

聚4-甲基-1-戊烯中空纤维氧合膜表面修饰研究

童童¹, 赵文静², 刘春玲³, 于壮壮¹, 查尚文², 张慎祥^{1*}

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123; 2. 上海翊科聚合物科技有限公司, 上海 201306;
3. 江苏苏净集团有限公司, 苏州 215123)

摘要: 聚4-甲基-1-戊烯(PMP)中空纤维膜作为第三代氧合膜,具有优异抗血浆渗漏性与良好气体渗透性的优点,然而,较差的血液相容性已成为制约其长期使用的关键问题。为提高PMP膜材料血液相容性,本研究提出了一种磷酰胆碱聚合物(PMLT)修饰方法。为提高PMLT接枝稳定性,首先利用没食子酸(GA)的氧化自聚沉积在PMP膜表面引入羟基基团,然后将PMLT聚合物通过化学键接枝在PMP膜表面,形成稳定、连续的抗血栓涂层。场发射扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等表征结果验证了GA@PMLT复合涂层的成功制备,且涂层在生理盐水中振荡一周仍能稳定存在。在气体通量无明显下降的前提下,GA@PMLT涂层明显改善PMP膜的血液相容性。本研究为氧合膜血液相容性修饰提供了新的思路。

关键词: PMP中空纤维氧合膜; 磷酰胆碱聚合物; 表面改性; 血液相容性

中图分类号: TQ316.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0027-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.003

体外膜肺氧合(ECMO)系统被逐渐应用于心肺功能受损的危重症患者的抢救过程中,并有效提高了患者的存活率^[1]。其中,膜式氧合器作为ECMO系统的核心部件,能够有效模拟人体内肺泡的作用,承担着血液气体交换的功能。膜式氧合器由大量中空纤维膜所组成,而聚4-甲基-1-戊烯(PMP)膜由于具有良好的气体渗透性与优异的抗血液渗漏性能,成为了目前ECMO系统主流的氧合膜材料^[2]。然而,PMP膜仍面临着血液相容性较差的问题,在长期与血液接触过程中易产生血栓,这很大程度上影响了氧合膜的使用寿命^[3]。

目前研究者主要通过表面修饰的方法改善生物医用材料的血液相容性,包括亲(疏)水改性^[4-5]、仿生修饰^[6-7]等。其中,仿生修饰既能通过改变材料表面物理化学性质,提高膜表面的抗污染能力,同时也能利用生物体内的抗凝物质或模仿内皮细胞膜结构来获得抗凝效果,因此受到研究者的广泛关注^[8]。亲水性的磷酰胆碱(PC)基团是细胞外层膜结构的重要组成部分,通过在材料表面设计富含PC基团的仿细胞外层膜结构以改善材料血液相容性的方法已被证实是十分有效的。如Huang等^[9]利用氧等离子体技术在PMP膜表面引入含氧基团,再使用

收稿日期: 2025-07-22; 修改稿收到日期: 2025-09-01

基金项目: 姑苏创新创业领军人才计划项目(ZXL2023198); 工业和信息化部生物医用材料创新任务揭榜挂帅项目; 江苏省科技厅省重点研发计划,增材制造高性能分离膜关键技术研发(BE2022056)

第一作者简介: 童童(2001-),男,江西上饶人,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子材料。* 通讯作者, E-mail: sxzhang@suda.edu.cn

引用本文: 童童,赵文静,刘春玲,等.聚4-甲基-1-戊烯中空纤维氧合膜表面修饰研究[J].膜科学与技术,2026,46(1):27-36.

Citation: Tong T, Zhao W J, Liu C L, et al. Research on surface modification of poly-4-methyl-1-pentene hollow fiber oxygenation membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 27-36.

还原剂硼氢化钠将含氧基团还原为单端羟基,通过羟基将 2-甲基丙烯酸酐氧乙基磷酰胆碱(MPC)接枝到 PMP 膜表面,有效改善了 PMP 膜的血液相容性。杜昱华^[10]在氯甲基聚醚砜(CMPES)膜表面迭代生长三代端氨基树枝状分子,通过迈克尔加成反应将 MPC 接枝到 CMPES 膜表面,改性后的 CMPES 膜血液相容性明显提升。然而,尽管 PC 涂层在抗血栓、抗蛋白质吸附等方面表现出与肝素涂层相媲美的性能,但在长期复杂的血液环境中,仍存在涂层易脱落以至于血液相容性变差的问题^[11]。

没食子酸(GA)是一种从植物五倍子中提取的多酚类有机化合物,其含有的极性酚羟基在赋予 GA 一定的亲水性的同时,能够通过抑制细胞外微生物酶、抑制细菌生物膜形成和剥夺微生物生长所需底物从而使 GA 具有抗菌、抗病毒活性^[12]。此外,没食子酸具有与多巴胺相同的儿茶酚结构,能够通过芳香环的 $\pi-\pi$ 堆积黏附在材料表面并进一步发生氧化自聚沉积形成涂层,在材料表面引入酚羟基^[13],有利于进一步固定改性聚合物。

本研究以自由基聚合反应合成了一种磷酰胆碱聚合物[Poly(MPC-co-LMA-co-TSMA, PMLT)],为了提高接枝稳定性,首先在 PMP 中空纤维膜表面沉积 GA 涂层,引入酚羟基,再进一步接枝 PMLT,加热固定后形成稳定的 GA@PMLT 涂层。采用 SEM、EDS、FTIR、XPS 分析改性前后 PMP 中空纤维膜的形貌及表面化学成分变化。对不同改性条件(GA 浓度、PMLT 浓度)下的 PMP 中空纤维膜进行了 FTIR 与水接触角测试。对改性 PMP 中空纤维膜进行了蛋白质吸附实验、溶血率测试、全血接触实验,以评价其血液相容性。所制备的 GA@PMLT 涂层在水环境中能够稳定存在,且对 PMP 中空纤维膜气体渗透性能影响小。

