



聚酮单丝材料的渔用适配性

孙 斌^{1,2}, 余雯雯³, 石建高^{2*}, 王 猛⁴, 徐俊杰^{1,2}

(1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

2. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090;

3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

4. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 聚酮 (POK) 材料是由一氧化碳、烯烃 (乙烯、丙烯) 共聚合成的一种工程塑料, 有着良好的拉伸性能和抗冲击性能。为了探究 POK 单丝材料的渔用适配性, 实验利用差示扫描量热分析仪、动态力学性能分析仪、万能拉力试验机、磨耗仪等设备对 POK 单丝的热性能、动态力学性能、蠕变性能、力学性能以及耐磨性能进行了测试分析。结果发现, POK 单丝的结晶度为 38.44%、熔融温度为 200.8 °C, 且使用环境温度可达 150 °C; 与相同直径的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 单丝和聚酰胺 (PA) 单丝相比, 同等温度下 POK 单丝的模量最大 (118.04 MPa), 且在低温下 (0~20 °C) 具有更优异的力学模量; 蠕变试验测得 POK 单丝的拉伸应变在 9% 左右, 在绳网的长效应用上 POK 单丝明显优于 UHMWPE 单丝和 PA 单丝; 在结节状态下, POK 单丝的结节强力在干 (3.96 daN)、湿 (4.02 daN) 状态下均高于同等直径的 UHMWPE 单丝和 PA 单丝; 另外, POK 单丝的耐磨性能表现优异, 在相同摩擦条件下, 干 (湿) 态下 POK 单丝的强力保持率达 58.38% (60.90%), 也高于同等直径的 UHMWPE 单丝和 PA 单丝。研究表明, 与相同直径的 UHMWPE 单丝和 PA 单丝相比, POK 单丝耐磨性好、耐高温、高模量、低蠕变、高结节强力, 其综合性能高和适配性好, 这为渔用 POK 单丝绳索网具的开发及其产业化应用提供了理论和技术支撑。
关键词: 聚酮单丝; 力学性能; 耐磨性能; 渔用适配性; 深远海网箱; 养殖围栏; 远洋渔具
中图分类号: S 971.1 **文献标志码:** A

聚酮 (POK) 是近些年出现的一种新型高分子材料。自 1941 年报导一氧化碳 (CO) 与烯烃可以共聚制备无规共聚物后, 关于 POK 的研究、开发与应用就不断取得进展。聚酮原料来源丰富, 在航空、轮胎、电子电气和医学方面等都有广泛应用^[1-3], 性价比优势明显。壳牌化学制品公司通过 CO 和 α -烯烃 (乙烯或丙烯) 催化, 制备出一种新型的半结晶工程热塑性塑料^[4]; 韩国晓星公司利用 CO、乙二胺、丙烯等独家开发出了一种新型环

保型高分子材料聚酮, 硬度是现在最硬的材料聚缩醛 (POM) 的 14 倍以上^[5]; 旭化成公司也成功地开发出从聚合到纺丝的世界首创聚酮超纤维, 其性能良好^[6]。另外 POK 独特的结构也使该材料具备优异的性能: POK 线性完整的交替链结构, 使 POK 材料具有独特的性能, 用于制造纤维时, 得到的纤维具有非常高的强度, 其强度和模量与 *p*-芳纶纤维相似, 有望替代芳纶等超强纤维^[7]; 主链上独特的羰基结构, 使 POK 单丝具有很好的

收稿日期: 2021-03-09 修回日期: 2021-10-28

资助项目: 工信部高技术船舶科研项目 (AK190014K); 国家自然科学基金 (31972844); 国家重点研发计划 (2020YFD0900803); 湛江市海洋装备和海洋生物产业揭榜挂帅制人才团队项目 (2021E05034)

第一作者: 孙斌, 从事深远海网箱、渔具及渔具材料研究, E-mail: 18236977679@163.com

通信作者: 石建高 (照片), 从事深远海网箱、养殖围栏、渔具及渔具材料研究, E-mail: jiangaoishi666@163.com



光降解性能^[4,8-10], 使聚酯类高分子材料在降解方面占据独特的优势, 在高温下含有羰基的聚酯能够完全光降解成小分子如 CO、CO₂、丙酮及其衍生物等, 不会给环境带来污染^[11], 甚至在常温下就可以被分解。羰基还可以通过化学改性从而得到性能更优良的改性 POK 纤维; 半结晶结构也使 POK 单丝具有良好的耐化学性能^[12]。另外 POK 单丝在耐磨牢度、韧性方面和热稳定性也表现良好^[13-14]。在抗冲击性上, POK 也远高于聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 和 PA66^[5,15], 即使在 -40 °C 缺口冲击强度下也可达 50 J/m^[13]。

