

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



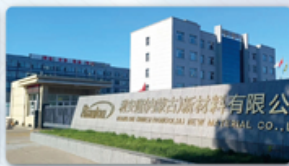
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证



## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



# HEMA 改性 PDMS/PES 复合膜制备及 化学吸附蛋白性能

张芮萌<sup>1</sup>, 于奕菲<sup>2</sup>, 陈星宇<sup>2</sup>, 武俊良<sup>2</sup>, 张心芦<sup>1</sup>, 张秀娟<sup>1,3\*</sup>

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室 化工海洋与生命学院, 辽宁 盘锦 124221; 2. 大连理工大学 莱斯特国际学院, 辽宁 盘锦 124221; 3. 大连理工大学 膜科学与技术研究开发中心, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 以甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为原料, 通过共聚反应制备了两亲性聚合物 HEMA-PDMS, 将其涂覆在经聚乙二醇 (PEG) 造孔和相转化法得到的聚醚砜 (PES) 微孔支撑基膜表面, 制备了 HEMA-PDMS/PES 复合膜。利用 SEM、FTIR、水接触角测定仪和 TGA 对其进行了表征与测试, 通过气体渗透性实验和溶血率评价了 HEMA-PDMS/PES 复合膜的 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 渗透率以及溶血性能, 考察了吸附温度、吸附时间及牛血清白蛋白 (BSA) 质量浓度对其吸附性能的影响, 探究了其吸附动力学和热力学过程。结果表明, HEMA-PDMS/PES 复合膜表面致密无缺陷, 400 °C 前无质量损失, 其表面水接触角约为 40°; HEMA-PDMS/PES 复合膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率是 O<sub>2</sub> 渗透率的 6.53 倍, 并具备较低的溶血率 (0.207%~0.434%); 与未经改性的 PDMS/PES 复合膜相比, HEMA-PDMS/PES 复合膜的 BSA 最大吸附量最多降低了 13.494%; HEMA-PDMS/PES 复合膜的吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型和准二级动力学吸附模型, 其对 BSA 的吸附过程为化学吸附, BSA 的极性基团与 HEMA 极性基团相互作用形成的氢键导致 BSA 吸附在膜表面。

**关键词:** 甲基丙烯酸羟乙酯; 聚二甲基硅氧烷; 蛋白吸附; 亲水改性; 化学吸附; 生物工程

中图分类号: TB383.2; O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1779-08

## Preparation and protein adsorption properties of HEMA modified PDMS/PES composite membranes

ZHANG Ruimeng<sup>1</sup>, YU Yifei<sup>2</sup>, CHEN Xingyu<sup>2</sup>, WU Junliang<sup>2</sup>,  
ZHANG Xinlu<sup>1</sup>, ZHANG Xiujuan<sup>1,3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Ocean and Life Science, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China; 2. Leicester International Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China; 3. R & D Center of Membrane Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** HEMA-PDMS/PES composite membrane was synthesized by coating amphiphilic polymer HEMA-PDMS, which was obtained from copolymerization of hydrophilic hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS), onto the surface of microporous polyethersulfone (PES) substrate membrane, which was fabricated by phase inversion using polyethylene glycol (PEG) for pore formation. The HEMA-PDMS/PES composite membranes were characterized via SEM, FTIR, water contact angle measuring instrument and TGA. The CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> permeability as well as the hemolytic performance of the HEMA-PDMS/PES composite membranes were evaluated via gas permeability experiments and hemolysis rate analysis. The effects of adsorption temperature, adsorption time, and mass concentration of bovine serum albumin (BSA) on the BSA adsorption

收稿日期: 2024-09-05; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240679

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (2023-MS-114)

作者简介: 张芮萌 (2003—), 女, 硕士生, E-mail: 894199952@qq.com. 联系人: 张秀娟 (1978—), 女, 博士, 副教授, E-mail: xiujuanzhang@dlut.edu.cn.

performance of the composite membrane were analyzed, while the adsorption kinetics and thermodynamic processes were explored. The results indicated that the HEMA-PDMS/PES composite membranes showed dense and defect-free surface, with no mass loss before 400 °C, and a surface water contact angle of approximately 40°. Meanwhile, the HEMA-PDMS/PES composite membranes exhibited CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> selectivity of 6.53 and low hemolysis rate (0.207%~0.434%). Compared with that of the unmodified PDMS/PES composite membrane, the maximum BSA adsorption capacity of the HEMA-PDMS/PES composite membrane was reduced by up to 13.494%. The adsorption isotherm of the HEMA-PDMS/PES composite membrane conformed to the Langmuir adsorption model and pseudo-second-order kinetics adsorption. The BSA adsorption process was chemical adsorption, which was attributed to the hydrogen bonds formed among the polar groups of BSA and HEMA causing BSA to adsorb on the membrane surface.

**Key words:** hydroxyethyl methacrylate; polydimethylsiloxane; protein adsorption; hydrophilic modification; chemisorption; biological engineering

体外膜氧合器 (ECMO) 是心肺疾病重症患者最重要的生命支持设备<sup>[1]</sup>, 对挽救危重症患者生命起着至关重要的作用<sup>[2]</sup>。ECMO 的核心部件为氧合膜, 它在体外可以实现患者静脉血中 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的气体交换, 提供体外呼吸支持<sup>[3]</sup>。在血液循环氧合的过程中, 血液与氧合膜表面直接接触, 如果膜的血液相容性不理想, 容易在膜表面发生血浆蛋白吸附, 进而激活凝血反应形成血栓, 极大地降低氧合效率, 同时增加患者的死亡风险。

