

一种新颖的多功能型聚氨酯预聚物的合成与应用

樊变花 沈 忱 吴世宁 张田林*

(江苏海洋大学 化学工程学院, 连云港 222005)

摘 要 以氯化 N,N -二甲基- N -(3-甲酰基-4-羟基苄基)- N -(端羟基聚乙二醇-600)铵(QASs-PEG-600)和甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,合成了一种分子结构中含有季铵阳离子和水杨醛单元的端异氰酸酯聚氨酯预聚物(QASs-PEG-NCO),采用红外光谱(FT-IR)和核磁氢谱(^1H -NMR)对 QASs-PEG-NCO 和 QASs-PEG-600 的结构进行了表征。结果表明:当初始原料 NCO/OH 为 2.02,反应温度为 60°C ,反应时间为 2h,QASs-PEG-NCO 溶液中游离 TDI 浓度低于 0.20%,其中 NCO 含量接近理论值。QASs-PEG-NCO 作为一种活性多功能涂料对热塑性聚氨酯(TPU)材料表面改性,改性后的 TPU 表面有高亲水性,并对 *E.coli* 和 *S.aureus* 有抗菌性。

关键词 聚氨酯预聚物,多功能活性涂料,聚醚季铵盐,水杨醛,端二甲氨基聚乙二醇-600,热塑性聚氨酯,表面改性

中图分类号 TQ323.8

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0078-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.018

Synthesis and application of a novel multifunctional isocyanate-terminated polyurethane prepolymer

Fan Bianhua Shen Chen Wu Shining Zhang Tianlin

(School of Chemistry Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005)

Abstract Isocyanate-terminated polyurethane prepolymer (QASs-PEG-NCO) containing quaternary ammonium cation and salicylaldehyde unit was synthesized from N,N -dimethyl- N -(3-formyl-4-hydroxybenzyl)- N -(hydroxyl polyethylene glycol-600) ammonium chloride (QASs-PEG-600) and toluene diisocyanate (TDI). The structures of QASs-PEG-NCO and QASs-PEG-600 were characterized by FT-IR and ^1H -NMR. The results showed that the free TDI concentration in QASs-PEG-NCO solution was lower than 0.20%, and NCO content was close to the theoretical value when the initial NCO/OH of the raw materials was 2.02, the reaction temperature was 60°C and the reaction time was 2h. As an active multi-functional coating, QASs-PEG-NCO was applied to the post-chemical modification of thermoplastic polyurethane film (TPUF). It was found that the modified TPUF surface was highly hydrophilic and could effectively prevent the adhesion and growth of *E.coli* and *S.aureus* on TPU surface.

Key words polyurethane prepolymer, multifunctional active coating, polyether quaternary ammonium salt, salicylaldehyde, dimethylamine-terminated polyethylene glycol-600, thermoplastic polyurethane, surface modification

聚氨酯(PU)是一种多功能材料,广泛应用于家具涂饰,或制造生物医学设备和公共设施^[1-2]。例如,由于热塑性聚氨酯(TPU)无毒和优异的生物相容性,是制备导管和人工器官的理想材料。但是其表面的高疏水性和无杀菌活性,也是其应用于医用

导管的缺陷^[3]。因此,如何赋予 TPU 高亲水性和杀菌抗菌活性是目前的研究热点。季铵盐(QAS)是 N 原子同时键合 4 个饱和或不饱和烃基的一类广谱杀菌剂。许多文献表明 QAS 的抗菌能力是由烃基结构决定的,其中一个烃基是 12—18 碳链或苄

收稿日期:2020-02-16;修回日期:2021-02-21

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20161294);连云港市自然科学基金项目(CG1602);江苏省高校科研-项目(15KJB430004);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX19-2271)

作者简介:樊变花(1993-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子材料的合成研究,E-mail:1656475946@qq.com。

通讯作者:张田林,教授,主要从事功能高分子材料、精细化学与工艺和绿色化工技术的研究,E-mail:ldm654123@163.com。

基可保证其亲水性和杀生活性^[4-7]。

端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(PUP-NCO)是一种典型的多异氰酸酯和聚醚多元醇进行加成反应而得到的端异氰酸酯基大分子^[8]。PUP-NCO所含有的端基NCO可对含有O—H或N—H的聚乙烯醇、聚氨酯或聚酰胺等材料表面改性。另外,NCO-PUP具有良好的流动性、溶解性、黏性和降解性,已经广泛应用于制备工业涂料或浇注PU弹性体等^[9]。

