

气体分离膜材料用于 ECMO 氧合器的性能研究

桑晨宇^{1,2}, 盛鲁杰^{2*}, 张文博³, 孙健²,
陈增胜³, 马红超^{1*}, 李晖², 任吉中²

(1. 大连工业大学 轻工与化学工程学院, 大连 116034; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;
3. 北京航空航天大学 生物力学与机械生物学教育部重点实验室, 工业和信息化部先进医疗器械创新与
转化重点实验室, 国家先进医疗器械产教融合医学创新平台(医学与工程交叉学科),
生物与医学工程学院, 北京 100191)

摘要: 体外膜肺氧合(ECMO)作为一种关键的生命支持技术,其膜式氧合器的性能极大依赖于氧合膜材料的综合特性。本研究系统评估了聚丙烯腈(PAN)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚4-甲基-1-戊烯(PMP)及氟橡胶(T8)多种商业化气体分离膜材料在热稳定性、表面润湿性、机械强度、血液相容性和气体渗透性等方面的表现。结果表明,五种商业化膜材料血液相容性良好,但气体渗透性能差异较大。PAN、PEI、PSU 较差的气体渗透性能决定了其不能直接作为非对称膜应用于 ECMO 氧合器,但可以作为复合膜的多孔支撑层材料提供一定的机械强度。相对于商业化 PMP 膜,T8 膜表现出更优的综合性能:其 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别高达 1 029 和 2 464 Barrer,且具备优异的疏水性和热稳定性。在此基础上,成功制备了 T8/PAN 平板复合膜,通过 SEM、AFM、接触角表征和气体渗透性能测试等分析表明,该复合膜具有良好的表面形貌、优异的疏水性和高气体通量,O₂ 和 CO₂ 渗透通量分别达到 1 770 和 3 122 GPU。该研究表明,氟橡胶膜材料具有较大的应用潜力,可作为下一代 ECMO 膜式氧合器的理想候选材料。

关键词: ECMO; 膜式氧合器; 气体分离膜; 氟橡胶膜; 血液相容性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0138-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.014

体外膜肺氧合(ECMO)^[1]是一种重要的生命支持技术,可以暂时替代患者的心肺功能,为心源性休克、急性呼吸窘迫综合征(ARDS)等危重患者提供气体交换和循环支持^[2-4],在抗击新冠肺炎(COVID-19)和非典(SARS 冠状病毒)等疫情中发挥了重要作用。膜式氧合器作为 ECMO 系统的核

心部件,其材料类型直接决定了气体交换效率与生物相容性,进而影响治疗的安全性与成功率^[5-7]。理想的氧合膜材料须具备高气体渗透性、优良的机械强度、良好的血液相容性以及长期运行的稳定性^[8-12]。因此,氧合膜材料的选择成为 ECMO 技术发展的关键因素之一^[13-15]。

收稿日期: 2025-12-05; 修改稿收到日期: 2026-03-05

基金项目: 新材料重大专项项目(2024ZD0603400)

第一作者简介: 桑晨宇(2001-),男,河南安阳人,硕士研究生,主要从事气体分离膜研究。* 通讯作者,盛鲁杰, E-mail: shenglujie@dicp.ac.cn; 马红超, E-mail: m-h-c@sohu.com

引用本文: 桑晨宇,盛鲁杰,张文博,等. 气体分离膜材料用于 ECMO 氧合器的性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 138-148.

Citation: Sang C Y, Sheng L J, Zhang W B, et al. Performance study of gas separation membrane materials for ECMO oxygenators[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 138-148.

聚 4-甲基-1-戊烯(PMP)^[16-21]材料化学稳定性高,耐老化性能强,且具有较高的气体渗透能力,在现代 ECMO 设备中占据主导地位^[22]。目前,PMP 中空纤维膜因其优异的透气性能和相对良好的生物相容性^[19],已成为临床 ECMO 系统中广泛使用的膜材料^[23-24]。PMP 中空纤维膜外表面具有致密皮层,在一定程度上可以抑制血浆渗漏,减少血栓形成风险^[25]。然而,PMP 中空纤维膜表面仍存在一定缺陷,长时间使用容易导致气体交换效率下降等问题^[26]。此外,PMP 膜的制备工艺复杂、成本较高,也限制了其进一步推广与应用。因此,探索其他具有潜力的商业化气体分离膜材料,以弥补 PMP 膜的不足并提升 ECMO 系统的综合性能,具有重要的研究价值和临床意义。

聚丙烯腈(PAN)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚砜(PSU)膜材料常被用在气体分离领域。聚丙烯腈(PAN)^[27]膜具有较高的亲水性和抗污染能力,并且易成膜,化学结构规整^[28-30]。聚醚酰亚胺(PEI)^[31]则以其出色的耐高温性能、高刚性以及固有的抗水解能力而著称,在苛刻环境中仍能保持结构完整性^[32-33]。聚砜(PSU)^[34-35]因其优异的机械强度、热稳定性和化学稳定性受到广泛关注,其中空纤维膜材料在血液接触设备中已有应用基础,具备良好的成型性和可修饰性^[36],已广泛应用于血液透析膜^[37-39]。此外,本研究还引入一种氟橡胶高分子材料——T8^[40],该材料以其独特的结构和高自由体积,展现出理想的气体渗透速率,是一种极具潜力的下一代氧合膜材料。

笔者所在课题组在前期研究中首次构筑了具有氟橡胶 T8 超薄无缺陷致密层及良好血液相容性的新型复合膜^[40],并将其应用于 ECMO 氧合器中,但缺乏与其他常用膜材料(PAN、PEI、PSU)及商业化 PMP 膜材料在相同条件下的综合性能对比。在此背景下,本研究系统评估了上述多种商业化气体分离膜材料——PAN、PEI、PSU、PMP 及氟橡胶 T8 在热稳定性、表面润湿性、机械性能、血液相容性及气体渗透性等方面的表现。在此基础上,将综合性能突出的 T8 膜材料涂覆于 PAN 多孔底膜上,制备了一系列不同涂层厚度的 T8/PAN 复合膜,并表征了复合膜物化性能及气体渗透性能。旨在初步评估其在 ECMO 膜式氧合器中的应用潜力,为下一代 ECMO 氧合膜材料的优选与开发提供实验依据和理论支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯腈(PAN),上海麦克林生化科技股份有限公司;聚醚酰亚胺(PEI),型号 HU1000,沙特基础工业公司;聚砜(PSU),型号 Udel-3500,美国苏威公司;聚 4-甲基-1-戊烯(PMP),型号 MX002,日本三井化学株式会社;T8 溶液[溶剂:FC-40 氟溶剂,固含量 1%(质量分数)],上海氟泽新材料有限责任公司;环己烷(CYH),纯度 99.7%,广东光华科技有限公司,并用作 PMP 的溶剂;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司,并用作 PAN、PEI、PSU 的溶剂;O₂、CO₂,纯度 >99.9%,大连气体有限公司;PAN 支撑底膜,实验室自制。PAN、PEI、PSU、PMP 和 T8 的结构式如图 1 所示。

