高强度聚丙烯酸基黏附水凝胶

王萌, 武腾玲, 刘博, 崔春燕, 杨建海*, 刘文广*

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350

* E-mail: jianhaiyang@tju.edu.cn; wgliu@tju.edu.cn

收稿日期: 2019-12-29; 接受日期: 2020-01-09; 网络版发表日期: 2020-04-26

国家自然科学基金(批准号: 51325305, 51733006)资助项目

摘要 本文报道了一种高强度聚丙烯酸基黏附水凝胶的简便制备方法. 在丙烯酸(AA)单体中溶解氢键单体2-乙烯基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(VDT), 再加入去离子水、交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)和热引发剂过硫酸铵(APS)并混合均匀, 热引发聚合即可得到氢键和化学键共交联的聚丙烯酸基水凝胶. 交联剂PEGDA的加入使得水凝胶的韧性增强, 疏水氢键单体VDT的引入提高了水凝胶强度和溶胀稳定性. 在不需要任何外界刺激条件下, 该水凝胶可对多种基材实现黏附, 对猪皮和铁片基材的最大黏附强度分别达到105和99 kPa. 此双交联水凝胶可迅速黏附和修补破损的膀胱, 72 h内未发生模拟尿液的泄露, 这种新型的高强度聚丙烯酸基黏附水凝胶有望作为一种强韧的医疗“创可贴”应用于急救领域.

关键词 氢键, 黏附, 水凝胶, 聚丙烯酸

1 引言

水凝胶是一种由大量水分和三维高分子网络结构组成的软湿材料, 具有类似生物软组织的柔韧性和微环境, 在生物医学领域具有重要的应用价值^[1], 可作为组织黏合剂^[2,3]、药物传递载体^[4]、组织工程支架^[5]和伤口敷料^[6,7]等. 随着组织工程和再生医学的发展, 研究人员对水凝胶材料进行了更加深入的研究, 相继报道了自修复水凝胶^[8,9]、刺激响应性水凝胶^[10,11]、抗菌水凝胶^[12,13]和黏附水凝胶^[14,15]. 其中, 黏附水凝胶的黏附机理是高分子网络与基材表面发生物理或化学作用, 从而使水凝胶有效地结合在基材表面. 黏附水凝胶可作为新一代的组织黏附剂在伤口止血、皮肤愈合和

组织再生等临床医学上发挥重要作用^[16]. 与传统的手术缝合和钉合相比, 组织黏合剂的使用可简化手术复杂的程序, 缩短手术时间, 以及最大程度地减少手术创伤, 促进伤口愈合和组织再生^[2,3]. 因此, 组织黏附水凝胶近年来一直是研究的热点.

在以前报道的众多工作中, 制备黏附水凝胶的主要策略是在基材上进行化学固定或对黏附水凝胶的组成进行仿生设计^[17,18]. Yuk等人^[19]通过在各种基材表面进行硅烷化处理再化学锚固的方法成功制备了黏附水凝胶. 然而, 当化学锚固的化学键被破坏后, 黏性也会随之消失. 因此, 黏合剂和基材表面利用物理相互作用(如氢键、疏水作用等)实现的可逆黏附就显得至关重要. 从仿生角度出发, 研究者提出了核酸碱基仿生增

引用格式: 王萌, 武腾玲, 刘博, 等. 高强度聚丙烯酸基黏附水凝胶. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1055–1065

Wang M, Wu T L, Liu B, et al. A high-strength polyacrylic acid-based adhesive hydrogel (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1055–1065, doi: [10.1360/SST-2019-0441](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0441)

黏的方法, 将碱基分子引入到水凝胶基体的分子结构中, 通过与基材表面之间的氢键作用、金属络合、疏水作用以及 π - π 堆积作用, 赋予水凝胶优异的黏附性能^[20]. 受贻贝、藤壶和沙塔虫的启发, 研究者将生物体内的黏性组分多巴胺偶联到壳聚糖^[15]、透明质酸^[14]以及海藻酸钠^[21]等高分子链上, 开发了一系列具有优异黏附性能的多巴胺基黏附水凝胶. 然而, 多巴胺基黏附水凝胶大都需要经过复杂的合成过程^[22], 而且邻苯二酚基团很容易被氧化成邻苯二醌, 这会逐渐降低水凝胶的黏附强度, 从而导致短期的黏附性和有限的可重复使用性^[23].