1 实验部分

1.1 实验材料

2-甲基丙烯酸酐氧乙基磷酰胆碱(MPC, 96%),没食子酸(GA),牛血清白蛋白(BSA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸月桂酯(LMA, 96%),*N,N*-二-羟乙基甘氨酸氨基乙酸(bicine, 99%),上海麦克林生化科技股份有限公司;3-(甲基丙烯酸酐氧)丙基三甲氧基硅烷(TSMA, 96%),2,2-偶氮二异丁腈(AIBN, 99%),北京百灵威科技有限公司;PMP 中空纤维膜由上海翊科聚合

物有限公司提供。

1.2 PMLT 聚合物的制备

称取定量的单体 MPC、LMA 与 TSMA 溶解在异丙醇中,LMA 单体比例的增加有利于提高 PMLT 聚合物亲水改性能力,但过低的 MPC 单体比例则会影响对聚合物涂层的生物相容性,因此选择单体质量比为 MPC:LMA:TSMA=5:4:1^[14];称取单体总质量 2%(质量分数)的引发剂 AIBN 并溶解在上述溶液中。在三颈烧瓶中排入氩气除去反应体系中的氧气,持续 30 min。密封反应体系,在 75 °C 下反应 24 h。反应结束后,将温热的反应液倒入丙酮中沉降以得到白色絮状沉淀。吸去上清液,再加入异丙醇溶解,如此重复三次以去除多余的单体与其他杂质,得到 PMLT 聚合物,溶解在异丙醇中备用。

1.3 PMP 中空纤维膜的改性

称取定量的 GA 溶解在 bicine 缓冲盐溶液中^[15],将裁剪好的 PMP 中空纤维膜浸入 GA 溶液中,150 r/min 振荡一定时间,在氧气的参与下,GA 在 PMP 膜表面发生氧化自聚沉积。取出并用去离子水清洗,干燥后备用,样品记为 PMP@GA。将 PMP@GA 浸入 PMLT 溶液中一定时间,取出干燥后在潮湿环境中加热固定 6 h。用去离子水清洗改性好的 PMP 中空纤维膜,干燥后得到涂覆有 GA@PMLT 涂层的 PMP 中空纤维膜,记为 PMP@GA@PMLT。其具体过程如图 1 所示。为了研究改性条件对涂层涂覆情况的影响,依照上述步骤在不同改性条件下对 PMP 中空纤维膜进行改性。具体地,配制质量浓度分别为 3、5、7、10 mg/mL 的 GA 溶液,将膜丝浸入振荡 24 h 后取出,清洗、干燥后备用;配制质量浓度分别为 5、10、20、30 mg/mL 的 PMLT 溶液,将膜丝浸入 5 min 后取出,清洗、干燥后备用。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析上述样品表面特定官能团。使用接触角测量仪分析上述样品的水接触角变化,每组样品测试三个不同区域,取平均值。

1.4 膜形貌表征

使用场发射扫描电子显微镜(Regulus 8230, Hitachi, 日本)结合能量色散谱仪(EDS)观察改性前后 PMP 中空纤维膜表面形貌变化,分析涂层涂覆情况与不同区域元素组成。使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, Nicolet, 美国)分析 PMP 中空纤维膜与改性膜表面存在的官能团。使用 X 射线光电子能谱仪(Excalab 250 XI, Thermo Scien-