1.2 平板膜制备

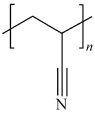
PMP 平板膜的制备:将质量分数为 5% 的 PMP 聚合物颗粒溶解在环己烷中,将膜液转移到 150 mL 的锥形瓶中,在 60 °C 和 250 r/min 的条件下搅拌 12 h,以获得均匀的铸膜液。将玻璃板加热至 70 °C,使用 400 μm 刮刀以 50 mm/s 的速率将聚合物溶液涂覆到玻璃板上,在整个过程中保持玻璃板的平滑和清洁。将涂覆好的薄膜放入 70 °C 的鼓风干燥箱干燥 12 h,以完全蒸发溶剂。然后将薄膜从玻璃板上小心取下,并在 70 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h。

PAN 平板膜的制备:将质量分数为 5% 的 PAN 粉末溶解在 NMP 中,将膜液转移到 150 mL 的锥形瓶中,在 50 °C 和 250 r/min 的条件下搅拌 12 h,以获得均匀的铸膜液。将玻璃板加热至 50 °C,使用 400 μm 刮刀以 50 mm/s 的速率将聚合物溶液涂覆到玻璃板上,在整个过程中保持玻璃板的平滑和清洁,随后等待 12 h 成膜。然后将薄膜从玻璃板上小心取下,并在 70 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h。

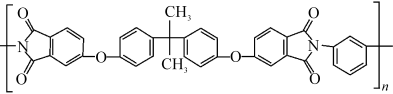
PEI 平板膜的制备:将质量分数为 15% 的 PEI 聚合物颗粒溶解在 NMP 中,将膜液转移到 150 mL 的锥形瓶中,在 50 °C 和 250 r/min 的条件下搅拌 12 h,以获得均匀的铸膜液。将玻璃板加热至 50 °C,使用 400 μm 刮刀以 50 mm/s 的速率将聚合物溶液涂覆到玻璃板上,在整个过程中保持玻璃板的平滑和清洁,等待 12 h 成膜。然后将薄膜从玻璃板上小心取下,并在 150 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h。

PSU 平板膜的制备同 PEI 平板膜的制备。

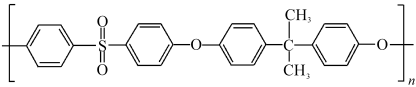
聚丙烯腈(PAN)



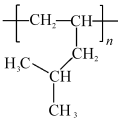
聚醚酰亚胺(PEI)



聚砜(PSU)



聚 4-甲基 -1- 戊烯(PMP)



T8

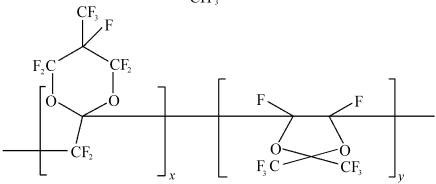


图 1 PAN、PEI、PSU、PMP、T8 结构式

Fig. 1 Structural formulas of PAN, PEI, PSU, PMP, T8

T8 平板膜的制备:将 T8 溶液倒入四氟培养皿中,70 ℃加热 12 h 成膜,并在 85 ℃的真空干燥箱中干燥 24 h。

1.3 分析与表征

使用热重分析仪(TGA)(STA 449 F5-Thermo-star)对 PAN 膜、PEI 膜、PSU 膜、PMP 膜、T8 膜的热稳定性进行表征;使用接触角测定仪(DSA100)对 PAN 膜、PEI 膜、PSU 膜、PMP 膜、T8 膜的水接触角进行表征,每个样品在膜的不同位置平行测量 3 次,取平均值作为水接触角大小。

1.4 机械强度测试

采用电子万能试验机(SHIMADZU, AGX-10KNVD)对 PAN 膜、PEI 膜、PSU 膜、PMP 膜、T8 膜的力学性能进行测试。在室温的条件下,以 5 mm/min 的速率进行测量,所得力学性能数据为 4 个平行样品的平均值,每个样品的有效长度为 30 mm。杨氏模量(E ,MPa)由应力-应变曲线斜率计算求得。拉伸强度(σ ,MPa)和断裂伸长率(ϵ ,%)计算如式(1)和式(2):

$$\sigma=\frac{F}{S} \tag{1}$$

$$\epsilon=\frac{l_1-l_0}{l_0} \tag{2}$$

式中: F 为平板膜所受的力,N; S 为试样的横截面

积,mm²; l_0 为初始试样长度,mm; l_1 为试样断裂时的长度,mm。

1.5 血液相容性测试

将 PAN 膜、PEI 膜、PSU 膜、PMP 膜、T8 膜五组平板膜裁剪成面积约为 4 cm² 的小块,每组平行 3 个重复,使用 PBS 浸泡 1 h 后置于培养皿中。每个培养皿加入 2 mL 新鲜牛血(枸橼酸钠抗凝),然后将培养皿置于摇床振荡 4 h。处理完成后,收集血液进行检测:凝血酶时间(TT)、凝血酶原时间(PT)、活化部分凝血活酶时间(APTT)和纤维蛋白原(FIB);红细胞(RBC)和血小板(PLT)计数。

1.6 渗透性能测试

PAN 膜、PEI 膜、PSU 膜、PMP 膜、T8 膜平板膜利用等体积变压力法,通过气体渗透仪进行 O₂ 和 CO₂ 渗透测试,条件为 0.3 MPa 和 30 ℃。气体渗透系数 P 及理想条件下 CO₂/O₂ 气体选择性 α 计算如式(3)和式(4):

$$P=\frac{1}{76} \frac{273.15}{T} \frac{V}{A} \frac{l}{\Delta p} \frac{dp}{dt} \tag{3}$$

