



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111388748 A

(43)申请公布日 2020.07.10

(21)申请号 202010139642.5

C08F 222/38(2006.01)

(22)申请日 2020.03.03

C08F 226/02(2006.01)

C08J 3/075(2006.01)

(71)申请人 东华大学

地址 201600 上海市松江区人民北路2999号

(72)发明人 吴德群 刘畅 韩华 叶婷婷 王学利 李发学 俞建勇

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司 31001

代理人 徐俊

(51)Int.Cl.

A61L 26/00(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/56(2006.01)

C08F 216/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

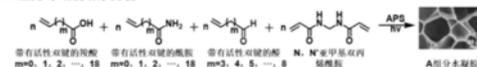
(54)发明名称

一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料及其制备方法

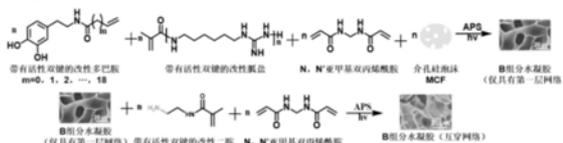
(57)摘要

本发明公开了一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料及其制备方法。所述水凝胶敷料包括A组分水凝胶及B组分水凝胶；所述A组分水凝胶包括羧酸或羧酸钠盐，酰胺，醛，NaOH水溶液等；所述B组分水凝胶包括盐酸多巴胺，羧酸或酸酐，改性胍盐，介孔二氧化硅，改性二胺等。制备方法为：分别制备A组分水凝胶、B组分水凝胶的制备，然后将A、B组分水凝胶复合即可。A组分通过快速溶胀吸收血液中大量水分达到止血效果；B组分通过迅速封堵受损血管达到止血效果。本发明的止血水凝胶敷料解决了单一水凝胶不能同时具有高强度、强粘附性与高吸水性能的问题，实现快速止血。同时该水凝胶敷料具有优良的抗菌性，能有效抑制伤口感染。

A组分水凝胶的制备



B组分水凝胶（互穿网络）的制备



A组分和B组分水凝胶通过化学键结合（席夫碱反应）



1. 一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料,其特征在于,包括A组分水凝胶及B组分水凝胶;所述A组分水凝胶按质量份数,原料包括:带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐25-100份,带有活性双键的酰胺25-100份,带有活性双键的醛10-30份,去离子水5000-10000份,质量浓度10-30%的NaOH水溶液25-100份,双键交联剂0.1-2份,过硫酸盐0.1-1份;所述B组分水凝胶按质量份数,原料包括:盐酸多巴胺25-100份,带有活性双键的羧酸或酸酐25-100份,带有活性双键的改性胍盐10-50份,介孔二氧化硅25-50份,带有活性双键的改性二胺10-50份,双键交联剂0.1-2份,过硫酸盐0.1-1份,去离子水5000-10000份。

2. 如权利要求1所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料,其特征在于,所述A组分水凝胶中,带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐为丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、十一烯酸、油酸中的任意一种或几种;带有活性双键的酰胺为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、油酸酰胺及衍生物中的任意一种或几种;带有活性双键的醛为十一碳烯醛、香茅醛、2,4-己二烯醛及衍生物中的任意一种或几种;双键交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺及衍生物中的任意一种或几种;过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的任意一种或几种。

3. 如权利要求1所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料,其特征在于,所述B组分水凝胶中,带有活性双键的羧酸或酸酐为丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、丙烯基丁二酸酐及衍生物中的任意一种或几种;介孔二氧化硅为球形介孔硅材料,其孔径为4-15nm,外径为20-80nm可调;带有活性双键的改性二胺为乙二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺、己二胺中的任意一种或几种。

4. 如权利要求3所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料,其特征在于,所述介孔二氧化硅的制备方法为:首先通过油/水/表面活性剂混合溶液形成乳液微滴,然后在以原位生成的聚苯乙烯颗粒为模板生长硅,除去模板后即得球形的介孔二氧化硅。

5. 权利要求1-4任意一项所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1):将A组分水凝胶的制备:将带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐、带有活性双键的酰胺和带有活性双键的醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度10-30%的NaOH水溶液进行中和,中和完毕后,向反应体系加入双键交联剂,并加入过硫酸盐引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶;

