高的要求,现有普通纤维的综合渔用性能已不能满足渔业作业及节能减排的特殊需要^[2-6]。

我国渔业科技工作者在渔用纤维材料改性研究方面做出了一些成绩,开发出了 PEPVA、PAPP、PVAPVC 等混捻网线^[7],并取得了较好的应用效果。国外也有将高性能纤维应用于渔业的

情况,如:超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)、碳纤维、芳纶、聚芳酯纤维等等。高性能纤维优异的力学性能对渔具或网箱的渔用效果、节能降耗及抗风浪性能有着显著提高,但是由于高性能纤维的生产制造成本过高,使其很难在我国渔业领域内推广应用。因此在现有纤维品种的基础上,通过纤维制备工艺的改进或者对纤维进行改性以提高纤维的综合渔用性能是最为经济、可行的办法,同时也是渔用纤维材料研究领域的发展趋势。

聚乙烯原料价格低廉、纤维综合渔用性能优异,是国内外渔用纤维中应用最普遍的品种。目前,我国渔用纤维材料市场上,HDPE 纤维的年消耗量约为 35~40 万 t,并呈现出逐年升高的趋势。HDPE 纤维大约占渔用纤维总量的 80% 以上,由于其强度高、比重轻、耐磨性好、价格低及生产制造简单等优点,被广泛地应用于拖网、养殖网箱和各种绳索。由于渔网制作过程中需要将纤维打结,所以渔用纤维的断裂强度和结节强度是制约

收稿日期:2015-01-19

修回日期:2015-06-26

资助项目:国家科技支撑计划(2013BAD13B02,2013BAD13B03);国家自然科学基金(31302230);中国水产科学研究院基本科研业务费专项(2014A10YQ01);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(中国水产科学研究院东海水产研究所)(2012M02)

通信作者:王鲁民,E-mail:lmwang@ecsf.ac.cn

渔网具在渔业作业时捕获效率和渔用性能的关键参数。从目前实际生产和应用情况来看,制约渔用 HDPE 纤维发展的瓶颈是该纤维结节强度不够理想。本实验以齐鲁石化公司生产的高分子量聚乙烯切片为原料,采用螺杆挤出机熔融纺丝—高倍热拉伸工艺制备高强高韧渔用聚乙烯纤维,系统研究了拉伸工艺对高强高韧渔用聚乙烯纤维的结构与性能的影响,为开发高性能渔用聚乙烯纤维工艺奠定基础。

1 材料与设备

1.1 材料与设备

高分子量聚乙烯 齐鲁石化公司生产, $M_w \approx 1.04 \times 10^6$, 密度为 0.9 g/cm^3 ;

熔融纺丝机 东海水产研究所渔用纤维生产车间 SHL-45 型单螺杆挤出机及自制二级热拉伸装置, 拉伸介质为沸水浴。

由于自制拉伸装置是通过调节装置内部的齿轮齿数配比来调节拉伸倍数, 实验中采用的一级拉伸倍数分别为 5.67 倍、6.74 倍、8.17 倍和 9.52 倍, 二级拉伸倍数控制在 1.01 倍至 1.43 倍之间, 总拉伸倍数为一级拉伸倍数与二级拉伸倍数的乘积。

1.2 仪器与测试

差示扫描量热法 (DSC) 美国 Perkin-Elmer 公司 DSC-7 型热分析仪, 将试样剪成粉末状, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速度, 在 N_2 保护下, 从室温升温到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 。DSC 测定的样品结晶度等于样品熔融热焓 ΔH_m 与完全结晶 PE 样品的熔融热焓 ΔH_f^* 之比, 其中 $\Delta H_f^* = 285.9 \text{ J/g}^{[8]}$ 。

取向 东华大学产 SOT-II 型声速取向仪, 外加张力 0.1 cN/dtex , 用倍长法计算声速值并求出声速取向因子 f_s 和声速模量, 重复 5 次, 取平均值。

