

渔用高强度聚乙烯单丝的耐老化性研究

石建高, 王鲁民, 汤振明

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

摘要: 对未加稳定剂和抗氧剂的渔用高强度聚乙烯(High strength polyethylene, 简称 HSPE) 单丝进行了自然暴露老化和人工加速老化试验研究。结果表明: 渔用 HSPE 与普通聚乙烯(polyethylene, 简称 PE) 单丝的耐老化性能有一定的差异; 从一定条件下断裂强度保持率和断裂伸长率保持率这 2 种指标来看, 渔用 HSPE 单丝具有优势, HSPE 单丝耐老化性能优于普通 PE 单丝。自然暴露老化和人工加速老化所得出的两种试样的耐老化性基本一致。

关键词: 聚乙烯; 单丝; 耐老化性; 渔用; 高强度

中图分类号: S971.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)06-0006-06

渔用高强度聚乙烯(HSPE)单丝是东海水产研究所采用自增强技术生产出的高性能渔业工程新材料^[1]。与普通聚乙烯(PE)单丝相比,它具有强度高、重量轻、性能价格比高等优点,已广泛应用于拖网、张网及网箱等海洋渔业生产领域,取得了良好的使用效果^[2-4]。近年来,中国网箱养殖业发展较快,海洋网箱养殖和内陆围湖养殖的发展,对长期暴露在大气中的网箱用网材料的耐老化性提出了更高的要求,而从单丝内部结构角度对渔用 HSPE 单丝的耐老化性研究国内外极少有报道,因此,有必要进行渔用 HSPE 单丝的耐老化性研究,为网具设计与渔业工程材料的合理选配提供科学依据。

聚乙烯网材料在加工、贮存和使用过程中,由于受内外因素的综合作用,使性能逐渐变坏,以致最后丧失使用价值,这就是聚乙烯网材料的老化现象。聚乙烯对紫外线的吸收能力很低,理论上不易产生光化学反应,但实际上它在聚合、加工过程中,在结构上可形成少量的氢过氧化物及某些含羰基的杂质^[5-10],故易产生老化。影响渔用聚乙烯网材料老化的外因主要为太阳光、氧和热等,太阳光中的紫外线是使聚乙烯渔网老化最主要的外因之一^[11-13]。作者参照各类塑料的耐老化性测试方法^[7-10]及相关标准^[14,15],进行了自然暴露老化(简称自然老化)和人工加速老化(简称人工老化)两种实验,以老化后断裂强度保持率、断裂伸长率保持率这两种指标的变化来评价未加稳定剂和抗氧剂渔用 HSPE 单丝的耐老化性^[7-12],对渔用 HSPE 单丝的耐老化性进行了研究。

1 材料与 方法

1.1 材料

渔用 HSPE 单丝为东海水产研究所采用自增强技术加工而成(着色剂为绿色),普通 PE 单丝系东海水产研究所在福建采集到的常规渔用单丝(采用传统熔纺技术加工而成,着色剂为绿色),以上纺丝用原料均为 HDPE 5000 S(扬子石化),熔融指数 0.09g/min。

1.2 方法

试验仪器为英国产 INSTRON-4466 型强力试验机,国产 ZUV 型紫外老化试验箱(自然老化试验用)暴露架(东海水产研究所自制)、美国 Perkin Elmer DSC7 型示差扫描量热仪(DSC)和荷兰 Philips XL30 型扫描电镜(SEM)等。

聚乙烯单丝的拉伸力学性能按 SC 5005 标准执行,拉伸速度为 300 mm/min^[16]。

为从材料结构方面分析聚乙烯单丝的耐老化性,用 DSC 对单丝的结晶和熔融行为进行测定,DSC 采用示差扫描量热仪,升温速度为 10 °C/min。此外,用 SEM 观察了聚乙烯单丝凝聚态结构,对平行熔体流向剥离断层分别喷金处理后,用 XL30 型扫描电镜

收稿日期: 2004-06-28; 修回日期: 2004-11-20

基金项目: 国家“十五”科技攻关资助项目(2001BA505B0202); 农业部重点项目资助(渔 8591-09-04-01)