tific,美国)分析 PMP 中空纤维膜与改性膜表面化学组成。使用接触角测量仪(OCA25,Data-Phys-

ics,德国)测量改性前后 PMP 中空纤维膜的亲水性变化。

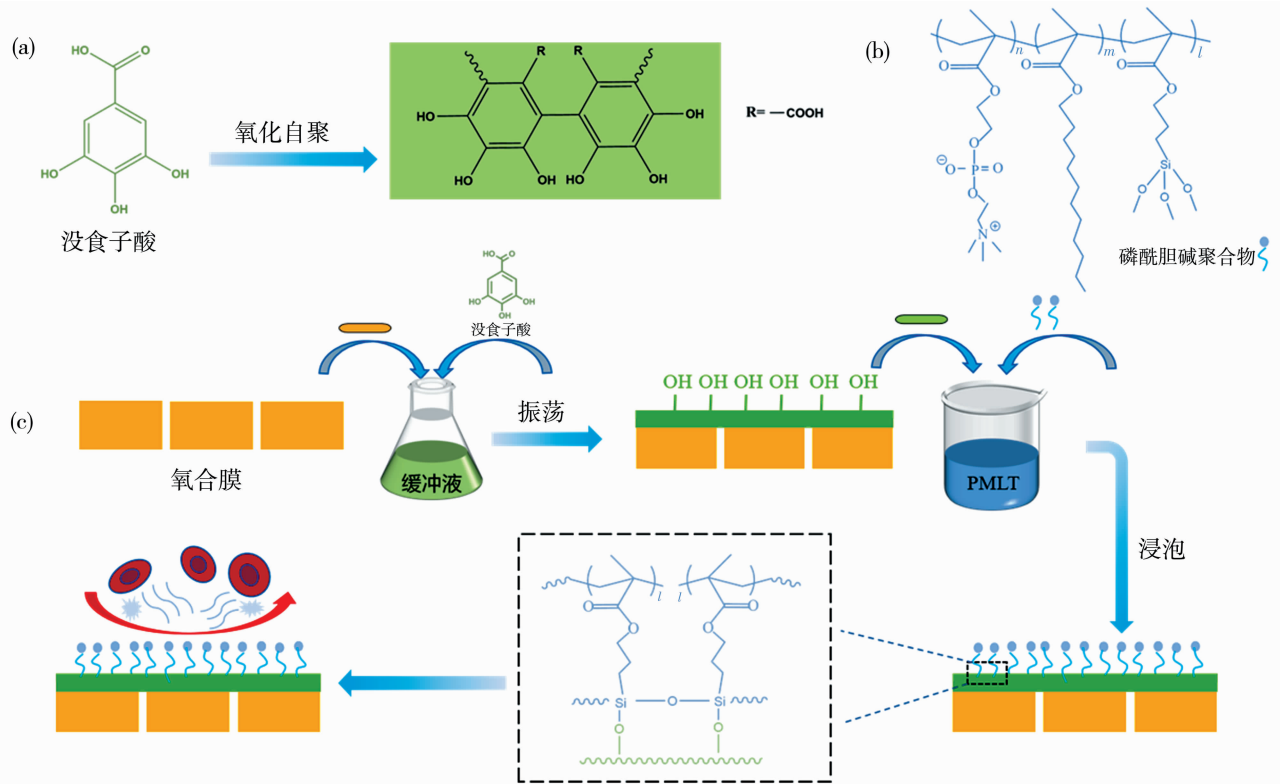


图 1 没食子酸氧化自聚过程(a);PMLT 结构式(b);PMP 中空纤维膜表面 GA@PMLT 改性涂层制备过程示意图(c)
 Fig. 1 Oxidative self-polymerization process of gallic acid (a); structural formula of PMLT (b); schematic of preparation for GA@PMLT coating on the surface of PMP hollow fiber membrane (c)

1.5 气体通量测试

取 20 根长度为 20 cm 的 PMP 膜样品,密封制成简易膜组件,在室温、压力为 0.015 MPa 的条件下通过自制的装置测量样品的 O₂、CO₂ 通量。气体通量计算公式如下:

$$P = \frac{Q}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

式中: P 为气体通量, mL/(cm² · min · MPa); Q 为气体流量, mL/min; A 为有效膜面积, cm²; Δp 为跨膜压, MPa。

1.6 涂层稳定性测试

取数根一定长度的涂覆有 GA@PMLT 涂层的 PMP 中空纤维膜,将其浸泡在生理盐水中以 150 r/min 速度振荡,以模拟实际情况中膜与血液的接触,每隔一段时间后取出样品,使用去离子水充分清洗,干燥后测试涂层的稳定性。使用 FTIR 分析清洗后样品表面特定官能团的峰强度,同时使用接触角测量仪测试清洗后样品的水接触角,通过与未做处理

的改性膜相比较以评价涂层稳定性。

1.7 蛋白质吸附量测试

以牛血清白蛋白(BSA)为模型,研究改性前后 PMP 中空纤维膜的抗蛋白质吸附性能。精确称量一定量的 BSA,溶解在磷酸盐缓冲盐(PBS)溶液(pH=7.4)中,配制质量浓度为 10 mg/mL 的 BSA 原液,摇匀备用。将 BSA 原液稀释成不同浓度的 BSA 标准溶液,使用紫外可见分光光度计(UV2600,Shimadzu,日本)测量各溶液在 280 nm 处的吸光度值,以 BSA 溶液浓度为横坐标、溶液吸光度为纵坐标作图,制成 BSA 标准曲线。

取一定膜面积的样品,将其浸泡在 PBS 溶液中平衡 1 h。取出样品,使用无尘纸吸去样品表面多余的 PBS 溶液,随后将样品浸泡在一定体积 2 mg/mL 的 BSA 溶液中,在 37 °C 保持 2 h。结束后,将样品取出,采用紫外可见分光光度计测量吸附后 BSA 溶液在 280 nm 处的吸光度值,对比 BSA 标准曲线得到 BSA 溶液浓度。通过以下公式计算样品

蛋白质吸附量:

$$Q = \frac{(C_2 - C_1)V}{A} \quad (2)$$

式中: Q 为样品蛋白质吸附量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; C_2 、 C_1 分别为吸附前、后 BSA 溶液质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为 BSA 溶液体积, mL ; A 为样品有效膜面积, cm^2 。

1.8 溶血测试

取新鲜大鼠血加入抗凝剂,离心去除血浆与白细胞后加入生理盐水稀释为 2% (体积分数) 的红细胞悬液。取 96 孔板加入 100 μL 红细胞悬液与 100 μL 生理盐水,放入长度为 0.5 cm 的待测样品,37 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温孵育 4 h,然后在 3 000 r/min 下离心 5 min。取上清液,在 540 nm 处测吸光度。阳性对照组为 100 μL 红细胞悬液与 100 μL 蒸馏水,阴性对照组为 100 μL 红细胞悬液与 100 μL 生理盐水。

1.9 全血接触测试

取改性前后的 PMP 中空纤维膜,将其浸泡在 PBS 溶液中平衡 1 h。取牛全血,加入一定量的

CaCl_2 平衡牛全血中抗凝剂的作用。将样品浸入牛全血中,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下以 150 r/min 速度振荡 1 h。取出样品后,用去离子水充分清洗表面以去除不稳定的血液成分,再将样品浸入 2.5% (质量分数) 的戊二醛中固定 2 h。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察比较改性前后样品表面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 改性条件调控

为优化浸涂改性的性能,采用不同浓度的 GA、PMLT 溶液对 PMP 中空纤维膜进行改性。FTIR 结果如图 2(a)、2(c) 所示。GA 溶液质量浓度自 5 mg/mL 起,改性膜在 1 600 cm^{-1} 、1 715 cm^{-1} 与 3 100~3 500 cm^{-1} 处分别出现了苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰、 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰与羟基的伸缩振动峰 [图 2(a)]。PMLT 溶液质量浓度大于 10 mg/mL 时,改性膜在 1 240 cm^{-1} 与 1 080 cm^{-1} 处出现了明显的特征峰 [图 2(c)],这归因于 $\text{O}-\text{P}=\text{O}$