根据QAS和NCO-PUP的结构与特性,本研究把水杨醛单元引入端羟基聚乙二醇-600季铵盐分子结构中,并与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应,合成一种分子结构中含有季铵阳离子和水杨醛单元的新型端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(QASs-PEG-NCO),通过QASs-PEG-NCO的异氰酸酯基与TPU表面上N—H基团的加成反应,将季铵阳离子、聚醚链和水杨醛接枝在TPU表面,赋予TPU表面高亲水性、生物相容性和抗菌活性^[10-12]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯二异氰酸酯(TDI,纯度98%),丙酮(AR),环己烷(AR),上海国药控股化学试剂有限公司;无水乙酸乙酯(EAC,AR),四氢呋喃(THF,AR),1,4-二氧六环(AR)和甲苯(AR),天津永大化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,AR),天津市富金化学试剂有限公司;5-氯甲基水杨醛(5-CMS,98%),端二甲氨基聚乙二醇-600(DMA-PEG-600,纯度94%),自制;热塑性聚氨酯(PEG-600/TDI),深圳市星辉泰塑料有限公司。

分光光度计(21型),日本岛津公司;红外光谱仪(FT-IR,170SX FT-IR型),美国NICO-LET公司;数字光谱仪(¹H-NMR,AVANCE型,400MHz),德国Bruker公司;凝胶渗透色谱法(GPC,Waters 2695型),美国Waters公司。

1.2 实验过程

1.2.1 QASs-PEG-NCO的合成与性质

将15g DMA-PEG-600溶解在30mL EAC中,缓慢滴加含有4.3g 5-CMS的EAC溶液,于15~35℃反应2h后,静置分出上清液,后用THF/甲苯(体积比=1:1)混合液洗涤,剩余膏状物于70℃真空干燥箱干燥4h,制得淡黄色膏状QASs-PEG-600,收率为93.7%。用标准AgNO₃溶液电位滴定

法,测定了淡黄色膏状QASs-PEG-600纯度为98.96%。

QASs-PEG-600的FT-IR(KBr,cm⁻¹):3407、3238、2937、2873、1668、1508、1487、1354、1204、1032。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,δ):10.8(s,1H),9.73(s,1H),6.68~7.74(m,3H),5.05(m,1H),4.54(s,2H),3.42~4.43(m,52H),3.33(s,6H)。

在N₂保护下,将QASs-PEG-600溶于DMF中,缓慢滴加到含有TDI的丙酮溶液中,NCO/OH的起始摩尔比设定为2.02,反应温度保持60℃,用FT-IR实时监测反应2h,直至NCO含量达到预定值。通过加入丙酮调成质量分数分别为2%、5%、10%、30%的QASs-PEG-NCO溶液,贮存备用。QASs-PEG-NCO的FT-IR(KBr,cm⁻¹):3346、3178、2938、2869、2272、1648、1513、1488、1358、1208、1120。

采用二丁胺反滴定法测定QASs-PEG-NCO的NCO含量^[13],平行进行空白滴定。QASs-PEG-NCO中NCO含量按式(1)计算。

$$\text{NCO含量} = \frac{(V_b - V_s) \times 42 \times c}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V_b 和 V_s 分别为空白实验和试样滴定时所耗盐酸溶液的体积,mL; c 为盐酸溶液的摩尔浓度,mol/L; W 为QASs-PEG-NCO的质量,g;42为NCO的摩尔质量,g/mol。

1.2.2 mTPUF的制备

采用溶液浇铸法制备了厚度为0.3mm的热塑性聚氨酯膜片(TPUF)。将TPUF裁剪成直径2.5cm的圆片,用甲醇萃取24h,萃取后,置入50~60℃真空干燥箱中干燥至恒重(W_1 ,g)。然后将TPUF膜片分别涂覆质量分数(Y)为2%、5%、10%、30%的QASs-PEG-NCO溶液,称重记为(W_0 ,g),放入鼓风烘箱,80℃烘干2h。其后用50mL EAC洗涤改性后的TPUF膜片,干燥至恒重(W_2 ,g),制得表面改性后的TPUF膜片(分别记为mTPUF₋₂、mTPUF₋₅、mTPUF₋₁₀、mTPUF₋₃₀)。分别根据式(2)和式(3)计算TPUF膜片的增重率(ΔW ,%)和表面接枝率(E ,%)。

$$\Delta W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$E = \frac{W_2 - W_1}{W_0 \times Y} \times 100\% \quad (3)$$