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2}=\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \tag{4}$$

式中: P 为气体在膜中的渗透系数,Barrer[1 Barrer = 7.5 × 10⁻¹⁴ cm³ (STP) · cm/(cm² · s · Pa)]; V 为气体渗透侧体积,cm³; A 为有效膜面积,cm²; Δp

为膜两侧的压力差,Pa; l 为膜的厚度,cm; T 是测试温度,K; dp/dt 是渗透侧压力增长的速率,Pa/s。

1.7 T8/PAN 复合膜的制备与物化性能表征

采用全自动刮膜机进行 T8/PAN 复合膜制备:将 T8 溶液均匀倒在 PAN 多孔支撑底膜上,使用自动刮膜机用缝隙分别为 50、100、200、400 μm 的刮刀以 50 mm/s 的速率将 T8 溶液均匀刮涂到 PAN 多孔支撑底膜上,在空气当中静置 30 min,鼓风干燥箱提前预热到 85 $^{\circ}\text{C}$ 后,将空气中静置好的 T8/PAN 复合膜放入鼓风干燥箱中干燥 1 h 成膜,分别命名为 T8/PAN-50、T8/PAN-100、T8/PAN-200、T8/PAN-400。

使用场发射扫描电子显微镜(JSM 7800F)对 T8/PAN 复合膜截面形貌进行表征,测试前将样品在液氮当中脆断,并喷金处理后观察;使用原子力显微镜(Nano Wizard)对 T8/PAN 复合膜表面粗糙度进行表征。使用接触角测定仪(DSA100)对 T8/PAN 复合膜的水接触角进行测试,每个样品测试时均在膜的不同位置平行测量 3 次,取平均值作为水接触角大小。

1.8 T8/PAN 复合膜气体渗透性能测试

使用实验室自制的膜评价装置对 T8/PAN 复合膜的 CO_2 、 O_2 的气体渗透通量进行测试。在 35 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.2 MPa 的条件下,使用皂泡流量计测定渗透气体流量。T8/PAN 复合膜的气体渗透通量 J 和理想条件下 CO_2/O_2 气体选择性 α 计算如式(5)和式(6):

$$J=\frac{Q_i}{\Delta p \cdot A} \tag{5}$$

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2}=\frac{J_{\text{CO}_2}}{J_{\text{O}_2}} \tag{6}$$

式中: J 为气体通过 T8/PAN 复合膜的渗透通量, GPU[1 GPU = $7.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]; Q_i 为纯气 i 在标准温度和压力下的体积流量, $\text{cm}^3 \text{ (STP)}/\text{s}$; Δp 为膜两侧的压力差,Pa; A 为有效膜面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 不同商业化膜材料的 TGA 和表面润湿性

图 2 为不同商业化膜材料(PAN、PEI、PSU、PMP、T8)的热重分析图和水接触角。

从图 2(a)可以看出,所有膜材料在高温下均表现出不同的热稳定性。PAN 膜主要有两个质量损失阶段^[41]:第一阶段在 300 $^{\circ}\text{C}$ 附近开始出现明显失重,主要归因于腈低聚反应,该阶段可能会产生挥发性产物,如 NH_3 、 HCN 、 CH_3CN 等^[32];第二阶段热失重发生在 350~480 $^{\circ}\text{C}$,与热诱导的聚合物热降解反应有关^[32]。PEI 膜的初始分解温度为 465 $^{\circ}\text{C}$ 左右,530 $^{\circ}\text{C}$ 是失重最快的点,显示出更高的热稳定性。PSU 膜的初始分解温度为 462 $^{\circ}\text{C}$ 左右,526 $^{\circ}\text{C}$ 是失重最快的点,这与其芳环结构的刚性及分子链间强相互作用有关^[42]。PMP 膜的初始分解温度约为 400 $^{\circ}\text{C}$,435 $^{\circ}\text{C}$ 是失重最快的点。T8 膜在 350 $^{\circ}\text{C}$ 之前质量损失较小,主要热失重发生在 440~520 $^{\circ}\text{C}$ 之间,说明其独特的含氟化学结构有助于提升热稳定性。综合以上 TGA 结果,所有商业化气体分离膜材料在 ECMO 常规操作温度(通常低于 40 $^{\circ}\text{C}$)下均表现出良好的热稳定性,无明显质量损失。

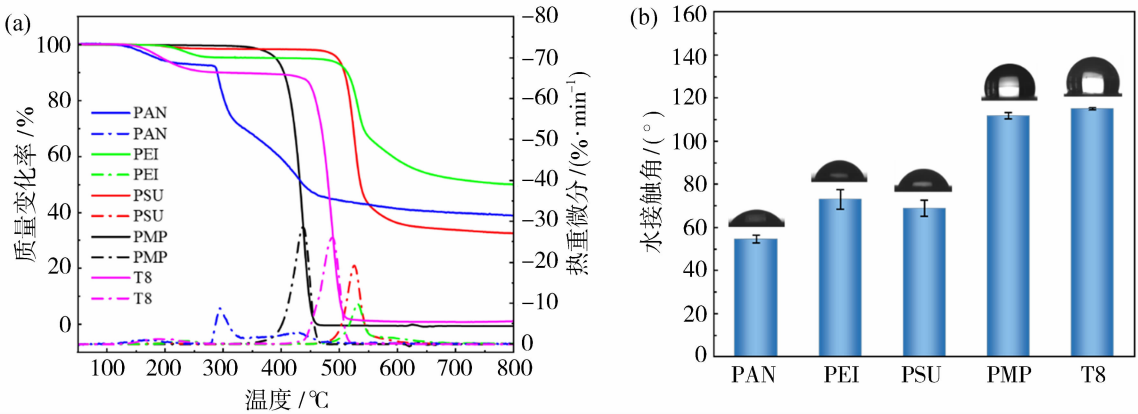


图 2 不同商业化膜材料(PAN、PEI、PSU、PMP、T8)的热重分析图(a)和水接触角(b)

Fig. 2 Thermogravimetric analysis spectra (a) and water contact angles (b) of different commercial membrane materials (PAN, PEI, PSU, PMP, T8)