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 具有较好的气体渗透率和生理惰性, 最早用于制备氧合膜材料<sup>[4-6]</sup>, 但 PDMS 表面的疏水特性会导致血浆蛋白吸附及血小板黏附等不良反应。研究表明, 利用甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 对 PDMS 进行亲水改性<sup>[7-9]</sup>, 可以得到甲基丙烯酸羟乙酯-聚二甲基硅氧烷 (HEMA-PDMS) 共聚物, 由其制备的 HEMA-PDMS 膜表面具有良好的亲水性, 且更加光滑, 表面自由能更低, 能减少蛋白质和血小板的黏滞与聚集<sup>[10-11]</sup>, 提高膜材料表面的血液相容性。但 HEMA-PDMS 膜表面的蛋白吸附机理尚不明确。

本文拟通过考察 HEMA-PDMS 膜表面在不同条件下的蛋白吸附情况, 探究亲水性材料 HEMA 改性 PDMS 对血液相容性的影响。同时, 利用 Langmuir 模型和 3 种动力学模型拟合, 推测血浆蛋白在 HEMA-PDMS 膜表面的吸附机理。以期为提高体外氧合膜材料血液相容性提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PDMS [RBG-0614, 数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 为 5500], AR, 山东东岳化工有限公司; 聚醚砜 (PES,  $M_n$  为 30000)、HEMA、偶氮二异丁腈 (AIBN)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), AR,

上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙二醇 (PEG,  $M_n=1000$ ), 北京索莱宝科技有限公司; 硅酸四乙酯 (TESO, 质量分数 98%)、牛血清白蛋白 (BSA), 盐城赛宝生物科技有限公司; 十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液 (质量分数 2%), AR, 北京金克隆生物技术有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、异辛烷, AR, 天津市大茂化学试剂厂; 氯化钠注射液 (质量分数 0.9%), 辽宁明康制药有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DEBTDL)、磷酸盐缓冲溶液 (PBS, pH=7.2~7.4)、新西兰兔全血 (肝素抗凝), 上海麦克林生化科技股份有限公司。

Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SL200KB 手动型 3D 接触角测量仪, 美国 Kino 公司; Q50 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA Instruments 公司; X-3 型紫外-可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司。

### 1.2 方法

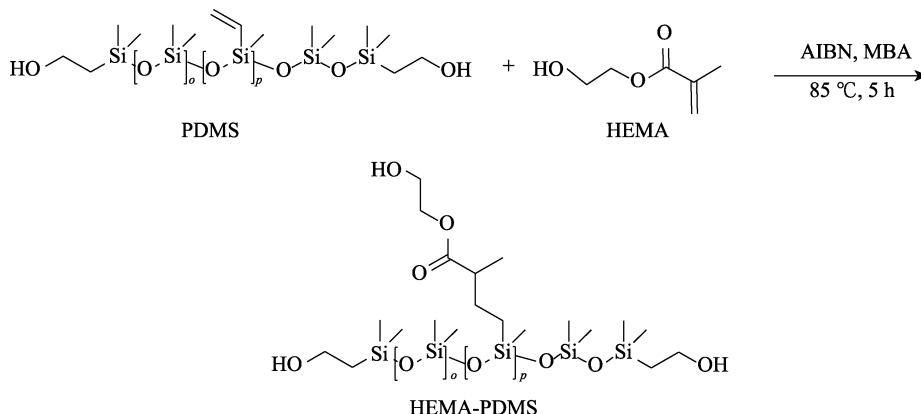
#### 1.2.1 PES 微孔支撑基膜的制备

首先, 将 PES 置于烘干箱中在 120 °C 下干燥 12 h。然后, 将 PEG (造孔剂) 和 PES 搅拌溶解于 DMF 中, 得到 PEG 和 PES 质量分数分别为 5% 和 15% 的 PES 多孔支撑基膜溶液, 超声 (100 W) 静置 2 h。采用台式平板刮膜机进行刮膜操作, 利用相转化法, 得到厚度为 25 μm 的 PES 微孔支撑基膜。

#### 1.2.2 HEMA-PDMS 溶液的制备

通过自由基共聚反应改性 PDMS, 具体步骤为: 常温下, 将 0.9 g 的 PDMS 溶解于 130 mL 异辛烷中, 然后将其充分混合并加入到配置冷凝管的三口烧瓶中, 通入氮气保护, 5 min 后, 分别添加 1% (以 HEMA 质量为基准, 下同) 的偶氮二异丁腈 (引发剂) 0.0103 g 和 1.5% 的 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (催化剂)

0.0145 g, 得到质量分数为 1% 的 PDMS 溶液, 并按  $m(\text{PDMS}) : m(\text{HEMA}) = 1.0 : 0.9$  的比例滴加 HEMA, 滴加完毕, 升温至 85 °C 反应 5 h, 反应结束后, 静置冷却到室温, 得到质量分数为 1% 的 HEMA-PDMS 溶液。



调整 PDMS 的质量 (1.8、3.6 和 5.4 g), 并按  $m(\text{PDMS}) : m(\text{HEMA}) = 1.0 : 0.9$  的比例滴加 HEMA, 分别制备质量分数为 2%、4% 和 6% 的 HEMA-PDMS 溶液, 其合成路线如下所示。

### 1.2.3 PDMS 致密功能层涂覆

首先, 按  $m(\text{HEMA-PDMS}) : m(\text{TEOS}) : m(\text{DEBTDL}) = 25 : 10 : 1$ , 向质量分数为 1% 的 HEMA-PDMS 溶液中依次缓慢地逐滴滴加 TEOS 交联剂和 DEBTDL 催化剂并搅拌 (为了防止 PDMS 过度交联出现团聚)。滴加完毕, 经超声脱泡后, 得到分散均匀的涂膜液。然后, 将涂膜液倒入涂膜槽中, 将 PES 微孔支撑基膜光滑的一侧浸入其中, 使得涂膜液均匀地涂覆在 PES 基膜表面, 涂覆时间约为 2~3 s, 并且保证基膜与涂膜液之间无气泡产生。此后, 将涂覆完的膜置于 85 °C 的烘箱中 2 h, 压平, 获得 HEMA-PDMS/PES 复合膜 (图 1), 记为 1H-P/P。

