http://pmse.scu.edu.cn

PE/SEBS-*g*-MAH/SEBS的制备及防污性能

张 璇，熊玉菲，董丽杰

（武汉理工大学材料科学与工程学院 材料复合新技术国家重点实验室，湖北 武汉 430070）

摘要：以聚乙烯（PE）网衣为基材，苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物接枝马来酸酐（SEBS-*g*-MAH）和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段聚合物（SEBS）为原料，通过浸涂法制备得到PE/SEBS-*g*-MAH/SEBS（PSMS）；分析讨论了不同SEBS附着率时PSMS的力学性能、表面形貌、表面性质、抗蛋白吸附和抗大肠杆菌吸附等性能。结果表明，PSMS表面呈大小不一的泡孔形貌，且随着SEBS附着率的增大，PSMS表面泡孔密度增大，拉伸强度先增加后降低。当SEBS附着率为46.1%时，PSMS的拉伸强度和表面自由能分别为6.045 MPa和14.055 mN/m，抗蛋白吸附率达93.21%，同时兼具良好的抗大肠杆菌吸附性能。除此之外，PSMS在海洋挂板实验中也表现出良好的防污性能。

关键词：聚乙烯；苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物接枝马来酸酐；苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物；防污性能
中图分类号：TQ630.4+3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0023-07

深远海网箱养殖是我国水产养殖的重要发展方向，实现网箱养殖的大型化与规模化生产是提高我国水产养殖经济效益的关键所在[1]。然而，网衣表面不必要的海洋生物的附着降低了网箱的使用寿命，并造成巨大的经济损失以及周围海域环境的破坏[2]，防污涂料的使用是解决海洋生物污损附着最经济有效的方法[3]。聚乙烯（PE）作为占市场使用量80%的网衣材料[4]，研究防污涂料在其表面的应用以降低污损物在PE网衣上的附着具有重要意义。然而，目前关于防止污损物在PE表面附着的研究报道较少，而所涉及的研究大多集中在含铜涂料方面[5,6]，但含铜涂料的使用容易对养殖品和人类健康造成不良影响，并破坏环境平衡[7]。目前在防污涂料的使用方面，常采用在PE表面直接浸涂防污涂料的方法，但由于PE与防污涂层黏结力弱[8]，在使用过程中防污涂层容易发生脱落，从而降低了防污有效性。此外也有采用将防污涂料与PE原料熔融共混、纺丝制备改性PE单丝的方法来达到防治效果，但该方法工艺复杂、能耗较高。因此，开发工艺简单、无毒无害的防污涂料并解决防污涂料在网衣表面使用的局限性具有重要意义。

苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）嵌段共聚物力学性能优异、无毒环保，具有较好的化学性能、低吸水率和低模量[9,10]，使得污损物较难附着于表面[11]。以苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物接枝马来酸酐（SEBS-*g*-MAH）作为PE和SEBS的相容剂[12,13]来提高网衣与SEBS涂层之间的附着，为防污涂料在网衣表面的应用提供了新思路。本文通过浸涂法将SEBS-*g*-MAH浸涂在PE表面，在此基础上制备得到具有不同SEBS附着率的PE/SEBS-*g*-MAH/SEBS（PSMS），研究了不同SEBS附着率时PSMS的力学性能和防污性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PE网衣：网目2 cm，由羽炎贸易有限公司生产；牛血清荧光蛋白（BSA-FITC）：生物级，由中科晨宇生物有限公司生产；SEBS：由Kraton Polymers公司

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0031
收稿日期：2023-04-22
基金项目：海南省科技计划三亚崖州湾科技城联合项目 (2021CXLH0021)
通讯联系人：董丽杰，主要从事先进复合材料研究，E-mail: dong@whut.edu.cn

生产，平均相对分子质量4.4×10⁴；SEBS-*g*-MAH：由Kraton Polymers公司生产，平均相对分子质量2.8×10⁴；大肠杆菌：ATCC25922，由北京保藏生物科技有限公司生产；无水乙醇：分析纯，由国药基团化学试剂有限公司生产；环己烷：分析纯，由上海麦克林生化科技有限公司生产。