大量研究表明, 黏附水凝胶的黏附性能与其内聚力和黏附力是否平衡紧密相关^[24,25]. 黏附力与水凝胶和基质之间的界面结合力相关, 水凝胶的内聚力与其本体强度相关. 如果水凝胶的内聚力非常弱并不足以维持高的界面黏附强度, 在受力过程中会发生水凝胶本体断裂, 从而使得水凝胶的黏附强度降低. 除此之外, 用作组织黏合剂的黏附水凝胶若具有较高的黏附性和较弱的本体强度, 则这种黏合剂不易于从脆弱的伤口表面剥离移除, 很容易对患者造成局部二次创伤. 因此, 如何适度且适当地提升黏附水凝胶的力学性能仍是该领域的一大挑战.

目前, 研究者已经提出了一系列巧妙的方法来改善水凝胶的力学性能, 如双网络^[26,27]、纳米复合^[23,28]及混合交联策略^[29-31]等. 其中, 混合交联是一种调节水凝胶力学性能的常用方法. 在一种由离子交联和化学交联共存的聚(丙烯酰胺-*c*-丙烯酸)水凝胶中^[30], Fe^{3+} 与聚合物链上羧基之间的离子配位键可作为可逆的牺牲键来消耗能量, 由此赋予水凝胶较高的拉伸强度和良好的断裂伸长率. 在我们之前的工作中, 通过将氢键型单体2-乙基-4,6-二氨基-1,3,5三嗪(VDT)与链长可调节的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)交联聚合形成水凝胶, 高分子链上VDT基团之间的氢键赋予水凝胶优异的力学性能, 最大拉伸强度和压缩强度分别达到1.6和17 MPa, 并可通过调节交联剂的链长调节水凝胶的韧性^[32]. 此外, 将丙烯酰胺(AAm)、VDT和含螺吡喃的单体(SPAA)通过光引发聚合制备了高强度光响应水凝胶, AAm-AAm之间以及VDT-VDT之间的多重氢键作用可显著提高水凝胶的拉伸和压缩性能^[33]. 总之, 通过与VDT单体共聚, 利用VDT单体的氢键作用和疏水作用可有效改善水凝胶的力学性能.

值得注意的是, 文献报道的黏附水凝胶大都在水中不稳定, 会发生明显的溶胀现象^[29,34]. 为了解决这一问题, 本文制备了一种具有高黏附强度的聚丙烯酸基水凝胶. 其中, 丙烯酸(AA)单体赋予水凝胶黏附性, 氢键单体VDT的多重氢键作用和疏水作用提高水凝胶的本体强度和黏附强度, 并抑制水凝胶在水环境下的溶胀, 通过加入交联剂PEGDA来增强水凝胶的韧性. 这种新型的高强度聚丙烯酸基黏附水凝胶有望作为一种强韧的医疗“创可贴”应用于急救领域.

2 水凝胶的制备及性能表征

2.1 实验材料

丙烯酸(AA)、2-乙基-4,6-二氨基-1,3,5三嗪(VDT)、聚乙二醇(PEG, 分子量为20, 10, 4 kDa和575 Da)、丙烯酰氯和过硫酸铵(APS)均购买于Sigma-Aldrich公司, 未做任何处理. 交联剂PEGDA通过聚乙二醇和丙烯酰氯之间的酰化反应合成^[32].

2.2 水凝胶的制备

2.2.1 水凝胶前体溶液的制备

(1) PAA水凝胶: 将一定质量的AA用去离子水溶解, 溶液中AA所占质量百分比为35%, 再加入2 wt% APS(相对于单体的质量)作为热引发剂, 涡旋, 使其均匀分散在水溶液中.

(2) PAA-PVDT水凝胶: 将一定质量的VDT溶解在AA中, 再加入一定量的去离子水, 涡旋, 使其均匀分散, 然后将2 wt% APS(相对于单体的质量)加入到混合溶液中, 快速振荡, 使其溶解. 其中, VDT与AA的摩尔比为0.050, 溶液中AA所占质量百分比为35%.

(3) PAA-PEGDA水凝胶: 将一定质量的AA和PEGDA($M_w=20$ kDa)在去离子水中溶解, 溶液中AA所占质量百分比为35%, 再加入2 wt% APS(相对于单体的质量)作为热引发剂, 涡旋, 使其均匀分散在水溶液中. 其中, PEGDA占总单体的摩尔百分比的0.015%.