采用与制备 1H-P/P 相同的方法和步骤, 调整 HEMA-PDMS 溶液质量分数为 2%、4%、6%, 获得 HEMA-PDMS/PES 复合膜分别记为 2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P; 调整 PDMS 溶液为质量分数为 2%、4%、6%, 未加入 HEMA、交联剂和引发剂, 获得 PDMS/PES 复合膜分别记为 2P/P、4P/P 和 6P/P。

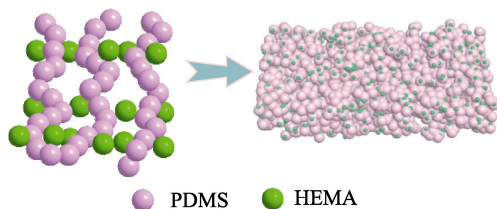


图 1 HEMA-PDMS 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of HEMA-PDMS

### 1.3 表征与测试

SEM 测试: 液氮脆断, 采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ , 电子加速电压 5.0 kV。FTIR

测试: 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。接触角测试: 采用接触角测量仪对 PDMS/PES、HEMA-PDMS/PES 复合膜表面的亲疏水性进行测试。TGA 测试: 氮气氛围, 升温速率 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围 25~900  $^\circ\text{C}$ 。

气体渗透性能测试: 常温下, 通过自制气体测试装置<sup>[7]</sup>对复合膜 (直径 1 cm 的小圆片) 进行气体渗透性测试, 膜池进气侧测试压力为 0.1 MPa (表压), 渗透侧压力为常压, 通过皂泡流量计对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  的气体渗透性能及复合膜的气体渗透选择性进行测定, 并根据公式 (1) 计算气体渗透率。

$$J = \frac{273.15 \times 0.1 \times \Delta V}{(273.15 + \theta) \times A \times t \times (\Delta p \times 76)} \quad (1)$$

式中:  $J$  为气体渗透率, GPU (气体渗透单位);  $\Delta V$  为通过气体流量计的气体体积,  $\text{cm}^3$ ;  $\theta$  为测试温度, 25  $^\circ\text{C}$ ;  $A$  为膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为气体通过流量计所用的时间, s;  $\Delta p$  为膜池进气口与渗透侧的跨膜压差, MPa。

根据公式 (2) 计算复合膜气体渗透选择性 ( $\alpha$ )。

$$\alpha = \frac{J_{\text{CO}_2}}{J_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

式中:  $J_{\text{CO}_2}$ 、 $J_{\text{O}_2}$  分别为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  渗透率, GPU。

溶血性能测试: 通过溶血率来评价复合膜对红细胞的相容性。在 10 mL 新西兰兔全血中加入 60 mL 生理盐水稀释后作为阳性对照; 在 10 mL 新西兰兔全血中加入 60 mL 去离子水稀释后作为阴性对照。将复合膜裁成直径 1 cm 的圆片, 依次在生理盐水和 PBS 中, 于 37  $^\circ\text{C}$  下各浸泡 48 h, 然后, 取 5 mL 阳性对照, 在 37  $^\circ\text{C}$  下孵化 2 h, 于 3000 r/min 离心 10 min,

取上清液作为样品。用紫外-可见分光光度计分别测定阳性对照、阴性对照和样品在 545 nm 波长下的吸光度。根据公式 (3) 计算复合膜的溶血率 (HR, %)。

$$HR / \% = \frac{D_t - D_{nc}}{D_{pc} - D_{nc}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $D_t$  为样品的吸光度;  $D_{nc}$  为阴性对照吸光度;  $D_{pc}$  为阳性对照吸光度。

蛋白吸附性能测试: 用与人血清白蛋白相对分子质量和 Stokes 半径接近的 BSA<sup>[12-13]</sup> 进行膜表面蛋白吸附实验。将 PDMS/PES 复合膜和 HEMA-PDMS/PES 复合膜分别裁切成直径为 1 cm 的圆片置于离心管中, 在 37 °C 水浴环境中用生理盐水浸洗 48 h, 然后在 PBS 中浸洗 48 h。再将其浸泡在质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液中, 在 37 °C 温育 2 h, 然后用新鲜 PBS 漂洗, 最后用 3 mL 质量分数 2% 的 SDS 溶液轻轻搅拌 30 min, 以确保蛋白质完全解吸。通过紫外-可见分光光度法测定白蛋白溶液在 280 nm 处的吸光度, 再根据吸光度 ( $y$ )-白蛋白质量浓度 ( $x$ ,  $\mu\text{g/mL}$ ) 标准曲线方程  $y=0.00061x-0.00314$  ( $R^2=0.99888$ ) 得到吸附液中白蛋白质量浓度, 根据公式 (4) 计算 BSA 平衡吸附量。

$$q = \frac{\rho V}{S} \quad (4)$$

式中:  $q$  为 BSA 平衡吸附量,  $\mu\text{g/cm}^2$ ;  $\rho$  为吸附液白蛋白质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $V$  为吸附液的体积, mL;  $S$  为膜的表面积,  $\text{cm}^2$ 。

#### 1.4 蛋白吸附因素实验

采用 Langmuir 模型 [公式 (5)] 建立吸附等温线。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \rho K_a} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

式中:  $q$  为蛋白平衡吸附量,  $\mu\text{g/cm}^2$ ;  $\rho$  为吸附液蛋白质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $q_m$  为蛋白最大吸附量,  $\mu\text{g/cm}^2$ ;  $K_a$  为吸附平衡常数,  $\text{mL}/\mu\text{g}$ 。

将 2P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 4 种复合膜裁成直径 1 cm 小圆片, 置于 3 mL 不同质量浓度 (500、750、1000、1250、1500  $\mu\text{g/mL}$ ) BSA 溶液中培育 2 h, 通过测定 BSA 吸附量, 根据吸附量与 BSA 溶液质量浓度绘制复合膜对 BSA 质量浓度的吸附等温线, 考察 BSA 质量浓度对蛋白吸附性能的影响。