扫描电子显微镜：JSM-7610FPlus，日本JEOL公司；微机控制电子万能试验机（MTS）：C44.104，美特斯工业系统（中国）有限公司；稳态荧光分光光度计：F-7000，日本日立（HITACHI）仪器公司；酶标仪：Multiskan FC，默赛飞世尔（上海）仪器有限公司；接触角测量仪：CSCDIC-100，东莞市晟鼎精密仪器有限公司；电热鼓风干燥箱：WGL-125B，天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 PSMS的制备

首先将PE裁剪成25 cm×30 cm的尺寸后，用无水乙醇超声清洗1 h，并多次用去离子水洗涤后在烘箱中40 ℃干燥。将SEBS-*g*-MAH与SEBS分别溶解于环己烷溶液中，制备得到质量分数2.0% SEBS-*g*-MAH/环己烷溶液和质量分数2.0% SEBS/环己烷溶液备用。将PE网衣浸泡在质量分数2.0% SEBS-*g*-MAH/环己烷溶液30 min后取出自然成膜，重复以上操作2次制得PE/SEBS-*g*-MAH，并称量其质量（m_0，单位g），随后将其浸泡在SEBS/环己烷溶液中30 min后取出，待涂膜干燥后称量网衣质量（m，单位g），多次浸涂得到不同SEBS附着率的PSMS，附着率（X）计算见式(1)

$$X=(m-m_0)/m_0 \tag{1}$$

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征：将PE及PSMS裁剪成长度为3~4 mm的条状，固定在8.0 mm的样品台上并在20 mA电流下喷金180 s，用扫描电子显微镜（SEM）观察表面形貌，测试平均泡孔尺寸及其分布等参数，操作电压为5 kV。

1.3.2 力学性能测试：按照国标GB/T 4925-2008《渔网 合成纤维网片强力与断裂伸长率试验方法》采用电子万能试验机测试单个网目的拉伸强度，测试时试样的拉伸速度为3 mm/min。

1.3.3 表面性质分析：分别将PE及PSMS粘在载玻片上，测试水接触角和二碘甲烷接触角，利用Owens-Wendt-Rabel-Kaelble（OWRK）公式计算其表面自由能，如式(2)所示[14]

$$\gamma_{lv}(1+\cos\theta)=2(\gamma^{d}_{sv}\cdot\gamma^{d}_{lv})^{1/2}+2(\gamma^{p}_{sv}\cdot\gamma^{p}_{lv})^{1/2} \tag{2}$$

式中：θ——接触角，(°)；γ_{lv}——固液之间的界面张力，mN/m；γ^{d}_{sv}，γ^{d}_{sv}——分别为固体的色散分量和极性分量，mN/m；γ^{d}_{lv}、γ^{d}_{lv}——分别为液体的色散分量和极性分量，mN/m。

1.3.4 附着力测试：待网衣表面涂层完全干燥后，将网衣来回对折20次，观察网衣表面涂层的脱落开裂情况，分为基本不脱落开裂、少量开裂无脱落、开裂并少量脱落和大量开裂并脱落4种情况，依次对应于网衣与防污涂料的附着力等级从1级到4级[5]。

1.3.5 抗蛋白吸附性能测试：配置0.1 mg/mL BSA-FITC溶液（pH=7.2）倒入培养皿中，将PSMS和PE裁剪成合适尺寸并浸泡在荧光蛋白溶液中，利用稳态荧光分光光度计测定不同时间段下溶液的荧光强度。试样在某一时间段下的抗蛋白吸附率为该时间段下测得的溶液的荧光强度峰值与初始荧光蛋白溶液荧光强度峰值的比值。

1.3.6 抗大肠杆菌吸附性能测试：首先将培养1 d后的菌液稀释至OD_{600}值为0.2，随后将各试样浸泡在稀释后的大肠杆菌溶液中，利用酶标仪测试不同时间下溶液的OD_{600}值。