步骤2):B组分水凝胶的制备:将盐酸多巴胺与带有活性双键的羧酸或酸酐溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺;将改性多巴胺与带有双键的改性胍盐溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅并使用超声充分震荡,向反应体系加入双键交联剂,并加入过硫酸盐引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入带有活性双键的改性二胺中并加入双键交联剂与过硫酸盐,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分水凝胶;

步骤3):A、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀后并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基和氨基反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合,即得抗

菌止血多功能复合水凝胶敷料。

6. 如权利要求5所述的所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法,其特征在在于,所述步骤1)中加入质量浓度10-30%的NaOH水溶液进行中和的过程中控制反应体系温度低于30℃,以防止带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐。

7. 如权利要求5所述的所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法,其特征在在于,所述步骤3)中A组分水凝胶的溶胀率控制在100-500%之间,B组分水凝胶的溶胀率控制在100-150%之间。

8. 如权利要求5所述的所述的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法,其特征在在于,所述步骤3)中A组分水凝胶与B组分水凝胶之间的粘附力为250-300kPa范围内变化。

## 一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明一种安全高效止血抗菌多功能复合水凝胶敷料及其制备方法,属于医用水凝胶材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 血管受损、外科及创伤手术中广泛出血与渗血给人类生命造成极大的危险,单靠机体生理性止血远不能达到快速有效的止血效果,因此引入外源性物质以加速伤口止血非常必要。止血材料一直是生物材料领域的研究热点,尤其是可吸收性止血材料,目前国内外主要的可吸收止血材料包括纤维蛋白胶、明胶、胶原、氧化纤维素、壳聚糖及海藻酸钙等,这些产品的止血效果能够满足一般创伤快速止血的需求,但对于血管破裂等失血量过大的创口,这些产品并不能达到效果。同时临床上创伤伤口的形式、形状多变又复杂,这些产品由于再塑性较差,并不能完全满足于患者的不同伤口部位、大小、渗出液量等,应用范围变窄。

[0003] 水凝胶是一类具有三维网络结构的聚合物,与常规吸水材料相比能够吸收大量水或生理盐水而发生溶胀,在溶胀之后能够继续保持其原有结构而不被溶解。止血凝胶因其可塑性强,又可维持创伤伤口湿润的外部环境,并促进多型核白血球与巨噬细胞的活化,可自体清创,有效地与组织接触时发生反复的水合作用,连续吸收伤口的渗出物,同时也可提供伤口冷却及镇静效果,因此受到了广泛地关注。止血凝胶有凝结伤口的功能,粘稠的胶体对流血的伤口有一定的封闭作用,比普通绷带效果更好;凝胶中含有的成分能迅速激活血小板,使他们促进血液凝结和纤维蛋白结合。但还存在以下问题:制备周期长,制得的凝胶硬脆,易收缩,黏性较差,且凝胶强度低,止血速度慢,导致止血效果较差。

[0004] 目前研究中涉及到的止血水凝胶普遍具有力学性能不足的问题,在实际应用中无法满足人体多方向运动的关节以及肌肉的拉伸,甚至在动脉出血等大出血模型中无法压制住血流的冲击。其次,如何平衡水凝胶的吸水性与力学性质也是一个值得注意的问题。血液成分为90%的水与剩余约10%的蛋白质、脂质以及血细胞,在血液短时间脱去大量水时,剩余的部分会快速凝结成块状以堵住伤口达到止血的目的,因此水凝胶快速吸取大量水的能力对止血有很大帮助。而提升水凝胶力学性质意味着赋予其致密且强韧的网络,从而抑制其吸水性能,因此如何平衡与取舍两者成为制备止血水凝胶需要考虑的一个关键因素。

### 发明内容

[0005] 本发明所解决的技术问题:传统止血凝胶强度低、止血效果差的技术问题。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料,其特征在于,包括A组分水凝胶及B组分水凝胶;所述A组分水凝胶按质量份数,原料包括:带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐25-100份,带有活性双键的酰胺25-100份,带有活性双键的醛10-30份,去离子水5000-10000份,质量浓度10-30%的NaOH水溶液25-100份,双键交联剂0.1-2份,过硫酸盐0.1-1份;所述B组分水凝胶按质量份数,原料包括:盐酸多巴胺25-100份,带有活性双键的羧酸或酸酐25-100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)10-50份,介