(4) PAA-PVDT-PEGDA水凝胶: 将一定质量的VDT溶解在AA中, 再加入一定量的去离子水, 涡旋, 使其均匀分散, 然后分别将一定量的PEGDA($M_w=20, 10, 4$ kDa或575 Da)加入到混合溶液中, 再加入2 wt% APS(相对于单体的质量), 快速振荡, 使其溶解. 其中, VDT与AA的摩尔比为0.025, 0.050和0.075, 溶液中AA

所占质量百分比为20%, 25%, 30%和35%, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.010%, 0.015%和0.020%。

2.2.2 水凝胶前体溶液的热引发聚合

将各组混合溶液分别通入氮气5 min, 再注入到35 mm×50 mm×1.5 mm的玻璃模具或直径为10 mm的PET模具中。然后将它们置于60℃的烘箱中热引发7 h即可成胶。将制得的水凝胶从模具中剥离取出, 在室温下密封待用。

为表述方便, 将PAA-PVDT水凝胶简写为PAV; 将PAA-PEGDA水凝胶简写为PAE; 将PAA-PVDT-PEGDA水凝胶简写为PAVE-*x-y-z*, 其中*x*代表前体溶液中AA所占质量百分比, *y*代表VDT与AA的摩尔比, *z*代表PEGDA占总单体的摩尔百分比, 如无特别标注, 则默认使用的PEGDA分子量为20 kDa。

2.3 水凝胶的基本性能表征

水凝胶的溶胀性能测试过程如下: 将制得的PAA, PAV, PAE和PAVE水凝胶分别裁成直径为10 mm、厚度为2 mm的圆片, 浸泡在100 mL去离子水中, 每隔2 h更换一次去离子水, 并定期拍照持续观察这些水凝胶的溶胀情况, 溶胀平衡后称重, 水凝胶的平衡含水量采用称重法进行测量, 每组平行测试样品至少4个。平衡含水量(EWC)的计算公式如下:

$$\text{EWC}(\%) = \frac{W_e - W_d}{W_d} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, W_e 为水凝胶溶胀平衡后的质量, W_d 为水凝胶冻干后的质量。

样品的傅里叶红外光谱采用PerkinElmer-100红外光谱仪进行测试, 波长范围为4000~600 cm^{-1} ; 利用X射线衍射仪(XRD, D8 Advanced, Bruker, 德国)测试水凝胶的结晶行为, 测试范围为20°~60°(2 θ)。

2.4 水凝胶的力学性能测试

水凝胶的力学性能使用WDW-05电子万能试验机

(济南时代试金试验机有限公司, 中国)进行测试, 每个试样的力学性能至少测试6个样品。对于拉伸性能测试, 将厚度为1.5 mm的水凝胶样品裁剪为20 mm×10 mm的矩形, 拉伸速率设定为10 mm min^{-1} 。对于压缩性能测试, 将样品裁切为圆柱体(直径为5 mm, 高度为5 mm), 压缩速率设定为10 mm min^{-1} , 压缩形变达到80%时停止压缩。

2.5 水凝胶的黏附强度测试

水凝胶的黏附强度采用搭接剪切拉伸模型进行测量, 如图1所示。每一项黏附性能至少测试3个样品。水凝胶的搭接剪切黏附试验选择铁片和猪皮两种基材, 在进行黏附测试之前依次用丙酮、乙醇和去离子水对铁片和猪皮进行超声清洗30 min, 并在室温下进行干燥, 然后将水凝胶薄片贴附在不锈钢片或猪皮表面, 黏附面积为15 mm×15 mm, 黏附时间为1 h, 黏附样品保存在密封袋中以防止水凝胶失水。将样品固定到WDW-05的电子万能试验机上进行搭接剪切拉伸试验, 拉伸速率设定为10 mm min^{-1} 。

2.6 修补猪膀胱破漏实验

在进行修补猪膀胱破漏实验前, 利用盐酸和氢氧化钠分别配制pH=5和pH=8的水溶液来模拟尿液。首先用剪刀在猪膀胱上扎一个破口, 并将一片水凝胶黏附在破口处, 轻轻按压使水凝胶片封住破口。然后将修补好的猪膀胱灌满模拟尿液并扎紧灌液口, 检查修补的膀胱是否发生泄漏。将灌满模拟尿液的膀胱浸入生理盐水中室温下放置72 h, 取出并挤压用水凝胶修补的破口处, 检查修补的膀胱是否发生泄漏, 以此验证水凝胶贴片对生物软组织黏附的持久性。

3 结果及讨论

3.1 水凝胶的形成及表征

在丙烯酸单体中溶解一定质量的VDT单体, 再加入一定量的去离子水、交联剂PEGDA和热引发剂

图1 (网络版彩图) 搭接剪切拉伸模型示意图

Figure 1 (Color online) Schematic depiction of lap-shear test model.