利用水接触角测试表征了不同膜的亲疏水性,如图 2(b)所示。PAN、PEI、PSU 膜表现为亲水性,水接触角分别为 55°、73°、69°。PMP 膜的水接触角为 112°,表现为疏水性。T8 膜表现为疏水性,水接触角为 115°,在五种商业化膜材料中拥有最大的接触角,疏水性最强。

2.2 不同商业化膜材料的机械性能

在 ECMO 膜式氧合器的实际应用中,膜材料的

机械强度也很重要。本研究对不同商业化气体分离膜材料的力学性能进行了测试,如图 3 所示。所有膜材料表现出不同的力学性能,PAN 膜、PEI 膜和 PSU 膜具有较高的杨氏模量和拉伸强度,而 T8 和 PMP 相对较低。并且 T8 膜的断裂伸长率也较低,难于制备自支撑的非对称膜或中空纤维膜,但是可以通过其它材料提供机械强度(例如构建复合膜)。

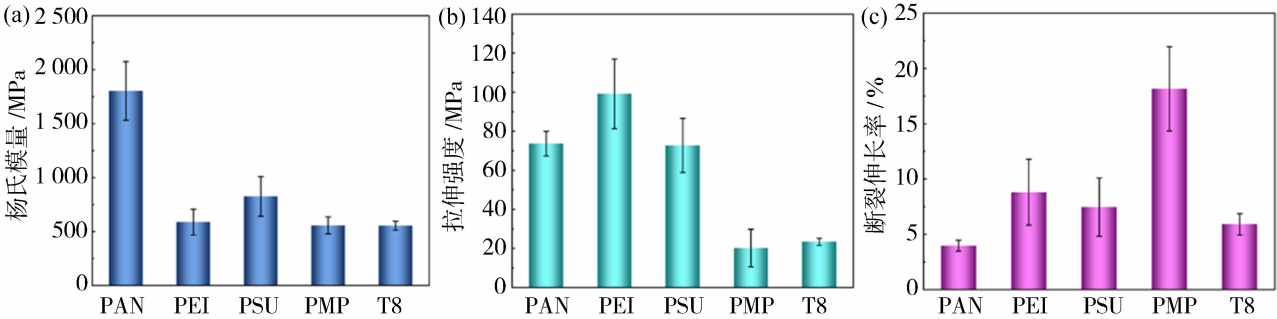


图 3 不同商业化膜材料(PAN、PEI、PSU、PMP、T8)的杨氏模量(a)、拉伸强度(b)和断裂伸长率(c)
Fig. 3 Young's modulus (a), tensile strength (b), and elongation at break (c) of different commercial membrane materials (PAN, PEI, PSU, PMP, T8)

2.3 不同商业化膜材料的血液相容性

对不同商业化膜材料制备的平板膜的血液相容性进行了测试,结果如图 4 所示。Base 组代表未与膜接触的凝血四项数值及血细胞数量。凝血酶时间(TT)用于测定纤维蛋白原转化为纤维蛋白的时间,凝血酶原时间(PT)主要反映外源性凝血系统的状态,而活化部分凝血活酶时间(APTT)主要反映内源性凝血系统的状况,纤维蛋白原(FIB)值反映了血浆中纤维蛋白原的含量^[43]。红细胞(RBC)和血小板(PLT)计数分别代表与膜接触后的血浆中红细胞数量和血小板数量。凝血时间越长,纤维蛋白原含量越低,血栓形成越少^[30]。如图 4(a)和 4(d)所示,TT 和 FIB 值的趋势均反映了血浆中纤维蛋白原的水平,其中 FIB 代表凝血过程中的关键蛋白质——凝血因子 I^[40],与 Base 组相比,五组膜的 TT 值在振荡 4 h 后均延长,FIB 值在振荡 4 h 后均降低,证明了五组膜在与血液接触后血栓形成很少,具有一定的抗凝作用。如图 4(b)和 4(c)所示,与 Base 组相比,五组膜的 PT 和 APTT 值均与 Base 组非常接近,变化很小,未观察到明显的延长或缩短,证明了不同膜材料对凝血系统的影响较小。如图 4(e)和 4(f)所示,与 Base 组相比,五组膜的 RBC 和 PLT 值相差无几,证明了血液在与膜接触后红细胞

数量和血小板数量并没有明显的变化。RBC 值由小到大顺序为 T8<PAN<PEI<PMP<PSU;PLT 值由小到大顺序为 PEI<PSU<T8<PMP<PAN。与商业化 PMP 材料相比,氟橡胶 T8 材料表现出了相当的血液相容性;同时考虑到 T8 突出的透气能力,展现了应用在 ECMO 氧合器的巨大潜力。以上数据均表明,PAN、PEI、PSU、PMP 和 T8 五种商业化膜材料血液相容性良好,不会引起额外的凝血。

2.4 不同商业化膜材料的气体渗透性能

在 0.3 MPa、30 ℃ 条件下,PAN、PEI、PSU、PMP 及 T8 五种商业化膜材料的 O₂ 与 CO₂ 气体渗透性能及 CO₂/O₂ 选择性如图 5 所示。可以看出,不同膜材料之间透气性能差异明显。PAN 膜的 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别为 0.002 4 和 0.005 0 Barrer,CO₂/O₂ 选择性为 2.1;PEI 膜的 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别为 0.33 和 1.32 Barrer,CO₂/O₂ 选择性为 4.0;PSU 膜的 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别为 0.91 和 4.44 Barrer,CO₂/O₂ 选择性为 4.9。这三种材料的渗透系数普遍较低,尤其是 PAN 膜几乎不具备有效的气体透过能力,说明其致密结构严重限制了气体分子的传输。尽管 PAN、PEI 和 PSU 膜均具有良好的血液相容性,但过低的气体渗透性限制了其直接用于 ECMO 氧合器,仍需通过材料改性或结构

