



## MMT 改性淀粉基纳米复合纤维的海水降解性能

舒爱艳<sup>1,2</sup>, 石建高<sup>1\*</sup>, 余雯雯<sup>3\*</sup>, 王越<sup>1,2</sup>, 张敏<sup>2</sup>

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090;

2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024)

**摘要:** 不可降解渔具造成的“白色污染”和“幽灵捕捞”问题已严重威胁到海洋的生态环境, 开发可降解渔具材料已经成为我国渔业可持续发展的有效途径之一。本实验采用熔融纺丝法制备淀粉 (STR)/高密度聚乙烯 (HDPE)/纳米蒙脱土 (MMT) 纳米复合纤维, 研究 MMT 对纳米复合纤维的热学性能、力学性能、动态力学性能与海水降解性能的影响。结果显示, 引入 MMT 后, 纳米复合纤维的熔融温度 ( $T_m$ ) 移向低温, 结晶度增加, 而断裂强度下降。此外, MMT 的加入显著降低了聚乙烯的玻璃态储能模量和内部损耗, 但对淀粉相影响不显著。4 个月海水降解结果显示, 与 STR/HDPE 纤维相比, STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维失重率增加了约 5%, 纤维直径减小了约 11%, 这表明 MMT 加快了 STR/HDPE 纤维的降解过程。本实验系统研究了 MMT 改性淀粉基纳米复合纤维的海水降解性能, 可为渔业等海洋产业用降解新材料的开发与应用提供参考。

**关键词:** 淀粉基纳米复合纤维; 纳米蒙脱土改性; 海水降解; 结构与性能; 渔具材料; 降解材料; 渔具; 可降解

中图分类号: S 971.1; TQ 342

文献标志码: A

不可降解渔具造成的“白色污染”和“幽灵捕捞”问题已严重威胁到地球的生态环境, 引起全世界的普遍关注<sup>[1-4]</sup>。在全球海洋渔业生态环境保护逐渐受到重视的情况下, 开发环保、可降解渔具材料已经成为我国渔业高质量发展的有效途径之一, 渔用可生物降解高分子纤维的研发与应用得到了国内外的热切关注<sup>[5-9]</sup>。在天然高分子材料中, 纤维素、淀粉、甲壳素等多糖在自然界广泛存在, 含量丰富, 可再生、可作为生物降解材料。其中淀粉具有来源广、成本低等优点, 可完全生物降解为二氧化碳和水, 被认为是环保的天然可再生材料, 具有极好的生物降解性能<sup>[10-13]</sup>。但由于纯

淀粉材料加工性能和力学性能较差, 常与其他高聚物材料进行共混改性。

当前, 部分可降解淀粉材料主要是通过将淀粉与聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 或聚苯乙烯 (PS) 等石油基塑料共混而成<sup>[14-15]</sup>。杨冬芝等<sup>[16]</sup>以淀粉为原料、甘油为增塑剂, 与聚乙烯醇共混, 该共混物具有加工工艺简单、易于工业化、组分可完全降解等优点。陈建华等<sup>[17]</sup>以低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 及线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 为基体, 加入适量的改性淀粉共混制备塑料地膜, 结果表明, 聚乙烯的加入可以满足材料的力学性能。王兴<sup>[18]</sup>用甘油/尿素/乙醇胺

收稿日期: 2021-01-11 修回日期: 2021-11-06

资助项目: 国家自然科学基金 (31872611, 31972844); 工信部高技术船舶科研项目 (工信部装函 [2019]360 号)

第一作者: 舒爱艳 (照片), 从事渔用可降解材料研究, E-mail: aiyanshu0219@163.com

通信作者: 石建高, 从事深远海网箱、养殖围栏、渔具及渔具材料等研究, E-mail: jiangaooshi666@163.com;

余雯雯, 从事渔具材料研究, E-mail: yuwenwen@tyut.edu.cn



复合增塑剂对红苕淀粉进行塑化并与高密度聚乙烯共混, 结果表明共混试样在土埋 40 d 内出现了不同程度的降解, 并且各试样在降解的初期, 降解速率快, 随后降解速率减慢。石建高等<sup>[19-23]</sup>采用特种技术对生物降解基材进行了物理及化学改性, 开发出高强、高韧、耐老化且具有良好适配性的可降解纤维绳网新材料。然而, 淀粉与聚乙烯等共混材料的降解性能无法达到令人完全满意的程度, 尤其是降解时间难以控制。Sharif 等<sup>[24]</sup>研究了纳米蒙脱土对 HDPE/热塑性淀粉 (TPS) 共混物的结构和性能的影响, 结果显示, 掺入纳米蒙脱土可以增强共混材料的热稳定性, 并一定程度改善了 HDPE/TPS 共混物的真菌生物降解性。通过加入纳米材料对淀粉进行改性, 可达到加速或减缓复合材料降解的目的。在这种纳米复合体系中, 纳米材料可能是控制复合材料降解速率的主要因素, 这是因为聚合物的水解可能依赖于水分由表面向内部传输, 而这种传输可依赖于体系中的纳米填料。

本研究以塑化木薯淀粉 (STR) 和 HDPE 为原料, 采用表面改性的纳米蒙脱土 (nano-MMT) 为改性添加剂, 利用熔融纺丝法制备 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维, 采用差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 测试研究纳米复合纤维的热学性能; 通过万能测试机测试纳米复合纤维的力学性能; 利用动态力学分析仪 (dynamic thermomechanical analysis, DMA) 研究纳米复合纤维的动态力学性能; 通过海水降解研究纳米复合纤维的生物降解性能, 为制备可降解、性能优良的海洋产业用纤维及装备 (如可降解渔具等) 提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料与试剂

