

# 近红外光响应抗菌水凝胶的制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.008

张昱彤 黄以琳 张 巧

余茂林 许建雄

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

**摘要:**为了满足创面治疗的各种需求,迫切需要开发具有良好的黏附性、生物相容性和抗菌性能的多功能创面敷料,以促进损伤组织的愈合与再生。基于化学交联策略,以茶多酚(TP)、聚多巴胺纳米粒子(PDA NPs)、季铵化羧甲基壳聚糖(QCMCS)和多巴胺修饰的氧化葡聚糖(ODex-DA)为原料,制备了一类多糖基QCMCS/ODex-DA/TP/PDA(QOTP)近红外光响应抗菌水凝胶。丰富的邻二酚基团赋予QOTP水凝胶良好的黏附性,使其对器官组织(心、肝、胃和肌肉组织)在空气中与水下都表现出牢固的黏附性。此外,QCMCS和PDA NPs之间的协同抗菌作用,使得QOTP水凝胶在近红外(NIR)光照射下具备高效杀菌特性(对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率均高于99%)。这种具有双重协同抗菌作用的近红外光响应抗菌水凝胶预期在临床创面治疗中具有广阔的应用前景。

**关键词:**抗菌水凝胶; 希夫碱结构; 光热响应; 水下黏附性

**中图分类号:** TQ427.2<sup>+</sup>6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)03-0056-09

**引文格式:** 张昱彤, 黄以琳, 张 巧, 等. 近红外光响应抗菌水凝胶的制备及其性能 [J]. 包装学报, 2023, 15(3): 56-64.

## 1 研究背景

刺激响应型水凝胶可以根据光<sup>[1]</sup>、pH<sup>[2]</sup>、磁场<sup>[3]</sup>、电场<sup>[4]</sup>等外部环境的变化做出响应,改变自身的结构或性质。目前,刺激响应型水凝胶广泛应用于药物递送<sup>[5]</sup>、组织工程<sup>[6]</sup>、可穿戴传感器<sup>[7]</sup>等领域。在这些外部刺激中,光由于其高时空分辨率、无入侵性、操作简单等特点,成为了当今研究的热点<sup>[8]</sup>,尤其是近红外(near infrared, NIR)光具有优异的组织穿透能力和较小的吸收面积等优势。因此,NIR光响应型水凝胶在药物递送、生物传感等生命科学领域引起了

研究人员的重点关注<sup>[9]</sup>。

光热疗法(photothermal therapy, PTT)是指光热转换材料受到特定波长的激光照射,将光能转换成热能,使材料局部温度升高,导致细菌结构受到物理破坏而杀灭细菌的方法。PTT具有靶向性高、侵袭性小、生物安全、远程可控、副作用少等优点,有望成为一种代替抗生素治疗的抗菌方法<sup>[10]</sup>。常用的光热转换剂包括贵金属<sup>[11]</sup>、金属有机骨架(metal organic framework, MOFs)<sup>[12]</sup>、碳材料<sup>[13]</sup>等。近年来,富含邻苯二酚的聚多巴胺纳米粒子(polydopamine nanoparticles, PDA NPs)因其具有从紫外(ultraviolet,

收稿日期: 2023-03-10

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ40264); 湖南省大学生创新创业训练计划基金资助项目(S202211535001)

作者简介: 张昱彤(1998-),女,河南洛阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为壳聚糖基水凝胶及其抗菌应用,

E-mail: zyt17836227933@163.com

通信作者: 许建雄(1984-),男,湖北黄冈人,湖南工业大学教授,博士,主要从事高分子凝胶及其功能化研究,

E-mail: xujianxiong8411@163.com

UV) 光到 NIR 光的广谱光吸收性、吸收效率高、毒性低、制备方法简单等优点而被广泛地开发为光热转换剂<sup>[14-16]</sup>。然而, 光热转换剂的近红外辐射只在短时间内起作用, 去除激光照射后, 未被杀灭的细菌会立即繁殖<sup>[17-20]</sup>。因此, 抗菌剂和 PTT 的协同治疗是提高抗菌材料抗菌性能的一种有效途径。

本研究以多巴胺修饰的氧化葡聚糖 (oxidized dextran-dopamine, ODex-DA) 和季铵化羧甲基壳聚糖 (quaternized carboxymethyl chitosan, QCMCS) 为原料, 摻杂 PDA NPs 和抗炎成分茶多酚 (tea polyphenol, TP), 制备了 QCMCS/ODex-DA/TP/PDA (QOTP) 近红外光响应抗菌水凝胶 (以下称为 QOTP 水凝胶)。该水凝胶中, 季铵化的羧甲基壳聚糖可以弥补壳聚糖较差的水溶性并增强其抗菌能力; ODex-DA 具有良好的生物相容性, 还可触发人体免疫反应。QCMCS 的氨基 (—NH<sub>2</sub>) 与 ODex-DA 中的醛基 (—CHO) 形成动态可逆的席夫碱结构<sup>[21-22]</sup>, 以及 ODex-DA 中的邻苯二酚基团与水凝胶网络之间形成动态氢键, 两者赋予近红外光响应抗菌水凝胶良好的可注射性和自愈能力。PDA NPs 具有高效的光热活性, 在细菌繁殖早期, 通过近红外光照射可使 PDA NPs 杀死大部分细菌, 再用 QCMCS 消灭残余细菌。这种通过抗菌剂和光热转换剂协同抗菌的策略, 能够提升水凝胶的抗菌性能, 对抗菌材料的发展有着重要的研究价值。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂、设备与仪器