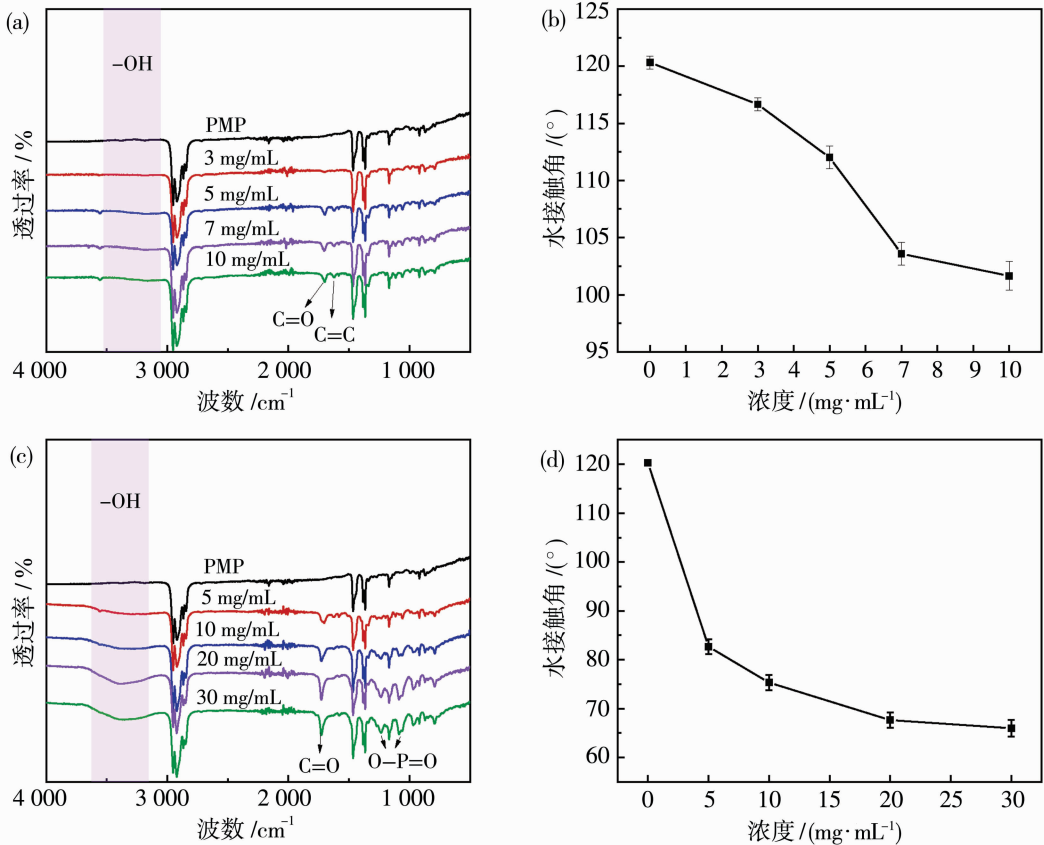


图 2 不同 GA 溶液浓度改性 PMP 膜的红外谱图(a)、水接触角变化(b);不同 PMLT 溶液浓度改性 PMP 膜的红外谱图(c)、水接触角变化(d)

Fig. 2 FTIR spectra (a) and water contact angles (b) of PMP membranes modified with different concentration of GA; FTIR spectra (c) and water contact angles (d) of PMP membranes modified with different concentration of PMLT

的非对称与对称拉伸振动。膜水接触角随 GA 溶液浓度增加而减小[图 2(b)],在 7 mg/mL 后趋于平缓,这是因为 GA 含有亲水性的酚羟基。涂覆 PMLT 涂层后,改性膜水接触角显著降低[图 2(d)],这是因为 PMLT 涂层含有大量亲水性 PC 基团, PMLT 溶液质量浓度大于 20 mg/mL 后改性膜水接触角趋于平缓。考虑到材料亲水性提升有利于改善血液相容性,而过厚的涂层会影响膜材料气体透过性能,后续实验中使用 7 mg/mL GA 溶液、20 mg/mL PMLT 溶液对 PMP 膜进行改性。

2.2 改性前后 PMP 中空纤维膜表征

为分析 GA@PMLT 涂层对 PMP 中空纤维膜表面和截面形貌的影响,分别对 PMP 原膜与 GA@PMLT 改性 PMP 膜进行 SEM 分析。如图 3(a)所示, PMP 膜表面光滑且无明显附着物,而 PMP@GA@PMLT 表面明显附着了一层聚合物涂层。观察了改性 PMP 膜的截面形貌[图 3(b)],改性后 PMP 膜的孔道结构与 PMP 原膜几乎一致,这说明涂层并不会影响其孔道结构。

对改性 PMP 膜的外表面与截面进行 EDS 分析。改性 PMP 膜外表面的 EDS 图谱[图 4(a)]显示含有一定量独属于涂层的元素,如 O、P、Si 等,而

如图 4(b)、4(c)所示,改性 PMP 膜截面中相应的元素含量极低,这证明了改性涂层存在于 PMP 膜表面,对截面影响甚小。

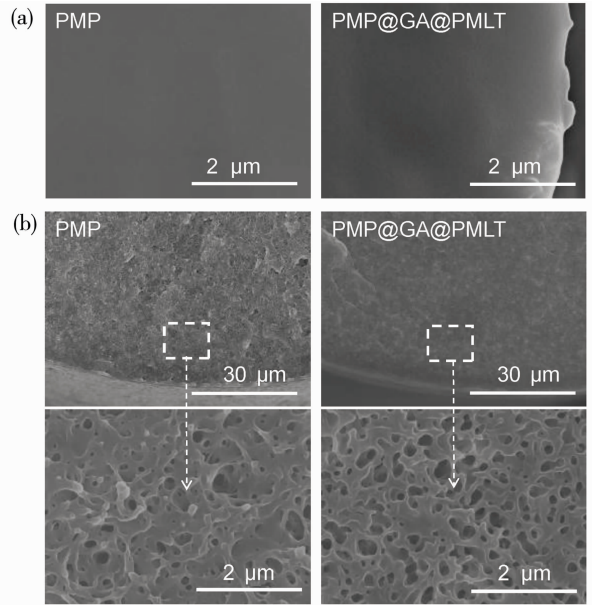


图 3 PMP 膜、PMP@GA@PMLT 的表面(a)、截面(b)SEM 图像

Fig. 3 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of PMP and PMP@GA@PMLT, respectively