1.3.7 防污性能测试：按照国标GB/T 5370-2007在海南省三亚市崖州湾进行挂网实验。挂板深度为1.5~2 m。并对浸泡在海水中的网衣进行称量，按照式(3)计算污损生物湿质量附着率（Y）[16]

$$Y=(m_1-m_2)/S \tag{3}$$

式中：m_1——网衣挂海后质量，kg；m_2——网衣浸涂实干后质量，kg；S——网衣表面积，m^2。

2 结果与讨论

2.1 PSMS的力学性能

Fig.1为PE及不同SEBS附着率制得的PSMS的拉伸强度。由图可知，随着SEBS附着率的增加，PSMS的拉伸强度先增大后减小，SEBS的浸涂提高了PE的拉伸强度。当SEBS附着率为46.1%时，PSMS的拉伸强度达6.045 MPa。这可能是由于SEBS附着率的增加，使得PE纤维相互之间结合得更加紧密，从而致使拉伸强度增加，然而，SEBS附着率过高会使得PE韧性降低，从而导致拉

伸强度降低。

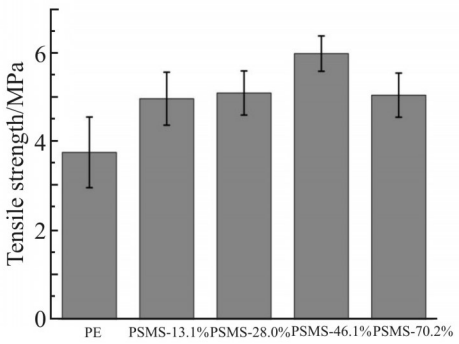


Fig. 1 Tensile strength of PE and PSMS with different SEBS adhesion rate

2.2 PSMS的表面形貌

Fig.2(a)和Fig.2(b)分别为PE，PE/SEBS-*g*-MAH网衣表面SEM图。由图可知，PE表面略带纹理、比较光滑，PE/SEBS-*g*- MAH表面呈现尺寸大小不一的泡孔形貌，表面泡孔尺寸范围为0.3~2.5 μm。Fig.2(c)~Fig.2(f)为不同SEBS附着率时制得的PSMS表面SEM图，由图可知，PSMS呈大小不一的泡孔形貌，随着SEBS附着率的增大，PSMS表面泡孔密度增加。这是由于SEBS是由苯乙烯（PS）硬段和乙烯-丁烯（EB）软段组成，在常温时，PS和EB链段热力学上不相容；此外，由于SEBS涂层在干燥成膜过程中，涂层中的溶剂分子在其挥发时产生压力导致涂层膨胀，从而形成泡孔形貌。