HDPE (5000S) 购自中国石化扬子石油化工有限公司; 塑化木薯淀粉购自东莞市方中运动制品有限公司; 表面改性的 MMT, 含量为 0.5%~5% (wt) 氨基丙基三乙氧基硅烷和 15%~35% (wt) 十八胺, 购自西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 海水晶购自深圳市金创兴实业有限公司。

### 1.2 纳米复合纤维的制备

将 STR、HDPE 和 MMT 预混, STR/HDPE/MMT 配比为 80/19.5/0.5, 混合后加入双螺杆挤出

机, 料筒加热区的第①、②、③、④、⑤、⑥、⑦区温度分别为 130、148、155、160、160、160 和 160 °C, 双螺杆长径比为 1:45, 螺杆转速 250 r/min; 挤出造粒后再经单螺杆挤出机, 从喷丝孔熔融挤出, 单喷丝板上喷丝孔的孔径为 1 mm、孔数为 156 孔, 挤出的初生丝经 3 次热水浴牵伸, 牵伸水浴温度为 90 °C, 以收丝机收卷熔纺丝束, 采用的牵伸倍数分别为 2、3、4 和 5, 获得的纳米复合纤维分别记为 STR/HDPE/MMT-2、STR/HDPE/MMT-3、STR/HDPE/MMT-4 和 STR/HDPE/MMT-5。作为对比, 在不添加 MMT 的情况下, 以相同牵伸工艺制备 STR/HDPE 纤维, 分别记为 STR/HDPE-2、STR/HDPE-3、STR/HDPE-4 和 STR/HDPE-5。

### 1.3 海水降解

**人工海水制备** 在 400 mL 的蒸馏水中加入 13.6 g 海水晶, 通过搅拌, 使其完全溶解之后用于实验<sup>[25-26]</sup>。

**模拟海水降解实验** 降解前将样品分别进行编号, 置于烘箱中, 在 50 °C 下干燥至恒重并称量 ( $M_0$ )<sup>[27]</sup>。称重后置于海水中, 以烧杯刻度线记下水面高度, 实验过程中由于水体的不断蒸发, 为保持水体的盐度和维持水面高度, 每 2 天更换一半的水样。降解时间分别为 1、2、3 和 4 个月时取样、清洗、烘干至恒重并称量 ( $M_m$ ), 计算其失重率并测定其力学性能变化。

降解失重率按式 (1) 进行计算:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{M_0 - M_m}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.4 结构表征与性能测试方法

差示扫描量热仪 (DSC, Netzsch 204F1, 德国), 纳米复合纤维的热性能分析采用 DSC 仪器测试, 氮气气氛保护。试样从 30 °C 升至 150 °C, 升温速率均为 10 °C/min, 氮气流量为 50 mL/min。

结晶度 ( $X_c$ ) 按式 (2) 进行计算:

$$X_c(\%) = \left( \frac{\Delta H_f^{obs}}{\Delta H_f^o} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\Delta H_f^{obs}$  为实测熔融焓,  $\Delta H_f^o$  为 100% 完全结晶的聚合物熔融热焓。聚乙烯的  $\Delta H_f^o$  为 293 J/g<sup>[28]</sup>。

INSTRON-4466 型万能试验机 (Instron 4466 型, 美国), 拉伸模式。根据 SC/T 5005—2014 《渔

用聚乙烯单丝》行业标准测试纳米复合纤维断裂强度和断裂伸长率(夹距为 500 mm, 拉伸速度为 300 mm/min)。

动态力学分析仪 (DMA, Netzsch 242C 型, 德国), 拉伸模式, 采用频率为 1 Hz, 振幅为 30  $\mu\text{m}$ , 以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率从 -185  $^{\circ}\text{C}$  升至 150  $^{\circ}\text{C}$  测定纳米复合纤维动态模量及损耗随温度的变化。

激光扫描共聚焦显微镜 (XSP-44X.9, 上海), 放大 10 $\times$ 10 倍观察海水降解前后纳米复合纤维的表面形貌。

## 2 结果

### 2.1 纳米复合纤维的热学性能

为了探究 MMT 对复合纤维牵伸成型过程的影响, 研究了不同牵伸倍数下纤维的热学性能和力学性能。采用 DSC 对纳米复合纤维进行热学性能分析, 通过纳米复合纤维的 DSC 分析曲线 (图 1), 根据熔融峰面积计算得到纳米复合纤维中聚乙烯的结晶度 (表 1)。STR/HDPE 纤维随着牵伸倍数增

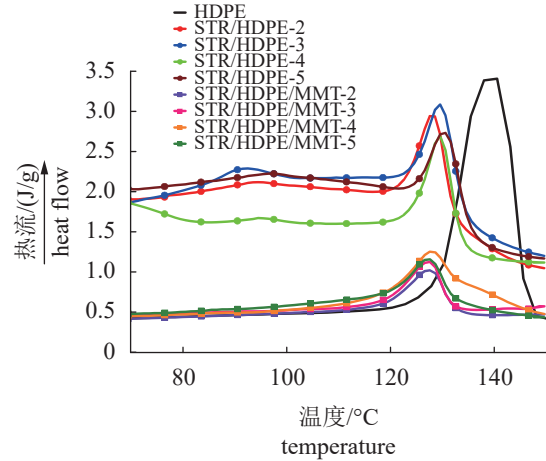


图 1 纳米复合纤维的 DSC 分析曲线

Fig. 1 DSC analysis curves of nanocomposite fibers

大, 分子链的规整性升高, 聚乙烯的  $T_m$  略向高温方向移动; 而 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维牵伸倍数对  $T_m$  影响不大, 这是由于 MMT 分散在基体中, 阻碍了牵伸加工过程中分子链的重排。在同等牵伸倍数下, 引入 MMT 的纳米复合纤维  $T_m$