孔二氧化硅 (HMM) 25-50份, 带有活性双键的改性二胺10-50份, 双键交联剂0.1-2份, 过硫酸盐0.1-1份, 去离子水5000-10000份。

[0007] 优选地, 所述A组分水凝胶中, 带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐为丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、十一烯酸、油酸中的任意一种或几种; 带有活性双键的酰胺为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、油酸酰胺及衍生物中的任意一种或几种; 带有活性双键的醛为十一碳烯醛、香茅醛、2,4-己二烯醛及衍生物中的任意一种或几种; 双键交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺及衍生物中的任意一种或几种; 过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的任意一种或几种。

[0008] 优选地, 所述B组分水凝胶中, 带有活性双键的羧酸或酸酐为丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、丙烯酸丁二酸酐及衍生物中的任意一种或几种; 介孔二氧化硅为球形介孔硅材料, 其孔径为4-15nm, 外径为20-80nm可调; 带有活性双键的改性二胺为乙二胺、N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺、己二胺中的任意一种或几种。

[0009] 更优选地, 所述介孔二氧化硅的制备方法为: 首先通过油/水/表面活性剂混合溶液形成乳液微滴, 然后在以原位生成的聚苯乙烯颗粒为模板生长硅, 除去模板后即得球形的介孔二氧化硅。

[0010] 本发明还提供了上述抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

[0011] 步骤1): 将A组分水凝胶的制备: 将带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐、带有活性双键的酰胺和带有活性双键的醛溶于去离子水中并充分搅拌混合, 向其中缓慢加入质量浓度10-30%的NaOH水溶液进行中和, 中和完毕后, 向反应体系加入双键交联剂, 并加入过硫酸盐引发聚合, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂; 取出水凝胶进行冻干处理, 得到A组分水凝胶;

[0012] 步骤2): B组分水凝胶的制备: 将盐酸多巴胺与带有活性双键的羧酸或酸酐溶于去离子水中并充分搅拌混合, 通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺 (M-DA); 将改性多巴胺与带有双键的改性胍盐溶于去离子水中, 随后向溶液中加入介孔二氧化硅并使用超声充分震荡, 向反应体系加入双键交联剂, 并加入过硫酸盐引发聚合, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂; 取出水凝胶进行冻干处理, 将冻干后水凝胶浸入带有活性双键的改性二胺中并加入双键交联剂与过硫酸盐, 引发聚合反应, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂; 取出水凝胶进行冻干处理, 得到B组分(互穿网络)水凝胶; 所述步骤2)中介孔二氧化硅利用超声震荡法均匀分布在B组分水凝胶中。均匀分布的HMM构成了一条条导水通道, 将血液中的水分从B组分水凝胶的底部传导至A组分水凝胶。由于A组分水凝胶具有极强的吸水能力, B组分水凝胶网络较为致密, 吸水能力差, 形成亲疏水不对称结构, 导致由HMM构成的导水通道单向导水(从B组分水凝胶导向A组分水凝胶)。另一方面, 均匀分散的HMM进一步增加了B组分水凝胶的强力。

[0013] 步骤3): A、B组分水凝胶的复合: 将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀后并接触, 两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱, 使两块水凝胶紧密复合, 即得抗菌止血多功能复合水凝胶敷料。A组分水凝胶中含有大量醛基, B组分水凝胶中含有大量氨基, 通过席夫碱反应两组分间通过化学键紧

密复合。

[0014] A、B组分水凝胶紧密复合，A组分水凝胶通过B组分水凝胶上密集分布的单向导水通道直接与伤口接触，快速吸水的同时不影响B组分水凝胶为整块凝胶提供强力与粘附性。A组分通过浓缩血液提升局部促凝因子浓度的方式止血，B组分通过封堵创口止血，两组分协同作用，大大提升了止血效率。

[0015] A、B组分水凝胶紧密复合的结构成功将水凝胶吸水后过分溶胀无处导水的弊端转化为优势，当A组分水凝胶吸水溶胀后会对B组分水凝胶产生向下的挤压，从而给予创面压力促进止血，形成失血越多-溶胀越快-压力越大-止血效果越好的正反馈循环。