Fig.3分别为PE/SEBS和PSMS-13.1%在3.5%海盐水溶液中分别浸泡0 h和24 h后并来回对折20次

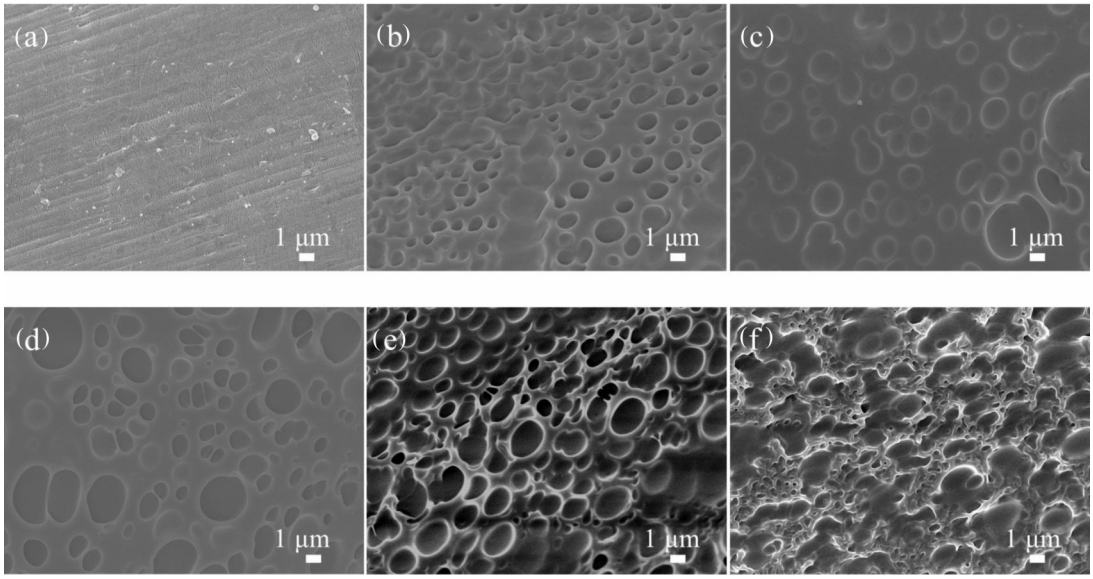


Fig. 2 SEM images of (a)PE，(b)PE/SEBS-*g*-MAH and PSMS at different SEBS adhesion rates ((c): PSMS-13.1%; (d): PSMS-28.0%; (e): PSMS-46.1%; (f): PSMS-70.2%)

的SEM图。如Fig.3(a)所示，PE/SEBS来回弯折20次后，表面SEBS涂层开裂，PE与SEBS涂层之间附着较差，附着力等级为2级；从Fig.3(c)可以看出，PSMS-13.1%经过20次弯折后，涂层表面无开裂与脱落情况，网衣与SEBS涂层之间附着力等级为1级。由Fig.3(b)和Fig.3(d)可知，在3.5% 海盐水溶液中浸泡24 h后，PE/SEBS表面涂层起皱开裂，而PSMS-13.1%表面涂层无起皱开裂现象，涂层包覆完整相互黏结紧密。这是由于SEBS-*g*-MAH与SEBS通过链段缠结产生强的分子间相互作用，提高了SEBS与网衣之间的黏附力。

2.3 PSMS的表面性质

Tab.1为PE和不同SEBS附着率时PSMS的水/二碘甲烷接触角及表面自由能。从Tab.1中看出，PE纤维水接触角为105.4°，浸涂SEBS后，PSMS的水接触角增大，不同SEBS附着率的PSMS平均水接触角在110°~121°之间，并通过OWRK公式计算得到PSMS的表面自由能在14~18 mN/m之间，表明PSMS具有良好的疏水性和低表面能，有利于防止污损生物的淤积并降低污损物在PE表面的附着。

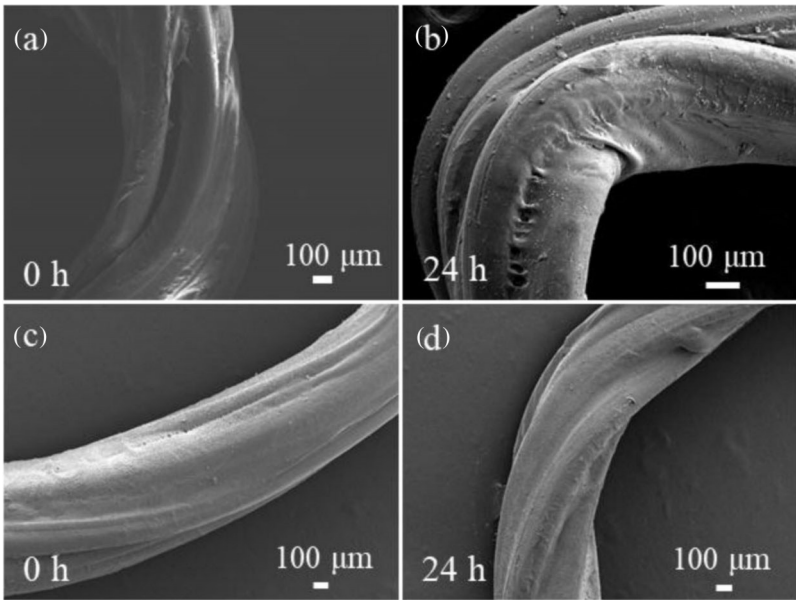


Fig. 3 SEM images of the 20 times back and forth bended (a, b) PE/SEBS and (c, d) PSMS-13.1% immersed in sea salt solution for different time