#### 1) 主要试剂

羧甲基壳聚糖 (carboxymethyl chitosan, CMCS)、2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵 (2, 3-epoxypropyltrimethylammonium chloride, GTA)、高碘酸钠 (NaIO<sub>4</sub>)、多巴胺盐酸盐、一水合氨 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、乙醇、氯化钠 (NaCl) 购于阿拉丁试剂有限公司; 葡聚糖 (Dex)、茶多酚、琼脂 (Agar) 购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

#### 2) 主要设备与仪器

电子天平, ME104E/02 型, 梅特勒-托利多仪器有限公司; 冷冻干燥机, FD-A12N-80N 型, 上海皓庄仪器有限公司; 磁力搅拌器, RG-18 型, 天津科谱仪器设备有限公司; 超净工作台, SW-CJ-1D 型, 苏州博莱尔净化设备有限公司; 电子万能拉力机,

UTM4304 型, 深圳三思纵横科技有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), ZEISS Sigma 300 型, 德国蔡司公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer), Scientific Nicolet iS20 型, 美国 Thermo 公司; 可调温冰箱, BCD-571WDEMU1 型, 青岛海尔股份有限公司; 红外热像仪, Testo 875i 型, 上海元析仪器有限公司。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 多巴胺修饰氧化葡聚糖的合成

根据文献报道的方法<sup>[22]</sup>合成 ODex, 进而制备 ODex-DA, 两者合成路线如图 1 所示。具体操作步骤如下: 将相对分子质量为 70 000 的 Dex (10 g, 0.0614 mol), 完全溶解在 90 mL 的去离子水中, 使 Dex 完全溶解, 得到质量分数为 10% 的 Dex 溶液。再将等物质的量的 NaIO<sub>4</sub> 加入 Dex 溶液中, 在室温条件下避光搅拌 4 h, 当反应结束后, 加入乙二醇除去未反应的高碘酸钠。将反应得到的产物透析 72 h (截留分子量 (molecular weight cut off, MWCO) : 8000~12 000), 继续冷冻干燥获得相应产物 ODex。

再通过溶液反应将上述合成的 ODex 上接枝多巴胺盐酸盐, 制备 ODex-DA<sup>[23]</sup>。具体操作步骤如下: 将多巴胺盐酸盐溶解到 ODex 溶液中, 在氮气保护下避光搅拌 5 h, 待反应结束后, 将反应产物透析 48 h, 最后冷冻干燥, 得到 ODex-DA 产物。

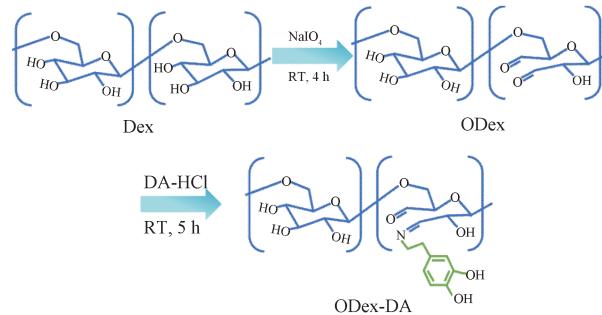


图 1 ODex-DA 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of ODex-DA

#### 2.2.2 季铵化羧甲基壳聚糖的合成

将 CMCS (2.18 g) 预先分散在去离子水中, 然后加入 GTA (0.45 g), 在 55 ℃下搅拌 24 h (合成路线见图 2)。反应结束后, 反应溶液在去离子水中透析 72 h (MWCO: 8000~12 000), 在此期间每隔 12 h 换一次水, 冷冻干燥后得到浅黄色絮状固体, 即为 QCMCS。

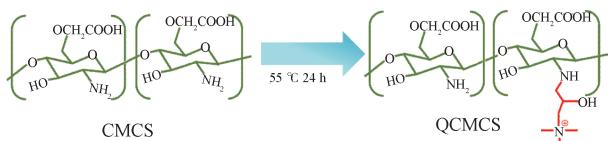


图 2 QCMCS 的合成路线  
Fig. 2 Synthetic route of QCMCS

### 2.2.3 聚多巴胺纳米粒子的合成

将 2 mL 氨水 (质量分数为 28%~30%)、90 mL 去离子水和 40 mL 无水乙醇依次加入圆底烧瓶中, 在室温下搅拌 30 min。再将 10 mL 多巴胺盐酸盐 (质量浓度为 50 mg/mL) 溶液倒入上述混合物中, 在室温下避光搅拌 24 h。反应完成后, 用去离子水和乙醇洗涤产物并以 12 000 r/min 转速离心收集 PDA NPs, 将其放置 4 °C 条件下保存, 备用。