1.3 测试与表征

采用FT-IR表征mTPUF表面接枝情况;采用

标准 AgNO_3 溶液电位滴定法分别测试 mTPUF 与空白 TPUF 膜片上氯离子含量;利用数据分析仪(OCA15EC 型,德国 Dataphysics 公司),通过液滴法测定 mTPUF 膜片的水接触角(WCA),以纯水为探针液^[14],测试时,每个试样取 3 个点,其平均值为其接触角。

1.4 mTPUF 的抗菌性能评估

以 *E.coli* 和 *S.aureus* 为标准活性微生物,将空白 TPUF 和 mTPUF 膜片分别放入菌落浓度为 1.0×10^6 (cfu/mL) 的细菌悬液中心,其中添加 1% (wt, 质量分数,下同) 蛋白胨培养液、0.5% 酵母提取物和 0.1% NaCl。在温度为 37℃ 摇床里培养 24h 后,将污染膜片用清水轻轻冲洗,洗去未附着细菌菌落,然后用显微镜观察荧光染色粘附细菌和接触杀灭情况^[15-16]。

2 结果与讨论

2.1 mTPUF 的制备

2.1.1 QASs-PEG-NCO 的合成

由于 QASs-PEG-600 的大分子链中只含有一个羟基,理论上 QASs-PEG-600 相比于普通聚醚二元醇和 TDI 反应合成普通聚氨酯预聚物较为简单。在不同反应温度下,采用 GPC 色谱法对 QASs-PEG-NCO 进行了组分分析,结果见图 1。由图可见,第一个峰被认定归属于未反应的 TDI,并与 TDI 和甲醇之间的标准产物进行比较,说明当温度低于 60℃ 时, QASs-PEG-600 与 TDI 的反应相对较慢^[17-18],在 2h 内 QASs-PEG-NCO 中含有较高未反应的 TDI。第二个肩峰的出现是由于 QASs-PEG-600 的存在,最大保留时间的强度峰应该归属于 QASs-PEG-NCO。当反应温度提升到 100℃ 时, QASs-PEG-NCO 产物中没有未反应的 QASs-PEG-600 和残留的 TDI。但主峰后出现的中强肩峰,可能是 QASs-PEG-NCO 分子间的偶联所形成的分子量较高的组分^[19-20]。

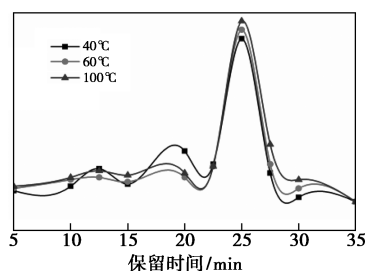


图 1 反应温度对 QASs-PEG-NCO 组分的影响

QASs-PEG-NCO 中氨基甲酸酯的 N—H 要比 QASs-PEG-600 中羟基与 TDI 的反应活性低^[21]。但是在较高的反应温度下,其也可与过量的 TDI 反应,得到多聚的 QASs-PEG-NCO^[22],故要制备 QASs-PEG-NCO 作为多功能涂料(技术要求 NCO 含量稳定、TDI 游离含量最低),必须严格控制反应温度和时间,尽可能地防止副反应的发生。通过实验发现,在反应温度为 60℃,反应时间为 2h,依据 GPC 色谱图计算 QASs-PEG-NCO 溶液中 NCO 含量为 7.82% (略低于计算值 8.77%),游离 TDI 浓度为 0.20%。

图 2 为 QASs-PEG-NCO 的 FT-IR 谱图。由图可见, 2272cm^{-1} 附近出现了 NCO 特征峰,说明有 NCO 基团的存在。NCO 基团的相对峰强度直接反映了 TDI 与 QASs-PEG-600 反应不同时间所得 QASs-PEG-NCO 中 NCO 的含量,实验发现与化学反滴定结果吻合较好,见图 3。

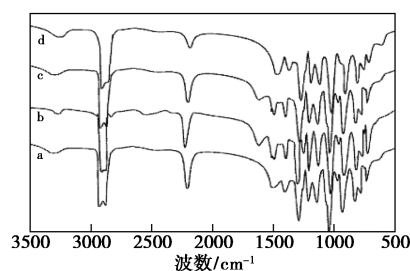


图 2 QASs-PEG-NCO 的 FT-IR 谱图
(a: 0.5h; b: 1.0h; c: 1.5h; d: 2.0h)