[0016] 优选地，所述步骤1)中加入质量浓度10-30%的NaOH水溶液进行中和的过程中控制反应体系温度低于30℃，以防止带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐。

[0017] 优选地，所述步骤3)中A组分水凝胶的溶胀率控制在100-500%之间，B组分水凝胶的溶胀率控制在100-150%之间。

[0018] 优选地，所述步骤3)中A组分水凝胶与B组分水凝胶之间的粘附力为250-300kPa范围内变化。

[0019] 水凝胶溶胀程度是影响两组分水凝胶之间的粘附力大小的重要影响因素，溶胀越大粘附力越强。

[0020] 本发明中的两组分使用不同止血机理通过协同作用达到快速止血及高效抗菌的效果。其中A组分为强吸水组分，通过快速溶胀吸收血液中大量水分达到止血效果；B组分为互穿网络水凝胶，该组分为强粘附和高强度组成部分，通过迅速封堵受损血管达到止血效果。

[0021] 本发明的止血水凝胶敷料解决了单一水凝胶不能同时具有高强度、强粘附性与高吸水性能的问题，实现快速止血。同时该水凝胶敷料具有优良的抗菌性，能有效抑制伤口感染。本发明的止血水凝胶敷料可以在30秒内对SD大鼠肝损伤模型(liver injury model)快速止血。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明提供的抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法的路线图；

[0023] 图2为A组分水凝胶的合成路线图；

[0024] 图3为B组分水凝胶的合成路线图；

[0025] 图4为A、B组分水凝胶结合的路线图；

[0026] 图5为止血水凝胶吸水增强止血效果图。

## 具体实施方式

[0027] 为使本发明更明显易懂，兹以优选实施例，并配合附图作详细说明如下。

[0028] 一种抗菌止血多功能复合水凝胶敷料，其包括A组分水凝胶及B组分水凝胶；所述A组分水凝胶按质量份数，原料包括：带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐25-100份，带有活性双键的酰胺25-100份，带有活性双键的醛10-30份，去离子水5000-10000份，质量浓度10-30%的NaOH水溶液25-100份，双键交联剂0.1-2份，过硫酸盐0.1-1份；所述B组分水凝胶按质量份数，原料包括：盐酸多巴胺25-100份，带有活性双键的羧酸或酸酐25-100份，带有活性双

键的改性胍盐10-50份,介孔二氧化硅25-50份,带有活性双键的改性二胺10-50份,双键交联剂0.1-2份,过硫酸盐0.1-1份,去离子水5000-10000份。

[0029] 所述A组分水凝胶中,带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐为丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、十一烯酸、油酸中的任意一种或几种;带有活性双键的酰胺为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、油酸酰胺及衍生物中的任意一种或几种;带有活性双键的醛为十一碳烯醛、香茅醛、2,4-己二烯醛及衍生物中的任意一种或几种;双键交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺及衍生物中的任意一种或几种;过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的任意一种或几种。

[0030] 所述B组分水凝胶中,带有活性双键的羧酸或酸酐为丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、丙烯基丁二酸酐及衍生物中的任意一种或几种;介孔二氧化硅为球形介孔硅材料,其孔径为4-15nm,外径为20-80nm可调;带有活性双键的改性二胺为乙二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺、己二胺中的任意一种或几种。所述介孔二氧化硅的制备方法为:首先通过油/水/表面活性剂混合溶液形成乳液微滴,然后在以原位生成的聚苯乙烯颗粒为模板生长硅,除去模板后即得球形的介孔二氧化硅。

[0031] 上述抗菌止血多功能复合水凝胶敷料的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 步骤1):将A组分水凝胶的制备:将带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐、带有活性双键的酰胺和带有活性双键的醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度10-30%的NaOH水溶液进行中和,控制反应体系温度低于30℃,以防止带有活性双键的羧酸或羧酸钠盐;中和完毕后,向反应体系加入双键交联剂,并加入过硫酸盐引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶;