纤维材料在渔用绳索网具、深远海网箱、养殖围栏、远洋渔具等渔具及渔具材料加工制造中具有十分重要的地位。渔具及渔具材料的使用性能、使用寿命和经济效益与纤维品种、物理性能等密切相关, 有研究者对聚丙烯 (PP) 单丝的耐磨性、PA 纤维的紫外老化行为和 UHMWPE 纤维的蠕变等渔用性能进行了系统研究, 推动了合成纤维新材料在渔业上的应用^[16-20], 但目前关于 POK 纤维在渔业领域方面的应用研究较少, 未见有 POK 单丝材料的耐磨性能、抗蠕变性能和拉伸力学性能等相关研究。此外, 从渔业节能减排、开发可降解渔具新材料、提升渔具及渔具材料的安全性等方面出发, 关于 POK 单丝材料的研究开发也十分重要^[21]。本实验通过熔融纺丝法制备 POK 单丝, 研究其热性能、抗蠕变性能、干态和湿态下的力学性能、耐磨性能等, 并与其他渔用纤维进行对比分析以便为渔用纤维绳网的破坏机理研究、高性能或功能性渔用绳索网具的设计开发等提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

POK 粒料: 韩国晓星, 型号: PKM330; PA 单丝: 市售, 单丝直径为 0.31 mm, 线密度为 106 tex; UHMWPE 单丝: 参考文献^[16]自制, 单丝直径为 0.31 mm, 线密度为 77 tex。

1.2 POK 单丝的制备

将 POK 粒料、白油按比例预混合, 之后倒入高速捏合锅中在 500~550 r/min 的转速下进行高速捏合 28~50 min, 当高速捏合锅中混合料温度升至 60 °C 即可出料, 获得 POK 复合料。POK 复合

料经双螺杆挤出机在料筒电加热区的第 I 区至第 X 区 (温控范围分别为 70~95 °C、130~145 °C、135~145 °C、170~185 °C、210~225 °C、220~230 °C、220~230 °C、240~260 °C、250~270 °C、270~290 °C) 熔融挤出, 双螺杆挤出机机头温度范围为 258~283 °C, 挤出物经双螺杆出口加装的计量泵计量后从喷丝孔熔融挤出, 得到 POK 初生纤维, 初生纤维经一次热水浴牵伸和二次热风箱牵伸后制备 POK 单丝。牵伸水浴温度为 93~99 °C, 牵伸热风箱温度为 120~130 °C, 采用的牵伸倍数为 5。制成后的 POK 单丝直径为 0.31 mm、线密度为 127 tex。

1.3 测试和表征

POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的热性能分析 采用差示扫描量热法 (DSC) 以 Netzsch 204F1 差示扫描量热仪 (DSC, Netzsch, 德国) 测试单丝的熔融温度, 氮气保护, POK 和 PA 的升温范围 30~240 °C, UHMWPE 的升温范围 30~180 °C, 升温速率都设定为 10 °C/min; 氮气流量保护 50 mL/min。按公式 (1) 计算单丝的结晶度^[22]。3 种材料的 100% 结晶热焓分别为: POK 单丝: 226 J/g; PA 单丝: 230 J/g; UHMWPE 单丝: 293 J/g。

$$\text{单丝的结晶度}(X_c) = \frac{\Delta H_F^{\text{abs}}}{\Delta H_F^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ΔH_F^{abs} 为实测熔融焓 (J/g); ΔH_F^0 为 100% 完全结晶的聚合物熔融热焓 J/g。

POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的动态力学性能分析 (DMA) 采用 Netzsch242C 型动态力学分析仪 (DMA, Netzsch, 德国), 先测定标准模式, POK 升温范围 -50~250 °C, PA: -50~220 °C, UHMWPE: -50~150 °C, 升温速率都设定为 3 K/min, 振幅为 45 μm, 频率为 10 Hz, 静态力为 0.05 N; 采用拉伸应变模式, 分别测定 3 种单丝材料在 0 °C 和 20 °C 下的应力、应变之间的关系变化。

POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的蠕变性能测试 采用 INSTRON-5581 型万能试验机 (INSTRON, 美国) 的蠕变模式; 试样长度 500 mm, 预加载力设定为单丝断裂载荷的 25%, 运行时间为 50 min。

POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的力学性能测试 采用 INSTRON-4466 型万能试验

机 (INSTRON, 美国) 的拉伸模式; 距离为 500 mm、拉伸速度为 200 mm/min, 分别在干态和湿态 (清水下浸泡 24 h) 下进行拉伸试验, 每一种单丝各选取 5 个相同规格的试样进行测试, 取平均值计算单丝断裂强力和 50% 断裂强力下的断裂伸长率。

POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的耐磨性能测试 分别对干态和湿态 (清水下浸泡 24 h) 状态下纤维进行耐磨性能测试, 每一种单丝各选取 5 个相同规格的试样, 先用 Taber 线性磨损仪, 在设定 60 r/min、负重 350 g 情况下往复摩擦 100 次, 观察纤维断裂情况; 未断裂纤维再采用 INSTRON-4466 型万能试验机分别对处理后的单丝进行拉伸, 参照上述力学性能测试, 按公式 (2) 计算单丝的强力保持率。

单丝的强力保持率(ρ) = $\frac{F_d}{F_o} \times 100\%$ (2)

式中, ρ 为单丝的强力保持率; F_d 为单丝磨损后的断裂强力; F_o 为单丝初始的断裂强力。

2 结果

2.1 POK 单丝的热性能

根据熔融峰面积计算得到单丝样品结晶度, POK 单丝的结晶度为 38.44%, 介于 UHMWPE 单丝 (65.53%) 和 PA 单丝 (31.50%) 之间; POK 单丝的熔融温度为 200.8 °C^[23], 也介于 UHMWPE 单丝 (149.3 °C) 和 PA 单丝 (224.8 °C) 之间 (表 1)。POK 单丝于 150 °C 左右开始熔融, 在相同的平衡时间和实验环境下, 只有一个熔融峰 (图 1)。

2.2 POK 单丝的动态力学性能

随温度升高, 单丝储能模量呈现出相似的温度依赖性, 3 种纤维材料的模量均呈下降趋势, 且与 PA 单丝和 UHMWPE 单丝相比, 同等温度下 POK 单丝的模量最大 (图 2)。

观察 $\tan \delta$ -T 曲线变化可以发现, 在测试温度 -50~200 °C, UHMWPE 单丝只有 1 个 α 转变峰, 温度在 57 °C 左右。而 POK 单丝与 PA 单丝一样, 有 2 个 α 转变峰。

材料在弹性范围内的应力与应变之比即杨氏模量, 材料弹性模量表征了材料抵抗弹性变形的能力。结果显示, 在 0 °C 下 POK 单丝具有较高的弹性模量, 达 118.04 MPa, 高于传统 PA (54.19 MPa) 和 UHMWPE (101.83 MPa) 纤维的弹性模量 (图 3)。当温度升至 20 °C 时, POK 单丝的弹性模

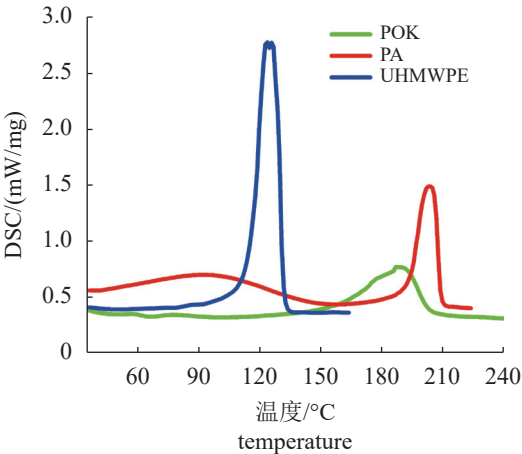


图 1 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的 DSC 分析曲线

Fig. 1 DSC analysis curves of POK, PA and UHMWPE monofilament

表 1 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的熔融温度和结晶度

Tab. 1 Melting temperature and crystallinity of POK, PA and UHMWPE monofilament

材料 material	熔融温度/°C melting temperature	结晶度/% crystallinity
POK	200.80	38.44
PA	224.80	31.50
UHMWPE	149.30	65.53

量为 96.28 MPa, 减小了 18.43%, 而 PA 单丝 (44.30 MPa) 和 UHMWPE 单丝 (93.21 MPa) 弹性模量分别减小了 18.25% 和 8.50% (图 4)。

2.3 POK 单丝的蠕变性能

POK 单丝、PA 单丝蠕变分 2 个阶段, 即初始蠕变和定常蠕变, 而蠕变破坏 (即蠕变变形的第三个阶段) 的发生则需要更长的时间和更大的外加应力 (图 5)。POK 单丝的蠕变应变在 9% 左右, 而 PA 单丝则高达 16%。蠕变率愈大, 蠕变抗性愈差。在相同条件下, UHMWPE 单丝在限定时间内未达到定常蠕变阶段, 但蠕变应变仍达到 11% 左右, 高于 POK 单丝。