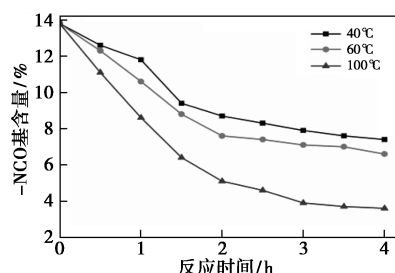


图 3 反应时间对—NCO 基含量的影响

2.1.2 mTPUF 的制备及其特性分析

通过 QASs-PEG-NCO 的 NCO 基团与 TPUF 膜片表面上 N—H 的加成反应,以 PEG-600 链为间隔,将含有水杨醛单元的季铵阳离子(QAS)接枝到 mTPUF 表面。TPUF 和 mTPUF 的 FT-IR 谱图见图 4。由图可见,空白 TPUF 膜片硬段苯环、N—H 和 C=O 基团,以及软段 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 单元,其特征吸附峰分别出现在 3346cm^{-1} 、 2937cm^{-1} 、

2873 cm^{-1} 、1703 cm^{-1} 、1605 cm^{-1} 、1583 cm^{-1} 和 1208 cm^{-1} 处。QASs-PEG-NCO 修饰 TPUF 后在 3257 cm^{-1} 、1668 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 处出现新峰, 分别属于水杨醛单元的一OH、C=O 和苯环 C=C 伸缩振动。又通过对氯离子的硝酸电位滴定分析, 证明制备了 mTPUF。

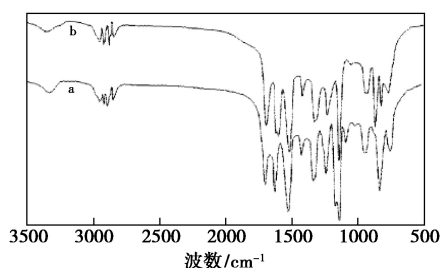


图4 TPUF(a)和 mTPUF(b)的 FT-IR 谱图

与空白 TPUF 膜片相比, mTPUF 的增重明显。因此, 用 mTPUF 的增重率来表示 mTPUF 膜片表面的 QASs 接枝效率。实验中研究了接枝温度和 QASs-PEG-NCO 浓度对接枝效率的影响, 见图 5。由图可见, 在 QASs-PEG-NCO 浓度为 30%, 反应 2h 时, 随着接枝温度从 40℃ 升高到 100℃, QASs 的接枝效率和 mTPUF 膜片的增重率明显提高。但在接枝过程中, mTPUF 盘在 100℃ 时明显软化膨胀。

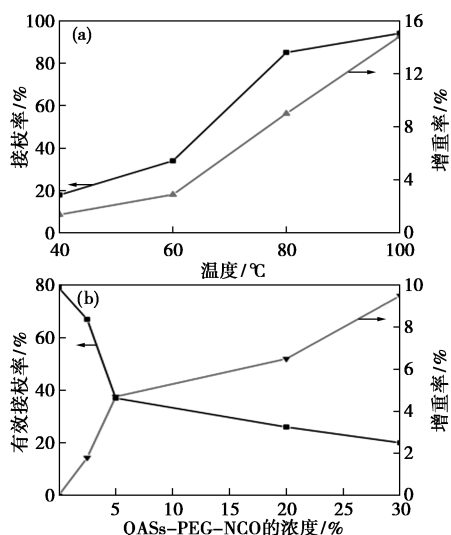


图5 接枝温度(a)和 QASs-PEG-NCO 浓度(b)对接枝效率的影响

另外, 在 80℃ 下反应 2h, 随着 QASs-PEG-NCO 浓度的增加, mTPUF 膜片的增重率也增加, 但 QASs 在 mTPUF 表面上的接枝效率降低。这表明随着 QASs-PEG-NCO 浓度升高, QASs-PEG-

NCO 扩散到 TPUF 表面和接枝速度加快, 导致 mTPUF 质量增加。实验中也发现当 QASs-PEG-NCO 浓度高于 30% 后, QASs-PEG-NCO 在 DMF/丙酮溶液中不能完全溶解。