力学性能 德国 INSTRON 公司 INSTRON 4466 型强力试验机, 夹距 750 mm , 测试条件为 200 mm/min , 重复 10 次, 取平均值。

采用长度称重法测定纤维的纤度, 截取长度为 1 m 的聚乙烯纤维一束 (本实验中一束纤维包含 36 根细丝), 在精度为 0.001 g 的电子天平上称重, 计算其纤度。

2 结果

2.1 拉伸工艺

一级拉伸对纤维力学性能的影响 一级拉

伸倍数与聚乙烯纤维力学性能的关系可以看出, 聚乙烯纤维的断裂强度随着拉伸倍数增加而升高, 而结节强度随着拉伸倍数呈现出先升高后下降的趋势。当一级拉伸倍数为 5.67 倍时, 聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度分别为 4.83 和 4.52 cN/dtex ; 随着拉伸倍数增加到 6.74 倍, 纤维的断裂强度和结节强度分别升高到 5.17 和 4.60 cN/dtex 。当一级拉伸倍数升高到 8.17 倍时, 聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度分别为 5.71 和 4.56 cN/dtex ; 但是, 当一级拉伸倍数进一步增高到 9.52 倍时, 纤维的断裂强度进一步增加到 8.16 cN/dtex , 而其结节强度反而下降至 4.17 cN/dtex (图 1)。

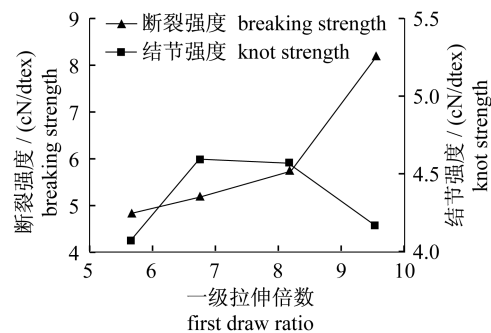


图 1 一级拉伸倍数对聚乙烯纤维力学性能的影响
Fig. 1 Effect of draw ratio on mechanical properties of PE fiber in one-step process

二级拉伸对纤维力学性能的影响 一级拉伸由于拉伸过程短、所受拉伸应力的持续时间不够, 往往会使得纤维内聚合物大分子链来不及重新排列, 纤维中聚合物大分子链的排队规整度不够理想, 导致所制备纤维的性能达不到实际应用所需。因此, 多级拉伸, 尤其是二级拉伸可以很大程度上使纤维中聚合物大分子链发生重排, 以提高其规整度, 进而获得理想性能的纤维^[9]。本实验特采用二级拉伸工艺制备渔用聚乙烯纤维, 以期获得优异综合渔用性能的聚乙烯纤维。当一级牵伸倍数为 6.74 倍和 8.71 倍时, 所制得聚乙烯纤维的结节强度较好, 因此, 二级拉伸工艺中选择 6.74 倍和 8.71 倍 2 个一级拉伸倍数 (图 1)。

当一级拉伸倍数为 6.74 倍时, 聚乙烯纤维的断裂强度随着总拉伸倍数增加而升高, 而结节强度随着拉伸倍数呈现出先升高后下降的趋势 (图 2), 这与一级拉伸倍数对纤维力学性能影响趋势一致 (图 1)。当总拉伸倍数为 6.76 倍时, 聚乙烯

纤维的断裂强度和结节强度分别为 5.19 cN/dtex 和 4.61 cN/dtex;随着总拉伸倍数增加到 8.61 倍,纤维的断裂强度和结节强度分别升高到 7.55 cN/dtex 和 5.35 cN/dtex。此时所得纤维的断裂强度和结节强度分别比现行国家标准中规定的优等品指标高出 34.8% 和 37.2%。然而,当总拉伸倍数进一步增高到 9.64 倍时,聚乙烯纤维的断裂强度进一步增加到 7.95 cN/dtex,而其结节强度下降至 5.03 cN/dtex。