表 1 纳米复合纤维的熔融和结晶参数

Tab. 1 Melting and crystallizing data of nanocomposite fibers

样品 sample	牵伸倍数 drawing ratio	STR 熔融温度/ $^{\circ}\text{C}$ STR melting temperature	HDPE 熔融温度/ $^{\circ}\text{C}$ HDPE melting temperature	HDPE 结晶度/% HDPE crystallinity
HDPE	8	—	139.2	70.1
STR/HDPE-2	2	94.3	128.0	7.2
STR/HDPE-3	3	92.2	129.4	7.9
STR/HDPE-4	4	94.5	129.5	6.4
STR/HDPE-5	5	96.6	130.1	6.6
STR/HDPE/MMT-2	2	—	127.3	10.2
STR/HDPE/MMT-3	3	—	127.3	9.8
STR/HDPE/MMT-4	4	—	127.9	13.1
STR/HDPE/MMT-5	5	—	127.3	11.5

注: — 未出现 STR 熔融峰。  
Notes: —. no STR melting peak.

移向低温, 结晶熔融峰变宽, 结晶度增大。

### 2.2 纳米复合纤维的力学性能

由图 2 载荷-应变曲线可以看出, MMT 的引入显著影响复合纤维的力学性能。随着牵伸倍数的增大, STR/HDPE 纤维和 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维的断裂强度均逐渐增大, 断裂伸长率均逐渐减小。与 STR/HDPE 相比, 纳米复合纤维的

断裂强度和断裂伸长率均显著下降 (图 3), 当 3 倍牵伸时, STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维的断裂强度下降了 56%, 断裂伸长率下降了 63%。

### 2.3 纳米复合纤维的动态力学行为

利用 DMA 研究了纳米复合纤维的动态力学性能, 得到了纳米复合纤维在 -185~150  $^{\circ}\text{C}$  的储能模量 ( $E'$ ) 和损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 变化曲线 (图 4)。纳米

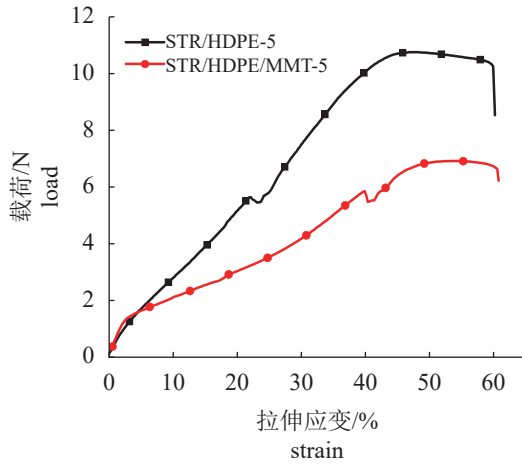


图2 纳米复合纤维的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of nanocomposite fibers

复合纤维的  $E'$  与 HDPE 纤维相比显著降低。以牵伸倍数为 5 时的 STR/HDPE 及其纳米复合纤维为例, 当温度为 30 °C 时, HDPE 的  $E'$  为 1.22 GPa, STR/HDPE 纤维的  $E'$  为 0.18 GPa, STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维的  $E'$  为 0.07 GPa, 刚性下降显著 (图 4-a)。在宽的测试温度范围内, STR/HDPE 和 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维均检测到  $\gamma$ 、 $\beta$  和  $\alpha$  三个转变峰 (图 4-b)。大量文献论述了低温下的  $\gamma$  转变峰对应为聚乙烯的玻璃化转变峰<sup>[29-30]</sup>, 引入 MMT 后玻璃化转变温度略向高温移动。 $\alpha$  转变峰与聚乙烯结晶区附近受限链段的运动有关, 是一个复杂的多重松弛过程, 加入 MMT 后减弱、变窄,  $\alpha$  峰向低温方向移动。纯 HDPE 不存在  $\beta$  峰, 因此  $\beta$  转变与淀粉分散相有关, 纳米 MMT 的加