2.4 POK 单丝的力学性能

常态下 POK 单丝的力学性能 干、湿态下, POK 单丝和 UHMWPE 单丝的载荷伸长曲线从开始到最大载荷时, 大体呈直线上升趋势, 而 PA 单丝呈 S 型曲线, 具有明显的屈服拐点 (图 6)。与 PA 单丝不同, POK 单丝为线性弹性材料, 达

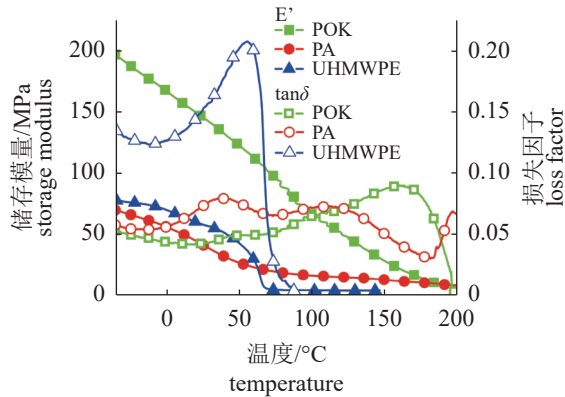


图 2 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的动力学性能分析曲线

Fig. 2 Analysis curves of dynamic mechanical properties of POK, PA and UHMWPE monofilament

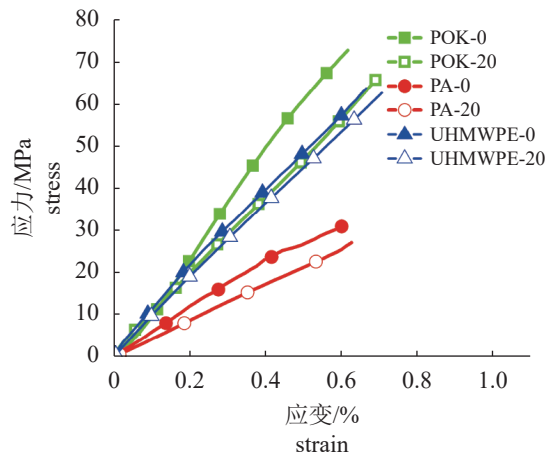


图 3 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of POK, PA and UHMWPE monofilament