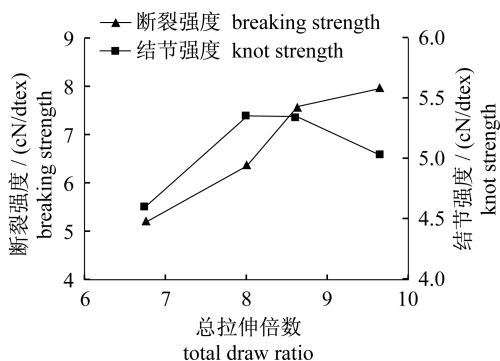


图 2 总拉伸倍数对聚乙烯纤维力学性能的影响
一级拉伸倍数为 6.74 倍

Fig. 2 Effect of draw ratio on mechanical properties of PE fiber in total draw process

the first draw ratio was 6.74

当一级拉伸倍数为 8.17 倍时,聚乙烯纤维的断裂强度同样随着总拉伸倍数增加而升高,而结节强度也随着拉伸倍数呈现出先升高后下降的趋势(图 3)。当总拉伸倍数为 8.2 倍时,聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度分别为 5.71 和 4.56 cN/dtex;随着总拉伸倍数增加到 9.52 倍,纤维的断裂强度和结节强度分别升高到 7.91 和 5.24 cN/dtex。此时所得纤维的断裂强度和结节强度分别比现行国家标准中规定的优等品指标高出 41.3% 和 34.4%。然而,当总拉伸倍数进一步增高到 10.71 倍时,聚乙烯纤维的断裂强度进一步增加到 9.02 cN/dtex,而其结节强度下降至 5.04 cN/dtex。

2.2 总拉伸倍数对纤维声速取向的影响

渔用聚乙烯纤维在熔融纺丝过程中,总拉伸倍数对所制纤维的取向度影响较大(表 1)。当总拉伸倍数为 8.17 倍时,渔用聚乙烯纤维的声速值、声速模量和声速取向因子分别为 3.36 km/s、127.57 GPa 和 0.813 4。随着总拉伸倍数的提

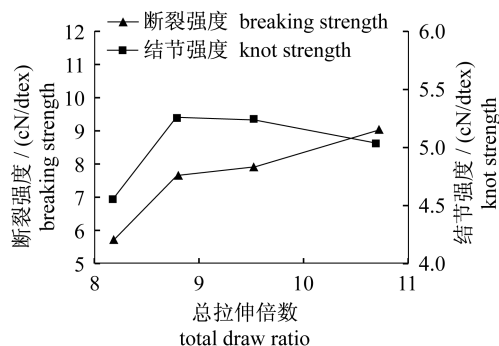


图 3 总拉伸倍数对聚乙烯纤维力学性能的影响
一级拉伸倍数为 8.17 倍

Fig. 3 Effect of draw ratio on mechanical properties of PE fiber in total draw process

the first draw ratio was 8.17

高,渔用聚乙烯纤维的声速、声速模量及声速取向因子均呈现增加的趋势。当总拉伸倍数提高到 10.71 倍时,声速达到 4.92 km/s,提高了 46.43%;声速模量增加到 273.53 GPa,提高了 114.42%;声速取向因子大幅提高到 0.913 6,表示绝大多数聚乙烯大分子链在拉伸应力的作用下规则排列^[10]。

表 1 渔用聚乙烯纤维的声速取向

Tab. 1 Sonic orientation of fishery PE fibers

序号 no.	总拉伸 倍数 total draw ratio	声速/ (km/s) sonic velocity	声速 模量/GPa sonic modulus	声速取向 因子(f_s) sonic orientation factor
1	8.17	3.36	127.57	0.813 4
2	8.79	4.08	188.10	0.872 8
3	9.52	4.14	193.68	0.879 2
4	10.71	4.92	273.53	0.913 6

2.3 拉伸过程中纤维的热性能

纤维的热性能是指纤维的熔点高低、熔融热焓大小及结晶度大小等。纤维的熔点与分子间作用力的强度(影响熔融热)、大分子链的刚性(影响熔融焓)和单体单元位置的规整性有关。当纤维中大分子间作用力越大时,纤维材料的机械性能越好。