作者简介: 石建高(1969),男,江苏如皋人,硕士,工程师,主要从事捕捞与渔业工程研究, E-mail: jiangaoishi@sohu.com

观察和摄像。

人工老化试验参照标准 GB/T 16422.3^[14] 及相关文献^[11, 12]; 测试按 Z UV 紫外老化试验箱的试验程序进行操作, 把聚乙烯单丝试样分别绕在铝板上, 绕时注意相邻丝不能重叠, 以免影响老化效果, 然后将样板按顺序固定在老化箱样品架上运转, 进行连续照射(暴露方式为 60℃±3℃下辐照 8 h, 在 50℃±3℃下无辐照冷凝暴露 4 h), 定期取样。自然老化试验依据标准 SC 110^[15]; 测试前将试样固定在曝晒架上, 试样朝南与楼顶水平面成倾角 $\Phi=31^{\circ}14'$ (上海地理纬度角), 定期取样。以上老化试验取得的试样均需在标准实验室平衡 24 h 以上, 然后才能进行力学性能测试^[14]。

本次试验根据老化一定时间后的断裂强度保持率和断裂伸长率保持率的变化来判别比较几种试样的耐老化性^[5-12]。断裂强度保持率越高、断裂伸长率保持率变化越缓慢, 则耐老化性越好^[5-12]。

表 1 渔用 HSPE 和普通 PE 单丝的拉伸力学性能

Tab. 1 Tensile mechanic performances of HSPE and common PE monofilament for fishing gear

单丝种类	直径 (mm)	线密度 (tex)	断裂强力 (N)	断裂伸长率 (%)	单线结强力 (N)	断裂强度 (cN/dtex)	结节强度 (cN/dtex)
HSPE	0.20	34.0	23.819	16.56	13.795	7.01	4.06
PE	0.20	36.0	23.301	16.98	14.252	6.47	3.96

2.2 渔用 HSPE 单丝的 DSC 和 SEM 分析

利用 DSC 测试可以得出渔用 HSPE 单丝试样的结晶度、熔点、熔融热焓等数据(表 2)。

表 2 渔用 HSPE 和普通 PE 单丝的 DSC 测试结果

Tab. 2 DSC test results of HSPE and common PE monofilament for fishing gear

单丝种类	熔点 T_m (℃)	熔融热焓 ΔH (J/g)	结晶度 X_c (%)
HSPE	132.817	189.861	65.92
PE	131.581	182.866	63.50

由表 2 可见, 与普通 PE 单丝试样相比, HSPE 单丝试样的熔点 T_m 、熔融热焓 ΔH 和结晶度 X_c 都有

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 (%)、断裂强度保持率(%)和断裂伸长率保持率(%)按下列 3 个公式来计算^[7-15, 17]:

$$\text{结晶度 } X_c(\%) = \Delta H / \Delta H_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\text{断裂强度保持率}(\%) = (\text{老化后断裂强度} / \text{老化前断裂强度}) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{断裂伸长率保持率}(\%) = (\text{老化后断裂伸长率} / \text{老化前断裂伸长率}) \times 100 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 渔用 HSPE 单丝的拉伸力学性能分析

表 1 为渔用 HSPE 单丝的拉伸力学性能测试结果。由表 1 可见, 采用自增强技术生产的 HSPE 单丝较普通 PE 单丝具有断裂强度和结节强度优势, 在相同直径条件下, HSPE 单丝断裂强度和结节强度比普通 PE 单丝分别增加了 8.35%、2.53%。