[0033] 步骤2):B组分水凝胶的制备:将盐酸多巴胺与带有活性双键的羧酸或酸酐溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺;将改性多巴胺与带有双键的改性胍盐溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅并使用超声充分震荡,向反应体系加入双键交联剂,并加入过硫酸盐引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入带有活性双键的改性二胺中并加入双键交联剂与过硫酸盐,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂;取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分水凝胶;

[0034] 步骤3):A、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀后并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基和氨基反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合,即得抗菌止血多功能复合水凝胶敷料。A组分水凝胶的溶胀率控制在100-500%之间,B组分水凝胶的溶胀率控制在100-150%之间。A组分水凝胶与B组分水凝胶之间的粘附力为250-300kPa范围内变化。

[0035] 在制备止血抗菌多功能复合水凝胶敷料的方法(制备过程如图1所示)中:

[0036] (1) A组分水凝胶(制备过程如图2所示)中含有大量羧基与酰胺键,以提供强吸水性能,快速吸附血液中大量的水使血液中纤维蛋白原和凝血因子等促凝因子的浓度大大提升,血小板被激活,以达到止血目的。另外此处引入的大量带有活性双键的醛为A组分水凝胶提供了大量的醛基,用于后续与B组分水凝胶上的氨基反应形成化学键。

[0037] (2) B组分水凝胶(制备过程如图3所示)的第一层网络中含有大量邻苯二酚基团提供强粘附性,同时阳离子基团胍基会与其协同作用进一步增强粘附性。与此同时阳离子基团胍基又为水凝胶提供抗菌性,能有效抑制伤口感染。在此基础上,与之互穿的第二层网络一方面大大加强了B组分水凝胶的强度,另一方面第二层网络中含有大量的氨基,使其可以与A组分水凝胶中富含的醛基形成席夫碱键,使两个组分紧密结合。在B组分水凝胶中均匀分散的介孔二氧化硅(HMM)构成一条条单向导水的通道,将血液中的水分从B组分水凝胶的底部传导至A组分水凝胶;另一方面,均匀分散的HMM进一步增加了B组分水凝胶的强度。强粘附性与高强度使B组分水凝胶能迅速封堵伤口,达到止血目的。

[0038] (3) 将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀一定程度并接触(制备过程如图4所示),两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合。

[0039] (4) A、B组分水凝胶紧密复合的结构成功将水凝胶吸水后过分溶胀无处导水的弊端转化为优势,B组分水凝胶中由介孔二氧化硅(HMM)构成的一条条单向导水的通道将水分导向A组分水凝胶,当A组分水凝胶吸水溶胀后会对B组分水凝胶产生向下的挤压,从而给予创面压力促进止血,形成失血越多-溶胀越快-压力越大-止血效果越好的正反馈循环,止血水凝胶吸水增强止血效果图如图5所示。

#### [0040] 实施例1

[0041] A组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:丙烯酸100份,丙烯酰胺100份,香茅醛30份,去离子水10000份,质量浓度20%的NaOH水溶液100份,双键交联剂1份,过硫酸盐1份。丙烯酸、丙烯酰胺和香茅醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度20%的NaOH水溶液进行中和(控制反应体系温度低于30℃,以防止丙烯酸自聚合),中和完毕后,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶。

[0042] B组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:盐酸多巴胺100份,丙烯基丁二酸苄100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)50份,介孔二氧化硅(HMM)50份,双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺30份,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1份,过硫酸铵1份,去离子水10000份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苄溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺(M-DA)。将上述改性多巴胺(M-DA)与带有双键的改性胍盐(M-PHGC)溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅(HMM)并使用超声充分震荡,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺中并加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分互穿网络水凝胶。

[0043] A组分、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀一定程度并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合。

#### [0044] 实施例2

[0045] A组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:甲基丙烯酸100份,丙烯酰胺100份,香茅醛30份,去离子水10000份,质量浓度20%的NaOH水溶液100份,双键交联剂1份,过硫酸盐1份。甲基丙烯酸、丙烯酰胺和香茅醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度20%的NaOH水溶液进行中和(控制反应体系温度低于30℃,以防止丙烯酸自聚合),中和完毕后,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶。