### 2.2.4 QOTP 水凝胶的制备

1) 称取 0.8 g QCMCS 溶于 9.2 mL 的去离子水中得到质量分数为 8% 的 QCMCS 溶液。再将质量浓度分别为 0, 0.5, 1, 2 mg/mL 的 PDA NPs 溶液分别加入至上述 QCMCS 溶液中, 依次标记为 QCMCS/PDA<sub>0</sub>、QCMCS/PDA<sub>0.5</sub>、QCMCS/PDA<sub>1</sub>、QCMCS/PDA<sub>2</sub> 前驱液。

2) 称取 0.3 g ODex-DA 溶解在 9.7 mL 的去离子水中, 磁力搅拌 5 min, 得到质量分数为 3% 的 ODex-DA 溶液。然后将茶多酚 (10 mg/mL) 加入制备好的 ODex-DA 溶液中, 搅拌直至茶多酚完全溶解, 制得 ODex-DA/TP 溶液。

3) 将制备的 QCMCS/PDA<sub>0</sub> (或 QCMCS/PDA<sub>0.5</sub>、QCMCS/PDA<sub>1</sub>、QCMCS/PDA<sub>2</sub>) 与 ODex-DA/TP 溶液以体积比 1: 1 的比例在室温下混合, 分别制得 QOTP<sub>0</sub>、QOTP<sub>0.5</sub>、QOTP<sub>1</sub> 和 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶。

## 2.3 表征与测试

### 2.3.1 FTIR 表征

通过傅里叶变换红外光谱仪对 Dex、ODex、ODex-DA、CMCS 和 QCMCS 的内部结构进行表征, 扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>。

### 2.3.2 SEM 表征

采用扫描电子显微镜观察 PDA NPs 及 QOTP 水凝胶的内部微观形态。首先将待测样品冷冻干燥形成粉末, 并对样品粉末横截面进行喷金处理, 然后使用扫描电子显微镜进行拍照扫描。

### 2.3.3 黏附性测试

为了评价 QOTP 水凝胶的黏附性, 将 QOTP 水

凝胶样品放置于空气中或水下浸泡 3 min。通过对不同生物组织 (如心、肝、胃、肌肉、皮等) 及非生物基材的黏附试验, 观察了 QOTP 水凝胶的黏附性。

### 2.3.4 光热性能测试

测试 PDA NPs 及 QOTP 水凝胶在 NIR 光照射下的光热转化能力及光热稳定性。具体操作方法:

1) 将 1.0 mL 不同浓度的 PDA NPs 加入 24 孔板中, 使用 808 nm 近红外光以 1 W/cm<sup>2</sup> 的强度照射样品 10 min, 每隔 1 min 用红外热像仪记录样品温度。

2) 将添加不同浓度 PDA NPs 的 QOTP 水凝胶置于 1 mL 的离心管中, 使用上述方法用近红外光照射样品, 并用红外热像仪记录温度, 拍摄热成像图。

3) 随后, 使用 808 nm 近红外光以 1 W/cm<sup>2</sup> 的强度对 PDA NPs 及 QOTP 水凝胶样品进行 4 个周期的循环照射, 照射时间为 10 min, 冷却时间约为 10 min, 研究所制备的 PDA NPs 及 QOTP 水凝胶样品的光热循环稳定性。使用红外热像仪记录水凝胶的热成像图。

### 2.3.5 体外光热抗菌实验

采用平板涂布法测定 QOTP 水凝胶的近红外辐射辅助杀菌活性。以金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*, MCCC 26003, 革兰氏阳性) 和大肠杆菌 (*E. coli*, ATCC 25922, 革兰氏阴性) 为实验对象。首先, 将 QOTP 水凝胶样品紫外灭菌 20 min。然后, 分别在样品表面加入 5 mL 黄色葡萄球菌和大肠杆菌悬浮液培养, 培养 15 min 后, 将每种样品分为无处理和近红外光照射两组, 在 37 °C 的条件下培养 24 h, 培养结束后在固体培养基上进行平板涂布。待细菌生长至一定大小后, 对培养皿上的细菌菌落进行拍照, 计数培养皿上的菌落数量。

## 3 结果与讨论

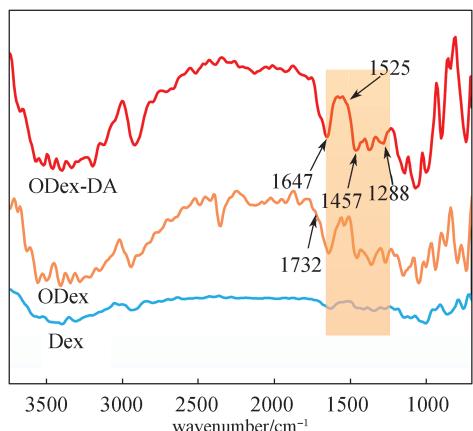
### 3.1 水凝胶原料的表征

为了探究 QOTP 水凝胶的内部结构及其制备过程中各原料间所发生的反应, 对原料及产物 (Dex、ODex、ODex-DA、CMCS 及 QCMCS) 进行 FTIR 表征, 结果如图 3 所示。