2.2 mTPUF 性能表征分析

2.2.1 mTPUF 的表面亲水性分析

测定 mTPUF 的表面亲水性, 结果见图 6。由图可见, 利用 QASs-PEG-NCO 对 TPUF 表面进行改性, 引入了亲水性基团(如 QASs 和 PEG), 提高了 mTPUF 表面的亲水性。mTPUF 表面接枝的 QASs 数量越多, 接触角越小。随着 mTPUF 增重率的增加, 水接触角从 79.3° 降低到 15.8°, 表明 mTPUF 表面亲水高, 有利于吸附水分子形成紧密水化层, 预示着其能够有效地阻止细菌附着在表面 mTPUF 上^[23]。

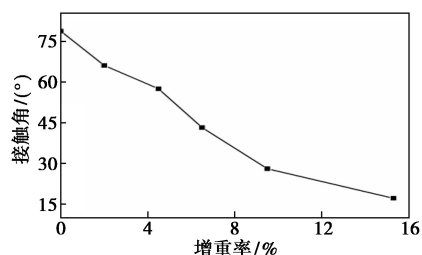


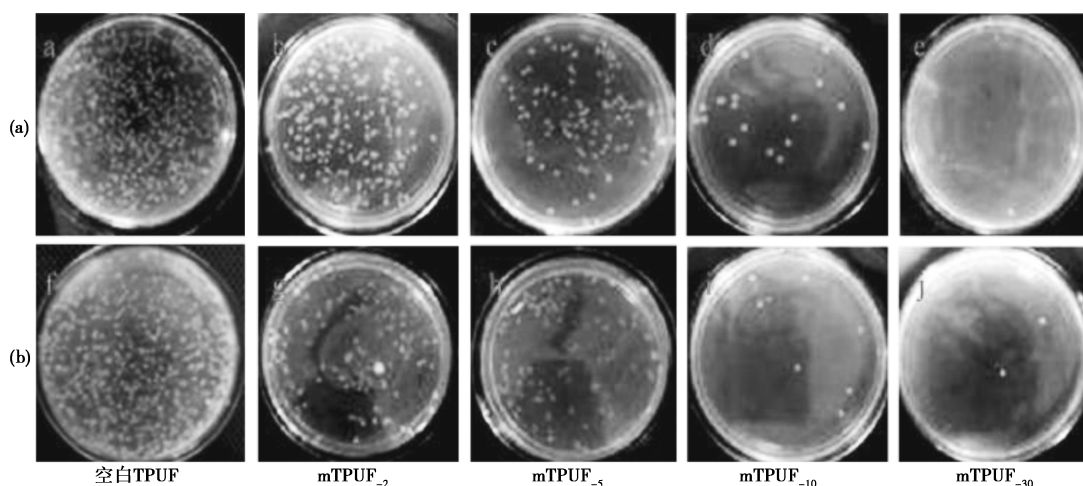
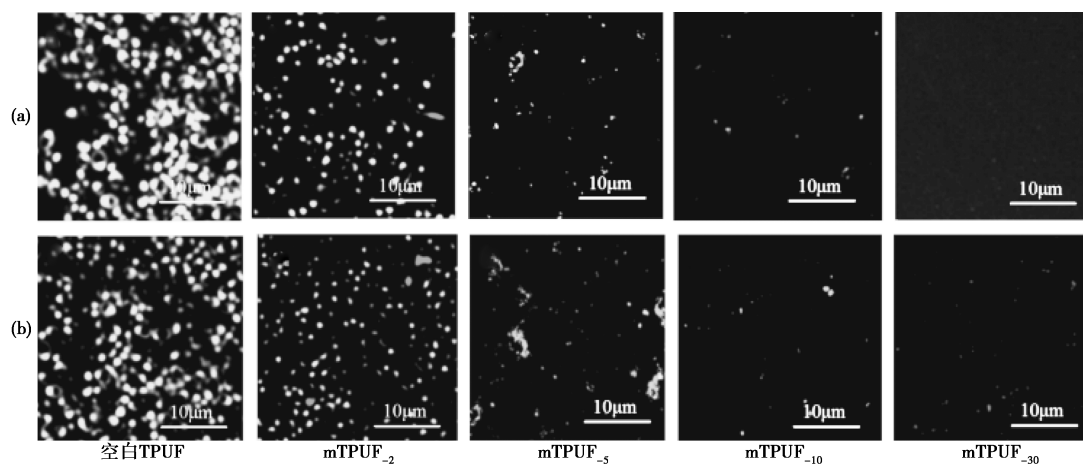
图6 mTPUF 的表面亲水性分析图