为了研究拉伸过程中聚乙烯纤维的热性能,采用 DSC 表征二级拉伸工艺(一级拉伸倍数为 8.17 倍)制备的纤维样品(表 2)。渔用聚乙烯纤维的熔融热焓在 165.8 ~ 200.8 J/g,通过计算得到其结晶度为 58.0% ~ 70.2%,此外随着总拉伸

倍数从 8.17 倍提高到 10.71 倍,聚乙烯纤维的熔点也从 127.4 °C 升高到 128.5 °C。

表 2 渔用聚乙烯纤维的热性能
Tab. 2 Thermal property of fishery PE fibers

序号 no.	总拉伸 倍数 total draw ratio	熔融热 焓/(J/g) ΔH_m	熔点/°C T_m	结晶度/% X_c
1	8.17	165.8	127.4	58.0
2	8.79	180.6	126.5	63.2
3	9.52	192.9	127.6	67.5
4	10.71	200.8	128.5	70.2

3 讨论

熔融纺丝—高倍热拉伸工艺是制备高性能纤维最有效的方法之一,而高倍热拉伸工艺往往对制得纤维的力学性能有着至关重要的影响。因此,本实验通过采用一级热拉伸和二级热拉伸工艺制备渔用聚乙烯纤维,考察热拉伸工艺对渔用聚乙烯纤维力学性能的影响。

从拉伸倍数与综合力学性能(断裂强度和结节强度的综合体现)的关系(图 1~图 3)可以看出,渔用聚乙烯纤维的断裂强度和结节强度随着拉伸倍数的提高呈现不同的变化趋势,即断裂强度随拉伸倍数提高而升高,结节强度随拉伸倍数提高先升高后降低。这是由于断裂强度与聚乙烯纤维中大分子链的取向结构相关,高倍拉伸使得聚乙烯大分子链高度取向,从而赋予纤维较高的断裂强度^[11]。另一方面,取向诱导结晶。高度取向的大分子链使得纤维的结晶度增加,而结晶度越高,纤维的脆性越大,即韧性越差,使得聚乙烯纤维的结节强度随着拉伸倍数的增加反而出现下降的趋势。因此,通过优化拉伸工艺获得最佳断裂强度和结节强度的聚乙烯纤维是可行的方法。此外,采用一级拉伸工艺,最大拉伸倍数为 9.52 倍。如果总拉伸倍数超过 9.52 倍,聚乙烯纤维在生产过程中会发生大量的断丝现象;但是采用二级拉伸工艺,可获得更高的总拉伸倍数。研究表明,采用一级拉伸倍数 8.17 倍的纤维,二级拉伸总拉伸倍数可以提高到 10.71 倍。因此,采用二级拉伸工艺,可获得更高的总拉伸倍数。同时也说明,二级拉伸工艺可以使得聚合物大分子链在纤维中的排列更加规整,提高大分子链的取向

度,可以通过这种方法制备优异力学性能的聚合物纤维材料。

声速取向度反映纤维的整体取向情况,是纤维内结晶区和无定型区取向度的综合反映,该取向反映整个分子链的取向特征^[12-13]。不同总拉伸倍数的聚乙烯纤维声速取向的测量结果可以看出:随着总拉伸倍数的增大,渔用聚乙烯纤维的声速、声速模量及声速取向因子都呈现增加趋势。这是由于在拉伸倍数较低时,聚乙烯纤维内部的大分子结构有序状态较低。纤维在拉伸过程中受到拉伸应力的作用,大分子链沿拉伸方向排列逐渐紧密,拉伸倍数的增大可以使纤维内大分子链沿纤维轴向排列的平行度提高,因此拉伸倍数的增加能导致取向度的较大增长,从而使聚乙烯纤维的力学性能得到提高^[14]。同样,取向诱导结晶,高度取向的分子链使得纤维样品的结晶度大幅提高,纤维样品表现出脆性增加,结节强度呈现下降的趋势。