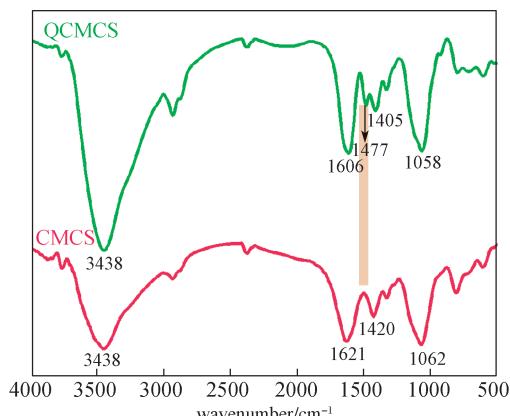
图 3a 中对比 Dex 与 ODex 光谱可知, ODex 在 1732 cm<sup>-1</sup> 处出现的新特征峰为醛基 (—CHO) 伸缩振动峰, 由此说明 Dex 结构中的部分羟基已被氧化成了醛基。在 ODex 光谱中 1732 cm<sup>-1</sup> 的特征峰, 在 ODex-DA 光谱中左移至 1647 cm<sup>-1</sup>, 这是因为 ODex

中部分的醛基与 DA 中的氨基反应结合, 导致醛基团的伸缩振动偏移。与 ODex 相比, ODex-DA 在 1525, 1457, 1288  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 分别归属于  $\text{C}=\text{N}$ 、芳香环中  $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{N}$  的伸缩振动吸收峰。以上结果均证实了 ODex-DA 的成功制备。

图 3b 为 CMCS 和 QCMCS 的 FTIR 光谱。在 CMCS 的光谱中, 1621  $\text{cm}^{-1}$  和 1420  $\text{cm}^{-1}$  两处的吸收峰, 归因于  $-\text{COO}^-$  基团的不对称和对称伸缩振动, 而 QCMCS 光谱在 1606  $\text{cm}^{-1}$  和 1405  $\text{cm}^{-1}$  两处存在相似的特征吸收峰。同时, 两者在 1058 (1062)  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰是由于环醇中仲羟基的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动。以上结果表明, 羧甲基壳聚糖在改性过程中, 二次羟基不受影响。由于  $-\text{OH}$  的伸缩振动和  $-\text{NH}$  的伸展振动, CMCS 及 QCMCS 的光谱中在 3438  $\text{cm}^{-1}$  附近都出现宽峰。QCMCS 的光谱在 1477  $\text{cm}^{-1}$  处出现的特征峰, 进一步证明了 GTA 成功接枝到 CMCS 上, 制备出了 QCMCS。



a) Dex、ODex、ODex-DA 的红外光谱图



b) CMCS、QCMCS 的红外光谱图

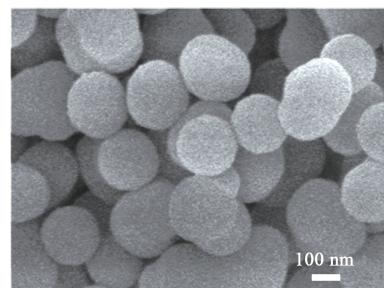
图 3 水凝胶原料的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of raw materials of the hydrogel

### 3.2 PDA NPs 的表征

#### 3.2.1 粒径结构分析

对本研究制备的 PDA NPs 进行 SEM 表征及粒径分析, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 所制备的 PDA NPs 颗粒饱满、大小均匀, 动态光散射的结果表明 PDA NPs 的平均直径约为 269 nm。