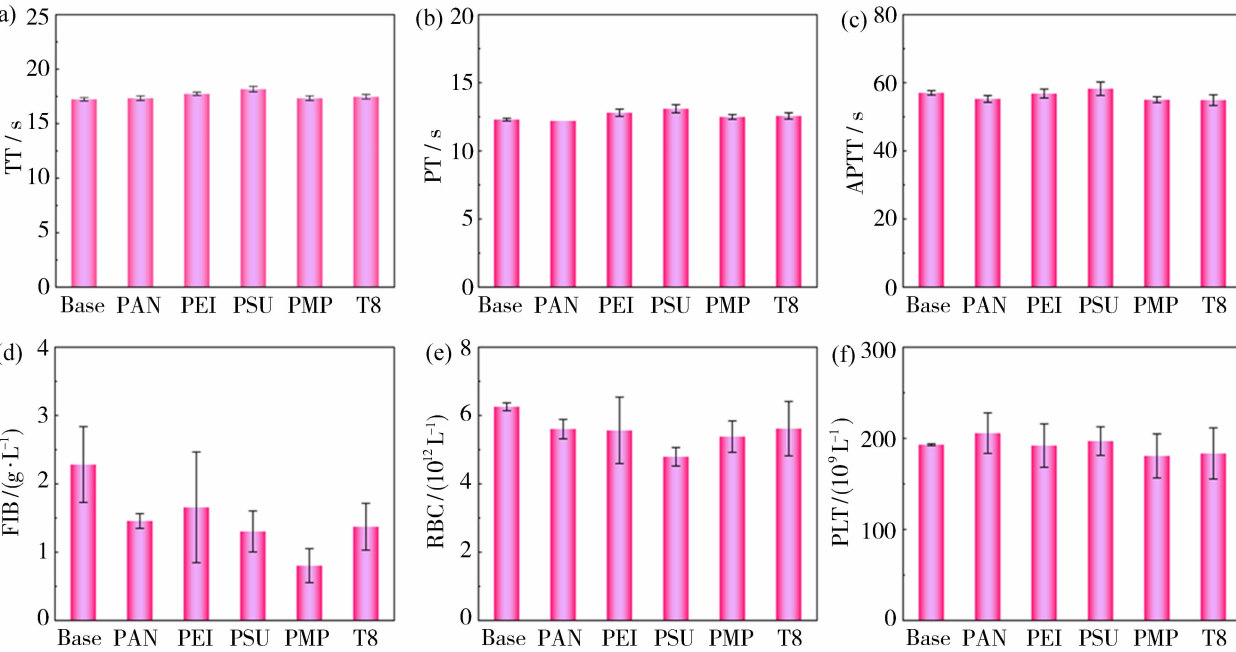


图 4 不同商业化膜材料(PAN、PEI、PSU、PMP、T8)的凝血四项[TT(a),PT (b),APTT (c),FIB (d)],以及 RBC(红细胞数量)(e),PLT(血小板数量)(f)

Fig. 4 The coagulation tests [TT (a),PT (b),APTT (c),FIB (d)] and RBC (red blood cell count) (e), PLT (platelet count) (f) of different commercial membrane materials (PAN, PEI, PSU, PMP, T8)

设计进一步优化。相比之下,PMP 膜展现出较高的气体渗透系数, O_2 和 CO_2 渗透系数分别为 31.6 和 97.9 Barrer, CO_2/O_2 选择性为 3.1,较好的气体渗透速率和理想的 CO_2/O_2 选择性使其成为当前 ECMO 系统中广泛使用的膜材料。T8 膜在本研究中表现最为突出,其 O_2 和 CO_2 渗透系数分别高达 1 029 和 2 464 Barrer,比商用 PMP 膜分别提高 32 倍和 24 倍, CO_2/O_2 选择性为 2.4。该性能明显优于其他测试膜材料,体现了其作为高效氧合膜的潜力。T8 膜的高透气性可归因于含氟高分子特有的化学结构和高自由体积,赋予其优异的气体扩散通道,相关结构设计与性能优势亦在前期研究中得到验证^[40]。

综合气体渗透性能与前期实验结果可知,尽管 PAN、PEI 与 PSU 膜不适宜作为氧合膜用于气血交换,但良好的机械性能、热稳定性与血液相容性使其具备作为复合膜中多孔支撑层的潜力;而 PMP 与 T8 膜因其较好的气体渗透速率和理想的 CO_2/O_2 选择性则更适合作为复合膜的致密层。特别地,T8 膜不仅具备很高的气体渗透性,还兼具优异疏水性和热稳定性,展现出作为下一代 ECMO 氧合器核心膜材料的综合优势。基于 PAN 材料的良好机械强

度和可加工性,因此后续研究将 T8 与 PAN 多孔支撑底膜复合,构建兼具高透气性、良好机械性能与涂层厚度可调控的 T8/PAN 复合膜,以推动其在 ECMO 中的实际应用。

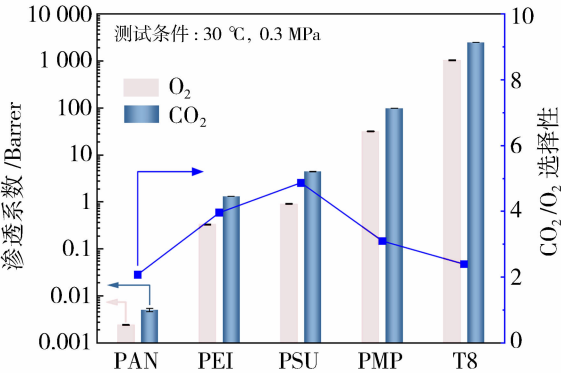


图 5 不同商业化膜材料(PAN、PEI、PSU、PMP、T8)的 O_2 、 CO_2 气体渗透性能及选择性(0.3 MPa,30 °C)

Fig. 5 The O_2 and CO_2 gas permeation performance and selectivity of different commercial membrane materials (PAN, PEI, PSU, PMP, T8) (0.3 MPa,30 °C)

2.5 T8/PAN 复合膜的物化形貌及表面润湿性

本研究将氟橡胶 T8 膜涂覆于 PAN 支撑底膜上,制备了一系列不同涂层厚度的 T8/PAN 复合膜(分别命名为 T8/PAN-50、T8/PAN-100、T8/PAN