所提高(结晶度提高了 3.81%)。聚合物成型过程中熔融行为如熔点和熔融热焓的变化, 是由无定形部分的取向造成的^[17]。图 1a 和图 1b 分别为渔用 HSPE 和普通 PE 单丝平行熔体流向剥离断层切片放大后的 SEM 照片, 可以发现: HSPE 单丝中类似肌肉组织的粗纤维平行于轴向取向, 有规则地排列, 同时在粗纤维组织上还生长着横向的微纤, 这些微纤又进一步缠结交联在一起, 形成立体状的增强结构, 从而赋予渔用 HSPE 单丝以极高的物理机械性能; 而普通 PE 单丝试样微细结构大都是折叠链结晶, 折叠链片晶中存在少量的晶格缺陷——断缺, 因此, 渔用普通 PE 单丝强度比较低。熔点和熔融热焓的提高使高强度 HSPE 单丝试样热稳定性得到一定的提高。这些都可以解释 HSPE 单丝强度增加的原因。

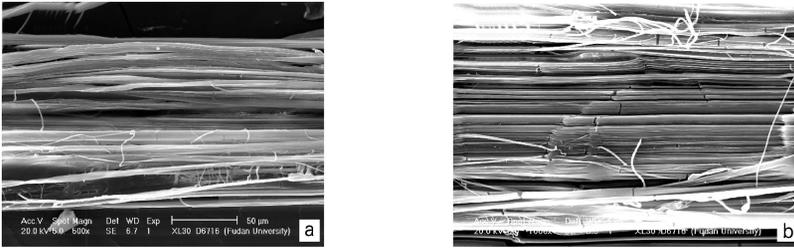


图1 渔用HSPE和普通PE单丝的纤维结构SEM照片比较

Fig. 1 Comparison of SEM micrographs on fibrous structures of HSPE and common PE monofilaments for fishing gear

a. HSPE 单丝(GP1); b. 普通PE单丝(GP2)
a. HSPE monofilament; b. PE monofilament

2.3 自然老化对渔用聚乙烯单丝耐老化性的影响

在实验期间,2种渔用聚乙烯单丝颜色基本无变化,也未发现有关文献^[12]报道中出现的发脆现象,说明扬子石化5000S耐老化性较好。

试验测试了自然老化条件下两种渔用聚乙烯单丝试样老化1~12月后试样的断裂强力和断裂伸长率,相应断裂强度保持率及断裂伸长率保持率的实验测试及计算结果见图2、图3。

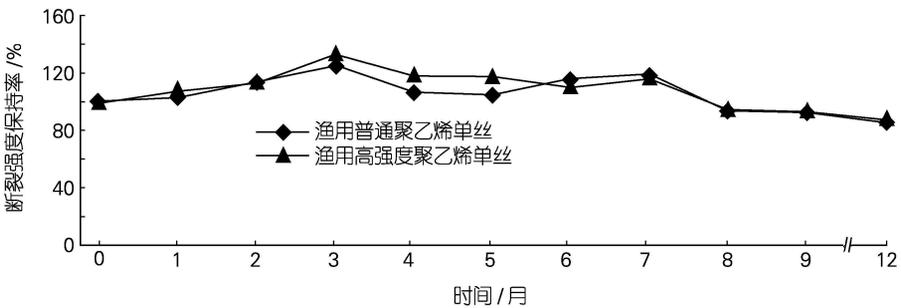


图2 自然老化时间对渔用聚乙烯单丝断裂强度保持率的影响

Fig. 2 Impact of outdoor ageing time on preservation rate of breaking strength of PE monofilaments for fishing gear

由图2可见,在0~3个月内,随着自然老化时间的增加,试样的断裂强度呈小幅度上升。这与聚乙烯单丝遇热后“收缩”(表现为自然暴露老化后暴露材料线密度的小幅增大)有关。可以认为,这种“收缩”起因于一种轻度的交联,这种交联能引起分子更紧密堆砌^[7,8]。交联可导致聚合物产生更为复杂的、更为交缠的链结构,这种聚合物链提供更高的强度。

由图2、图3可以看出,在自然老化3~7个月内试样断裂强度变化均较小;在自然老化7个月后两种试样的断裂强度均呈下降趋势;自然老化12个月后,渔用HSPE和普通PE单丝试样断裂强度分别损失