a) 扫描电镜图

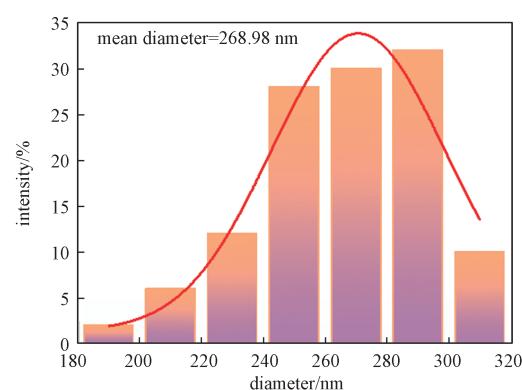


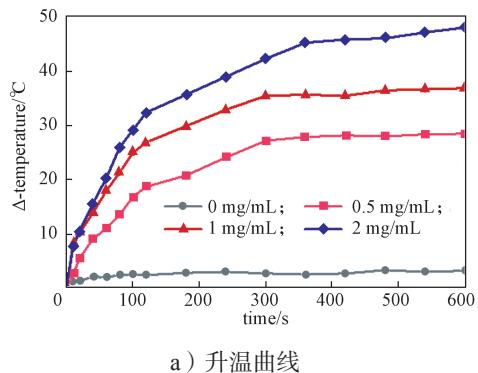
图 4 PDA NPs 的扫描电镜和粒径分析结果

Fig. 4 SEM diagram and particle size result of PDA NPs

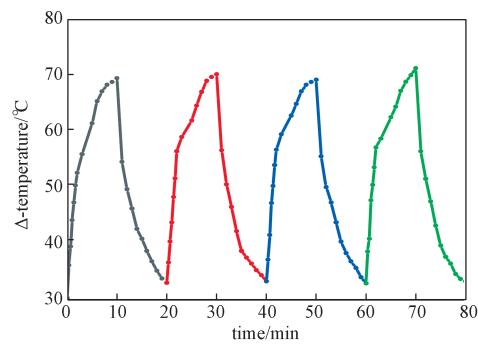
#### 3.2.2 光热性能分析

为了探究 PDA NPs 的光热性能, 本研究采用 808 nm 近红外光 ( $1.0 \text{ W/cm}^2$ ) 照射不同浓度 PDA NPs 溶液, 对 PDA NPs 的升温曲线以及 PDA NPs 溶液 ( $1 \text{ mg/mL}$ ) 在 4 个循环 NIR 光照射下的光热稳定性进行研究, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可以发现, 纯水对照组 ( $0 \text{ mg/mL}$ ) 在 NIR 光照射后温度几乎没有升高, 但随着 PDA NPs 浓度的增加, NIR 光照射 10 min 后  $0.5, 1, 2 \text{ mg/mL}$  的 PDA NPs 温度变化分别为  $25.1, 35.1, 46.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , 由此判断温度的变化与 PDA NPs 的浓度成正相关。由图 5b 可以发现, PDA NPs 经过 4 个循环 NIR 光照射后, 表现出良好的可重复性和光热稳定性, 进一步证明了 PDA NPs 纳米粒子具有优异的光热性能。



a) 升温曲线



b) 光热稳定性

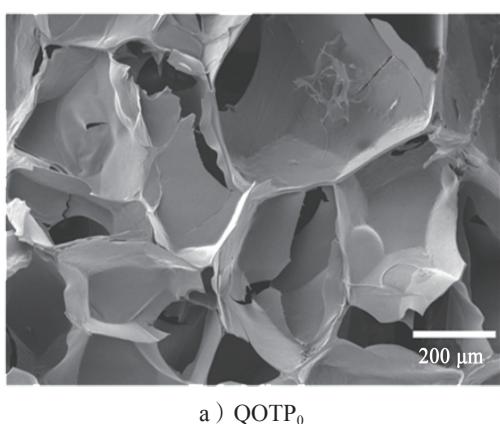
图 5 PDA NPs 的光热性能表征

Fig. 5 Characterization of photothermal properties of PDA NPs

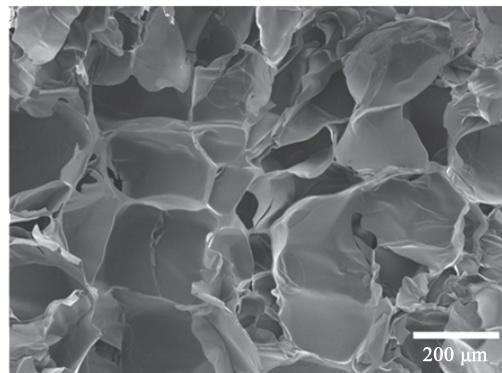
### 3.3 QOTP 水凝胶的表征

#### 3.3.1 微观结构分析

通过扫描电子显微镜对添加不同浓度 PDA NPs 的 QOTP 水凝胶的微观结构进行了表征, 结果如图 6 所示。由图可知, 不含 PDA NPs 的水凝胶 (QOTP<sub>0</sub>) 具有大孔内部结构, 孔径约为 200~500 μm。在引入 PDA NPs 后, QOTP<sub>2</sub> 水凝胶内部网络呈现出相对均匀且相互连接的多孔结构, 这是由于 PDA NPs 与 ODex-DA/QCMCS 的官能团之间存在的界面相互作用。



a) QOTP<sub>0</sub>



b) QOTP<sub>2</sub>

图 6 QOTP 水凝胶的扫描电镜图  
Fig. 6 Scanning electron microscope images of QOTP hydrogels

#### 3.3.2 宏观状态分析

为了探究 QCMCS 与 ODex-DA 之间的凝胶化行为, 本研究对水凝胶前驱液和 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的宏观状态及 QOTP<sub>2</sub> 的注射性能进行分析, 结果如图 7 所示。



a) ODex-DA/TP



b) QCMCS/PDA



c) QOTP<sub>2</sub> 水凝胶



d) 注射效果图

图 7 ODex-DA/TP、QCMCS/PDA 和 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的凝胶情况及 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的注射性能

Fig. 7 Gel images of ODex-DA/TP, QCMCS/PDA, QOTP<sub>2</sub> hydrogel and injectability of QOTP<sub>2</sub> hydrogel