-200、T8/PAN-400),系统表征了其物化形貌及表面水接触角,测试了其气体渗透性能,以初步评估T8/PAN复合膜应用于ECMO中的潜力。

图6是T8/PAN复合膜的SEM和AFM图像。从图6(b)断面SEM图像可以清晰观察到,T8致密层均匀覆盖在PAN支撑底膜上,且当刮刀缝隙从50 μm增大至400 μm时,T8涂层的厚度相应增加,分别约为500、750、2 250、4 000 nm,通过刮膜的工艺参数实现了对涂层厚度的有效调控。T8/PAN复合膜的表面粗糙度由AFM表征得到[图6(c)],测试结果显示,所有T8/PAN复合膜的均方根粗糙度(R_{ms})值均处于较低水平,范围

在0.758 ~2.293 nm之间。较低的粗糙度值表明,复合膜表面具有较优的平滑性和均匀性,未出现明显的突起或缺陷。这种平滑的表面形貌有利于应用于ECMO,因为光滑的表面有助于减少蛋白质或血细胞在膜表面的黏附,从而降低血栓形成风险,而粗糙表面或多孔表面易于吸附蛋白质或血细胞^[44];同时,平滑表面也有利于维持稳定的气体交换界面,最终提升氧合器的长期运行效率。T8/PAN复合膜不仅通过可调控的涂层厚度实现了结构优化,其较低的表面粗糙度也确保了良好的界面特性,展现出作为高效ECMO氧合膜的理想形貌特征。

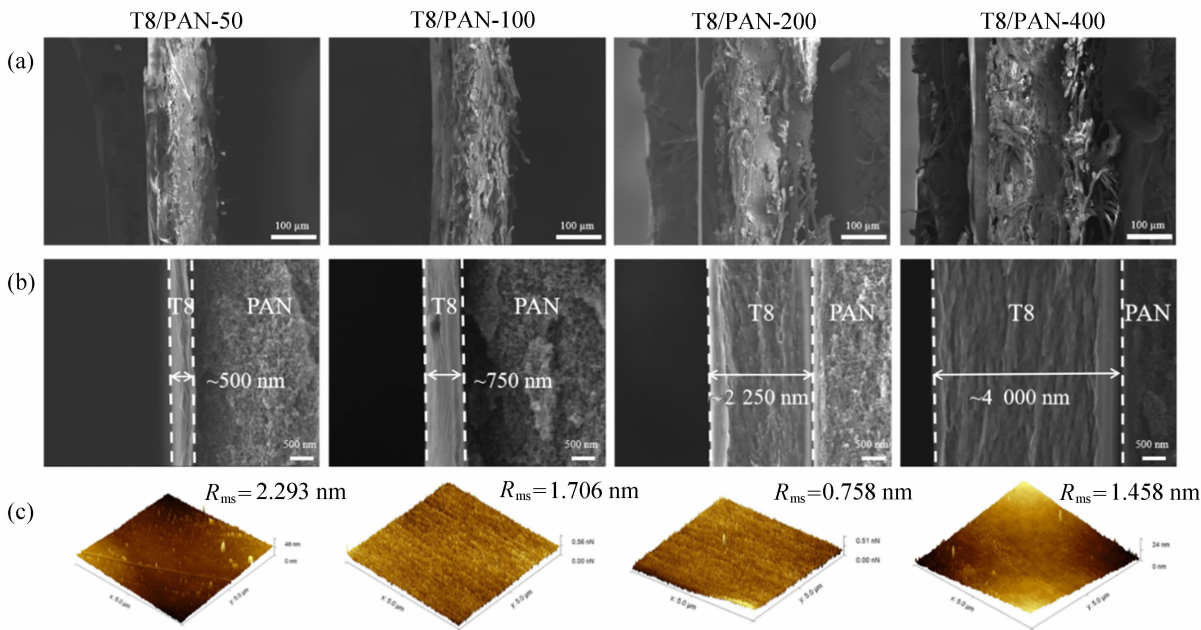


图6 T8/PAN复合膜的整体(a)、断面(b)SEM图和AFM图像(c)

Fig. 6 The overall (a), cross-section (b) SEM images and AFM images (c) of the T8/PAN composite membranes

T8/PAN复合膜的表面水接触角测试结果如图7所示。从图7可以看出,所有T8/PAN复合膜均表现出优异且稳定的疏水性能,T8/PAN-50的水接触角为122°,其他厚度的T8/PAN复合膜水接触角与之相当,并且与T8平板膜(115°)相当,且明显高于PAN平板膜(54°),表明外表面的T8致密层连续完整地覆盖并主导了复合膜表面与水的相互作用,使其整体呈现出与T8平板膜一致的高疏水特性。

2.6 T8/PAN复合膜的气体渗透性能

图8展示了T8/PAN复合膜的O₂、CO₂气体渗透通量及选择性(0.2 MPa, 35 °C)。从图8可以

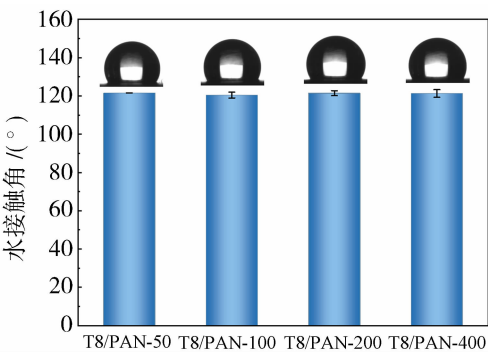


图7 T8/PAN复合膜的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of T8/PAN composite membranes

看出,所有 T8/PAN 复合膜均表现出优异的气体渗透性能。T8/PAN-50 的 O₂ 和 CO₂ 渗透通量最高,分别达到 1 770 和 3 122 GPU,展现出非常高的气体传输能力。随着 T8 涂层厚度的增加,气体渗透通量呈现逐渐减小的趋势:T8/PAN-100 的 O₂ 和 CO₂ 渗透通量分别为 1 133 和 2 196 GPU。T8/PAN-200 的 O₂ 和 CO₂ 渗透通量分别为 595 和 1 183 GPU。T8/PAN-400 的 O₂ 和 CO₂ 渗透通量分别为 595 和 1 183 GPU。这一趋势表明,T8 涂层的增厚增加了气体分子的传输路径和扩散阻力,导致 O₂、CO₂ 渗透通量的下降。在 CO₂/O₂ 选择性方面,T8/PAN 复合膜的 CO₂/O₂ 选择性系数介于 1.8~2.2 之间,不同厚度复合膜的选择性与 T8 平板膜选择性(2.4)相当,说明复合膜接近无缺陷,有利于改善其与血液接触使用过程中的稳定性。