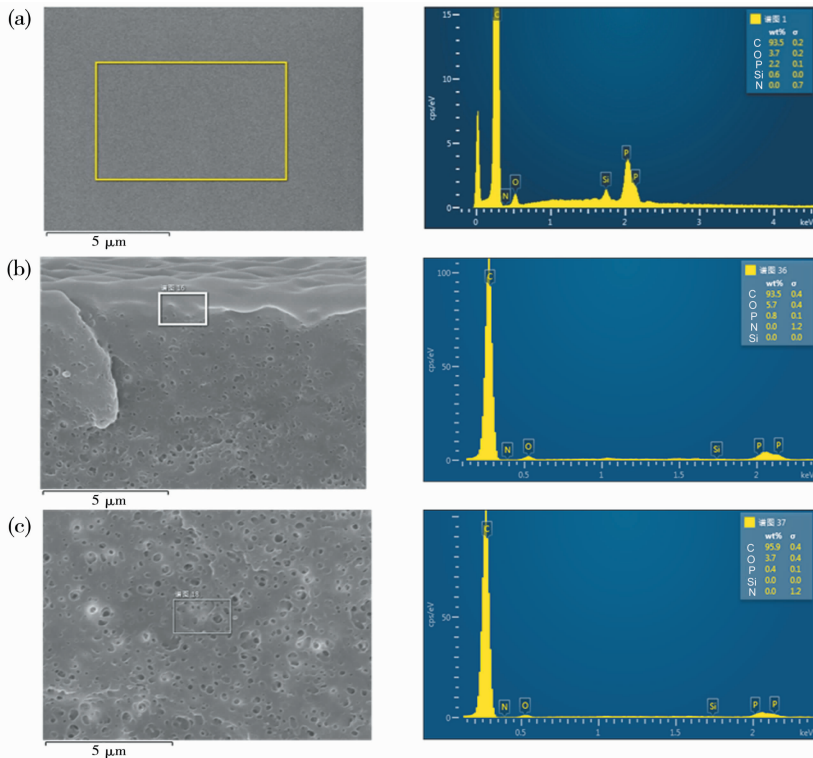


图 4 PMP@GA@PMLT 的表面(a)、截面靠近外表面(b)、截面(c)EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectra of surface (a), cross-section near surface (b) and cross-section (c) of PMP@GA@PMLT, respectively

图 5 为改性前后 PMP 中空纤维膜的 FTIR 与 XPS 结果。如图 5(a)所示, PMP 中空纤维膜经 GA@PMLT 涂层涂覆后, 在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 715\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现了苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰与 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 而 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰则归因于 $\text{O}-\text{P}=\text{O}$ 的非对称与对称拉伸振动, 这表明了 GA@PMLT 涂层的存在。此外, 通

过 XPS 分析了膜样品表面的化学性质, 与未改性的 PMP 膜相比, GA@PMLT 改性的 PMP 膜在 $133.3\ \text{eV}$ 处出现了 P 2p 的信号峰[图 5(c)], 同时在 $102.0\ \text{eV}$ 处出现了较强的 Si 2p 信号峰[图 5(d)], 这对应于 PMLT 中的 P、Si 元素。FTIR 与 XPS 的结果进一步证明了 GA@PMLT 涂层的成功涂覆。