由图 7a~b 可以发现, ODex-DA/TP 溶液和 QCMCS/PDA 溶液均不成胶。将上述两种溶液等体积混合均匀后, 在室温条件下就能快速发生溶胶-凝胶转变, 变成凝胶状的 QOTP<sub>2</sub> (见图 7c)。这是由于 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶体系中 QCMCS 与 ODex-DA 的存在, 可以使 QCMCS 的氨基 (—NH<sub>2</sub>) 与 ODex-DA 中的

醛基 (—CHO) 形成动态可逆的席夫碱结构, 促使聚合物发生凝胶化。QOTP<sub>2</sub> 水凝胶可以用注射器持续注入培养皿中, 形成的“HUT”字体 (见图 7d)。

### 3.3.3 黏附性分析

通过分析 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶对不同生物组织 (如心、肝、胃、肌肉、皮等) 和非生物基材 (铝、钛、玻璃、硅胶、PET), 以及水下浸泡 3 min 后的黏附试验, 评定 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的黏附性, 试验结果如图 8 所示。

由图 8a~b 可以发现, QOTP<sub>2</sub> 水凝胶可以附着在心脏、肝脏、胃、肌肉和猪皮等生物组织表面, 同时也可以附着在非生物基材表面, 黏附性优良。图 8c 中, 经过水下浸泡 3 min 后, QOTP<sub>2</sub> 水凝胶对生物组织仍具有良好的水下黏附性。这是由于茶多酚与 QCMCS/ODex-DA 形成了较强的静电络合作用。



图 8 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶对生物组织及非生物基材的黏附性

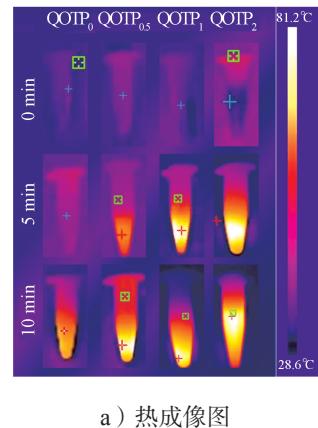
Fig. 8 Adhesion of QOTP<sub>2</sub> hydrogels to biological tissues and non-biological substrates

### 3.3.4 光热性能分析

富含邻二酚基团的聚合物 (如 PDA NPs) 具有很强的宽带吸收能力, 可用于从 UV 光到 NIR 光的能量收集。为探究 QOTP 水凝胶是否具有良好的光热性能, 采用 808 nm NIR 光 (1.0 W/cm<sup>2</sup>) 照射添加不同浓度 PDA NPs 的 QOTP 水凝胶样品, 得到热成像图、升温曲线以及 4 个循环下的光热稳定性如图 9 所示。

结合图 9a~b 可知, 不含 PDA NPs 的水凝胶 (QOTP<sub>0</sub>) 在 NIR 光照射后温度变化微弱, 随着 PDA NPs 含量增加时, NIR 光照射 10 min 后 QOTP<sub>0.5</sub>、QOTP<sub>1</sub>、QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的温度变化分别为 21.5, 37.7, 52.3 °C, 由此判断, QOTP 水凝胶温度的变化与 PDA NPs 的浓度成正相关。此外, QOTP<sub>2</sub> 水凝胶经过 4 个循环 NIR 光照射后, 表现出良好的可重复性和光稳定性 (见图 8c), 证明了 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶具有优异的光热性能。

凝胶经过 4 个循环 NIR 光照射后, 表现出良好的可重复性和光稳定性 (见图 8c), 证明了 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶具有优异的光热性能。



a) 热成像图

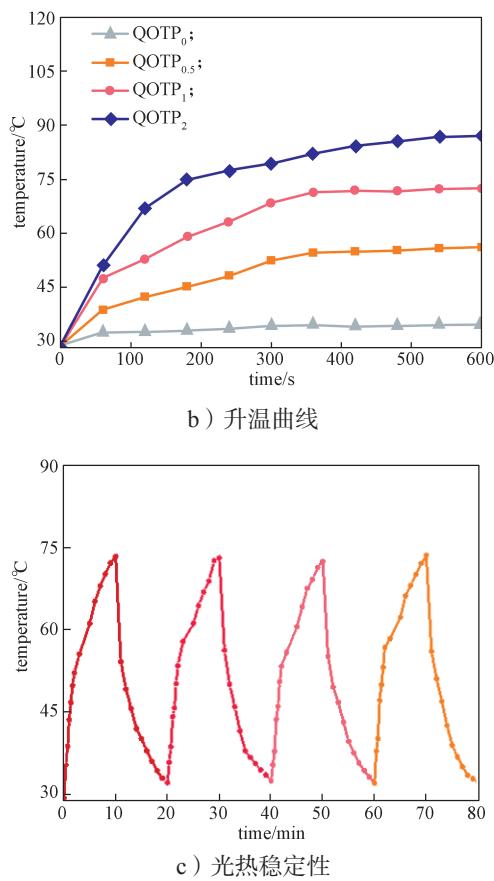


图9 QOTP水凝胶的热成像图、升温曲线及光热稳定性

Fig. 9 Thermography, heating curve and photothermal stability of QOTP hydrogel

### 3.3.5 抗菌性能分析

本研究以 *S. aureus* 和 *E. coli* 为代表菌种, 在 808 nm NIR 光照射下对 QOTP 水凝胶进行细菌培养, 测定 QOTP 水凝胶的体外光热抗菌能力, 结果如图 10 所示。