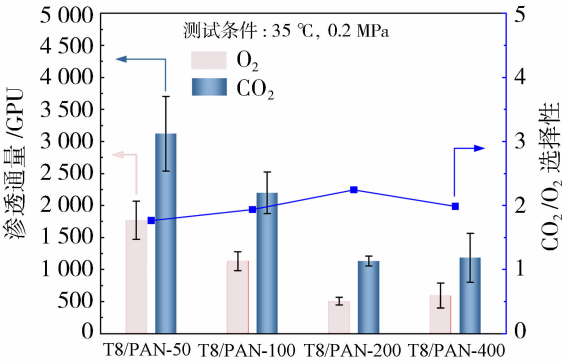


图 8 T8/PAN 复合膜的 O₂、CO₂ 气体渗透通量及选择性(0.2 MPa,35 °C)

Fig. 8 The O₂ and CO₂ gas permeation fluxes and selectivity of T8/PAN composite membranes (0.2 MPa,35 °C)

3 结论

本研究系统评价了 PAN、PEI、PSU、PMP 及氟橡胶 T8 在内的多种商业化气体分离膜材料,重点分析了其在热稳定性、表面润湿性、机械强度、血液相容性及气体渗透性等方面的性能。实验结果表明,PAN、PEI、PSU、PMP、T8 五种商业化膜材料血液相容性良好,不会引起额外的凝血,但它们之间气体渗透性能差异较大。T8 膜表现出突出的综合性能:其 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别高达 1 029 和 2 464 Barrer,比商用 PMP 膜的 O₂ 和 CO₂ 渗透系数分别高出 32 倍和 24 倍;并同时具备高疏水性、良好的热稳定性及与血液接触时与其他商业化膜材料相当的血液相容性。PAN、PEI、PSU 膜亲水性优异,热稳

定性及机械强度良好,但气体渗透性能较低。较差的气体渗透性能决定了 PAN、PEI、PSU 不能直接作为非对称膜应用于 ECMO 的致密层,但可以作为复合膜的支撑层来提供稳定的机械强度。进一步地,通过以 T8 为致密层材料涂覆于 PAN 多孔支撑底膜上,成功制备了不同致密层厚度的 T8/PAN 复合膜,该复合膜具备优异的高疏水性(水接触角>120°)和高气体渗透通量(T8/PAN-50 的 O₂ 和 CO₂ 渗透通量分别达到 1 770 和 3 122 GPU),同时展现了光滑均匀的膜表面特性(R_{ms}值位于 0.758~2.293 nm 之间),非常有潜力应用在下一代 ECMO 膜式氧合器中。本研究为 ECMO 氧合器提供了一种具有高气体渗透潜力的新型氟橡胶复合膜材料,其在实际 ECMO 运行条件下的长期稳定性,将是未来研究的重要方向。

参考文献:

[1] 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.

[2] Ma M, Liang S, Zhu J, *et al.* The efficacy and safety of bivalirudin versus heparin in the anticoagulation therapy of extracorporeal membrane oxygenation; A systematic review and meta-analysis [J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 771563.

[3] Wang L, Chen L, Ni H, *et al.* Development of an acute kidney injury risk prediction model for patients undergoing extracorporeal membrane oxygenation [J]. Heliyon, 2022, 8(12): e12585.

[4] Zhou W, Huang L, Tang W. Effectiveness of the BOPPPS-MDT model in enhancing ECMO training for ICU staff: A randomized controlled trial assessing knowledge, skills, and teamwork outcomes [J]. Adv Med Educ Pract, 2025, 16: 861-873.

[5] Tang Y, Li M, Lin Y, *et al.* A novel green diluent for the preparation of poly(4-methyl-1-pentene) membranes via a thermally-induced phase separation method [J]. Membranes, 2021, 11(8): 622.

[6] Fumagalli B, Giani M, Bombino M, *et al.* Pressure support ventilation during extracorporeal membrane oxygenation support in patients with acute respiratory distress syndrome [J]. ASAIO J, 2025, 71(2): 171-176.

[7] Valenzuela-Faccini N, Poveda-Henao C, Flórez-Navas C, *et al.* Outcomes of ECMO support with