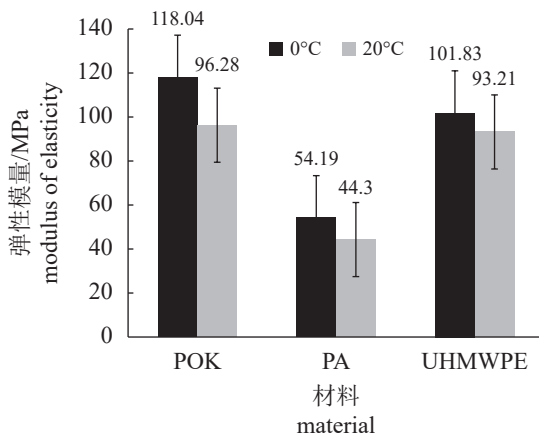


图 4 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的弹性模量

Fig. 4 Elastic modulus of POK, PA and UHMWPE monofilament

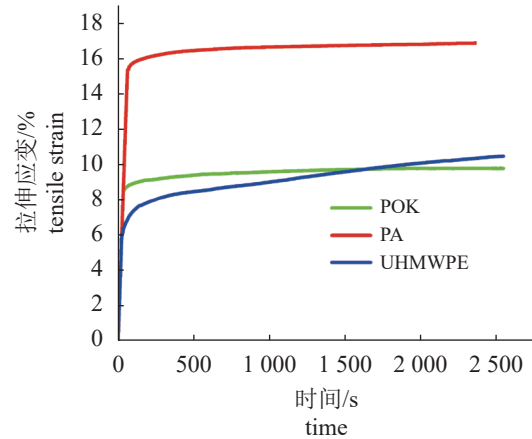


图 5 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的蠕变分析曲线

Fig. 5 Creep analysis curves of POK, PA and UHMWPE monofilament

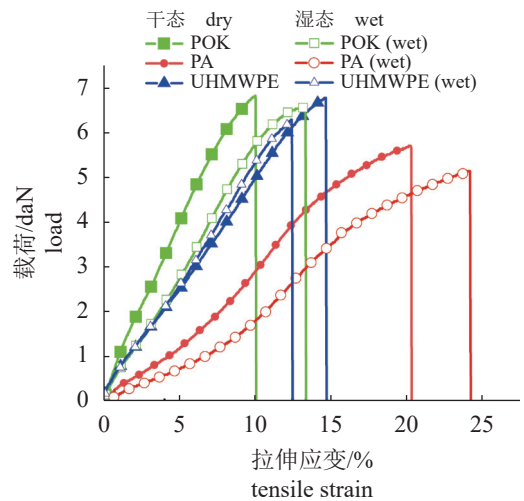


图 6 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的载荷伸长曲线

Fig. 6 Load elongation curves of POK, PA and UHMWPE monofilament

到断裂强力之前其应力-应变关系基本为线性, 没有明显的屈服点和屈服阶段, 表明 POK 单丝为脆性材料。在干态下, POK 单丝的断裂强力和 UHMWPE 单丝相差不大, 均优于 PA 单丝; 在湿态下, POK 单丝的断裂强力保持最好 (96.6%), 高于 PA 单丝 (90.7%) 和 UHMWPE 单丝 (92.5%)。干态下, 与 PA 单丝和 UHMWPE 单丝相比, POK 单丝的伸长率最低^[3], 为 4.16%; 然而在湿态下 POK 单丝伸长率增加了 35%, 这表明 POK 单丝在湿态环境下有着更大的延展性 (表 2)。

结节状态下纤维的力学性能 结果显示, 与 PA 单丝和 UHMWPE 单丝相比, 干态 (3.96 daN)、

表 2 干湿状态下 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的断裂强力 and 伸长率 (常态)

Tab. 2 Breaking strength and elongation of POK, PA and UHMWPE monofilament in dry and wet state (normal state)

材料 material	断裂强力 breaking strength				伸长率/% elongation	
	干态 dry		湿态 wet		干态 dry	湿态 wet
	daN	SD	daN	SD		
POK	6.76	0.17	6.53	0.11	4.16	5.62
PA	5.67	0.10	5.14	0.21	9.86	11.94
UHMWPE	6.79	0.17	6.28	0.33	7.60	5.28

湿态 (4.02 daN) 下的 POK 单丝均有着较高的结节强力。但结节强力保持率较低, 干态下为 58.58%, 湿态下为 61.56 % (表 3)。

表 3 干湿状态下 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝的结节强力 and 强力保持率 (结节状态)

Tab. 3 Knot breaking load and rate of retention of strength POK, PA and UHMWPE monofilament in dry and wet state (knotted state)

材料 material	结节强力 knot breaking load				结节强力保持率/% rate of retention of strength	
	干态 dry		湿态 wet		干态 dry	湿态 wet
	daN	SD	daN	SD		
POK	3.96	0.10	4.02	0.42	58.58	61.56
PA	3.64	0.40	3.33	0.45	64.20	64.79
UHMWPE	3.88	0.48	3.52	0.28	57.14	68.95

2.5 POK 单丝的耐磨性能

结果显示, 在相同摩擦磨损条件下, 干态下 POK 单丝的强力保持率最高, 为 58.38%, 高于 PA 单丝 (28.66%) 和 UHMWPE 单丝 (38.81%), 表明 POK 单丝耐磨性优势更突出。与干态相比, 湿态下 POK 单丝的强力保持率更高, 为 60.90% (图 7)。

3 讨论

从热性能方面分析: POK 单丝的结晶度和熔融温度均介于 UHMWPE 单丝和 PA 单丝之间, 说明 POK 单丝的热稳定性也介于两者之间, 且 POK 分子链具有较好的规整度; 另外, POK 单丝于 150 °C 左右开始熔融, 由此可以推断 POK 单丝在使用环境中的最高温度可达 150 °C, 但是较高的使用温度也会对 POK 纤维的性能造成影响^[24]; 从 DSC 曲线上发现, 在相同的平衡时间和实验环境

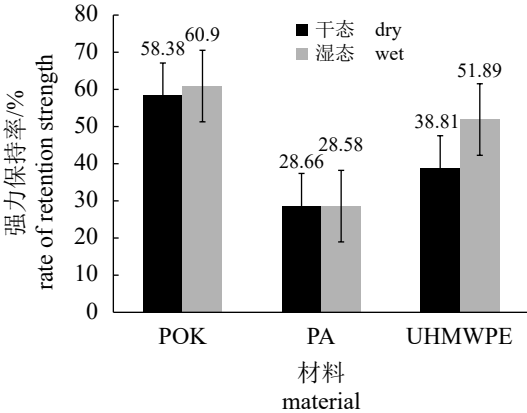


图 7 POK 单丝、PA 单丝和 UHMWPE 单丝磨损后纤维的强力保持率

Fig. 7 Fiber tenacity rate of retention strength of POK, PA and UHMWPE monofilament after abrasion

下, POK 单丝只有一个熔融峰, 而 PA 单丝则呈现双峰结构, 在 100 °C 左右时出现一个宽峰, 这是由于 PA 含酰胺键, 更易吸收空气中的水分, 吸附的水分吸热挥发所导致, 这表明与相同直径下的 PA 单丝相比, POK 单丝吸湿性更低^[25]。