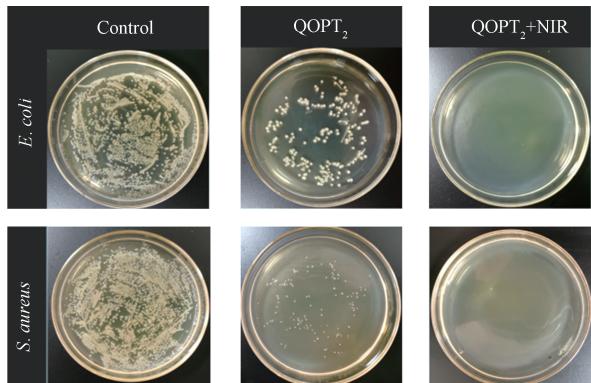


图10 不同处理情况下的 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶的抗菌性能图

Fig. 10 Antibacterial properties of QOTP<sub>2</sub> hydrogel under different treatment conditions

由图 10 可以发现, 未加入水凝胶的对照组充满细菌; 加入 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶后, 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌率约为 93.9% 和 89.3%; 采用 NIR 光照射 QOTP<sub>2</sub> 水凝胶 10 min 后, 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率均在 99% 以上。QOTP<sub>2</sub> 水凝胶固有的抗菌能力来源于 QCMCS 中的季铵盐成分。具有光热效应的 PDA NPs 和固有抗菌性能的 QCMCS 协同配合是提高 QOTP 水凝胶抗菌性能的有效措施。

## 4 结语

本研究以 TP 和 PDA NPs 作为抗炎成分和光热抗菌剂, 且将其引入到 QCMCS/ODex-DA 水凝胶网络体系中, 构建了一类近红外光响应抗菌水凝胶, 并对水凝胶的黏附性、光热性能、抗菌性能等进行测试。由于 QCMCS 中的氨基与 ODex-DA 醛基形成的席夫碱结构以及网络体系中丰富的氢键, 赋予了水凝胶良好的注射性。同时, 水凝胶中含有的大量邻苯二酚基团有助于其在潮湿环境下实现生物组织黏附。基于 PDA NPs 和 QCMCS 协同抗菌作用, 在 808 nm NIR 光照射 10 min 后, 该水凝胶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌显示出高效的抗菌能力 (抗菌率高于 99%)。本研究制备的 QOTP 水凝胶在伤口愈合、药物传递和理疗保健等领域具有潜在的应用前景。

## 参考文献:

- [1] LIU Y Q, XU K G, CHANG Q, et al. Highly Flexible and Resilient Elastin Hybrid Cryogels with Shape Memory, Injectability, Conductivity, and Magnetic Responsive Properties[J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7758–7767.
- [2] LIU B, LI J H, ZHANG Z T, et al. PH Responsive Antibacterial Hydrogel Utilizing Catechol-Boronate Complexation Chemistry[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 135808.
- [3] BIN L, XU C C, DONG S A, et al. Alignment of Magnetic Particles in Hydrogel Matrix: A Novel Anisotropic Magnetic Hydrogels for Soft Robotics[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2021, 32(13): 1432–1440.
- [4] KHAN Z M, WILTS E, VLAISAVLJEVICH E, et al. Electroresponsive Hydrogels for Therapeutic Applications