11.2%和14.5%,渔用HSPE单丝较普通PE单丝断裂强度保持率提高3.3%,渔用HSPE单丝耐老化性较好。

对未加稳定剂和抗氧剂的两种聚乙烯单丝试样而言,相同自然老化时间后断裂强度保持率的高低取决于试样本身的结构、着色剂的颜色、天气和地理纬度等因素^[6,18,19]。一方面,结晶情况的差异会引起耐光、热氧老化的差异^[8],因为半结晶聚乙烯的氧化仅限于无定形区,而且结晶结构的差异还会引起光稳定性的差异,结晶度的提高可以改善高聚物耐热分解的能力;另一方面,光、热氧化降解的速率和程度都与吸

氧速率与氧气在聚合物中的速度有关。氧在聚合物中的扩散速率又与结晶度、玻璃化转变温度、密度、自由体积等相关。光、热氧化由于此原因,其优先在聚

合物表面发生氧化降解,经较长时间后再进入本体反应^[20]。

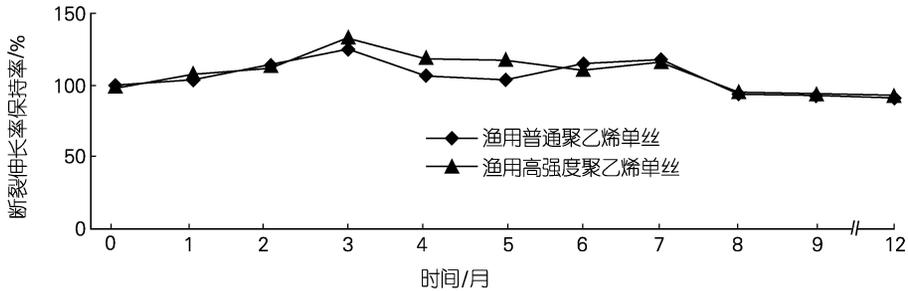


图3 自然老化时间对渔用聚乙烯单丝断裂伸长率保持率的影响

Fig. 3 Impact of outdoor exposure ageing time on preservation rate of percentage of breaking elongation of PE monofilaments for fishing gear

由上述有关渔用 HSPE 单丝的 DSC 分析可知,渔用 HSPE 单丝结晶度较高,高分子链段在晶区呈纤维增强结构且排列紧密有序,分子链内旋转的自由度相对较小,分子间的相互作用力大,使高分子链段在光、热作用下难以发生主链断裂且在外力作用下很难运动、滑移及伸展等,从而使得材料老化过程中大分子结构的变化(如主链降解断裂、旁侧官能团的分离、分子间的交联等)较难发生,因此,具有此种聚态结构的渔用 HSPE 单丝在老化实验时耐老化性和稳定性较好,导致老化试验中强度保持率较高。此外,渔用 HSPE 单丝熔点和熔融热焓较大,使其在自然界热作用下有良好的热稳定性、耐热性和耐热分解的能力,这些因素也可能引起渔用 HSPE 试样在老化试验中强度保持率的小幅度提高。

而上述有关渔用 HSPE 单丝的 DSC 和 SEM 分析显示,普通 PE 单丝试样的结晶度小、微细结构大都是折叠链结晶且折叠链片晶中存在少量的晶格缺陷——断缺,分子间的相互作用力相对较小,使高分子链在光、热作用下相对较易发生主链断裂且在外力作用下较易发生运动、滑移及伸展等,从而使得单丝老化过程中大分子结构的变化(如主链降解断裂、旁侧官能团的分离、分子间的交联等)相对易于发生,因此,具有此种聚态结构的普通 PE 单丝在自然老化实验时热稳定性、耐热性和耐热分解的能力相对较

差,导致老化试验中强度保持率相对较低。

由图 3 可见,在自然老化 3~7 个月内试样断裂伸长率保持率变化均不大,自然老化 12 个月后,渔用 HSPE 单丝、普通 PE 单丝试样断裂伸长率保持率分别损失 7.6%、8.4%,渔用普通 PE 单丝断裂伸长率保持率变化较大,因此,从断裂伸长率保持率变化的角度看,自然老化下渔用 HSPE 单丝具有稍好的耐老化性。