从动态力学性能方面分析: 随温度升高, 3 种纤维材料的模量均呈下降趋势, 这是由于在低温下, 高聚物分子之间运动冻结, 分子运动能力下降, 材料模量增加^[20], 其中, POK 单丝的模量变化率最大, 说明 POK 单丝力学性能对温度的敏感性最高, 且在低温下 (0~20 °C) 与 UHMWPE 和 PA 单丝相比具有更优异的力学性能。另外在同等温度下, POK 单丝模量最大, 表明 POK 单丝的分子链刚性最强; 在 $\tan \delta$ -T 曲线变化上, UHMWPE 单丝在 57 °C 左右出现唯一 1 个 α 转变峰, 对应为结晶区附近受限链段的运动, 而 POK 单丝与 PA 单丝一样, 在低温和高温处分别出现 1 个 α 转变峰, 在低温附近 (50 °C 左右) 出现的转变对应于不受或少受结晶约束的非晶区的分子链运动, 在高温出现的峰对应为结晶区附近受限链段的运动^[16]。POK 单丝出现低温 α 转变峰, 可能是由于低温分子链中酮基的存在, 形成分子间氢键, 其非晶区分子链运动受到约束。

纤维的结节状态对性能的影响显著。从力学方面来看, 在常态下, POK 单丝有着良好的力学性能和强力保持率, 尤其是在湿态环境下, 有着较高的断裂强力保持率和伸长率, 表明 POK 单丝比 UHMWPE 单丝、PA 单丝更适宜在水下环境使用, 这是由于 POK 主链上 C=O 键对水分子有着

较高的稳定性。研究发现, 在结节状态下, POK 单丝的结节强力在干湿状态下均高于同等直径的 PA 单丝和 UHMWPE 单丝, 而 POK 单丝结节强力在湿态下变化不大, 且强力保持率低于 PA 单丝和 UHMWPE 单丝, 这可能是由于 POK 单丝为脆性材料, 其韧性较差。因此, 用 POK 单丝编织成渔用有结网, 性能还需进一步研究。

与 PA 单丝和 UHMWPE 单丝相比, POK 单丝在抗蠕变性和耐磨性能均表现良好。POK 单丝具有的低蠕变性即较好的抗蠕变性能, 也奠定了 POK 单丝在绳网长效应用上的优势。更重要的是, 在相同摩擦磨损条件下, POK 单丝有较高的强力保持率, 尤其是在湿态下, 效果更好, 这可能与 POK 的特殊分子结构有关, 使 POK 取向度高, 保证了 POK 单丝的高耐磨性。与相同直径的 UHMWPE 单丝和 PA 单丝相比, POK 单丝耐磨性好、耐高温、高模量、低蠕变、高结节强力, 其综合性能和适配性好。随着深远海网箱养殖业、大型围栏养殖业、南极磷虾渔业和金枪鱼围网渔业等现代渔业的发展, 人们对渔用纤维的耐磨性、防污功能、降解性能、抗蠕变性等综合性能的要求越来越高, 开发具有防污功能、降解功能以及高强性能的改性 POK 单丝新材料, 将有利于满足现代渔业的高质量发展需要^[26-27]。

(作者声明本文无实际或潜在的利益冲突)

参考文献 (References):