- in the Brain[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2022, 22(2): 2100355.
- [5] 张攀, 吕福杰, 范治平, 等. 刺激响应性水凝胶在肿瘤治疗中的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2023, 36(5): 551–563.  
ZHANG Pan, LÜ Fujie, FAN Zhiping, et al. Research Progress of Stimulus-Responsive Hydrogels in Cancer Treatment[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(5): 551–563.
- [6] 杨航, 熊玉竹, 兰显玉, 等. 抗菌水凝胶在伤口敷料中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(8): 267–272.  
YANG Hang, XIONG Yuzhu, LAN Xianyu, et al. Application of Antibacterial Hydrogel in Wound Dressing[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(8): 267–272.
- [7] XU J X, ZHANG H Y, GUO Z Y, et al. Fully Physical Crosslinked BSA-Based Conductive Hydrogels with High Strength and Fast Self-Recovery for Human Motion and Wireless Electrocardiogram Sensing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123195.
- [8] CHEPTSOV V, ZHIGARKOV V, MAXIMOVA I, et al. Laser-Assisted Bioprinting of Microorganisms with Hydrogel Microdroplets: Peculiarities of Ascomycota and Basidiomycota Yeast Transfer[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2023, 39(1): 29–43.
- [9] CHANDNA S, THAKUR N S, KAUR R, et al. Lignin-Bimetallic Nanoconjugate Doped pH-Responsive Hydrogels for Laser-Assisted Antimicrobial Photodynamic Therapy[J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(8): 3216–3230.
- [10] 漆晨阳, 涂晶. 无抗生素纳米抗菌剂: 现状、挑战与展望 [J]. *化学进展*, 2022, 34(11): 2540–2560.  
QI Chenyang, TU Jing. Antibiotic-Free Nanomaterial-Based Antibacterial Agents: Current Status, Challenges and Perspectives[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(11): 2540–2560.
- [11] LÜ Z Q, HE S J, WANG Y F, et al. Noble Metal Nanomaterials for NIR-Triggered Photothermal Therapy in Cancer[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(6): 2001806.
- [12] SU J, JING P, JIANG K, et al. Recent Advances in Porous MOFs and Their Hybrids for Photothermal Cancer Therapy[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(23): 8938–8944.
- [13] WEI C X, JIN X, WU C W, et al. Carbon Spheres with High Photothermal Conversion Efficiency for Photothermal Therapy of Tumor[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 126: 109048.
- [14] MA W D, DONG W Y, ZHAO S S, et al. An Injectable Adhesive Antibacterial Hydrogel Wound Dressing for Infected Skin Wounds[J]. *Biomaterials Advances*, 2022, 134: 112584.
- [15] GUO H L, HUANG S, XU A D, et al. Injectable Adhesive Self-Healing Multiple-Dynamic-Bond Crosslinked Hydrogel with Photothermal Antibacterial Activity for Infected Wound Healing[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(6): 2655–2671.
- [16] XU Y, PATSIS PA, HAUSER S, et al. Cytocompatible, Injectable, and Electroconductive Soft Adhesives with Hybrid Covalent/Noncovalent Dynamic Network[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(15): 1802077.
- [17] ZHAO Y, LI Z H, SONG S L, et al. Skin-Inspired Antibacterial Conductive Hydrogels for Epidermal Sensors and Diabetic Foot Wound Dressings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1901474.
- [18] LI H, WU L, ZHANG H M, et al. Mussel-Inspired Fabrication of Superhydrophobic Cellulose-Based Paper for the Integration of Excellent Antibacterial Activity, Effective Oil/Water Separation and Photocatalytic Degradation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 640: 128490.
- [19] HUANG Y, ZHAO X, ZHANG Z Y, et al. Degradable Gelatin-Based IPN Cryogel Hemostat for Rapidly Stopping Deep Noncompressible Hemorrhage and Simultaneously Improving Wound Healing[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(15): 6595–6610.
- [20] WEI Q C, CHEN K Y, ZHANG X Y, et al. Facile Preparation of Polysaccharides-Based Adhesive Hydrogel with Antibacterial and Antioxidant Properties for Promoting Wound Healing[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 209: 112208.
- [21] QI X L, XIANG Y J, CAI E Y, et al. All-in-One: Harnessing Multifunctional Injectable Natural Hydrogels for Ordered Therapy of Bacteria-Infected Diabetic Wounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135691.
- [22] HU C, LONG L Y, CAO J, et al. Dual-Crosslinked Mussel-Inspired Smart Hydrogels with Enhanced

Antibacterial and Angiogenic Properties for Chronic  
Infected Diabetic Wound Treatment via pH-Responsive  
Quick Cargo Release[J]. Chemical Engineering Journal,

2021, 411: 128564.

(责任编辑: 李玉华)

## The Preparation and Properties of NIR Light-Responsive Antibacterial Hydrogel

ZHANG Yutong, HUANG Yilin, ZHANG Qiao, YU Maolin, XU Jianxiong

(College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** In order to meet the various needs of trauma treatment, there is an urgent need to develop multifunctional wound dressings with toughness, ductility, self-adhesiveness, biocompatibility and antimicrobial properties to promote the cicatrization and regeneration of damaged tissue. Based on the chemical crosslinking strategy, a kind of polysaccharide-based NIR light-responsive antibacterial hydrogels (QCMCS/ODex-DA/TP/PDA, QOTP) consisting of tea polyphenols (TP), polydopamine nanoparticles (PDA NPs), quaternary ammonium carboxymethyl chitosan (QCMCS) and dopamine-decorated oxidized dextran (ODex-DA) was prepared. The abundant catechol groups gave QOTP hydrogels good adhesion, showing firm adhesion to organ tissues (heart, liver, stomach, and muscle tissue) both in air and underwater. In addition, the synergistic antibacterial effect between QCMCS and PDA NPs made QOTP hydrogels highly effective in bactericidal properties under near-infrared (NIR) irradiation (antibacterial rate against *S. aureus* and *E. coli* was higher than 99%). These light-responsive hydrogels with double synergistic antibacterial effect would have great potential application in clinical trauma treatment.

**Keywords:** antibacterial hydrogel; Schiff-base structure; photothermal response; underwater adhesion