根据以上聚乙烯单丝自然老化断裂强度保持率和断裂伸长率保持率的变化评定,得到渔用 HSPE 单丝具有相对较好的耐老化性。

2.4 人工老化对渔用聚乙烯单丝耐老化性的影响

图 4、图 5 为人工老化对渔用聚乙烯单丝耐老化性的影响。

由图 4 可以看出,在人工老化 192 h 内试样断裂强度变化均不大;在人工老化 192 h 后两种试样的断裂强度均呈下降趋势;人工老化 432 h 后,渔用 HSPE 和普通 PE 单丝断裂强度分别损失 17.5%、20.8%,渔用 HSPE 单丝较普通 PE 单丝断裂强度保持率提高 3.3%;渔用 HSPE 单丝耐老化性较好。人工老化条件下,渔用 HSPE 单丝断裂强度保持率具有优势的原因与以上分析的原因基本相同,这里不再重复。

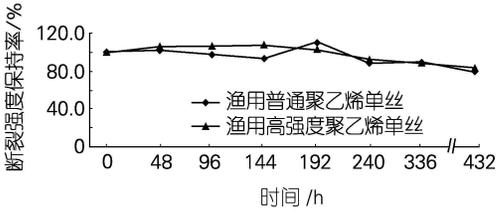


图4 人工老化时间对渔用聚乙烯单丝断裂强度保持率的影响

Fig. 4 Impact of artificial accelerated ageing time on preservation rate of breaking strength of PE monofilaments for fishing gear

由图5可见,人工老化432 h后渔用HSPE和普通PE单丝的断裂伸长率保持率分别损失4.3%、10.8%,渔用HSPE单丝断裂伸长率保持率变化较小,因此,从断裂伸长率保持率的角度看,人工老化条件下渔用HSPE单丝具有较好的耐老化性。

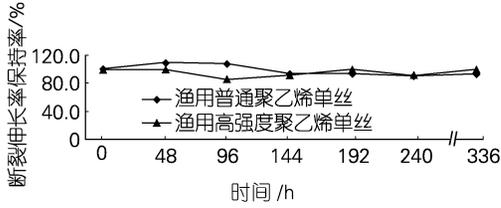


图5 人工老化时间对渔用聚乙烯单丝断裂伸长率保持率的影响

Fig. 5 Impact of artificial accelerated ageing time on preservation rate of percentage of breaking elongation of PE monofilaments for fishing gear

总之,根据以上聚乙烯单丝人工老化断裂强度保持率和断裂伸长率保持率的变化结果来评定,可得到渔用HSPE单丝具有相对较好的耐老化性的结论。

3 结论

未加稳定剂和抗氧化剂的渔用HSPE单丝与普通PE单丝的耐老化性有一定差异。从一定条件下断裂强度保持率、断裂伸长率保持率这两种评判指标来看,渔用HSPE单丝试样的耐老化性较普通PE单丝具有优势,其在养殖网箱等老化要求较高的场合比较适用;自然老化12个月和人工老化432 h试验所得出的两种试样的耐老化性是一致的。在渔业上可通过在原料中添加适当的稳定剂和抗氧化剂来提高渔用聚乙烯单丝的耐老化性。

网具材料的老化性不仅与实验条件(老化试验设备类型、暴露条件、辐照功率、辐照时间、喷淋时间、

地理纬度、天气条件等)、物理化学因素(光、热、酸、碱等)、力学因素(摩擦、反复拉伸和纺丝工艺等)、材料种类(如PA纤维的耐老化性优于PE、PP纤维)和材料粗度(如网线或绳索越粗则受光、热后强力损失越小等)等有关,还主要与网具材料本身的分子结构和微观结构有紧密联系^[5-10,17-20]。(半)结晶性高分子中,结晶度和取向度的大小和微结晶形态、纤维结构等都影响高分子材料的耐老化性。影响材料耐老化性因素的多样性,既导致材料耐老化性的研究变得较为复杂,又导致材料耐老化试验测试数据的离散性差异较大;但若能保证网具材料耐老化试验条件的唯一性,并将多种评判方法同时运用,定能基本反映出网具材料的实用耐老化性。