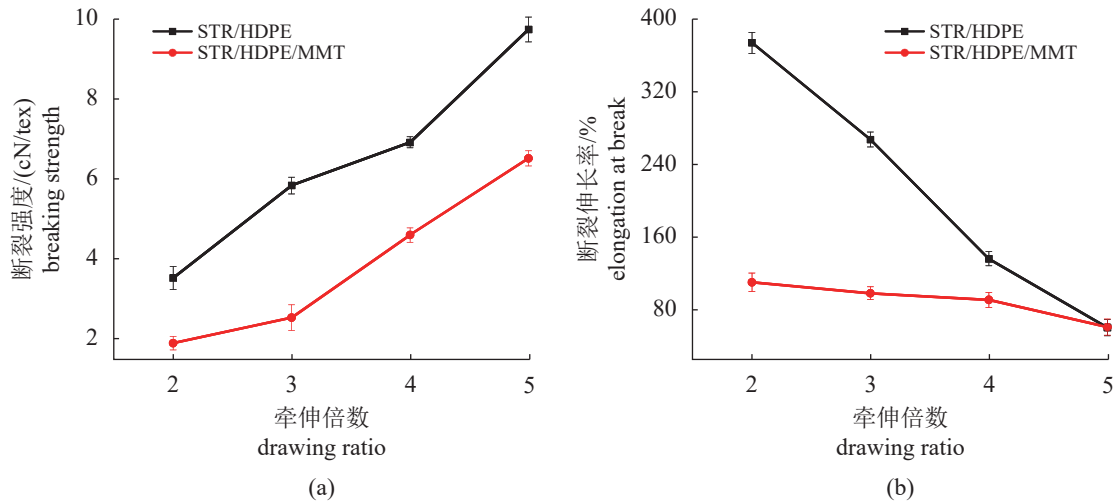


图3 不同牵伸倍数纳米复合纤维断裂强度 (a) 和断裂伸长率 (b)

Fig. 3 Breaking strength (a) and elongation at break (b) of nanocomposite fibers with different drawing ratios

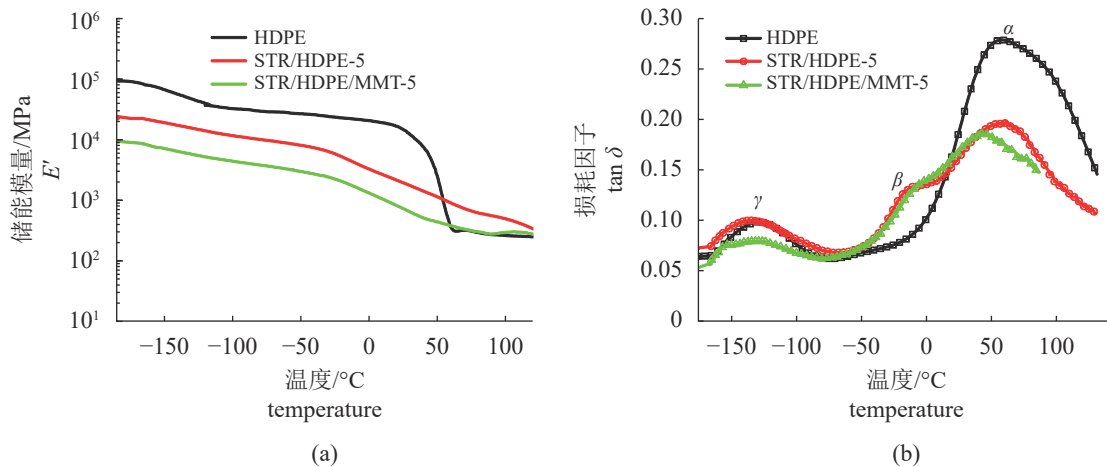


图4 纳米复合纤维的  $E'$  (a) 和  $\tan \delta$  (b) 与温度的关系

Fig. 4  $E'$  (a) and  $\tan \delta$  (b) vs. temperature for nanocomposite fibers



入对淀粉分子链活动性的影响不显著,  $\tan \delta$  峰值及其对应的转变温度基本相近。

### 2.4 纳米复合纤维的海水降解性能

在海水降解 1、2、3 和 4 月后, STR/HDPE 纤维失重率分别为 13%、14%、16% 和 19%; STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维失重率分别为 10%、16%、22% 和 24%。纤维的失重率随着海水浸泡时间的增加而增大(图 5)。其中, 纳米复合纤维在前 2 个月内降解较快, 而后趋于平缓。

对降解前和在海水中降解 4 个月后的纳米复合纤维样品的表面形貌进行显微观察, 发现 STR/HDPE 纤维降解前表面光滑平整, 降解后表面变得粗糙, 直径减小了 18.6%; STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维降解后部分表层已经开始脱落, 直径减小了 29.4%(图 6)。

采用万能测试机测试了不同海水降解时间下纳米复合纤维的力学性能, 随着海水浸泡时间的

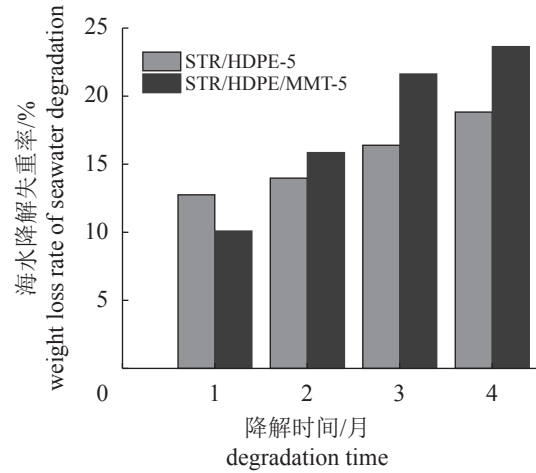


图 5 不同海水降解时间的纳米复合纤维的失重率

Fig. 5 Weight loss rates of nanocomposite fibers after different seawater degradation time