- [1] 苏秋利, 王胜国. 脂肪族聚酮的应用[J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(4): 44-45.
Su Q L, Wang S G. Application of aliphatic polyketone[J]. *Engineering Plastics Application*, 2004, 32(4): 44-45 (in Chinese).
- [2] 黄汉生. 国外脂肪族聚酮的开发动向[J]. *化工新型材料*, 1998(10): 41-43.
Huang H S. Development trend of aliphatic polyketones abroad[J]. *New Chemical Materials*, 1998(10): 41-43 (in Chinese).
- [3] 赵育. 新型工程塑料脂肪族聚酮[J]. *四川化工与腐蚀控制*, 1999, 2(1): 38-41.
Zhao Y. New engineering plastics aliphatic polyketones[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 1999, 2(1): 38-41 (in Chinese).
- [4] Kormelink H G. 一种新型工业纤维[J]. 王明芳, 译. 中国水产学会主办 sponsored by China Society of Fisheries 外纺织技术, 1999(12): 4-5.
- [5] 郭智臣. 韩国晓星公司率先开发出高分子材料聚酮[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(12): 74.
Guo Z C. Hyosung of Korea pioneered the development of polymer material polyketone[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(12): 74 (in Chinese).
- [6] 李汉堂. 新型高性能聚酮纤维在橡胶工业中的应用[J]. *橡塑资源利用*, 2011(5): 1-6.
Li H T. Application of new high performance polyketone fiber in rubber industry[J]. *Rubber & Plastics Resources Utilization*, 2011(5): 1-6 (in Chinese).
- [7] Kim S Y, Jeon J W, Kwak D S, *et al.* Study on the mechanical properties of polyketone fiber according to coating process for technical textile[J]. *Textile Coloration and Finishing*, 2015, 27(4): 334-339.
- [8] 罗河宽, 李达刚, 李树本. CO/烯烃共聚制聚酮高分子[J]. *化学通报*, 1996(9): 9-18.
Luo H K, Li D G, Li S B. CO/olefin copolymerization to polyketone polymers[J]. *Chemistry*, 1996(9): 9-18 (in Chinese).
- [9] 邹丽萍, 陈樑, 陈永城, 等. CO/C₂H₄交替共聚合成环境友好新型可降解塑料聚酮[J]. *天然气化工*, 2007, 32(1): 64-68.
Zou L P, Chen L, Chen Y C, *et al.* A review on the synthesis of an novel environmental-friendly degradable thermoplastic engineering plastic——Polyketone by pd-catalyzed alternating copolymerization of ethylene and carbon monoxide[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2007, 32(1): 64-68 (in Chinese).
- [10] Hayki N, Desilles N, Burel F. Aliphatic polyketone obtained by cationic polymerization of ethylketene[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(10): 2350-2355.
- [11] Milani B, Crotti C, Farnetti E. Hydrogen transfer reduction of polyketones catalyzed by Iridium complexes: a novel route towards more biocompatible materials[J]. *Dalton Transactions*, 2008(34): 4659-4663.
- [12] Lim M Y, Oh J, Kim H J, *et al.* Effect of antioxidant grafted graphene oxides on the mechanical and thermal properties of polyketone composites[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 69: 156-167.
- [13] 焦宁宁. 脂肪族聚酮的性能及应用[J]. *工程塑料应用*, 2001, 29(8): 24-26.
Jiao N N. Property and application of aliphatic polyketone[J]. *Engineering Plastics Application*, 2001, 29(8): 24-26.

- 24-26 (in Chinese).
- [14] Yang Y, Li S Y, Bao R Y, *et al.* Progress in polyketone materials: Blends and composites[J]. *Polymer International*, 2018, 67(11): 1478-1487.
- [15] 邹丽萍. 绿色高分子材料聚酮的合成研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- Zou L P. Study on the synthesis of green polymer polyketone[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007 (in Chinese).
- [16] 余雯雯, 石建高, 陈晓雪, 等. MHMWPE/iPP/EPDM渔用单丝的力学性能与动态力学行为[J]. 水产学报, 2017, 41(3): 473-479.
- Yu W W, Shi J G, Chen X X, *et al.* The mechanical properties and dynamic mechanical behavior of MHMWPE/iPP/EPDM fishery monofilaments[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2017, 41(3): 473-479 (in Chinese).
- [17] 石建高, 陈晓蕾, 刘永利, 等. 渔用PP/PA复合单丝和普通PP单丝的耐磨性比较(英文)[J]. *海洋渔业*, 2011, 33(3): 335-345.
- Shi J G, Chen X L, Liu Y L, *et al.* Comparative study on abrasive resistance of compound fishing PP/PA and common PP monofilaments[J]. *Marine Fisheries*, 2011, 33(3): 335-345 (in Chinese).
- [18] 余雯雯, 刘永利, 石建高, 等. 尼龙渔网材料的紫外光老化行为研究[J]. *渔业信息与战略*, 2018, 33(4): 267-271.
- Yu W W, Liu Y L, Shi J G, *et al.* UV aging behavior of nylon nets[J]. *Fishery Information & Strategy*, 2018, 33(4): 267-271 (in Chinese).
- [19] 周文博, 余雯雯, 石建高. 渔用超高分子量聚乙烯/石墨烯纳米复合纤维的结构与蠕变性能[J]. 水产学报, 2019, 43(3): 697-705.
- Zhou W B, Yu W W, Shi J G. Structure and creep properties of UHMWPE/GR fishing nanocomposite fibers[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2019, 43(3): 697-705 (in Chinese).
- [20] 余雯雯, 石建高, 陈晓雪, 等. 基于动态力学分析方法的渔用纤维适配性研究[J]. *海洋渔业*, 2016, 38(5): 533-539.
- Yu W W, Shi J G, Chen X X, *et al.* Study on the suitability for fishing fibers based on dynamic mechanical analysis[J]. *Marine Fisheries*, 2016, 38(5): 533-539 (in Chinese).
- [21] Mu J L, Fan W J, Shan S Y, *et al.* Thermal degradation kinetics of polyketone based on styrene and carbon monoxide[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 579: 74-79.
- [22] Jose S, Aprem A S, Francis B, *et al.* Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(9): 2105-2115.
- [23] 张恩天, 格·别洛夫, 陈维君, 等. 聚酮的合成与性质[J]. *化学与黏合*, 2005, 27(6): 366-369.
- Zhang E T, Belov G, Chen W J, *et al.* Synthesis method and properties of polyketones[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2005, 27(6): 366-369 (in Chinese).
- [24] Won J S, Jin D Y, Lee J E, *et al.* Effects of finishing conditions on the properties of polyketone fiber[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(9): 1908-1916.
- [25] 孙满昌. 渔具材料与工艺学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2009: 75-76.
- Sun M C. Fishing gear materials and technology[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2009: 75-76 (in Chinese).
- [26] 石建高, 余雯雯, 赵奎, 等. 海水网箱网衣防污技术的研究进展[J]. 水产学报, 2021, 45(3): 472-485.
- Shi J G, Yu W W, Zhao K, *et al.* Progress on research of anti-fouling technology of offshore cage netting[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2021, 45(3): 472-485 (in Chinese).
- [27] 石建高, 余雯雯, 卢本才, 等. 中国深远海网箱的发展现状与展望[J]. 水产学报, 2021, 45(6): 992-1005.
- Shi J G, Yu W W, Lu B C, *et al.* Development status and prospect of Chinese deep-sea cage[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2021, 45(6): 992-1005 (in Chinese).