本研究表明,随着总拉伸倍数的提高,渔用聚乙烯纤维的结晶度增加,熔点也升高。表明随拉伸倍数的提高,聚乙烯纤维内部大分子链结构的规整性增加,取向度提高,取向诱导结晶,使得纤维样品的结晶度增加,并且结晶完善程度提高,因此纤维样品的熔点也随拉伸倍数提高而升高。此外,随拉伸倍数的提高,聚乙烯纤维大分子链高度取向使得分子链排列变得紧密,从而使纤维的断裂强度随着拉伸倍数提高而提高,这与前面聚乙烯纤维力学性能和声速取向随拉伸倍数的变化趋势一致。

本实验通过渔用聚乙烯纤维生产过程中拉伸工艺的调控和优化,制得了综合力学性能优异的渔用聚乙烯纤维,为提高我国渔用纤维材料的性能提供了新的方法和思路。值得说明的是:断裂强度和结节强度是渔用聚乙烯纤维在渔业作业时捕获效率和渔用耐用性能的至关重要的两项力学指标,但是渔用聚乙烯纤维的生产工艺对这两项指标的影响趋势正好相反,因此要根据渔用聚乙烯纤维的实际使用需要来调配合适的生产工艺。此外,本实验中所使用的原料是齐鲁石化公司生产高相对分子量聚乙烯切片,聚乙烯切片的分子量对纤维强度的贡献也是非常重要的。总而言之,选择合适的聚乙烯原料(分子量大小及其分布)、优化渔用聚乙烯纤维生产工艺,是提高渔用

聚乙烯纤维的综合力学性能的有效途径,可以制得高强、高韧渔用聚乙烯纤维。

参考文献:

- [1] Shi J G, Wang L M, Chen X L, *et al.* Progress on research of novel synthetic Fiber materials for fishing [J]. *Modern Fisheries Information*, 2008, 23 (5) : 7 - 13. [石建高, 王鲁民, 陈晓蕾, 等. 渔用合成纤维新材料研究进展. *现代渔业信息*, 2008, 23 (5) : 7 - 13.]
- [2] Shi J G, Wang L M. Studies on ultra - high molecular weight polyethylene fiber ropes for fishing gear [J]. *Journal of Shanghai Fisheries University*, 2003, 12 (4) : 371 - 375. [石建高, 王鲁民. 渔用超高分子量聚乙烯纤维绳索的研究. *上海水产大学学报*, 2003, 12 (4) : 371 - 375.]
- [3] Ma H Y, Guo Y P, Mao L S. Composite UHMWPE ropes used in the anti-wind-waves cage [J]. *Marine Fisheries*, 2005, 27 (2) : 154 - 158. [马海有, 郭亦萍, 茅利生. 抗风浪网箱超高分子量聚乙烯复合绳的研究. *海洋渔业*, 2005, 27 (2) : 154 - 158.]
- [4] Guo Y P, Ma H Y, Mao L S. Test on the elongation performance of the fiber ropes used for sea cag [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2005, 29 (5) : 724 - 727. [郭亦萍, 马海有, 茅利生. 网箱用纤维绳索伸长性能的实验. *水产学报*, 2005, 29 (5) : 724 - 727.]
- [5] Halling C, Aroca G, Clfuentes M, *et al.* Comparison of spore inoculated and vegetative propagated cultivation methods of *gracilaria chilensis* in an integrated seaweed and fish cage culture [J]. *Aquaculture international*, 2005, 13 : 409 - 422.
- [6] Huang X C. *Marine fishing Manual* [M]. Beijing : Agriculture Press, 1990. 94 - 98. [黄锡昌. 海洋捕捞手册. 北京 : 农业出版社, 1990. 94 - 98.]
- [7] Wang L M. Advances in the experiment study of ultra-high strength fibers and its application in fisher [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2000, 24 (5) : 480 - 484. [王鲁民. 超强纤维材料的试验研究及其在渔业中的应用前景. *水产学报*, 2000, 24 (5) : 480 - 484.]
- [8] Lu R X, He L, Hu P, *et al.* Effect of molecular weight on the crystalline properties of polyethylene [J]. *Plastic*, 1994, 23 (2) : 8 - 14. [吕荣侠, 何流, 胡平, 等. 分子量对聚乙烯结晶性能的影响. *塑料*, 1994, 23 (2) : 8 - 14.]
- [9] Yu J R, Chen Z L, Guan G H, *et al.* Drawing process of Melt-step HDPE fibers [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 1999, 22 (2) : 1 - 5. [于俊荣, 陈自力, 关桂荷, 等. 高密度聚乙烯熔纺纤维的拉伸工艺. *合成纤维工业*, 1999, 22 (2) : 1 - 5.]
- [10] Zhu J J, Wang X W, Xiao M M, *et al.* Properties and spinning process of UHMWPE [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2011, 34 (1) : 12 - 15. [朱加尖, 王新威, 肖明明, 等. 超高相对分子质量聚乙烯的性能与纺丝研究. *合成纤维工业*, 2011, 34 (1) : 12 - 15.]
- [11] Jin R G, Hua Y Q. *Polymer Physics* [M]. Beijing : Chemical Industry Press, 2007. [金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京 : 化学工业出版社, 2007.]
- [12] Huang Q, Wu P F, Cui N, *et al.* The relationship among tenacity, processing and structure of poly (phenylene sulfide) fibers [J]. *Acta Polymeric Sinica*, 2012, 3 (3) : 326 - 333. [黄庆, 吴鹏飞, 崔宁, 等. 聚苯硫醚纤维的抗张强度与工艺和结构的关系. *高分子学报*, 2012, 3 (3) : 326 - 333.]
- [13] Zhang Z H, Ma H F, Sun R J, *et al.* Structure and performance of collagen PAN composite fiber [J]. *Polymer Material Science and Engineering*, 2009, 25 (12) : 69 - 72. [张昭环, 马会芳, 孙润军, 等. 胶原蛋白聚丙烯腈复合纤维的结构与性能. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25 (12) : 69 - 72.]
- [14] Shi M W, Xiao H. The crystallinity and oritetation structures and crimp properties of PETPTT bicomponent filament [J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 1 (1) : 37 - 44. [施楣梧, 肖红. PETPTT 双组分弹性长丝的结晶取向结构和卷曲性能. *高分子通报*, 2009, 1 (1) : 37 - 44.]

Effect of draw process on the structure and properties of fishery polyethylene fibers

MIN Minghua, HUANG Hongliang, LIU Yongli, ZHANG Xun, SHI Jiangaao, WANG Lumin*

(Key Laboratory of East China Sea & Oceanic Fishery Resources Exploitation and Utilization, Ministry of Agriculture, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200092, China)

Abstract: High density polyethylene produced by Qilu Petrochemical Engineering Co. Ltd was melt-spun by screw extruder and then multi-step drawn at high temperature to fabricate high performance fishery PE fibers. It was showed that when the draw ratio was 8.17 in the one-step process, the breaking strength and knot strength of the PE fiber were 5.71cN/dtex and 4.56cN/dtex, respectively; but when the first and total draw ratio were 8.17 and 9.52 in the two-step process, the breaking strength and knot strength were 7.91cN/dtex and 5.24cN/dtex, which were 41.3% and 34.4% higher than the high-class products specified in the national standard, respectively. It was found that the PE fibers fabricated by two-step process showed more regular macromolecular chains, higher orientation and better fishery properties than those fabricated by one-step process. In addition, with the total draw ratio increased, the breaking strength, sound orientation and thermal properties were improved, but the knot strength increased first and subsequently decreased.

Key words: fishery fiber; polyethylene; melt spinning; drawing; mechanical properties

Corresponding author: WANG Lumin. E-mail: lmwang@ecsf.ac.cn