目前,中国还没有网具材料人工老化试验方法标准,渔具材料分技委考虑到人工老化的重要性,已将此标准列入渔具材料标准化体系表,但何时才能制定、发布及实施还需一个过程。据作者查询,目前世界上也没有统一的网具材料人工老化试验方法国际标准。在此前提下,使用本次试验提出的网具材料断裂强度保持率及断裂伸长率保持率的变化这两种力学指标来判别或比较几种网具材料的耐老化性具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] 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): 44-46.
- [2] 陈雪忠, 王鲁民. 聚乙烯拖网网具性能的研究[J]. 中国水产科学, 1999, 6(1): 112-116.
- [3] 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]. 黄锡昌. 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. 404-405.
- [4] 王鲁民, 陈雪忠. 高强度聚乙烯材料及其应用于拖网网具的综合效益评价[A]. 黄锡昌. 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.
- [5] 桂祖桐, 谢建玲. 聚乙烯树脂及其应用[M]. 北京: 中国化学工业出版社, 2002. 54-208.
- [6] 于伟东, 储才元. 纺织物理[M]. 上海: 东华大学出版社, 2002. 169-249.
- [7] 周大纲, 谢锦成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997. 178-190.
- [8] 张立基. 聚乙烯薄膜的光氧化及影响因素[J]. 石化技术与应用, 2000, 18(4): 192-194.
- [9] 孟庆华, 谢尔富. 线性低密度聚乙烯的稳定性[J]. 化学工程师, 2001, 83(2): 63-64.
- [10] 张其滨, 钱琴华, 刘金鑫. 聚乙烯夹克光耐老化性的

- 实验研究[J]. 石油工程建设, 1996, 1: 29-31.
- [11] 孙中之. 网具材料耐老化性试验报告[J]. 齐鲁渔业, 1999, 16(1): 33-36.
- [12] 王春成, 陈波玲. 聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺渔网丝线的耐老化性试验研究[J]. 海洋渔业, 1989, 11(6): 246-250.
- [13] Klust G. Netting Materials for Fishing Gear: FAO Fishing Mannals [M]. London: Fishing News (Books) ltd, 1982. P 167.
- [14] 国家技术监督局. GB/T16422. 3 1997. 塑料实验室光源暴露试验方法第 3 部分: 荧光紫外灯[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [15] 中华人民共和国农业部. SC 110-1983. 合成纤维渔网线实验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [16] 中华人民共和国农业部. SC 5005-1988. 渔用乙纶单丝[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [17] 石建高. 渔用自增强聚乙烯单丝结构与性能的研究[D]. 上海水产大学硕士学位论文, 2004, 13-60.
- [18] 彼列彼尔金 K. E. 纤维的结构与性能[M]. 徐静宜(译). 北京: 中国石化出版社, 1985. 195-203.
- [19] 尼尔金 L. E. 高分子和复合材料的力学性能[M]. 丁佳鼎(译). 北京: 轻工业出版社, 1974. 29-156.
- [20] 中国科学技术大学高分子物理教研室. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社. 1981. 99-385.

Studies of ageing stability of high strength polyethylene monofilament for fishing gear

SHI Jiarr gao, WANG Lu min, TANG Zher ming

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

Received: Jul., 28, 2004

Key words: polyethylene; monofilament; ageing stability; fishing gear; high strength

Abstract: Outdoor exposure ageing test and artificial accelerated ageing test of high strength polyethylene (HSPE) monofilament without stabilizers and antioxidants were studied in laboratory. As a result, there are some differences in ageing stability between HSPE and common polyethylene (PE) monofilament, according to preservation rate of breaking strength and preservation rate of percentage of breaking elongation under given conditions, the former has a superiority in ageing stability, the ageing stability of HSPE monofilament is better than that of common PE monofilament. The results got from outdoor exposure ageing test and artificial accelerated ageing test are consistent on the whole.

(本文编辑: 张培新)