增加, 纳米复合纤维的断裂强度均呈下降趋势(图 7)。纳米复合纤维的断裂强度在海水浸泡前 2 个月内缓慢下降, 之后急速下降。海水降解 4 个

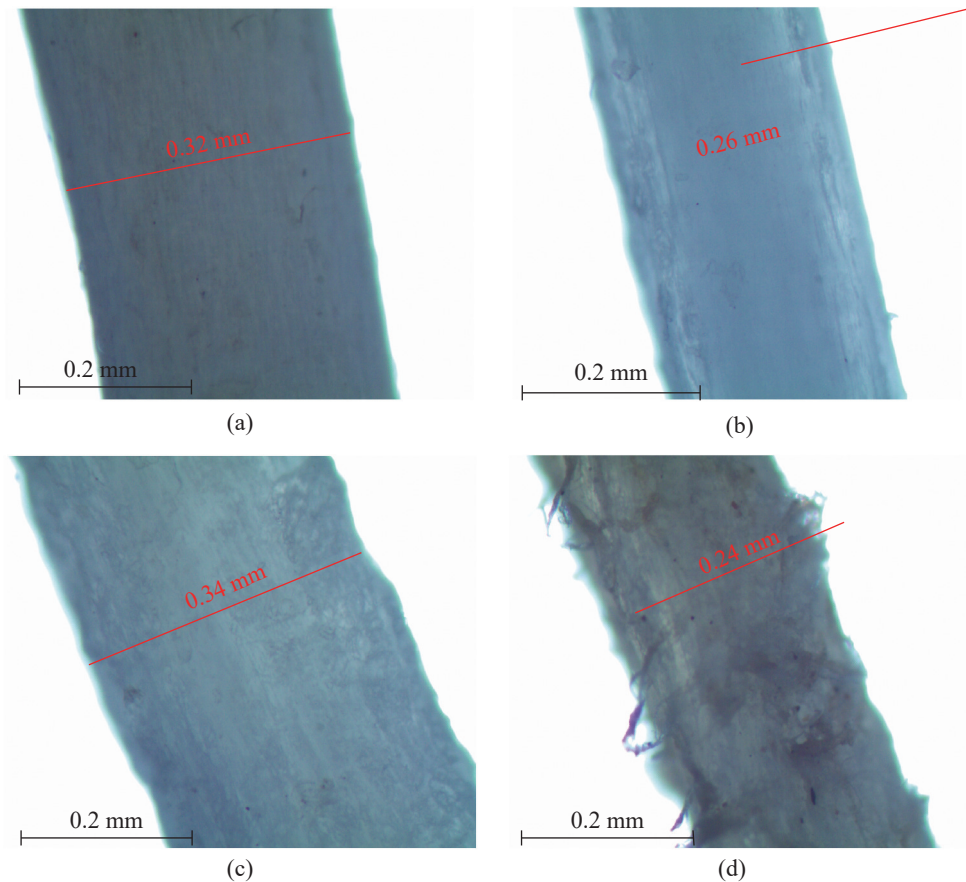


图 6 海水降解 4 个月前后纳米复合纤维显微镜照片

(a) HDPE-STR-5 降解前, (b) HDPE-STR-5 降解后, (c) HDPE-STR-MMT-5 降解前, (d) HDPE-STR-MMT-5 降解后。

Fig. 6 Microscopic photos of nanocomposite fibers before and after 4 months of seawater degradation

(a) HDPE-STR-5-before, (b) HDPE-STR-5-after, (c) HDPE-STR-MMT-5-before, (d) HDPE-STR-MMT-5-after.

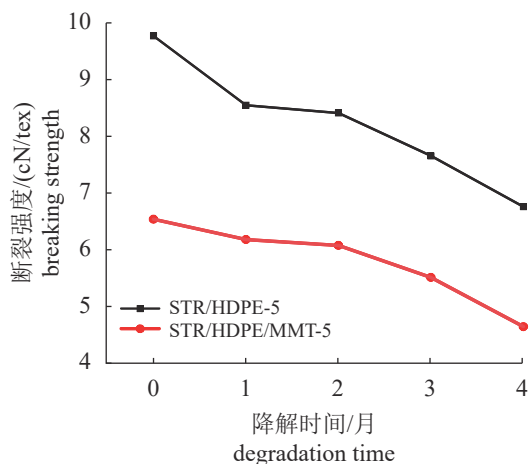


图7 不同海水降解时间的纳米复合纤维的断裂强度

Fig. 7 Breaking strength of nanocomposite fibers after different seawater degradation time

月后, 与降解前纤维的断裂强度相比, STR/HDPE 纤维的断裂强度下降了 31%, STR/HDPE/MMT 纤维的断裂强度下降了 29%。

### 3 讨论

本研究通过熔融纺丝法制备了可降解纳米复合纤维, 并研究了纳米复合纤维的热学性能、力学性能、动态力学性能与海水降解性能。

从 DSC 热分析结果中可以看出, 与纯 HDPE 纤维相比, 纳米复合纤维中 HDPE 的熔融峰整体向低温方向移动, 结晶度下降, 这是由于淀粉的引入破坏了 HDPE 的结晶完整程度, 使其有序性降低, 导致纳米复合纤维总结晶度下降。同等牵伸倍数下, 加入 MMT 后, 纳米复合纤维  $T_m$  移向低温, 结晶熔融峰变宽, 结晶度增大。该现象与马继盛等<sup>[31]</sup>研究的纳米复合材料的结晶行为类似, 他认为这些现象主要是由于 MMT 异相成核作用引起的。此外, 引入 MMT 后, 纳米复合纤维的  $T_m$  下降, 其加工性能得到一定的改善, 有利于其在渔业上的应用。