APS混合均匀, 通过自由基聚合制备PAVE水凝胶, VDT之间的氢键和化学键共交联机理如图2所示. 水凝胶的红外谱图如图3所示, 在PAA水凝胶的谱图中, 1650 cm^{-1} 处的双键伸缩振动峰消失, 说明AA单体发生了自由基聚合形成了PAA. 在体系中加入VDT后, 形成的PAV水凝胶与PAA水凝胶相比, 在 1540 和 1635 cm^{-1} 处分别出现了C-N和C=N的伸缩振动峰, 说明水凝胶体系中成功引入了VDT组分. 再对比PAV和PAVE水凝胶的红外谱图, 1110 cm^{-1} 处C-O的伸缩振动峰明显增强, 说明成功引入了交联剂PEGDA, 即PAVE水凝胶被成功制备^[32,35].

3.2 水凝胶的溶胀性能及平衡含水量

PAA, PAV, PAE和PAVE 4种水凝胶在去离子水中的溶胀情况如图4所示. 显然, 未加入VDT单体的PAA和PAE水凝胶均表现出明显的溶胀行为, 这说明了VDT的加入能抑制水凝胶的溶胀. 氢键交联的PAA水凝胶在0~2 h内经历了溶胀到溶解过程, 到4 h时已经完全解离溶解在去离子水中; 而PAE水凝胶虽然有较强的溶胀行为, 但是由于共价键交联剂PEGDA的加入使其不会在去离子水中完全溶解. 相比而言, 加入VDT单体的PAV和PAVE水凝胶都未出现明显的溶胀行为. 需要指出的是, 氢键交联的PAV水凝胶本体较脆, 在夹取过程中易脆裂, 表面也不平整, 而氢键和化学键共交联的PAVE水凝胶具有很好的韧性. 这是由于VDT单体的引入增强了水凝胶的氢键和疏水作用, 交联剂PEG-

DA柔性高分子链的引入显著改善了水凝胶的韧性. 因此, VDT和PEGDA二者对于PAA水凝胶力学性能的增强缺一不可. 所以, 在接下来的研究中, 我们重点对PAVE水凝胶的力学性能以及黏附性能进行系统表征.

接着, 我们对PAVE水凝胶的平衡含水量进行了测试. 如图5所示, 不同组成的PAVE水凝胶的平衡含水量均高于63%, 随着AA质量百分比的增加, 这一组水凝胶的含水量呈直线下降(图5(a)). 这是由于AA与VDT的增加, 使得水凝胶中的氢键和疏水作用增强而导致平衡含水量逐渐下降. PAVE水凝胶的含水量随着VDT含量和PEGDA含量增加而减少, 到达一定含量后将不再变化, 达到了平台值(图5(b)和(c)). 当AA质量百分比一定时, VDT含量和PEGDA含量增加会导致水凝胶内部的物理和化学交联点增加, 水凝胶网络更密集则水分子不易进入水凝胶内部, 因此平衡含水量随着VDT含量和PEGDA含量的增加而降低. 而对于不同PEGDA分子量的PAVE水凝胶, 当选用PEGDA 20 kDa时平衡含水量较低, 仅为64.5%(图5(d)). 这可能是由于PEGDA 20 kDa交联的水凝胶内部存在部分结晶区域, 水分子很难进入结晶区从而导致平衡含水量较低, 后文会对此猜想进行具体的表征说明.

3.3 水凝胶的力学性能

固定PEGDA的分子量为20 kDa, 我们考察了AA单体的质量百分比、VDT与AA的摩尔比以及PEGDA占总单体的摩尔百分比对PAVE水凝胶力学性能的影响.

图2 (网络版彩图)PAVE水凝胶双交联机理示意图

Figure 2 (Color online) Diagram depicting double-crosslinked mechanism of PAVE hydrogel.

图 3 (网络版彩图)PAA, PAVE和PAV水凝胶的红外谱图
Figure 3 (Color online) FTIR spectra of PAA, PAVE and PAV hydrogels.

图 4 (网络版彩图)PAA, PAE, PAV和PAVE水凝胶在去离子水中的溶胀对比图

Figure 4 (Color online) Digital images showing the comparison of swelling of PAA, PAE, PAV and PAVE hydrogels in deionized water.

图 5 (网络版彩图)不同因素对PAVE水凝胶平衡含水量的影响. (a) 固定VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%; (b) 固定AA质量百分比为35%, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%; (c) 固定AA质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050; (d) 固定AA质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%

Figure 5 (Color online) Influences of different factors on the EWCs of PAVE hydrogels. (a) Molar ratio of VDT to AA is 0.050 and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%; (b) mass percentage concentration of AA is 35% and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%; (c) mass percentage concentration of AA is 35% and molar ratio of VDT to AA is 0.050; (d) mass percentage concentration of AA is 35%, molar ratio of VDT to AA is 0.050 and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%.