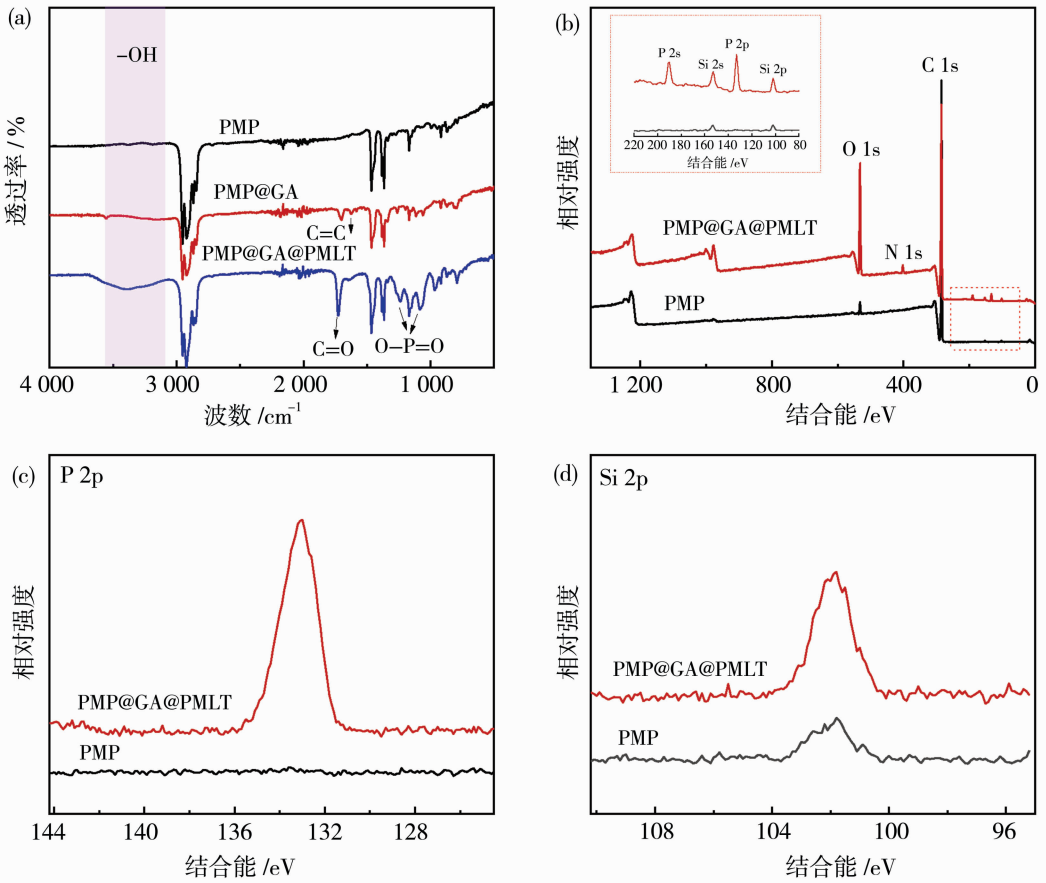


图 5 PMP 膜、PMP@GA、PMP@GA@PMLT 的红外谱图(a); PMP、PMP@GA@PMLT 的 XPS 全谱(b), P 2p 谱图(c)和 Si 2p 谱图(d)

Fig. 5 FTIR spectra of PMP, PMP@GA and PMP@GA@PMLT, respectively (a); XPS spectra of PMP and PMP@GA@PMLT, respectively (b); P 2p element (c) and Si 2p element (d) of PMP and PMP@GA@PMLT, respectively

2.3 气体通量

研究了改性涂层对 PMP 膜气体通量的影响。如图 6(a)所示, 随着 PMLT 溶液浓度增加, PMP 改性膜的 O_2 与 CO_2 气体通量均有下降的趋势, 在 PMLT 质量浓度为 $30\ \text{mg/mL}$ 时, 与 PMP 原膜相比, O_2 与 CO_2 气体通量分别下降 32.5% 与 23.8% 。PMP 氧合膜改性前后的孔径分布如图 6(b)所示, 改性后 PMP 膜平均孔径从 $0.076\ \mu\text{m}$ 下降至 $0.067\ \mu\text{m}$, 这与气体通量测试

结果相符。一般在临床使用中, 要求氧合器中气体通量在 $0.1\sim 100\ \text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{MPa})$ ^[16], 因此本工作中的改性膜的气体渗透性能是符合要求的。此外, 使用 $3\ \text{g/L}$ 的磷酸胆碱溶液模拟血浆进行抗血浆渗漏测试, 持续 6 h 后未发现膜组件截面有液体渗出, 证明改性膜具有良好的抗血浆渗漏性能。

2.4 涂层稳定性评估

涂层稳定性是涂层能持续发挥血液相容性能的

关键因素,因此有必要对涂层稳定性进行评价。如图 7(a)所示,随着 PMP 改性膜在生理盐水中振荡,其在红外谱图中位于 1 240、1 080 cm^{-1} 属于 O—P=O 的振动吸收峰强度略微变弱,但在 7 d 后仍明显可见。同时 PMP 改性膜的水接触角[图 7 (b)]在 2 d 后从原来的 62°增加至 71°,并在之后趋于稳定,这可能是由于膜表面仍存在少量的不稳定

涂层被清洗。总体而言,GA@PMLT 涂层能够在生理盐水的振荡下稳定存在。这归因于 PMLT 共聚物中 TSMA 单体的引入,在水环境下硅氧烷发生水解,形成活泼的羟基,这些羟基能与其他羟基反应,加热脱水后形成稳定的醚键,加之 GA 在 PMP 膜表面的沉积,使得 GA@PMLT 涂层与 PMP 膜之间具有良好的附着力。

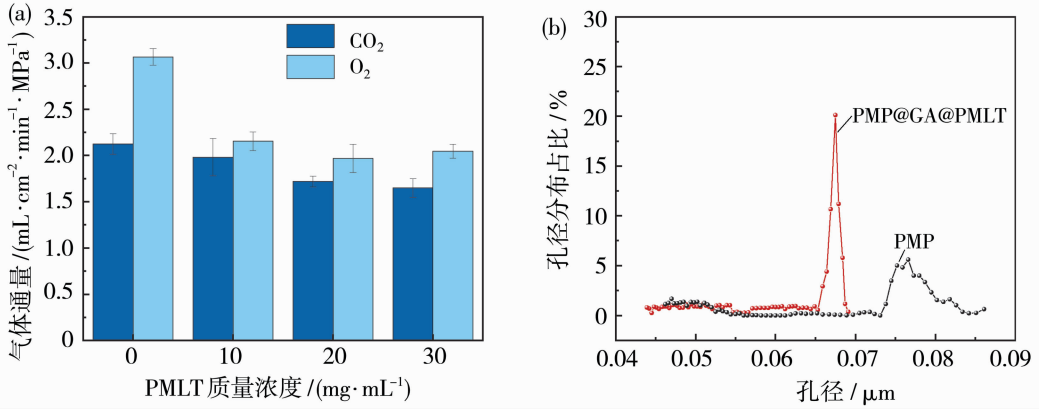


图 6 PMLT 溶液浓度对 PMP@GA@PMLT 气体通量影响(a);PMP 中空纤维膜与 PMP@GA@PMLT 的孔径分布图(b)
 Fig. 6 Effect of PMLT concentration on gas permeance of CO₂ and O₂ of PMP and PMP@GA@PMLT (a); pore-size distribution of the PMP HFMs and PMP@GA@PMLT, respectively (b)