力学性能测试结果显示, 随着牵伸倍数的增大, STR/HDPE 纤维和 STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维的断裂强度均逐渐增大, 断裂伸长率均逐渐减小。同等牵伸倍数下, 引入 MMT 后纳米复合纤维的断裂强度和断裂伸长率均显著下降, 这是由于 MMT 与 STR 和 HDPE 基体材料的相互作用弱, 易成为应力集中点, 导致纤维强度下降<sup>[32-33]</sup>。此外, 对于纤维材料来说, 牵伸过程中的分子取

向对其力学性能也有较大影响。大分子未发生取向时, 其分子链的排序是无序的, 宏观上表现为低强度、高伸长率; 而大分子发生取向后, 其分子链沿外力方向发生有序的排列, 在宏观上的表现为高强度、低伸长率<sup>[34]</sup>。在牵伸过程中, MMT 一定程度地阻碍了大分子链的取向。

纳米复合纤维的  $E'$  与 HDPE 纤维相比均显著降低, 这表明 MMT 的引入使纳米复合纤维的刚性下降。MMT 片层结构对聚合物非晶分子链的限制作用降低了大分子链的活动性, 致使  $\tan \delta$  峰值下降, 玻璃化转变温度 ( $\gamma$  转变峰) 略向高温移动。高温区的  $\alpha$  转变峰与聚乙烯结晶区附近受限链段的运动有关, 是一个复杂的多重松弛过程, 加入 MMT 后减弱、变窄,  $\alpha$  峰向低温方向移动。Schönhals 等<sup>[35]</sup>对纳米层状粒子改性聚丙烯复合材料研究发现, 链段运动随纳米层状粒子的加入移向低温。层状填料的加入会使分子链堆积更松散, 自由体积增加, 有利于纳米复合纤维的分子链运动。另外,  $\beta$  转变与淀粉分散相有关<sup>[36]</sup>, 纳米 MMT 的加入对淀粉分子链活动性的影响不显著。

纳米复合纤维的断裂强度在海水浸泡前 2 个月内缓慢下降, 之后急速下降。一方面, 这是因为降解先从纤维表面开始, 前期降解速率较快, 然而限于纤维的厚度, 水分和降解菌难以进入纳米复合纤维内部; 另一方面, 易降解成分最先降解, 留下降解较慢的成分, 从而导致降解速率减缓<sup>[37]</sup>。可生物降解材料实际上仅在某些条件下 (温度、湿度、光、氧气供应和微生物) 降解。Bagheri 等<sup>[38]</sup>对聚乳酸 (PLA)、聚己内酯 (PCL) 和聚-3-羟基丁酸酯 (PHB) 在人工海水中的降解进行了比较, 发现 PHB 在 1 年内仅降低了约 9%, 而 PLA 和 PCL 在 1 年内未降解。STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维在海水中降解 4 个月后失重率达 24%, 与 STR/HDPE 纤维相比, STR/HDPE/MMT 纳米复合纤维失重率增加了约 5%, 纤维直径减小了约 11%。通过海水降解前后纳米复合纤维的失重率、断裂强度及纤维的表面形貌变化等结果均显示出, MMT 的引入加快了 STR/HDPE 纤维的降解过程, 这为制备可控降解淀粉基渔具等海洋装备及其材料提供了理论和技术支撑。为适应我国渔业等海洋产业高质量发展的需要, 开发可降解蟹笼、可降解流刺网、防污纤维绳网、高性能渔网、低蠕变纤维绳网、可降解纤维绳网、可降解人工集鱼装置 (fish aggregation devices, FAD) 等新型海洋装备及其材

料是未来海洋工作的热点与难点之一<sup>[3-4, 39-41]</sup>。目前石建高等<sup>[4, 41]</sup>科技工作者已着手开展可降解防污纤维新材料的研发, 但距离其在可降解蟹笼、可降解流刺网、可降解养殖装备设施、金枪鱼围网渔业用可降解 FAD 装置、重大海洋工程系泊系统等领域中产业化应用还有很长的一段距离。渔业等海洋产业用新材料技术前景广阔, 但任重道远, 需要深入研究。

(作者声明本文无实际或潜在的利益冲突)