[0046] B组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:盐酸多巴胺100份,丙烯基丁二酸苷100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)50份,介孔二氧化硅(HMM)50份,双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺30份,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1份,过硫酸铵1份,去离子水10000份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苷溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺(M-DA)。将上述改性多巴胺(M-DA)与带有双键的改性胍盐(M-PHGC)溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅(HMM)并使用超声充分震荡,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺中并加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分互穿网络水凝胶。

[0047] A组分、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀一定程度并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合。

### [0048] 实施例3

[0049] A组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:十一烯酸100份,丙烯酰胺100份,香茅醛30份,去离子水10000份,质量浓度20%的NaOH水溶液100份,双键交联剂1份,过硫酸盐1份。十一烯酸、丙烯酰胺和香茅醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度20%的NaOH水溶液进行中和(控制反应体系温度低于30℃,以防止丙烯酸自聚合),中和完毕后,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶。

[0050] B组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:盐酸多巴胺100份,丙烯基丁二酸苷100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)50份,介孔二氧化硅(HMM)50份,双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺30份,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1份,过硫酸铵1份,去离子水10000份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苷溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺(M-DA)。将上述改性多巴胺(M-DA)与带有双键的改性胍盐(M-PHGC)溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅(HMM)并使用超声充分震荡,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺中并加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反

应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分互穿网络水凝胶。

[0051] A组分、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀一定程度并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合。

[0052] 实施例4

[0053] A组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:丙烯酸100份,丙烯酰胺100份,十一碳烯醛30份,去离子水10000份,质量浓度20%的NaOH水溶液100份,双键交联剂1份,过硫酸盐1份。丙烯酸、丙烯酰胺和十一碳烯醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度20%的NaOH水溶液进行中和(控制反应体系温度低于30℃,以防止丙烯酸自聚合),中和完毕后,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶。

[0054] B组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:盐酸多巴胺100份,丙烯基丁二酸苜100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)50份,介孔二氧化硅(HMM)50份,双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺30份,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1份,过硫酸铵1份,去离子水10000份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苜溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺(M-DA)。将上述改性多巴胺(M-DA)与带有双键的改性胍盐(M-PHGC)溶于去离子水中,随后向溶液中加入介孔二氧化硅(HMM)并使用超声充分震荡,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,将冻干后水凝胶浸入双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺中并加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵,引发聚合反应,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到B组分互穿网络水凝胶。

[0055] A组分、B组分水凝胶的复合:将制备好的A组分水凝胶和B组分水凝胶溶胀一定程度并接触,两块水凝胶接触界面处的醛基(来源于A组分水凝胶)和氨基(来源于B组分水凝胶)反应生成席夫碱,使两块水凝胶紧密复合。

[0056] 实施例5

[0057] A组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:丙烯酸100份,丙烯酰胺100份,2,4-己二烯醛30份,去离子水10000份,质量浓度20%的NaOH水溶液100份,双键交联剂1份,过硫酸盐1份。丙烯酸、丙烯酰胺和2,4-己二烯醛溶于去离子水中并充分搅拌混合,向其中缓慢加入质量浓度20%的NaOH水溶液进行中和(控制反应体系温度低于30℃,以防止丙烯酸自聚合),中和完毕后,向反应体系加入N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并加入过硫酸铵引发聚合,得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀,换水多次,去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理,得到A组分水凝胶。

[0058] B组分水凝胶的制备:按质量份数,原料组分包括:盐酸多巴胺100份,丙烯基丁二酸苜100份,带有活性双键的改性胍盐(M-PHGC)50份,介孔二氧化硅(HMM)50份,双键改性的N,N'-双(3-氨丙基)乙二胺30份,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺1份,过硫酸铵1份,去离子水10000份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苜溶于去离子水中并充分搅拌混合,通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺(M-DA)。将上述改性多巴胺(M-DA)与带有双键的改性

胍盐 (M-PHGC) 溶于去离子水中, 随后向溶液中加入介孔二氧化硅 (HMM) 并使用超声充分震荡, 向反应体系加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 并加入过硫酸铵引发聚合, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理, 将冻干后水凝胶浸入双键改性的 N,N'-双(3-氨丙基) 乙二胺中并加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵, 引发聚合反应, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理, 得到 B 组分互穿网络水凝胶。