响。图6为不同组成的PAVE水凝胶的拉伸性能,从图6(a)~(c)中可以看出,随着AA质量百分比的增加,水凝胶的断裂伸长率和拉伸强度都逐渐增加,最大断裂伸长率和拉伸强度分别为697%和 217 ± 5 kPa,水凝胶的杨氏模量在AA质量百分比为25%~30%时变化不大,最大杨氏模量为 60 ± 4 kPa。这是因为随着AA质量百分比的增加,水凝胶内部的氢键作用增强,其力学强度也随之提高。从图6(d)~(f)中可以看出,VDT的加入使得水凝胶的拉伸强度和杨氏模量显著增加,最大拉伸强度和杨氏模量分别为 1.242 ± 0.009 和 351 ± 10 kPa。这是由于AA和VDT均为氢键型单体,随着VDT含量的增加使得水凝胶形成了更多的氢键交联点。少量交联剂PEGDA的加入对水凝胶的拉伸强度和杨氏模量影响不大,可改善水凝胶的韧性(图6(g)~(i))。图7为不同组

成的PAVE水凝胶的压缩性能,从图中可以看出,AA质量百分比为35%,VDT与AA的摩尔比为0.050,PEGDA的摩尔百分比为0.015%的PAVE-35-0.050-0.015水凝胶在压缩应变为80%时具有最大的压缩强度,为 5.662 ± 0.069 MPa。

随后,我们考察了交联剂PEGDA分子量对PAVE-35-0.050-0.015水凝胶力学性能的影响。从图8(a)~(c)中可以看出,当PEGDA分子量从575 Da逐渐增加到10 kDa时,水凝胶的拉伸强度和杨氏模量是降低的。显然,随着PEGDA分子量的增加,其分子链段增长,柔顺性提高,导致水凝胶变软,力学强度降低。但是当PEGDA分子量达到20 kDa时,水凝胶的拉伸强度和杨氏模量再次显著增加。有趣的是,压缩强度也呈现如拉伸强度一致的变化趋势(图8(d)和(e))。为了探究其中原

图6 (网络版彩图)不同组成的PAVE水凝胶的拉伸性能。(a)~(c)固定VDT与AA的摩尔比为0.050,PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%的PAVE水凝胶的拉伸曲线、拉伸强度和杨氏模量;(d)~(f)固定AA质量百分比为35%,PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%的PAVE水凝胶的拉伸曲线、拉伸强度和杨氏模量;(g)~(i)固定AA质量百分比为35%,VDT与AA的摩尔比为0.050的PAVE水凝胶的拉伸曲线、拉伸强度和杨氏模量。PEGDA的分子量为20 kDa

Figure 6 (Color online) Tensile properties of PAVE hydrogels with different compositions. (a)~(c) The tensile curves, tensile strength and elastic modulus of PAVE- x -0.050-0.015 hydrogel; (d)~(f) the tensile curves, tensile strength and elastic modulus of PAVE-35- y -0.015 hydrogel; (g)~(i) the tensile curves, tensile strength and elastic modulus of PAVE-35-0.050- z hydrogel. The molecular weight of PEGDA is 20 kDa.

图 7 (网络版彩图)不同组成的PAVE水凝胶的压缩性能. (a), (d) 固定VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%的PAVE水凝胶的压缩曲线和压缩强度; (b), (e) 固定AA质量百分比为35%, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%的PAVE水凝胶的压缩曲线和压缩强度; (c), (f) 固定AA质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050的PAVE水凝胶的压缩曲线和压缩强度. PEGDA分子量为20 kDa

Figure 7 (Color online) Compression properties of PAVE hydrogels with different compositions. (a), (d) The compression curves and compression strength of PAVE- x -0.050-0.015 hydrogel; (b), (e) the compression curves and compression strength of PAVE-35- y -0.015 hydrogel; (c), (f) the compression curves and compression strength of PAVE-35-0.050- z hydrogel. The molecular weight of PEGDA is 20 kDa.

图 8 (网络版彩图)不同分子量PEGDA交联的PAVE-35-0.050-0.015水凝胶的拉伸曲线(a)、拉伸强度(b)、杨氏模量(c)、压缩曲线(d)、压缩强度(e)和XRD谱图(f)

Figure 8 (Color online) Tensile curves (a), tensile strength (b), elastic modulus (c), compression curves (d), compression strength (e) and XRD patterns (f) of PAVE-35-0.050-0.015 hydrogels crosslinked by PEGDA with different molecular weight.