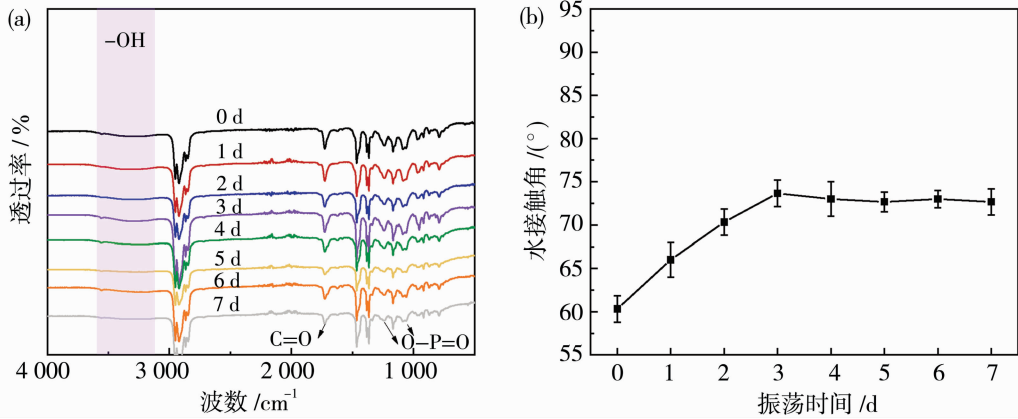


图 7 生理盐水振荡不同时间后 PMP@GA@PMLT 的红外谱图(a)、水接触角变化(b)
 Fig. 7 FTIR spectra (a) and water contact angles (b) of PMP@GA@PMLT after shaking with normal saline with different time

2.5 蛋白质吸附

血浆蛋白在材料表面的吸附现象是血栓形成的第一步。因此,有必要测试改性后 PMP 膜蛋白质吸附量以评估其血液相容性。结果如图 8(a)所示,随 PMLT 溶液浸涂的时间增长,PMP 改性膜水接触角降低,同时蛋白质吸附量总体呈下降趋势。同样,当改性 PMLT 溶液浓度增加,PMP 改性膜水接触角与蛋白质吸附量也随之降低[图 8(b)],且在质

量浓度为 20 mg/mL 时,蛋白质吸附量为 22.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,较原膜的 75.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 降低了 71%。总之,所有 GA@PMLT 改性膜的蛋白质吸附量都低于改性前的 PMP 膜,且蛋白质吸附量的变化与改性膜的亲水性变化密切相关,这可以解释为改性膜表面含有的丰富 PC 基团在使得 PMP 膜亲水性提升的同时,在膜表面与水分子通过氢键、静电作用结合,形成了水化层,从而阻止蛋白质的不可逆黏

附^[16]。

2.6 溶血率及全血接触污染评估

测试了 PMP 原膜与改性膜的溶血率,结果如图 9(a)所示。改性膜溶血率为 0.15%,较原膜(0.75%)降低了 80%,这是因为 PMLT 涂层提高了 PMP 膜的亲水性,改性后的 PMP 膜表面形成了一层水化层,使溶血率降低。总之,所有膜样品的溶血率均低于 5%,符合 ISO10993-4 要求。为进一步

验证改性膜与血液接触时的血液相容性能,更接近实际应用的情况,对 PMP 原膜与改性膜进行了全血接触实验。如图 9(b)所示,GA@PMLT 改性膜经过 2 h 的全血接触实验后,其表面是干净整洁的,基本没有血液组织的残留。相比之下,未经改性的 PMP 膜在与血液接触后,其表面残留有一层明显的血栓层[图 9(c)],证明 GA@PMLT 涂层改善了 PMP 膜的血液相容性。

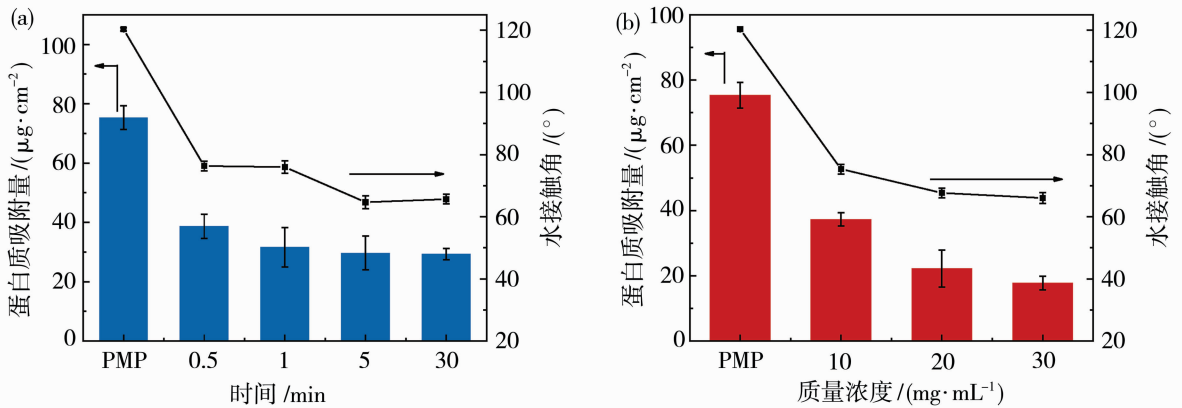


图 8 PMLT 改性时间(a)、PMLT 溶液浓度(b)对 PMP@GA@PMLT 蛋白质吸附量及水接触角的影响
Fig. 8 Effects of PMLT modification time (a) and PMLT concentration (b) on protein adsorption and water contact angles of PMP and PMP@GA@PMLT