### 参考文献 (References):

- [1] Ruan G, Feng S S. Preparation and characterization of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) (PLA-PEG-PLA) microspheres for controlled release of paclitaxel[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(27): 5037-5044.
- [2] 朱丽岩, 齐亚超, 刘光兴. 海洋环境中内分泌干扰物对无脊椎动物的影响[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(5): 27-31.  
Zhu L Y, Qi Y C, Liu G X. Effects of endocrine disrupting chemicals on invertebrates in the marine environment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(5): 27-31 (in Chinese).
- [3] 石建高. 捕捞与渔业工程装备用网线技术 [M]. 北京: 海洋出版社, 2017: 1-40, 230-283.  
Shi J G. Netting technology for fishing and fishery engineering equipment[M]. Beijing: China Ocean Press, 2017: 1-40, 230-283 (in Chinese).
- [4] 石建高. 捕捞渔具准入配套标准体系研究 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2017: 151-201.  
Shi J G. Study on the standard system of fishing gear admittance[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2017: 151-201 (in Chinese).
- [5] 马海燕, 邵小群, 马海军, 等. 大直径生物降解聚合物单丝的研究与进展[J]. *纺织导报*, 2014(4): 54-57.  
Ma H Y, Shao X Q, Ma H J, *et al.* Research and development of the large diameter biodegradable polymer monofilament[J]. *China Textile Leader*, 2014(4): 54-57 (in Chinese).
- [6] Correa A C, Carmona V B, Simão J A, *et al.* Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): morphological, rheological, thermal and mechanical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 167: 177-184.
- [7] Chen L, Ni Y S, Bian X C, *et al.* A novel approach to grafting polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone onto starch granules[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(1): 103-109.
- [8] Zerroukhi A, Jeanmaire T, Raveyre C, *et al.* Synthesis and characterization of hydrophobically modified starch by ring opening polymerization using imidazole as catalyst[J]. *Starch*, 2012, 64(8): 613-620.
- [9] Averous L, Moro L, Dole P, *et al.* Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone[J]. *Polymer*, 2000, 41(11): 4157-4167.
- [10] 邱志国, 薛冬桦, 迟惠. 变性淀粉用于可生物降解材料的研究进展[J]. *长春理工大学学报*, 2007, 30(1): 105-107.  
Mang Z G, Xue D H, Chi H. Progress in the study of chemical modified starch in biodegradable material[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 2007, 30(1): 105-107 (in Chinese).
- [11] 金征宇, 王禹, 李晓晓, 等. 淀粉基生物可降解材料的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(5): 1-7.  
Jin Z Y, Wang Y, Li X X, *et al.* Research progress on starch-based biodegradable materials[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(5): 1-7 (in Chinese).
- [12] 林川, 罗仁勇, 陈远文, 等. 淀粉基可降解材料研究现状[J]. *农产品加工*, 2019(4): 78-80.  
Lin C, Luo R Y, Chen Y W, *et al.* Research status of biodegradable starch based material[J]. *Farm Products Processing*, 2019(4): 78-80 (in Chinese).
- [13] 魏巍, 魏益民, 张波. 淀粉/聚乳酸共混可降解材料研究进展[J]. *包装工程*, 2007, 28(1): 23-26.  
Wei W, Wei Y M, Zhang B. Progress of the blends of starch and poly lactic acid[J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(1): 23-26 (in Chinese).
- [14] Lu D R, Xiao C M, Xu S J. Starch-based completely biodegradable polymer materials[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(6): 366-375.
- [15] 陈琦. 淀粉基生物降解塑料的制备及其性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019.  
Chen Q. Study of preparation and properties of starch-based biodegradable plastics[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019 (in Chinese).
- [16] 杨冬芝, 胡平. 淀粉基生物可降解塑料的制备和表征 [J]. *塑料*, 2005, 34(3): 51-55.

- Yang D Z, Hu P. Preparation and characterization of starch based biodegradable plastics[J]. *Plastics*, 2005, 34(3): 51-55 (in Chinese).
- [17] 陈建华, 王鹏, 孟令辉, 等. 新型淀粉填充型塑料地膜的研制[J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(5): 482-485.
- Chen J H, Wang P, Meng L H, *et al.* Study on new starch-filled plastic films[J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 14(5): 482-485 (in Chinese).
- [18] 王兴. 塑化红苕淀粉的结构表征及研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2009.
- Wang X. Structure characterization and study of plasticized sweet potato starch[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [19] 石建高. 绳网技术学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2018: 93-188.
- Shi J G. Technology for rope and netting[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2018: 93-188 (in Chinese).
- [20] 石建高. 渔用网片与防污技术 [M]. 上海: 东华大学出版社, 2011: 208-418.
- Shi J G. Fishing net and antifouling technology[M]. Shanghai: Donghua University Press, 2011: 208-418 (in Chinese).
- [21] 石建高, 周新基, 沈明. 深远海网箱养殖技术 [M]. 北京: 海洋出版社, 2019: 1-330.
- Shi J G, Zhou X J, Shen M. Agriculture technology of deep-offshore cage[M]. Beijing: Ocean Press, 2019: 1-330 (in Chinese).
- [22] 石建高. 深远海生态围栏养殖技术 [M]. 北京: 海洋出版社, 2019: 170-222.
- Shi J G. Agriculture technology of deep-sea ecological enclosure[M]. Beijing: Ocean Press, 2019: 170-222 (in Chinese).
- [23] 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 in research of antifouling technology of offshore cage netting[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2021, 45(3): 472-485 (in Chinese).
- [24] Sharif A, Aalaie J, Shariatpanahi H, *et al.* Study on the structure and properties of nanocomposites based on high-density polyethylene/starch blends[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(6): 1955-1969.
- [25] 陈慧. 人造海水侵蚀对棉单纱性能影响[J]. *现代纺织技术*, 2015, 23(6): 5-8.
- Chen H. Influence of man-made seawater erosion on performance of cotton single yarn[J]. *Advanced Textile Technology*, 2015, 23(6): 5-8 (in Chinese).
- [26] 朱正锋, 齐大鹏, 王军华, 等. 超声波处理对对位芳纶纤维侵蚀性能的影响[J]. *纺织学报*, 2012, 33(1): 24-28.
- Zhu Z F, Qi D P, Wang J H, *et al.* Erosion of para-aramid fiber caused by ultrasonic treatment[J]. *Journal of Textile Research*, 2012, 33(1): 24-28 (in Chinese).
- [27] 王格侠, 黄丹, 张维, 等. 典型生物降解聚酯在海水中的降解性能[J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(5): 492-499.
- Wang G X, Huang D, Zhang W, *et al.* Degradation performance of typical biodegradable polyesters in seawater[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(5): 492-499 (in Chinese).
- [28] Peacock A J. Handbook of polyethylene[M]. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [29] Sirotkin R O, Brooks N W. The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution[J]. *Polymer*, 2001, 42(24): 9801-9808.
- [30] Pegoretti A, Ashkar M, Migliaresi C, *et al.* Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(8): 1181-1189.
- [31] 马继盛, 漆宗能, 李革, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶研究[J]. *高分子学报*, 2001(5): 589-593.
- Ma J S, Qi Z N, Li G, *et al.* Isothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2001(5): 589-593 (in Chinese).
- [32] 宫贵贞, 徐文, 陈艳, 等. 聚乙烯醇/改性纳米蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(1): 119-122,135.
- Gong G Z, Xu W, Chen Y, *et al.* Preparation and properties of polyvinyl alcohol/modified nano-montmorillonite composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(1): 119-122,135 (in Chinese).
- [33] 沈斌, 刘亮, 林水兴, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及其性能研究[J]. *中国塑料*, 2010, 24(9): 17-21.
- Shen B, Liu L, Lin S X, *et al.* Preparation and properties of poly (lactic acid)/montmorillonite nano-composites[J]. *China Plastics*, 2010, 24(9): 17-21 (in Chinese).
- [34] 温变英. 高分子材料与加工 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 5-40.
- Wen B Y. Polymer materials and processing[M].