2.2.2 mPTUF 的抗菌性能分析

许多研究已经表明材料表面接枝 PEG 链能够阻止细菌粘附^[24-25], 本实验选择 PEG 作为 QASs 与 mTPUF 表面的联接剂, 目的也是通过 PEG 链形成水化层, 有效地阻止细菌粘附在 mTPUF 表面上。又通过 QASs 和水杨醛的接触杀灭, 使 mTPUF 表面具有高的杀菌抗菌活性。图 7 显示了 *E.coli* 和 *S.aureus* 两种细菌在 mTPUFs 的生长情况。图 8 显示了荧光染料 SYTO₉ 和碘化吡啶鎓染色 mTPUF 表面细菌粘附、生长和死亡情况。活菌经 SYTO₉ 染色为绿色, 死菌经碘化吡啶鎓染色为红色。

由图 7 可见, 在空白 TPUF 膜片上出现大量形态完整的 *E.coli* 或 *S.aureus* 菌落。随着改性 mTPUF 的 QASs-PEG-NCO 浓度的提高, 依序 mTPUF₋₂、mTPUF₋₅、mTPUF₋₁₀ 和 mTPUF₋₃₀ 膜片上粘附的细菌数量逐渐降低。

图 8 显示空白 TPUF 膜片上的 *E.coli* 或 *S.aureus* 都是活体, 说明空白 TPUF 膜片表面对 *E.coli* 和 *S.aureus* 没有粘附抵抗力和杀灭活性。然

图 7 *E.coli* (a) 和 *S.aureus* (b) 两种细菌在 mTPUFs 的生长情况图图 8 *E.coli* (a) 和 *S.aureus* (b) 两种细菌在 mTPUF 表面生长的荧光显微镜图

而,随着 mTPUF 膜片上 PEG 和 QASs 接枝率增加,粘附在 mTPUF 表面的 *E.coli* 和 *S.aureus* 减少。mTPUF₋₁₀ 和 mTPUF₋₃₀ 表面几乎没有存活的 *E.coli* 和 *S.aureus*。采用 CFU 计数法对附着在 mTPUF 盘表面的活 *E.coli* 细胞进行计数。与空白 TPUF 相比,mTPUF₋₂、mTPUF₋₅、mTPUF₋₁₀ 和 mTPUF₋₃₀ 的活 *E.coli* 细胞数量分别减少了 $78.3\% \pm 5.6\%$ 、 $94.5\% \pm 5.8\%$ 、 $99.3\% \pm 2.1\%$ 和 100% 。同样,mTPUF₋₂、mTPUF₋₅、mTPUF₋₁₀ 和 mTPUF₋₃₀ 的 *S.aureus* 活细胞数量分别下降了 $67.5\% \pm 2.2\%$ 、 $87.9\% \pm 4.3\%$ 、 $95.5\% \pm 2.5\%$ 和 $99.1\% \pm 3.7\%$ 。综上所述,mTPUF 表面上的 PEG 水化层和 QASs 杀菌抗菌活性是其抗菌防污性能的关键。

3 结论

(1)通过 QASs-PEG-600 与 TDI 的加成反应,

合成了端异氰酸酯基聚醚 PU 预聚体(QASs-PEG-NCO),并通过化学分析和仪器分析,确认了其化学结构。

(2)QASs-PEG-NCO 作为一种活性多功能涂料对 TPU 进行表面改性,能显著地提高其表面亲水性,赋予其表面杀菌抗菌性能。

(3)mTPUF 增重率和 QASs 在 mTPUF 上的表面接枝效率与 QASs-PEG-NCO 的浓度有关,也直接影响了 mTPUF 表面亲水性。实验结果表明,改性后的 mTPUF 表面不仅有高亲水性,也表现出对 *E.coli* 或 *S.aureus* 较强的耐粘附性和接触杀灭能力。

参考文献

- [1] Zdrahala R J,Zdrahala I J.Biomedical applications of polyurethanes;a review of past promises,present realities,and a vibrant future[J].Journal of Biomaterials Applications,1999,14 (1):67-90.