Tab. 1 Water/diiodomethane contact angle and surface free energy of PE and PSMS

	Water contact angle/(°)	Diiodomethane contact angle/(°)	Surface free energy/(mN·m^{-1})
PE	105.4	50.1	42.103
PSMS-13.1%	120.2	84.6	16.432
PSMS-28.0%	113.7	80.7	17.485
PSMS-46.1%	113.8	87.1	14.055
PSMS-70.2%	110.8	80.3	17.449

2.4 PSMS的抗蛋白吸附性能

Fig.4(a)为PE浸泡在BSA-FITC溶液中不同时间后溶液荧光强度变化曲线。由图可知，PE在BSA-FITC溶液中分别浸泡0 h，2 h，4 h，6 h，8 h和24 h后，溶液的荧光强度随浸泡时间的延长有明显的下降，说明溶液中蛋白质溶液浓度有较大降低，表明PE表面易于吸附荧光蛋白。Fig.4(b)为PE及不同SEBS附着率的PSMS浸泡在BSA-FITC溶液中24 h后剩余溶液荧光强度在513 nm处的峰值与初始溶液的比值（即抗蛋白吸附率），由图可知，SEBS的浸涂提高了网衣的抗蛋白吸附性能，且随着SEBS附着率的增大，PSMS的抗蛋白吸附率先增加后降低，当SEBS附着率为46.1%时，PSMS的抗蛋白吸附率达93.21%。这可能是因为PE网衣在节点处以及单丝和单丝相邻的位置创造了更多的附着位点，而浸涂SEBS涂料后，使得网衣表面的附着位点减少。

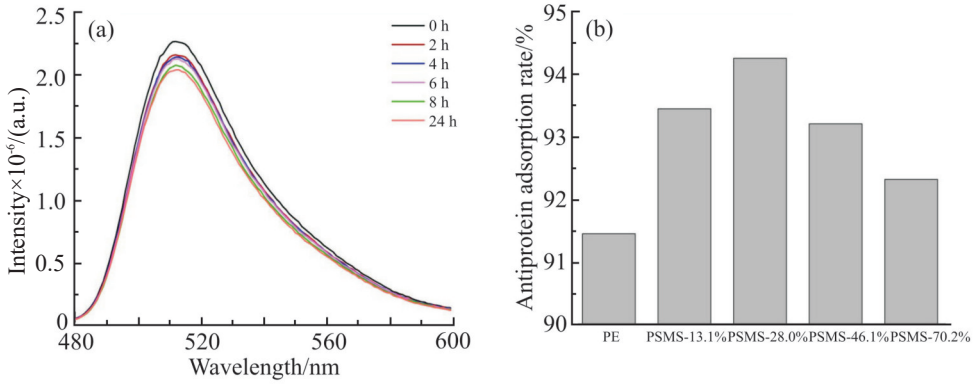


Fig. 4 (a)PL intensity of BSA-FITC solution after immersion of PE at different time; (b)antiprotein adsorption rate of different samples after immersion in BSA-FITC solution for 24 h

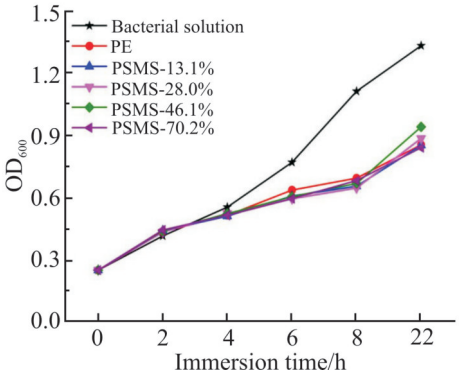


Fig. 5 OD_{600} of PE and PSMS immersed in *Escherichia coli* solutions at different time