在 37 °C 下测定 4H-P/P 对 3 mL BSA 溶液 (质量浓度为 1 g/mL) 的吸附速率以及分别在吸附时间为 0.5、1、2、4、8、12、24 和 48 h 时的平衡吸附量, 探究吸附时间对蛋白吸附性能的影响。

分别在 27、32、37、42、47 °C 下, 将 PES 基

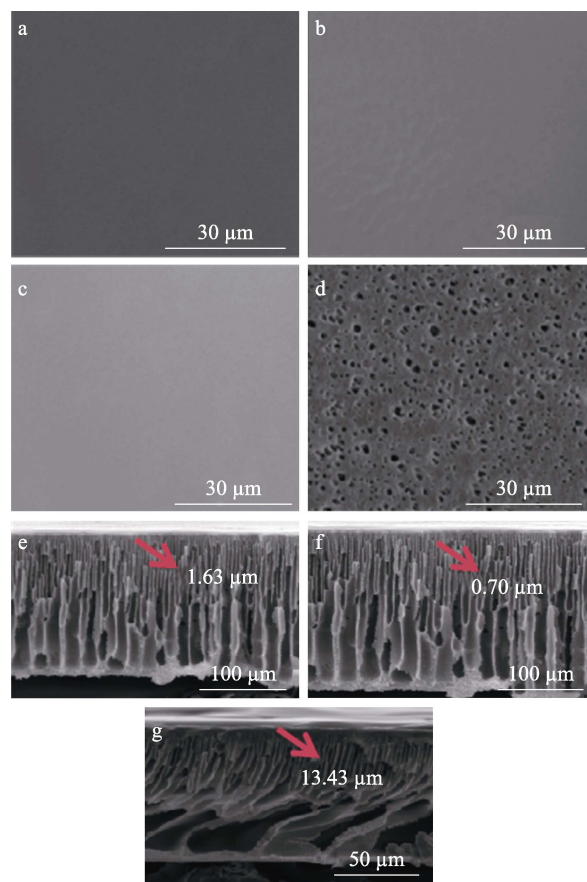
膜、2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P、6H-P/P 复合膜置于 3 mL 质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液中培育 2 h 后, 测定蛋白吸附量, 考察温度对蛋白吸附性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 SEM

图 2 为 PES 基膜的表面以及 2P/P、2H-P/P 和 4H-P/P 的表面和断面 SEM 图。



a、e—2P/P; b、f—2H-P/P; c、g—4H-P/P; d—PES

图 2 不同膜表面 (a~d) 和断面 (e~g) 的 SEM 图  
Fig. 2 Surfaces (a~d) and sections (e~g) SEM images of different membranes

从图 2a~d 可以看出, PDMS 和 HEMA-PDMS 在 PES 基膜表面成功地涂覆, 表面光滑致密, 无缺陷。从图 2e~g 可以看出, PES 基膜大空腔指状孔中并未出现明显的孔渗, 且与致密功能层之间存在明显的界线。

#### 2.1.2 FTIR

图 3 为 PDMS 和 HEMA-PDMS 的 FTIR 谱图。

从图 3 可以看出, HEMA-PDMS 的 FTIR 谱图中, 1750  $\text{cm}^{-1}$  处为 HEMA-PDMS 中 COOR 键的伸

缩振动吸收峰, 该峰与 PDMS 中  $1640\text{ cm}^{-1}$  处支链上的 C=C 键伸缩振动吸收峰相对应, 但稍有偏移, 表明 HEMA 与 PDMS 侧链上的乙烯基团成功反应。HEMA-PDMS 在  $1260$  和  $1026\text{ cm}^{-1}$  处还出现了 PDMS 所特有的 Si—C 和 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰, 证实共聚反应只发生在侧链乙烯基上, 未改变 PDMS 主链的构型。

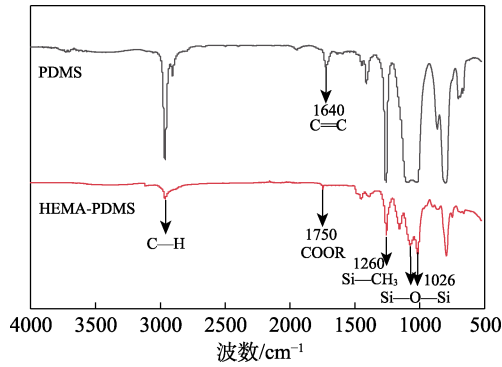


图 3 PDMS 和 HEMA-PDMS 的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of PDMS and HEMA-PDMS

### 2.1.3 TGA

图 4 为 PES 基膜、2P/P、2H-P/P、4H-P/P、6H-P/P 的 TGA 曲线。

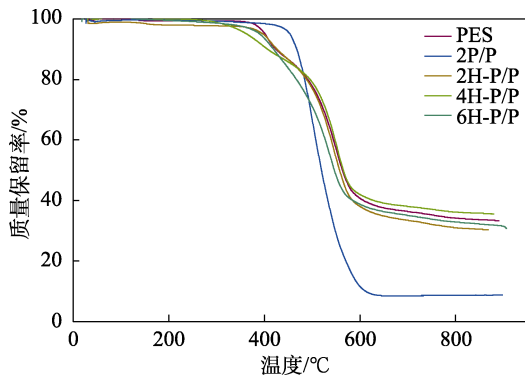
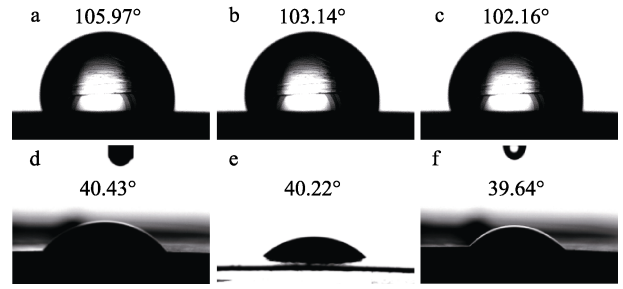