- [2] Chen H M, Wang L, Zhou S B. Recent progress in shape memory polymers for biomedical applications[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(8): 905-917.
- [3] Guan J, Gao C, Feng L, et al. Surface photo-grafting of polyurethane with 2-hydroxyethyl acrylate for promotion of human endothelial cell adhesion and growth[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2000, 11(5): 523-536.
- [4] Wang J J, Li J. Dopamine-assisted deposition of lubricating and antifouling coatings on polyurethane surfaces by one-pot ATRP and click chemistry[J]. Materials Letters, 2017, 186: 178-181.
- [5] Yang J, Niu L, Ma S, et al. Quaternary ammonium-based biomedical materials: state-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 71: 53-90.
- [6] Zanini S, Polissi A, Maccagni E A, et al. Development of antibacterial quaternary ammonium silane coatings on polyurethane catheters[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 451: 78-84.
- [7] Alves P, Coelho J F J, Haack J, et al. Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(5): 1412-1419.
- [8] Lay D G, Cranley P. Applications and developments of polyurethane adhesives[J]. Adhesion Age, 1994, 37(6): 6-9.
- [9] Głowińska E, Datta J. A mathematical model of rheological behavior of novel bio-based isocyanate-terminated polyurethane prepolymers[J]. Industrial Crops and Production, 2014, 60: 123-129.
- [10] Wang Y F, Yin M L, Lin X H, et al. Tailored synthesis of polymer-brush-grafted mesoporous silicas with *N*-halamine and quaternary ammonium groups for antimicrobial applications [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2019, 533: 604-611.
- [11] Zhang T L, Zhu C Y, Ma H M, et al. Surface modification of APA-TFC membrane with quaternary ammonium cation and salicylaldehyde to improve performance[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 457: 88-94.
- [12] Zhang T L, Zhang K R, Li J H, et al. Simultaneously enhancing hydrophilicity, chlorine resistance and anti-biofouling of APA-TFC membrane surface by densely grafting quaternary ammonium cations and salicylaldehydes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 528: 296-302.
- [13] Oertel G. Chemistry raw materials processing application properties[M]. 2ed, New York: Hanser Publishers, 1985, 315-317.
- [14] Mi Y F, Zhao Q, Ji Y L, et al. A novel route for surface zwitterionic functionalization of polyamide nanofiltration membranes with improved performance[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 490: 311-320.
- [15] Bakhshi H, Yeganeh H, Mehdipour-Ataei S, et al. Synthesis and characterization of antibacterial polyurethane coatings from quaternary ammonium salts functionalized soybean oil based polyols[J]. Material Science Engineering, 2013, 33(1): 153-164.
- [16] Makala U, Woodb L, Ohmanb D E, et al. Polyurethane biocidal polymeric surface modifiers[J]. Biomaterials, 2006, 27(8): 1316-1326.
- [17] Heintz A M, Duffy D J, Hsu S L. Effects of reaction temperature on the formation of polyurethane prepolymer structures [J]. Macromolecules, 2003, 36(8): 2695-2704.
- [18] Jackson M, Solomon D. An approach to the characterization of isocyanate terminated prepolymers[J]. Analytical Chemistry, 1972, 44(6): 148-149.
- [19] Silva A L D, Martin-Martinez J M, Bordado J C M. Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether urethane quasi-prepolymers[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(5): 355-362.
- [20] Fang K J, Xu Z G, Jiang X, et al. Preparation of amphiphilic hyperbranched polyesteramides by grafting mono methoxy polyethylene glycol onto hyperbranched polyesteramides via 2,4-tolylene diisocyanate[J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(1): 63-69.
- [21] Xiao C M, He Y Y. Controlled synthesis and properties of degradable 3D porous lactic acid-based poly(ester-amide) [J]. Polymer, 2006, 47(1): 474-479.
- [22] Miller D J, Araújo P A, Correia P B, et al. Short-term adhesion and long-term biofouling testing of polydopamine and poly(ethylene glycol) surface modifications of membranes and feed spacers for biofouling control[J]. Water Research, 2012, 46(12): 3737-3753.
- [23] Yuan H H, Qian B, Zhang W, et al. Protein adsorption resistance of PVP-modified polyurethane film prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. Applied Surface Science, 2016, 363: 483-489.
- [24] Yang W F, Zhou F. Polymer brushes for antibiofouling and lubrication[J]. Biosurface Biotribology, 2017, 3: 97-114.
- [25] Liu P M, Huang T, Liu P S, et al. Zwitterionic modification of polyurethane membranes for enhancing the anti-fouling property[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 480: 91-101.