2.5 PSMS的抗大肠杆菌吸附性能

Fig.5为PE和不同SEBS附着率的PSMS分别浸泡在大肠杆菌溶液中0 h，2 h，4 h，6 h，8 h，22 h和24 h后OD_{600}值。结果显示，前4 h各试样OD_{600}与空白对照组（纯大肠杆菌溶液）基本没有差别，表明前期大肠杆菌在PE和PSMS上的吸附较少，4 h后，PE和PSMS上大肠杆菌附着量逐渐增加，空白组的溶液OD_{600}值远高于PE和PSMS。浸泡22 h后，随SEBS附着率的增大，PSMS的OD_{600}先增大后减少，当SEBS附着率为46.1%时，PSMS的OD_{600}为0.943，而

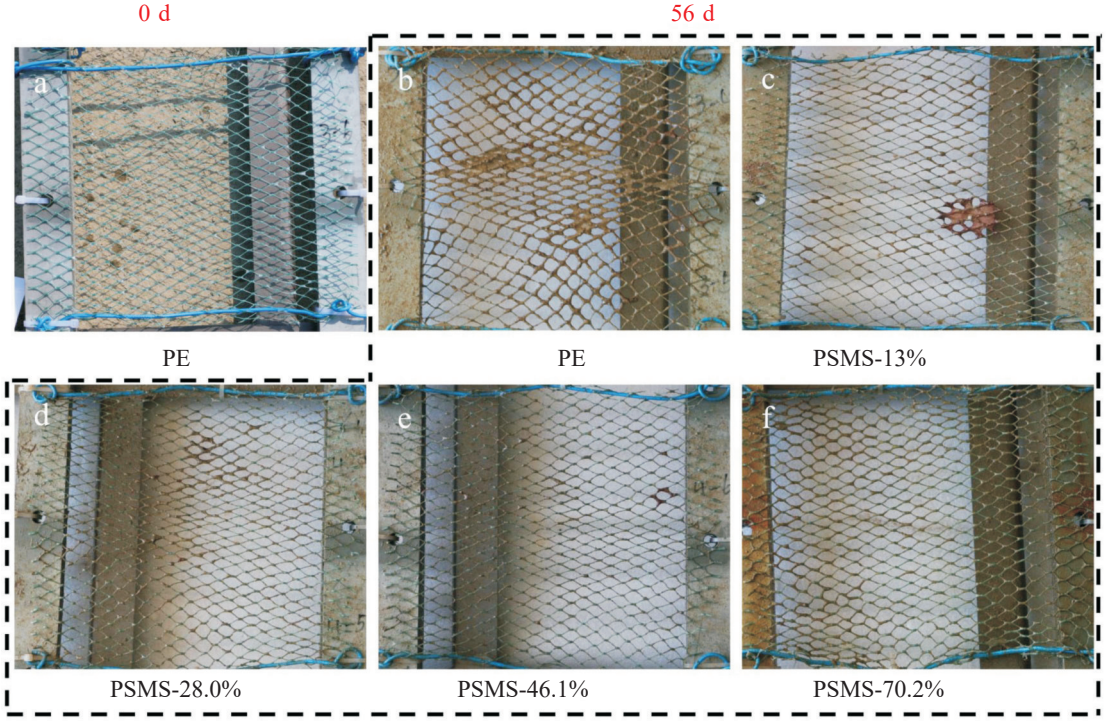


Fig. 6 Optical photographs of PE and PSMS after immersion in seawater for different time