图 4 PES 基膜、2P/P、2H-P/P、4H-P/P、6H-P/P 的 TGA 曲线  
Fig. 4 TGA curves of PES, 2P/P, 2H-P/P, 4H-P/P and 6H-P/P

从图 4 可以看出, 2H-P/P、4H-P/P、6H-P/P 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右开始出现质量损失,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右停止分解, 表明复合膜的热稳定性好, 完全可以用于人体体温环境。2H-P/P、4H-P/P、6H-P/P 的 TGA 曲线与 PES 趋势大致相同, 这是因为, HEMA-PDMS 所建立的致密功能层较薄, 在复合膜中质量分数较小。而 2P/P 在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始出现质量损失,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右停止分解。

### 2.1.4 水接触角

图 5 为 2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的水接触角测定结果。



a—2P/P; b—4P/P; c—6P/P; d—2H-P/P; e—4H-P/P; f—6H-P/P  
图 5 复合膜表面的水接触角

Fig. 5 Water contact angle of composite membranes surface

从图 5 可以看出, PDMS/PES 复合膜 (2P/P、4P/P、6P/P) 的水接触角分别为  $105.97^{\circ}$ 、 $103.14^{\circ}$ 、 $102.16^{\circ}$ , 均表现为疏水性; 而 HEMA-PDMS/PES 复合膜 (2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P) 的水接触角分别为  $40.43^{\circ}$ 、 $40.22^{\circ}$ 、 $39.64^{\circ}$ , 约为  $40^{\circ}$ , 均表现为亲水性, 结果表明, 通过化学共聚反应将 HEMA 与 PDMS 键合, 可以改变 PDMS 原有的疏水特性, 建立了亲水性膜表面<sup>[14]</sup>。3 种 HEMA-PDMS/PES 复合膜的表面水接触角均约为  $40^{\circ}$ , 表明其受到 HEMA-PDMS 溶液质量分数 (2%~6%) 的影响较小。这是因为, HEMA 和 PDMS 共聚反应形成了两性材料, 涂覆于微孔支撑基膜表面时, HEMA 与 PDMS 的分布固定, 与涂层所用 HEMA-PDMS 溶液的质量分数无关, 所以膜表面水接触角与涂层质量分数关系不大。

### 2.2 气体渗透性能测试结果分析

图 6 为 2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的  $\text{CO}_2$  渗透率和气体渗透选择性测试结果。

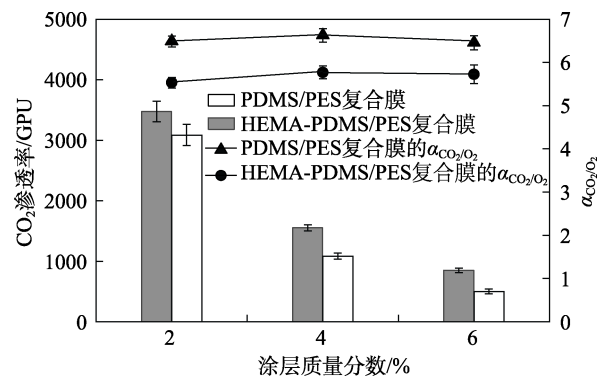


图 6 2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的  $\text{CO}_2$  渗透率和气体渗透选择性  
Fig. 6  $\text{CO}_2$  permeability and gas permeability selectivity of 2P/P, 4P/P, 6P/P, 2H-P/P, 4H-P/P and 6H-P/P

从图 6 可以看出, 随着 PDMS/PES 或 HEMA-PDMS/PES 溶液质量分数 (2%~6%) 的增大, 所制备复合膜的  $\text{CO}_2$  渗透率逐渐降低, 这是因为, PDMS/PES 或 HEMA-PDMS/PES 溶液质量分数的增

加加厚了致密功能层的厚度, 导致气体传递阻力增大。从图 6 还可以看出, PDMS/PES 或 HEMA-PDMS/PES 溶液质量分数相同的条件下, 所制备的 HEMA-PDMS/PES 复合膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率小于 PDMS/PES 复合膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率, 但是气体渗透选择性增加, HEMA-PDMS/PES 复合膜的 CO<sub>2</sub> 渗透率是 O<sub>2</sub> 渗透率的 6.53 倍。这可能是因为, 一方面, HEMA-PDMS 复合膜表面上 HEMA 的引入提供了额外空间位阻, 从而导致 CO<sub>2</sub> 渗透率降低; 另一方面, HEMA-PDMS 溶液的黏度较 PDMS 溶液低, 可能导致涂层溶液在涂覆过程中更容易渗透到 PES 基膜的微孔中, 从而导致膜气体传递阻力增加, 降低气体渗透性。气体渗透选择性的提高归因于 HEMA 中羟基与 CO<sub>2</sub> 之间的亲和作用, 促进了 CO<sub>2</sub> 在膜中的吸附与溶解。

### 2.3 溶血性能测试结果分析

图 7 为 2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的溶血率测定结果。

溶血率是用于评价材料血液相容性的指标之一。根据 ISO 10993—2017《医疗器械生物学评价》中第 4 部分血液相互作用实验选择标准规定, 生物医用材料的溶血率要 <5%<sup>[15]</sup>。

从图 7 可以看出, 与 PDMS/PES 复合膜 (2P/P、4P/P、6P/P) 的溶血率 (0.521%~0.668%) 相比, HEMA-PDMS/PES 复合膜 (2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P) 的溶血率 (0.207%~0.434%) 明显降低。这是因为, 亲水性 HEMA 的引入降低了复合膜的界面张力, 减少了红细胞的破裂, 进而降低了溶血率。