- polypropylene membrane during pandemic times: a retrospective cohort study [J]. *BMC Pulm Med*, 2024, 24(1): 41.
- [8] Zhi L, Li S, He X, *et al.* In-situ modified polyethersulfone oxygenation membrane with improved hemocompatibility and gas transfer efficiency [J]. *J Membr Sci*, 2023, 667: 121162.
- [9] Wu K, Yuan Y, Huang X, *et al.* Polysaccharide modification of nanoporous membranes with enhanced hemocompatibility for blood oxygenation [J]. *Mater Today Chem*, 2025, 48: 102903.
- [10] Zhao Z, Gao W, Zhao W, *et al.* Surface-functionalized composite hollow fiber membrane for extracorporeal membrane oxygenation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 733: 124377.
- [11] Huang X, Wu K, Li W. Biomimetic nanoporous oxygenation membranes with high hemocompatibility and fast gas transport property [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 674: 370-378.
- [12] Zhang X, Du B, Liao Z, *et al.* Evaluation of PTFPMS membrane towards application in artificial oxygenation [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 327: 124762.
- [13] Li X, Chen G, Zhao Y, *et al.* Sulfonated polyphenylene oxide-based artificial lung membrane with prominent selectivity of CO₂ [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 358: 130419.
- [14] Zhang X, Liao Z, Wang X, *et al.* Agarose modification on PDMS/PES composite membrane for improved hemocompatibility and anti-fouling performance [J]. *Int J Biol Macromol*, 2025, 308: 142316.
- [15] Guo Y, Pan F, Yang G, *et al.* Engineering metal-covalent organic framework-based hybrid oxygenation membranes for facilitated blood-gas exchange [J]. *J Membr Sci*, 2023, 687: 122088.
- [16] Abdollahi S A, Ranjbar S F. Modeling the CO₂ separation capability of poly (4-methyl-1-pentane) membrane modified with different nanoparticles by artificial neural networks [J]. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 8812.
- [17] Guo Y, Shao L, Zhang R, *et al.* Modified poly (4-methyl-1-pentene) membranes by surface segregation for blood oxygenation [J]. *J Membr Sci*, 2023, 678: 121695.
- [18] Guo Y, Yang G, Yu S, *et al.* Engineering fluorinated COF-based hybrid membranes for efficient blood oxygenation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 721: 123815.
- [19] Huang J, Yang G, Guo Y, *et al.* Enhanced gas permeability in poly (4-methyl-1-pentene) oxygenated membrane via gelatin-induced pore formation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 731: 124248.
- [20] Pelzer M, Vad T, Becker A, *et al.* Melt spinning and characterization of hollow fibers from poly (4-methyl-1-pentene) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 138(1): e49630.
- [21] Tu G, Zheng H, Yang J, *et al.* High-performance polyolefin material: Synthesis, properties, and application of poly(4-methyl-1-pentene) [J]. *Int J Mol Sci*, 2025, 26(2): 600.
- [22] Sheng D, Zhang L, Shang H, *et al.* The surface of a PMP hollow fiber membrane was modified with a diamond-like carbon film to enhance the blood compatibility of an artificial lung membrane [J]. *Langmuir*, 2023, 39(37): 13258-13266.
- [23] He T, Wang X, Sun Z, *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.
- [24] He T, Jin Y, Li J, *et al.* Fabrication of anti-leakage Hyflon AD/poly (4-methyl-1-pentene) hollow fiber composite membrane for an extra-corporeal membrane oxygenation (ECMO) system [J]. *Adv Membr*, 2023, 3: 100067.
- [25] Wu F, Lin Y, Wang L, *et al.* Poly (4-methyl-1-pentene) hollow-fiber membranes with high plasma-leakage resistance prepared via thermally induced phase separation method [J]. *J Membr Sci*, 2024, 695: 122452.
- [26] Liu X, Bai Y, Liu Y, *et al.* Exploration of modified polymers of intrinsic microporosity (PIM) for extracorporeal membrane oxygenator (ECMO) [J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123538.
- [27] Khader E H, Mohammed T J, Albayati T M, *et al.* Green nanoparticles blending with polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for antifouling oily wastewater treatment [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 353: 128256.
- [28] Yu X, Shen L, Zhu Y, *et al.* High performance thin-film nanofibrous composite hemodialysis membranes with efficient middle-molecule uremic toxin removal [J]. *J Membr Sci*, 2017, 523: 173-184.
- [29] Ekhlasi A, Solouk A, Haghbin N M, *et al.* Electrospun polyacrylonitrile/halloysite nanofibrous membranes for creatinine removal from kidney failure patients [J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 243: 107083.

- [30] Yu X, Zhu Y, Zhang T, *et al.* Heparinized thin-film composite membranes with sub-micron ridge structure for efficient hemodialysis [J]. *J Membr Sci*, 2020, 599: 117706.
- [31] Wang X, Zhang X, Zhao S, *et al.* Design and preparation of woven fabric-reinforced substrate: A new pathway for robust thin film composite membrane [J]. *Polym Test*, 2024, 137: 108490.
- [32] Senthilkumar S, Rajesh S, Jayalakshmi A, *et al.* Biocompatibility studies of polyacrylonitrile membranes modified with carboxylated polyetherimide [J]. *Mater Sci Eng*, 2013, 33(7): 3615-3626.
- [33] Senthilkumar S, Rajesh S, Jayalakshmi A, *et al.* Biocompatibility and separation performance of carboxylated poly (ether-imide) incorporated polyacrylonitrile membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 107: 297-309.
- [34] Mei X, Yang S, Lu P, *et al.* Improving the selectivity of ZIF-8/polysulfone-mixed matrix membranes by polydopamine modification for H₂/CO₂ separation [J]. *Front Chem*, 2020, 8: 528.
- [35] Abbas S M, Al-Jubouri S M. High performance and antifouling zeolite@polyethersulfone/cellulose acetate asymmetric membrane for efficient separation of oily wastewater [J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(3): 112775.
- [36] Strużyńska-Piron I, Bilal M R, Loccufier J, *et al.* Influence of UV curing on morphology and performance of polysulfone membranes containing acrylates [J]. *J Membr Sci*, 2014, 462: 17-27.
- [37] 徐天成, 夏列波, 牟倡骏. 聚砜类血液透析膜材料和结构研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(1): 129-135.
- [38] 王丹丹, 杨 宁, 贾雪梦, 等. 抗氧化聚砜血液透析膜的构建与性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(2): 22-28, 44.
- [39] Zhong D, Wang Z, Zhou J, *et al.* Additive-free preparation of hemodialysis membranes from block copolymers of polysulfone and polyethylene glycol [J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118690.
- [40] Sheng L, Sun J, Wang H, *et al.* Novel composite membranes with ultra-thin defect-free dense layer and high hemocompatibility for ECMO oxygenator [J]. *J Appl Polym Sci*, 2026, 143(1): e57943.
- [41] Korobeinyk A V, Whitby R L D, Mikhlovsky S V. High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith [J]. *Eur Polym J*, 2012, 48(1): 97-104.
- [42] Pu Z, Zheng X, Xia J, *et al.* Novel low-dielectric-constant fluorine-functionalized polysulfone with outstanding comprehensive properties [J]. *Polym Int*, 2020, 69(7): 604-610.
- [43] Wang H, Hou W, Liu F, *et al.* Preparation and evaluation of a self-anticoagulating dialyzer via an interface crosslinking approach [J]. *J Membr Sci*, 2018, 563: 115-125.
- [44] Rode R, Schmid M, Moghaddam S. Protein fouling characteristics of graphene oxide membranes [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2022, 9(4): 2101613.

Performance study of gas separation membrane materials for ECMO oxygenators

SANG Chenyu^{1,2}, SHENG Lujie², ZHANG Wenbo³, SUN Jian²,
CHEN Zengsheng³, MA Hongchao¹, LI Hui², REN Jizhong²

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

3. Key Laboratory of Biomechanics and Mechanobiology (Beihang University), Ministry of Education;

Key Laboratory of Innovation and Transformation of Advanced Medical Devices,

Ministry of Industry and Information Technology; National Medical Innovation Platform for

Industry-Education Integration in Advanced Medical Devices (Interdiscipline of Medicine and Engineering);

School of Biological Science and Medical Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Extracorporeal membrane oxygenation (ECMO), as a critical life support technology, its