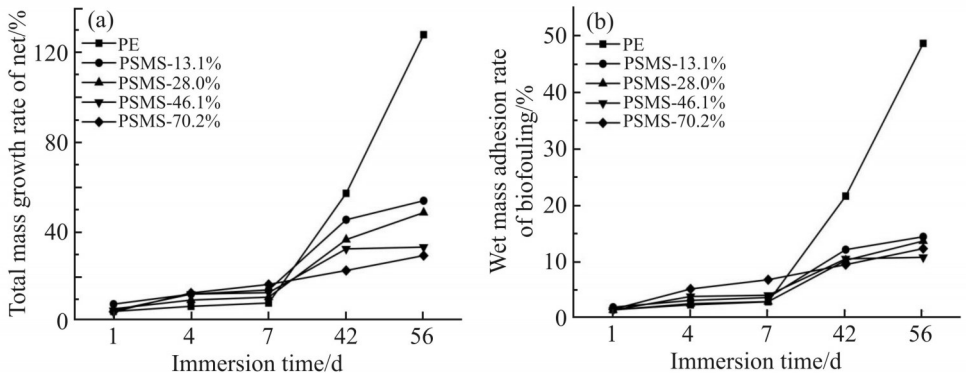


Fig. 7 (a)Total mass growth rate and (b)wet mass adhesion rate of biofouling of PE and PSMS after immersion in seawater for different time

当SEBS附着率大于46.1%后，溶液的OD_{600}值下降，这是因为表面泡孔尺寸增大、泡孔数量增多，附着位点数增加，使得表面大肠杆菌吸附量增多，导致溶液OD_{600}值下降。

2.6 PSMS的实海挂板试验

将PE和不同SEBS附着率的PSMS浸泡在海水中，观察不同时间网衣表面污损生物附着情况，如Fig. 6所示。Fig.6(a)和Fig.6(b)表明，随着挂板时间的延长，PE表面污损物增加，部分网孔被堵塞。从Fig.6(c)~Fig.6(f)可以看到，随着SEBS附着率的提高，PSMS表面污损物附着量下降，被堵塞网孔数目下降，表明SEBS的浸涂提高了PE的防生物污损淤积的能力。这可能是因为PSMS表面自由能较低，不容易黏附海洋污损生物，使得污损生物即使黏附在其表面也能够在水流的作用下自我清洁。

Fig.7(a)和Fig.7(b)分别为PE及不同SEBS附着率时PSMS网衣浸泡在海水中不同时间后网衣总质量变化率和污损生物湿质量附着率。如Fig.7(a)所示，浸海第1周内，PE与不同SEBS附着率的PSMS总质量增长率没有太大的差别；浸海7 d后，随着网衣在海洋中浸泡时间的延长，PE和PSMS总质量变化率不断增大，PE总质量增长率高于PSMS试样。且相同浸海时间时，随着SEBS附着率的提高，PSMS总质量增长率下降，污损物在PSMS表面的附着速率降低，表明SEBS的浸涂提高了PE的抗污损生物淤积能力。Fig.7(b)则表明随着浸海时间的延长，网衣表面污损生物湿质量附着率均有增加，当浸海56 d时，PE污损生物湿质量附着率为48.5%，PSMS-13.1%，PSMS-28.0%，PSMS-46.1%和PSMS-70.2%污损生物湿质量附着率分别为14.3%，13.6%，10.7%和12.2%，远低于PE，表明PSMS具有良好的长期防污损生物淤积能力。

3 结论

通过浸涂法制备了具有不同SEBS附着率的PSMS网衣。研究表明，SEBS-*g*-MAH为中间层提高了SEBS在网衣表面的附着，PSMS表面呈泡孔形貌，具有低的表面自由能。抗菌吸附实验和实海挂板实验表明，PSMS具有良好的防污性能。其中，SEBS附着率为46.1%的PSMS在长时间内保持较低的污损生物附着量，在海洋中浸泡56 d污损生物湿质量附着率仅10.7%，远低于PE的污损生物湿质量附着率，具有良好的抗污损物附着性能，为网衣表面防污提供了新方法。

参考文献：

[1] 付晓月, 黄大志, 徐慧丽, 等. 深远海网箱水产养殖发展概述[J]. 水产养殖, 2021, 42(10): 23-26.
Fu X Y, Hang D Z, Xu H L, *et al*. Overview of the development of cage aquaculture in deep sea[J]. Journal of Aquaculture, 2021, 42(10): 23-26.

[2] Jana B, Michael S, Flora B, *et al*. Biofouling in marine aquaculture: a review of recent research and developments[J]. Biofouling, 2019, 35: 631-648.