[0059] A 组分、B 组分水凝胶的复合: 将制备好的 A 组分水凝胶和 B 组分水凝胶溶胀一定程度并接触, 两块水凝胶接触界面处的醛基 (来源于 A 组分水凝胶) 和氨基 (来源于 B 组分水凝胶) 反应生成席夫碱, 使两块水凝胶紧密复合。

[0060] 实施例 6

[0061] A 组分水凝胶的制备: 按质量份数, 原料组分包括: 甲基丙烯酸 100 份, 丙烯酰胺 100 份, 2,4-己二烯醛 30 份, 去离子水 10000 份, 质量浓度 20% 的 NaOH 水溶液 100 份, 双键交联剂 1 份, 过硫酸盐 1 份。甲基丙烯酸、丙烯酰胺和 2,4-己二烯醛溶于去离子水中并充分搅拌混合, 向其中缓慢加入质量浓度 20% 的 NaOH 水溶液进行中和 (控制反应体系温度低于 30°C, 以防止丙烯酸自聚合), 中和完毕后, 向反应体系加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 并加入过硫酸铵引发聚合, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理, 得到 A 组分水凝胶。

[0062] B 组分水凝胶的制备: 按质量份数, 原料组分包括: 盐酸多巴胺 100 份, 丙烯基丁二酸苄 100 份, 带有活性双键的改性胍盐 (M-PHGC) 50 份, 介孔二氧化硅 (HMM) 50 份, 双键改性的己二胺 30 份, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 1 份, 过硫酸铵 1 份, 去离子水 10000 份。将盐酸多巴胺与丙烯基丁二酸苄溶于去离子水中并充分搅拌混合, 通过氨基羧基反应制得带有活性双键的改性多巴胺 (M-DA)。将上述改性多巴胺 (M-DA) 与带有双键的改性胍盐 (M-PHGC) 溶于去离子水中, 随后向溶液中加入介孔二氧化硅 (HMM) 并使用超声充分震荡, 向反应体系加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 并加入过硫酸铵引发聚合, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理, 将冻干后水凝胶浸入双键改性的己二胺中并加入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺与过硫酸铵, 引发聚合反应, 得到的水凝胶在蒸馏水中溶胀, 换水多次, 去除没有反应的单体及交联剂与引发剂。取出水凝胶进行冻干处理, 得到 B 组分互穿网络水凝胶。

[0063] A 组分、B 组分水凝胶的复合: 将制备好的 A 组分水凝胶和 B 组分水凝胶溶胀一定程度并接触, 两块水凝胶接触界面处的醛基 (来源于 A 组分水凝胶) 和氨基 (来源于 B 组分水凝胶) 反应生成席夫碱, 使两块水凝胶紧密复合。



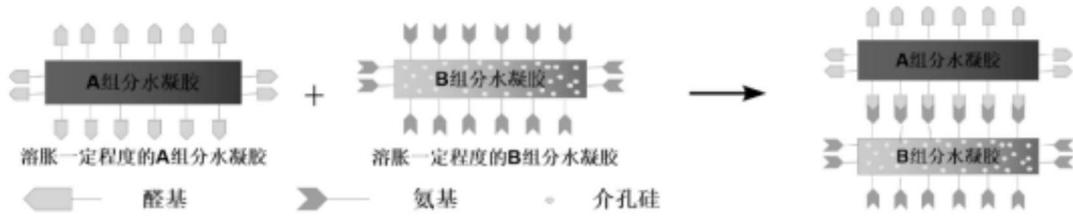


图4

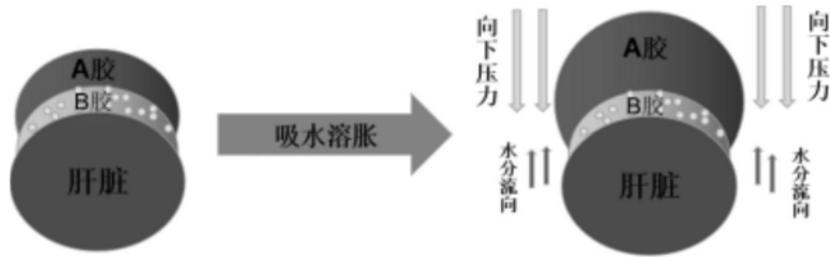


图5