因, 我们对这一系列水凝胶进行了XRD测试, 测试结果如图8(f)所示, 很明显看出, PEGDA 20 kDa交联剂

制备的PAVE水凝胶在 $2\theta \approx 30^\circ$ 处有一个明显尖锐的峰, 而其他由低分子量交联剂PEGDA制备的水凝胶的曲

线平滑无任何尖锐衍射峰. 这表明由于PEGDA 20 kDa的分子链段较长, 其较高的柔顺性诱导凝胶内部产生部分结晶区域, 使得水凝胶的力学性能显著增加, 同时也使得该水凝胶的平衡含水量降低.

3.4 水凝胶的黏附性能

PAVE水凝胶对多种基材表现出黏附性能主要归因于水凝胶网络中存在大量的由AA提供的羧基基团, 这些基团可以与多种基材表面之间形成大量的氢键、离子络合和偶极等相互作用^[16]. 制备PAVE水凝胶时存在4个变量, 分别为前体溶液中AA所占质量百分比、VDT与AA的摩尔比、PEGDA的分子量以及其相对于总单体的摩尔百分比. 因此, 我们考察了这4个变量对PAVE水凝胶黏附强度的影响. 图9为不同组成的PAVE水凝胶对不同基材的黏附强度, 由图9(a)可以明显看

出, 当前体溶液中AA所占质量百分比为35%时, PAVE水凝胶对不锈钢片和猪皮的黏附强度最高. 图9(b)显示的是VDT与AA的摩尔比作为变量时的黏附强度结果, VDT与AA的摩尔比为0.025和0.075的PAVE水凝胶的黏附强度均低于VDT与AA的摩尔比为0.050的PAVE水凝胶. PAVE-35-0.025-0.015水凝胶黏附强度低是因为该凝胶本体强度较低, 在搭接剪切测试过程中先发生的是水凝胶本体断裂而不是水凝胶与基材表面的剥离; 而PAVE-35-0.075-0.015水凝胶黏附强度低是由于该水凝胶本体强度过高, 凝胶网络交联比较密集, 限制了聚合物链段的运动, 导致凝胶表面羧基含量降低, 使得黏附性能降低^[16]. 图9(c)表明当PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%时, PAVE水凝胶的黏附强度最高. 由此可见, 当AA所占质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA摩尔百分比为

图9 (网络版彩图)不同组成的PAVE水凝胶的搭接剪切黏附强度. (a) 固定VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%; (b) 固定AA质量百分比为35%, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%; (c) 固定AA质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050; (d) 固定AA质量百分比为35%, VDT与AA的摩尔比为0.050, PEGDA占总单体的摩尔百分比为0.015%

Figure 9 (Color online) Lap shear adhesion strength of PAVE hydrogels with different compositions. (a) Molar ratio of VDT to AA is 0.050 and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%; (b) mass percentage concentration of AA is 35% and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%; (c) mass percentage concentration of AA is 35% and molar ratio of VDT to AA is 0.050; (d) mass percentage concentration of AA is 35%, molar ratio of VDT to AA is 0.050 and molar percentage of PEGDA in monomers is 0.015%.

0.015%时的PAVE-35-0.050-0.015水凝胶对铁片和猪皮具有最大的黏附强度,分别为99和105 kPa. 我们进一步考察了PEGDA的分子量对PAVE水凝胶黏附强度的影响,研究发现相对于低分子量的PEGDA(575 Da, 4 kDa和10 kDa),用PEGDA 20 kDa制备的水凝胶内部存在部分结晶区,不仅大幅度提高了水凝胶的力学强度,也显著增加了水凝胶的黏附强度(图9(d)). 由此可见,黏附水凝胶的黏附强度受水凝胶本体内部聚力的影响.

图10展示了PAVE水凝胶对不同基材黏附的直观效果. 可见,PAVE水凝胶可以黏附砝码、猪皮、塑料和陶瓷,并能承受自身重量而不发生凝胶的剥离.