[3] Hu P, Xie Q Y, Ma C F, *et al*. Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling[J]. Langmuir, 2020, 36: 2170-2183.

[4] Shi J G. Intelligent equipment technology for offshore cage culture [M]. Beijing: Ocean Press, 2018: 1-159.

[5] Ashraf P M, Lekshmi N M, Chinnadurai S, *et al*. Impact

assessment of biofouling resistant nano copper oxide-polyaniline coating on aquaculture cage nets[J]. Aquaculture and Fisheries, 2022, 8: 538-543.

[6] Kartal G E, Sarıışık A M. Providing antifouling properties to fishing nets with encapsulated econea[J]. Journal of Industrial Textiles, 2020, 51(5-suppl): 7569S-7586S.

[7] Nikolaou M, Neofitou N, Skordas K, *et al*. Fish farming and anti-fouling paints: a potential source of Cu and Zn in farmed fish[J]. Aquaculture Environment Interactions, 2014, 5: 163-171.

[8] Wang Y X, Hou R X. Research progress on surface modification and application status of UHMWPE fiber[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2263: 012016.

[9] Lau G K, Ren A X, Chiang K T. Effect of stretch limit change on hyperelastic dielectric actuation of styrene- ethylene/butylene-styrene (SEBS) copolymer organogels[J]. Smart Materials and Structures, 2022, 31: 095019.

[10] Deng B, Li B, Du B, *et al.* Research on preparation and properties of pH responsive superhydrophobic coating modified by SEBS[J]. AIP Advances, 2022, 12: 075022.

[11] Sun H X, Xi Y L, Tao Y Y, *et al*. Facile fabrication of multifunctional transparent glass with superhydrophobic, self-cleaning and ultraviolet-shielding properties via polymer coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 158: 106360.

[12] Han W S, Wu M J, Rong J X, *et al.* Effect of functionalized nanodiamond on properties of polylactic acid eco- friendly composite films[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 133: 109717.

[13] Sun H X, Zhang J. Modified epoxy resin with SEBS-*g*-MAH to fabricate crack- free and robust hydrophobic coatings on the surface of PP/SEBS matrix[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 28: 101662.

[14] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13:1741-1747.

[15] 陈正涛,于雪艳,王申纲,等.水性渔网防污涂料的制备与性能研究[J].涂料工业,2013, 43(3): 37-40.
Chen Z T, Yu X Y, Wang S G, *et al*. Preparation and performance of water based antifouling coatings for fish net [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(3): 37-40.

[16] 马星.聚乙烯类渔网防污涂料的制备与安全性评价[D].烟台:中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.
Ma X. Preparation and risk assessment of antifouling coatings for polyethylene fiber netting[D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2016.

Preparation and Antifouling Property of PE/SEBS-*g*-MAH/SEBS

Xuan Zhang, Yufei Xiong, Lijie Dong

(*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

ABSTRACT: PE/SEBS-*g*-MAH/SEBS (PSMS) was prepared from PE, styrene-ethylene/butene-styrene copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-*g*-MAH) and styrene-ethylene/butene-styrene copolymer (SEBS) through dip-coating method. The mechanical property, surface topography, surface properties, antiprotein adsorption and anti-*Escherichia coli* adsorption of PSMS at different SEBS adhesion rates were analyzed. The results indicate that, the surface of PSMS exhibits a cellular morphology, and the density of cell increases with the increasing of SEBS adhesion rate. Moreover, the tensile strength of PSMS is increased and then decreased with the increasing of SEBS adhesion rate. When the SEBS adhesion rate is 46.1%, the tensile strength and surface free energy reach 6.045 MPa and 14.055 mN/m, respectively. Meanwhile, it shows antiprotein adsorption property of 93.21% and good anti *Escherichia coli* adsorption performance. The PSMS shows long-term effective antifouling property based on the results of ocean hanging plate experiment.

Keywords: polyethylene; styrene-ethylene/butene-styrene copolymer grafted with maleic anhydride; styrene-ethylene/butene-styrene copolymer; antifouling property