Study on the suitability of polyketone monofilament material for fishing

SUN Bin^{1,2}, YU Wenwen³, SHI Jiagao^{2*}, WANG Meng⁴, XU Junjie^{1,2}

(1. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

4. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Polyketone (POK) material is an engineering plastic copolymerized by carbon monoxide and olefins (ethylene, propylene). It has good tensile properties and excellent impact resistance, and is expected to become a new fishery material. In order to explore the suitability of POK monofilament materials for fishing, the thermal properties, dynamic mechanical properties, creep properties, mechanical properties and wear resistance of POK monofilament were comprehensively tested and analyzed by differential scanning calorimeter, dynamic mechanical properties analyzer, universal tensile testing machine, abrasion tester and other equipment. The results showed that: the crystallinity of POK monofilament is 38.44%, the melting temperature is 200.8 °C, and the use environment temperature can reach 150 °C. Compared with the UHMWPE monofilament and polyamide (PA) monofilament of the same diameter, the modulus of POK monofilament is the largest (118.04 MPa) at the same temperature, and it also has a better mechanical modulus at low temperature (0-20 °C). The creep test shows that the tensile strain of POK monofilament is about 9%. The advantage of POK monofilament in the long effect of rope net is obviously higher than that of UHMWPE monofilament and PA monofilament. In the knotting state, the knot breaking load of POK monofilament is higher than UHMWPE monofilament and PA monofilament of the same diameter in both dry (3.96 daN) and wet (4.02 daN) conditions. In addition, the wear resistance of POK monofilament is excellent. Under the same friction conditions, the rate of retention strength of POK monofilament in the dry (wet) state is 58.38% (60.90%), which is also higher than that of UHMWPE monofilament and PA monofilament with the same diameter. Research shows that compared with UHMWPE monofilament and PA monofilament of the same diameter, POK monofilament has abrasion resistance, high temperature resistance, high modulus, low creep, high nodular strength, and its comprehensive performance and adaptability are good, which provides theoretical and technical support for the development and industrial application of POK monofilament rope netting for fishing. With the far-reaching sea cage aquaculture, large fence aquaculture, Antarctic krill fishery and tuna seine fishery development of modern fishery, fishing fiber should possess wear resistance, anti-pollution function, degradation performance, creep resistance. In order to meet the high-quality development needs of modern fisheries, through further technical research and development, it is expected to develop new modified POK monofilament materials with antifouling function, degradation function and high strength performance in the future. Therefore, POK monofilament has a broad application prospect in fisheries, and can be used as fiber materials in fields such as deep sea cage, breeding fence, and ocean fishing gear. However, there is a long way to go and further research is needed.

Key words: polyketone monofilament; mechanical properties; wear resistance; fishing adaptability; deep-sea cage; breeding enclosure; pelagic fishing gear

Corresponding author: SHI Jiagao. E-mail: jiangaoshi666@163.com

Funding projects: Ministry of Industry and Information Technology High tech Ship Research Project (AK190014K); National Key R&D Plan (2020YFD0900803); National Natural Science Foundation of China (31972844); Zhanjiang Marine Equipment and Marine Biological Industry Unveiled the Talent Team Project (2021E05034)