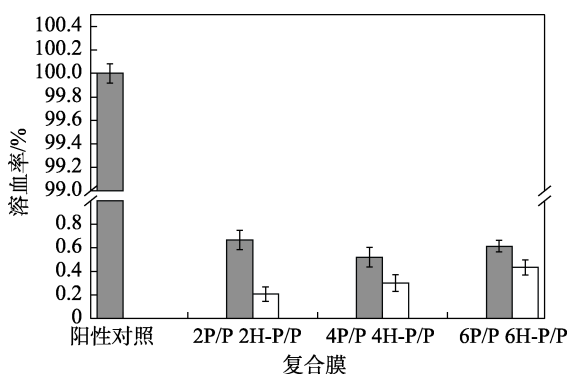


图 7 2P/P、4P/P、6P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的溶血率

Fig. 7 Hemolysis ratios of 2P/P, 4P/P, 6P/P, 2H-P/P, 4H-P/P and 6H-P/P

### 2.4 蛋白吸附性能测试结果分析

#### 2.4.1 BSA 质量浓度的影响

图 8 为 2P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 对不同质量浓度 BSA 的吸附量。

从图 8 可以看出, 随着 BSA 质量浓度的增大,

4 种复合膜的表面吸附量持续提高。

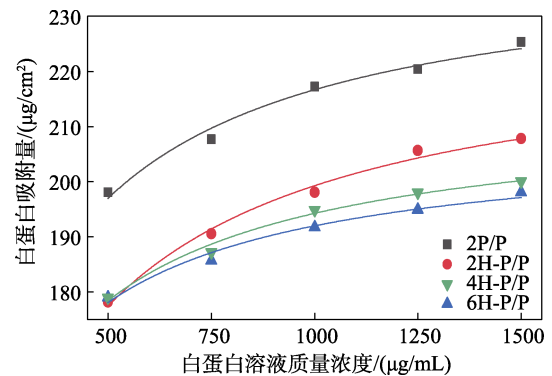


图 8 2P/P、2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 对不同质量浓度 BSA 的吸附量

Fig. 8 Adsorption capacity of BSA at different mass concentrations by 2P/P, 2H-P/P, 4H-P/P and 6H-P/P

根据 Langmuir 模型建立的吸附等温线方程计算结果 (表 1) 可以看出, BSA 在复合膜表面的吸附高度符合 Langmuir 等温吸附模型 ( $R^2$  均 > 0.97), 表明吸附过程为化学吸附。与 2P/P 相比, 2H-P/P、4H-P/P 和 6H-P/P 的  $q_m$  分别减少了 5.612%、11.441% 和 13.494%。结果表明, 亲水 HEMA 的改性降低了 BSA 在膜表面的吸附, 但 4H-P/P 和 6H-P/P 最大吸附量分别为  $(213.19385 \pm 1.40738)$  和  $(208.25133 \pm 1.59223)$   $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 差别较小。

表 1 用 Langmuir 模型分析复合膜对不同质量浓度 BSA 吸附的相关参数

Table 1 Adsorption parameters of BSA at different mass concentrations by Langmuir model

复合膜	$K_a/(\text{mL}/\mu\text{g})$	$q_m/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$R^2$
2P/P	$(9.01 \pm 0.77) \times 10^{-3}$	$240.73552 \pm 2.37139$	0.97872
2H-P/P	$(7.13 \pm 0.44) \times 10^{-3}$	$227.22504 \pm 1.94811$	0.98970
4H-P/P	$(10.26 \pm 0.66) \times 10^{-3}$	$213.19385 \pm 1.40738$	0.98764
6H-P/P	$(11.82 \pm 0.99) \times 10^{-3}$	$208.25133 \pm 1.59223$	0.97824

#### 2.4.2 温度的影响

图 9 为 PES 基膜、PDMS/PES 复合膜和 HEMA-PDMS/PES 复合膜在不同温度下的 BSA 吸附量。

从图 9 可以看出, 温度从 27 °C 升至 37 °C 的过程中, BSA 在各种膜表面的吸附量几乎无变化, 说明低于人体温度时, 温度对复合膜的 BSA 吸附量没有影响。但当温度升至 42 °C 后, BSA 吸附量急剧降低, 这是因为, BSA 在 42 °C 时发生变性。BSA 具有完整的一、二、三级结构, 包括由 3 个  $\alpha$ -螺旋组成的二级结构、多个功能区、17 对二硫键组成的三级结构<sup>[16]</sup>。当温度达到热变性点时, BSA 的形态先发生变化, 将三级结构内部隐藏的二硫键暴露

出来, 并且开始与巯基进行交换, 增加蛋白表面的疏水作用力使其聚集成低聚体, 从而引起蛋白的变性<sup>[17]</sup>。

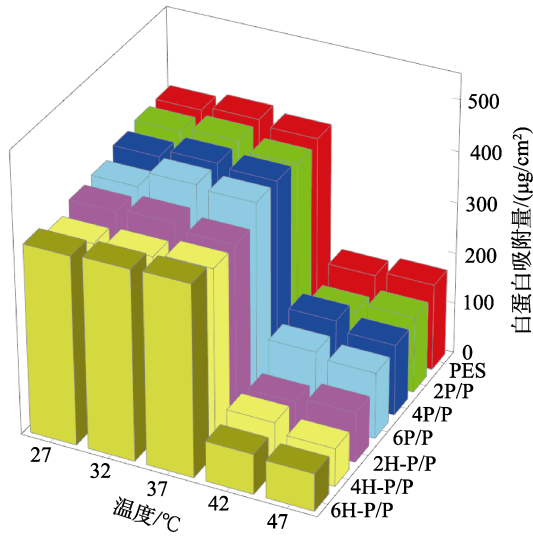


图 9 PES 基膜、PDMS/PES 复合膜和 HEMA-PDMS/PES 复合膜在不同温度下的 BSA 吸附量  
Fig. 9 BSA adsorption capacity of PES, PDMS/PES composite membrane and HEMA-PDMS/PES composite membrane at different temperatures