随后,我们探讨了PAVE水凝胶贴片体外修补膀胱破漏的可行性. 如图11所示,用剪刀将两个猪膀胱各扎出一个破口(图11中圆圈标记处),然后将水凝胶片黏

附在破口处,轻轻按压使凝胶与猪膀胱贴紧密封,随即将酸性、碱性“模拟尿液”分别灌入两个猪膀胱中直至猪膀胱撑满,破口处并没有液体泄漏(图11(d)和(j)). 将PAVE水凝胶修补并灌满模拟尿液的猪膀胱分别浸入生理盐水中,静置72 h后,水凝胶贴片仍可以牢固地黏附在猪膀胱破口处,且对破口处进行局部挤压也不会发生液体的泄漏(图11(f)和(l)),这表明该水凝胶对生物软组织有较好的黏附效果. 这一结果也预示PAVE水凝胶有望作为一种强韧的急救型“创可贴”使用.

4 结论

本文通过简单的“一锅法”制备了一系列化学键和氢键共交联的PAVE水凝胶,在该水凝胶体系中,交联剂PEGDA的加入起到了对水凝胶本体的增韧作用,疏

图 10 (网络版彩图)PAVE水凝胶对不同基材的黏附照片

Figure 10 (Color online) Digital images of PAVE hydrogels adhered to different substrates.

图 11 (网络版彩图)凝胶片修补猪膀胱破漏实验展示图. (a)~(f) 酸性模拟尿液; (g)~(l) 碱性模拟尿液

Figure 11 (Color online) Digital images showing the repair of broken pig bladder with a hydrogel sheet. (a)~(f) Acidic simulated urine; (g)~(l) alkaline simulated urine.

水性氢键型共聚单体VDT的加入不仅起到了氢键增强作用, 而且一定程度上抑制了水凝胶在去离子水中的溶胀. 通过改变凝胶中AA的质量百分比、单体的组

成配比、交联剂的分子量以及含量, 可以调节PAVE水凝胶的力学强度以及黏附强度. 此黏附水凝胶有望作为一种强韧的急救型“创可贴”使用.

参考文献

- 1 Yang C H, Wang M X, Haider H, et al. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 10418–10422
- 2 Murphy J L, Vollenweider L, Xu F, et al. Adhesive performance of biomimetic adhesive-coated biologic scaffolds. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2976–2984
- 3 Strehin I, Ambrose W M I, Schein O, et al. Synthesis and characterization of a chondroitin sulfate-polyethylene glycol corneal adhesive. *J Cataract Refract Surgery*, 2009, 35: 567–576
- 4 Grinstaff M W. Designing hydrogel adhesives for corneal wound repair. *Biomaterials*, 2007, 28: 5205–5214
- 5 Macdougall L J, Pérez-Madrigal M M, Arno M C, et al. Nonswelling thiol-yne cross-linked hydrogel materials as cytocompatible soft tissue scaffolds. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 1378–1388
- 6 Kim M R, Park T G. Temperature-responsive and degradable hyaluronic acid/pluronic composite hydrogels for controlled release of human growth hormone. *J Control Release*, 2002, 80: 69–77
- 7 Elisseff J, McIntosh W, Fu K, et al. Controlled-release of IGF-I and TGF- β 1 in a photopolymerizing hydrogel for cartilage tissue engineering. *J Orthop Res*, 2001, 19: 1098–1104
- 8 Zhang Z, Wang X, Wang Y, et al. Rapid-forming and self-healing agarose-based hydrogels for tissue adhesives and potential wound dressings. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 980–988
- 9 Chen W P, Hao D Z, Hao W J, et al. Hydrogel with ultrafast self-healing property both in air and underwater. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 1258–1265
- 10 Takahashi R, Sun T L, Saruwatari Y, et al. Creating stiff, tough, and functional hydrogel composites with low-melting-point alloys. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706885
- 11 Lei Z, Wu P. A supramolecular biomimetic skin combining a wide spectrum of mechanical properties and multiple sensory capabilities. *Nat Commun*, 2018, 9: 1134
- 12 Zhao X, Wu H, Guo B, et al. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing. *Biomaterials*, 2017, 122: 34–47
- 13 Yan S, Chen S, Gou X, et al. Biodegradable supramolecular materials based on cationic polyaspartamides and pillar[5]arene for targeting gram-positive bacteria and mitigating antimicrobial resistance. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1904683
- 14 Zhang Z, Gao Z, Wang Y, et al. Eco-friendly, self-healing hydrogels for adhesive and elastic strain sensors, circuit repairing, and flexible electronic devices. *Macromolecules*, 2019, 52: 2531–2541
- 15 Jing X, Mi H Y, Napiwocki B N, et al. Mussel-inspired electroactive chitosan/graphene oxide composite hydrogel with rapid self-healing and recovery behavior for tissue engineering. *Carbon*, 2017, 125: 557–570
- 16 Cui C, Wu T, Gao F, et al. An autolytic high strength instant adhesive hydrogel for emergency self-rescue. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804925
- 17 Lin S, Yuk H, Zhang T, et al. Stretchable hydrogel electronics and devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 4497–4505
- 18 Chollet B, Li M, Martwong E, et al. Multiscale surface-attached hydrogel thin films with tailored architecture. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 11729–11738
- 19 Yuk H, Zhang T, Lin S, et al. Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. *Nat Mater*, 2016, 15: 190–196
- 20 Liu X, Zhang Q, Gao G. Bioinspired adhesive hydrogels tackified by nucleobases. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703132
- 21 Chen T, Chen Y, Rehman H U, et al. Ultratough, self-healing, and tissue-adhesive hydrogel for wound dressing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 33523–33531
- 22 Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chem Rev*, 2014, 114: 5057–5115