- Beijing: China Light Industry Press, 2011: 5-40 (in Chinese).
- [35] Schönhals A, Goering H, Costa F R, *et al.* Dielectric properties of nanocomposites based on polyethylene and layered double hydroxide[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4165-4174.
- [36] 杨飞, 张敏, 石建高, 等. 渔用HDPE/淀粉复合材料的结构与性能[J]. 水产学报, 2019, 43(11): 2431-2437.
- Yang F, Zhang M, Shi J G, *et al.* Structure and properties of HDPE/starch composites for fishing[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2019, 43(11): 2431-2437 (in Chinese).
- [37] 张会平, 沈华艳, 谢东, 等. PLA/淀粉/蔗渣复合材料自然土埋降解行为研究[J]. 甘蔗糖业, 2017(6): 6-13.
- Zhang H P, Shen H Y, Xie D, *et al.* Research on biodegradation behavior of PLA/starch/bagasse composite in soil burying[J]. *Sugarcane and Canesugar*, 2017(6): 6-13 (in Chinese).
- [38] Bagheri A R, Laforsch C, Greiner A, *et al.* Fate of So-called biodegradable polymers in seawater and freshwater[J]. *Global Challenges*, 2017, 1(4): 1700048.
- [39] 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).
- [40] 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).
- [41] 石建高. 深远海养殖用纤维材料技术学 [M]. 北京: 海洋出版社, 2021: 1-152.
- Shi J G. Technology of fiber materials for deep-offshore aquaculture[M]. Beijing: China Ocean Press, 2021: 1-152 (in Chinese).

## Degradation studies of MMT modified starch-based nanocomposite fibers in seawater

SHU Aiyun<sup>1,2</sup>, SHI Jiagao<sup>1\*</sup>, YU Wenwen<sup>3\*</sup>, WANG Yue<sup>1,2</sup>, ZHANG Min<sup>2</sup>

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

2. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** With the development of fishery economy, fishing gear materials, such as cotton, which are generally biodegradable, have been replaced by synthetic materials, such as polyethylene, polypropylene, and polyamide, which are difficult to be degraded. Moreover, fishing nets made from synthetic fibers, are not able to degrade in marine environment for decades. When they are lost or abandoned at sea, they will continue to trap fish and other animals, becoming "ghost fishing" gears. In face of the threats of "white pollution" and "ghost fishing" resulting from the use of non-degradable fishing equipment, the development of biodegradable fishing materials has become one of an effective path towards the sustainable development of the fisheries. Starch is widely present in nature, renewable, and can be used as a biodegradable material. However, due to poor processing and mechanical properties, they are often blended with other polymer materials. It is noted that the purpose of accelerating or slowing down the degradation of composite materials can be achieved by adding nanomaterials to modify biodegradable materials. Based on this, the starch (STR)/high-density polyethylene (HDPE)/montmorillonite (MMT) nanocomposite fibers were prepared by melt-spinning method, and the effect of nano-MMT on the thermal properties, mechanical properties, dynamic mechanical properties and degradation behavior under seawater of nanocomposite fibers was studied. The results showed that the melting temperature ( $T_m$ ) of the nanocomposite fibers was reduced, the crystallinity of the nanocomposite fibers increased, and their breaking strength decreased as well. What's more, the addition of MMT significantly reduced the glassy storage modulus and internal loss of polyethylene, but it had little effect on the starch. After 4 months of seawater degradation, compared with that of STR/HDPE fibers, the weight loss rates of STR/HDPE/MMT nanocomposite fibers increased by about 5%, and the loss of fiber diameter increased by about 11%. This indicated that MMT accelerated the degradation process of STR/HDPE fibers. This paper systematically studies the seawater degradation properties of the MMT modified starch-based nanocomposite fibers, which can provide reference for the development and application of biodegradable materials for marine industries such as fisheries.

**Key words:** starch-based nanocomposite fibers; nano-montmorillonite modification; seawater degradation; structure and properties; fishing gear materials; degradable material; fishing gear; biodegradable

**Corresponding authors:** SHI Jiagao. E-mail: jiangaoshi666@163.com;

YU Wenwen. E-mail: yuwenwen@tyut.edu.cn

**Funding projects:** National Natural Science Foundation of China (31872611, 31972844); Ministry of Industry and Information Technology High Tech Ship Research Project (GDNRC [2019] 360)