2.4.3 吸附时间的影响

图 10 为 4H-P/P 表面对 BSA 吸附量随时间的变化及动力学拟合曲线。

从图 10 可以看出, 随着时间的增加, 膜表面对 BSA 的吸附量持续增加, 并在 12 h 时达到饱和, 其吸附速率在 0~2 h 最高, 2~12 h 吸附速率逐渐下降, 直到 12 h 时基本趋于 0, 此时吸附到达平衡。

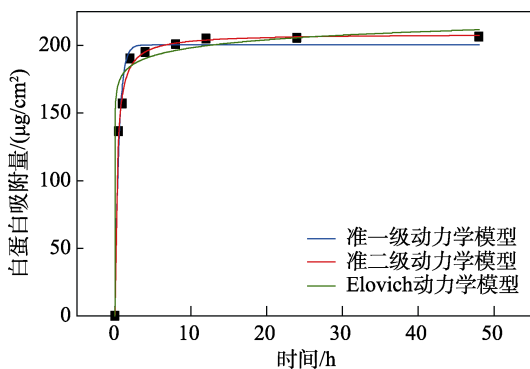


图 10 4H-P/P 对 BSA 吸附动力学拟合曲线  
Fig. 10 Kinetics fitting curves of 4H-P/P for BSA adsorption

分别采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和 Elovich 动力学模型<sup>[18]</sup>进行拟合, 各模型的动力学参数如表 2 所示。Elovich 动力学模型的  $R^2=0.806$ ,  $<0.9$ , 不符合拟合要求, 故不能准确描述该吸附过程; 准一级动力学模型和准二级动力学模型  $R^2$  分别为 0.984 和 0.997, 均  $>0.95$ , 可以较好地

描述 4H-P/P 对 BSA 的吸附过程, 并且准二级动力学模型准确度高于准一级动力学模型, 拟合得到的 BSA 平衡吸附量  $208.678 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  与 Langmuir 模型中拟合的 BSA 最大吸附量  $(213.19385 \pm 1.40738) \mu\text{g}/\text{cm}^2$  相接近, 故选择准二级动力学模型描述 4H-P/P 对 BSA 的吸附过程。

表 2 4H-P/P 吸附 BSA 3 种动力学模型参数  
Table 2 Three kinetic model parameters of 4H-P/P for BSA adsorption

准一级动力学模型		准二级动力学模型			Elovich 动力学模型			
$Q_e/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$k_1/\text{h}^{-1}$	$R^2$	$Q_e/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$k_2/[\text{cm}^2/(\mu\text{g}\cdot\text{h})]$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
200.463	1.931	0.984	208.678	0.017	0.997	$9.824 \times 10^9$	0.117	0.806

Langmuir 模型和准二级动力学模型拟合结果表明, BSA 在 HEMA-PDMS/PES 复合膜表面的吸附是化学吸附过程<sup>[19]</sup>, 是由于 BSA 的极性基团与 HEMA 极性基团相互作用形成氢键, 导致其吸附在膜表面。因血液中含有大量水分, HEMA 的极性基团首先与水分子相互作用形成氢键, 而 BSA 吸附需要破坏掉水与 HEMA 形成的结合水层, 形成新的氢键网络<sup>[20]</sup>, 此过程不易发生。因此, 聚合物 HEMA 对膜表面的亲水改性理论上应该大大降低对 BSA 的吸附, 减缓血栓形成<sup>[21]</sup>, 提升膜的血液相容性。但 HEMA-PDMS/PES 膜 (4H-P/P) 表面的 BSA 吸附量  $[(213.19385 \pm 1.40738) \mu\text{g}/\text{cm}^2]$ , 与未改性的 PDMS 相比  $[2P/P, (240.73552 \pm 2.37139) \mu\text{g}/\text{cm}^2]$ , 仅降低了 11.441%。这可能是因为, BSA 相对分子质量大, 含有很多极性基团, 不可避免地与水分子竞争同 HEMA 形成氢键, 同时, BSA 的极性基团还可以跟水化层的水分子形成氢键, 吸附在水化层的表面。BSA 极性基团与水或 HEMA 形成氢键后, 可能导致其结构发生变化, 暴露位于中心的非极性基团, 该非极性基团可与 PDMS 的非极性基团发生疏水相互作用, 导致 BSA 被吸附。这些都是造成膜表面亲水改性后 BSA 吸附量未大幅度下降的可能性原因。

3 结论

采用 HEMA 改性 PDMS, 制备一种亲水性 HEMA-PDMS/PES 复合膜。

(1) HEMA-PDMS/PES 复合膜对 BSA 的最大吸附量较 PDMS/PES 复合膜最多降低了 13.494%, 能明显减少血浆黏附。

(2) 4H-P/P 对 BSA 的吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学模型, 表明其对 BSA 的吸附过程为化学吸附, BSA 的极性基团与 HEMA 极性基团相互作用形成氢键, 从而导致 BSA 吸附在

膜表面。

本文可为 ECMO 系统的膜氧合器材料提供新的研究方向, 也可为临床使用提供可能的改进路径, 对减少患者使用 ECMO 时的并发症风险、延长设备的使用寿命和提高治疗效果具有现实意义。