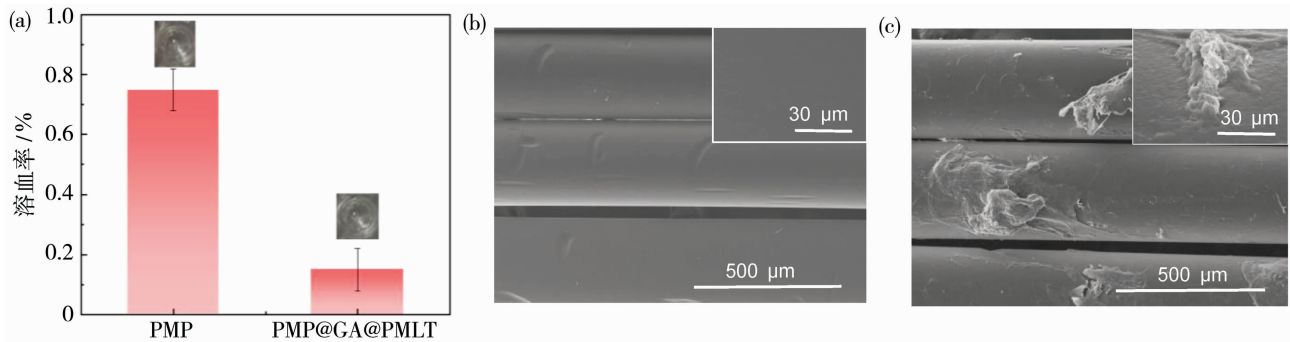


图 9 PMP 膜、PMP@GA@PMLT 的溶血率(a);PMP@GA@PMLT(b)、PMP 膜(c)在全血接触 2 h 后的表面 SEM 图像
Fig. 9 Hemolysis rate of PMP and PMP@GA@PMLT (a);SEM images of surface of PMP@GA@PMLT (b) and PMP (c) after 2 h whole blood contact

3 结论

综上所述,本研究提出了一种 PMP 中空纤维膜血液相容性修饰方法,通过先沉积 GA 涂层,为材料表面提供反应位点,再接枝 PMLT 共聚物以制备 GA@PMLT 抗血栓涂层。SEM、FTIR、XPS 和水接触角的结果均验证了涂层在 PMP 膜表面的形成。GA@PMLT 涂层并不影响 PMP 膜的孔结构,改性 PMP 膜 O_2 气体通量下降范围在 35%以内,仍

满足临床使用中氧合器的气体通量要求。此外,GA@PMLT 涂层与 PMP 膜之间具有良好的附着力,在生理盐水清洗一周后,仍能稳定在材料表面。当 PMLT 溶液质量浓度为 20 mg/mL 时,改性膜蛋白质吸附量为 $22.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,较原膜下降了 71%;溶血测试与全血接触实验结果也进一步证明了改性 PMP 膜血液相容性的提升。总之,本研究为氧合膜血液相容性修饰提供了一种新的思路,且有望扩展到其他生物医用材料的表面修饰。

参考文献:

- [1] Hong X, Xiong J, Feng Z, *et al.* Extracorporeal membrane oxygenation (ECMO): Does it have a role in the treatment of severe COVID-19[J]. *Int J Infect Dis*, 2020, 94: 78-80.
- [2] Evseev A K, Zhuravel S V, Alentiev A Y, *et al.* Membranes in extracorporeal blood oxygenation technology [J]. *Membr Sci Technol*, 2019, 1(4): 201-211.
- [3] He T, He J, Wang Z, *et al.* Modification strategies to improve the membrane hemocompatibility in extracorporeal membrane oxygenator (ECMO)[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4: 847-864.
- [4] Li L, Yang L, Liao Y, *et al.* Superhydrophilic versus normal polydopamine coating: A superior and robust platform for synergistic antibacterial and antithrombotic properties[J]. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126196.
- [5] Yi E, Kang H S, Lim S M, *et al.* Superamphiphobic blood-repellent surface modification of porous fluoropolymer membranes for blood oxygenation applications[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648: 120363.
- [6] Feng J, Wang J, Wang H, *et al.* Multistage anticoagulant surfaces: A synergistic combination of protein resistance, fibrinolysis, and endothelialization [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15 (30): 35860-35871.
- [7] Zhang Y Q, Man J, Liu J N, *et al.* Construction of the mussel-inspired PDAM/lysine/heparin composite coating combining multiple anticoagulant strategies[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15 (23): 27719-27731.
- [8] He T, Yu S, He J, *et al.* Membranes for extracorporeal membrane oxygenator (ECMO): History, preparation, modification and mass transfer[J]. *Chin J Chem Eng*, 2022, 49: 46-75.
- [9] Huang X, Wang W P, Zheng Z, *et al.* Surface monofunctionalized polymethyl pentene hollow fiber membranes by plasma treatment and hemocompatibility modification for membrane oxygenators[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 362(30): 355-363.
- [10] 杜昱华. 磷脂仿生改性聚醚砜膜的制备及其血液相容性研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2023.
- [11] Shiose A, Takaseya T, Hi K, *et al.* In vivo evaluation of a new surfactant polymer coating mimicking the glycocalyx of endothelial cells[J]. *ASAIO J*, 2011, 57 (5): 395-398.
- [12] Nassarawa S S, Nayik G A, Gupta S D, *et al.* Chemical aspects of polyphenol-protein interactions and their antibacterial activity[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2023, 63(28): 9482-9505.
- [13] Wen Y H, Wang J, Wang F, *et al.* Recent advances in membranes modified with plant polyphenols in wastewater treatment: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 334(14): 125861.
- [14] 王彦兵. 仿细胞膜结构聚合物改性人工肺研究[D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [15] Sileika T S, Barrett D G, Zhang R, *et al.* Colorless multifunctional coatings inspired by polyphenols found in tea, chocolate, and wine[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(41): 10766-10770.
- [16] He T, Wang X Y, Sun Z Y, *et al.* Improvement hemocompatibility of antithrombotic PMP hollow fiber membranes based on the modification of zwitterionic polymer in ECMO application[J]. *J Membr Sci*, 2024, 704: 122891.

Research on surface modification of poly-4-methyl-1-pentene hollow fiber oxygenation membranes

TONG Tong¹, ZHAO Wenjing², LIU Chunling³, YU Zhuangzhuang¹,
ZHA Shangwen², ZHANG Shenxiang¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China; 2. Shanghai Eco Polymer Sci & Tech Co., Ltd., Shanghai 201306, China; 3. Jiangsu Sujing Group Co., Ltd., Suzhou 215123, China)

Abstract: Poly-4-methyl-1-pentene (PMP) hollow fiber membrane, as the third generation oxygenation membrane, has the advantages of preventing plasma leakage and high gas permeability. However, the poor blood compatibility has become a key issue that restricts long-term use in ECMO. In order to improve