- 23 Han L, Lu X, Liu K, et al. Mussel-inspired adhesive and tough hydrogel based on nanoclay confined dopamine polymerization. *ACS Nano*, 2017, 11: 2561–2574
- 24 Matos-Pérez C R, White J D, Wilker J J. Polymer composition and substrate influences on the adhesive bonding of a biomimetic, cross-linking polymer. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9498–9505
- 25 Fan H, Wang J, Zhang Q, et al. Tannic acid-based multifunctional hydrogels with facile adjustable adhesion and cohesion contributed by polyphenol supramolecular chemistry. *ACS Omega*, 2017, 2: 6668–6676
- 26 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158
- 27 Yang W, Furukawa H, Gong J P. Highly extensible double-network gels with self-assembling anisotropic structure. *Adv Mater*, 2008, 20: 4499–4503
- 28 Shin M K, Spinks G M, Shin S R, et al. Nanocomposite hydrogel with high toughness for bioactuators. *Adv Mater*, 2009, 21: 1712–1715
- 29 Zhong M, Liu Y T, Liu X Y, et al. Dually cross-linked single network poly(acrylic acid) hydrogels with superior mechanical properties and water absorbency. *Soft Matter*, 2016, 12: 5420–5428
- 30 Lin P, Ma S, Wang X, et al. Molecularly engineered dual-crosslinked hydrogel with ultrahigh mechanical strength, toughness, and good self-recovery. *Adv Mater*, 2015, 27: 2054–2059
- 31 Hu M, Gu X, Hu Y, et al. Low chemically cross-linked PAM/C-dot hydrogel with robustness and superstretchability in both as-prepared and swelling equilibrium states. *Macromolecules*, 2016, 49: 3174–3183
- 32 Zhang J, Wang N, Liu W, et al. Intermolecular hydrogen bonding strategy to fabricate mechanically strong hydrogels with high elasticity and fatigue resistance. *Soft Matter*, 2013, 9: 6331–6336
- 33 Wang N, Li Y, Zhang Y, et al. High-strength photoresponsive hydrogels enable surface-mediated gene delivery and light-induced reversible cell adhesion/detachment. *Langmuir*, 2014, 30: 11823–11832
- 34 Shen J, Du M, Wu Z, et al. Strategy to construct polyzwitterionic hydrogel coating with antifouling, drag-reducing and weak swelling performance. *RSC Adv*, 2019, 9: 2081–2091
- 35 Tang L, Yang Y, Bai T, et al. Robust MeO₂MA/vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine copolymer hydrogels-mediated reverse gene transfection and thermo-induced cell detachment. *Biomaterials*, 2011, 32: 1943–1949

A high-strength polyacrylic acid-based adhesive hydrogel

WANG Meng, WU TengLing, LIU Bo, CUI ChunYan, YANG JianHai & LIU WenGuang

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China

In this work, we reported a simple method for preparing a high-strength polyacrylic acid-based adhesive hydrogel. A chemical and hydrogen bonded crosslinked hydrogel was prepared by thermo-initiated polymerization of acrylic acid (AA), 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine (VDT), and poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA). Incorporation of the crosslinking agent, PEGDA, improved the toughness of the hydrogels; the mechanical properties and swelling stability of the hydrogel were enhanced owing to the hydrophobic hydrogen bonding interactions of the VDT. Without any external stimulus, the hydrogel could adhere to different materials. The maximum adhesive strength of the hydrogels to pigskin and iron reached 105 and 99 kPa, respectively. Interestingly, this hydrogel rapidly adhered to and repaired a perforated bladder, preventing the leakage of simulated urine within 72 h. This hydrogel is promising for development as a first-aid bandage for emergency self-rescue.

hydrogen bond, adhesive, hydrogel, polyacrylic acid

doi: [10.1360/SST-2019-0441](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0441)