### 参考文献:

- [1] SUN T, ZHI L H, CHENG C, *et al.* Application of hydrophilic and low-surface-energy anti-fouling membrane for ECMO[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 701: 122770.
- [2] HE T, HE J H, WANG Z H, *et al.* Modification strategies to improve the membrane hemocompatibility in extracorporeal membrane oxygenator (ECMO)[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4: 847-864.
- [3] HE T, YU S H, HE J H, *et al.* Membranes for extracorporeal membrane oxygenator (ECMO): History, preparation, modification and mass transfer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 49: 46-75.
- [4] TIE J (铁娟), ZHANG C L (张彩丽), WENG Y X (翁云宣). Research progress of membrane materials in extracorporeal membrane oxygenation system[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2020, 40(6): 141-147.
- [5] OGUZ O T, AYSEGIL D A, SEYED A N, *et al.* Polymeric hollow fiber membrane oxygenators as artificial lungs: A review[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 180: 108440.
- [6] KALULU M, ODERINDE O, WEI Y Y, *et al.* Robust solvent-free fabrication and characterization of polydimethylsiloxane-co-2-hydroxyethylmethacrylate/poly(ethylene glycol) methacrylate (PDMS-HEMA)/PEGMA hydrogels[J]. *Polymers for Advance Technologies*, 2019, 30(8): 1922-1932.
- [7] ZHANG X J, ZHANG X L, DU B Y, *et al.* Amphiphilic PDMS-HEMA membrane surface for improved gas selectivity and blood compatibility[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 690: 122183.
- [8] HANIFI S, FARAHMANDGHAHI F, IMANI M. RAFT-derived siloxane-based amphiphilic triblock copolymers: Synthesis, characterization, and self-assembly[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 135: 109874.
- [9] FARZAD S, ZHAO W F, XIAO H N, *et al.* Radical polymerization as a versatile tool for surface grafting of thin hydrogel films[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 4355-4381.
- [10] ZHENG A R (郑傲然). Preparation of superhydrophobic surfaces and study of blood compatibility[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2007.
- [11] DONG X (董侠). Summary of blood compatibility materials[J]. *Journal of Qingdao University (青岛大学学报)*, 2000, 15(4): 32-35.
- [12] TU M M, XU J J, QIU Y R. Surface hemocompatible modification of polysulfone membrane *via* covalently grafting acrylic acid and sulfonated hydroxypropyl chitosan[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(11): 6254-6266.
- [13] ZHENG L (郑磊), WANG H S (王华山), OUYANG Y F (欧阳宇飞), *et al.* Preparation of plasma-initiated SMCC grafted polystyrene microplate and its adsorption properties for protein[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1141-1146.
- [14] LIU H L (刘洪丽), LI J D (李家东), LI H Y (李洪彦), *et al.* Constitution of the micro-nano structure of APDMS-MMT/SiO<sub>2</sub>/RTV-1 and superhydrophobic study[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(7): 87-89.
- [15] WEI J F (魏佳峰), LIU X X (刘星星), JIA K L (贾康乐), *et al.* Construction of dual-functional coating of biomimetic phospholipid polymer and silver nanoparticles and its antifouling and antibacterial properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(4): 828-836, 928.
- [16] YANG M (杨敏). Study on adsorption capacity of carbon nanotubes to bovine serum albumin[D]. Yinchuan: Ningxia University (宁夏大学), 2023.
- [17] WANG Y N (王云娜). Study on thermal stability and content detection of  $\alpha$ -lactalbumin by differential scanning fluorescence[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2024.
- [18] ZUO S (左帅), CHANG J D (畅巨东), LIU M (刘猛). Study on adsorption kinetics of HCl on the surface of ethanol-modified calcium adsorbent[J]. *Power Equipment (发电设备)*, 2025, 39(2): 71-78.
- [19] MOSTAFA S, MAJID T, DAVOOD G. Adsorption of uranium(VI) from sulphate solutions using Amberlite IRA-402 resin: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, 75: 132-138.
- [20] ROBERT A L. Fundamental principles of the thermodynamics and kinetics of protein adsorption to material surfaces[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 191: 110992.
- [21] MATTHEW C, AERYNE L, THANH P H, *et al.* Protein adsorption on blood-contacting surfaces: A thermodynamic perspective to guide the design of antithrombogenic polymer coatings[J]. *Acta Biomaterialia*, 2024, 180: 46-60.
- [79] AL-SABAGH A, KANDILE N, EL-GHAZAWY R, *et al.* Solution properties of hydrophobically modified polyacrylamides and their potential use for polymer flooding application[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25(4): 433-444.
- [80] LIU Y (刘永), WANG L (王磊), LIU L F (刘利锋), *et al.* Rheological properties of hydrophobic associating polymer solutions in response to salt stimulation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1486-1494.
- [81] SHI S L, SUN J S, LYU K, *et al.* Fracturing fluid polymer thickener with superior temperature, salt and shear resistance properties from the synergistic effect of double-tail hydrophobic monomer and nonionic polymerizable surfactant[J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 5104.
- [82] ZHANG Q, MAO J C, LIAO Y M, *et al.* Evaluation of temperature resistance of non chemical crosslinked double-tailed hydrophobically associating polymer fracturing fluid[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 175: 105268.
- [83] ZHANG Q, MAO J C, YANG X J, *et al.* Synthesis of a hydrophobic association polymer with an inner salt structure for fracture fluid with ultra-high-salinity water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 636(3): 128062.
- [84] CHEN L (陈磊), BAO W H (鲍文辉), GUO B M (郭布民), *et al.* The performance of an associative seawater based fracturing fluid with ultra-high temperature[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2020, 33(4): 57-61.
- [85] PU W F, DU D J, LIU R. Preparation and evaluation of supramolecular fracturing fluid of hydrophobically associative polymer and viscoelastic surfactant[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167: 568-576.
- [86] ZHAO P W (赵品文), YOU X J (游小娟), SHEN P (申婷), *et al.* Preparation and performance evaluation of cyclodextrin functionalized hydrophobically associating acrylamide copolymer[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2024, 36(1): 220-224.
- [87] WANG X Q, WANG F, ZHANG Y, *et al.* Novel hydrophobic associative copolymers for natural gas hydrate fracturing fluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 398: 124192.

(上接第 1695 页)