

# 纳米银抗菌水凝胶的研究

曲景双, 曲景成, 丁 伟\*

(东北石油大学化学化工学院, 石油与天然气省化工重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:**以聚乙烯醇(PVA)、明胶(Gelatin)、羧甲基壳聚糖(CMCS)为原料,采用自组装的方式制备了一种纳米银高抗菌性粘附水凝胶,并对其性能进行了研究。结果表明,制备抗菌水凝胶的最佳条件为温度 40℃、原料总质量分数为 25%、 $m(\text{PVA}):m(\text{Gelatin}):m(\text{CMCS})$  为 1:2:2。当添加纳米银的质量分数为 0.05% 时,水凝胶的抗菌效果最好。同时,制备的水凝胶具有很好的粘附能力及适宜的降解速度。

**关键词:**自组装;纳米银;水凝胶;粘附能力

中图分类号:G642.423;TQ427.26-4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0320-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.064

## Study on antibacterial nano-silver hydrogel

QU Jing-shuang, QU Jing-cheng, DING Wei\*

(Heilongjiang Provincial Key Chemical Industry Laboratory of Petroleum and Natural Gas, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** A high antibacterial adhesive nano-silver hydrogel is prepared via self-assembly method with polyvinyl alcohol (PVA), gelatin, and carboxymethyl chitosan (CMCS) as raw materials, and its properties are evaluated. researched. The results show that the optimal preparation conditions are as follows: the temperature is at 40℃, total mass fraction of raw materials is 25%, and the mass ratio of PVA/Gelatin/CMCS is 1:2:2. The hydrogel shows the best antibacterial effect when the mass fraction of nano-silver is 0.05%. In addition, the prepared hydrogel has good adhesion ability and suitable degradation speed.

**Key words:** self-assembly; nanosilver; hydrogel; adhesion ability

创伤或手术后不受控制的出血是全球创伤死亡率升高的主要原因<sup>[1]</sup>。近年来,水凝胶止血材料引起了广泛关注<sup>[2-4]</sup>。设计一种对伤口粘附性强、抗菌效果好、促进伤口快速愈合的粘附性抗菌水凝胶具有重要的意义<sup>[5]</sup>。目前,临床上使用的氰基丙烯酸酯和纤维蛋白胶,由于降解会产生有毒物质、在潮湿环境中粘附性弱、易流失等缺点,使其应用受到了限制<sup>[6-8]</sup>。近年来,纳米银(AgNPs)在该领域受到广泛关注<sup>[9-12]</sup>。

聚乙烯醇(PVA)的生物相容性好,具有亲水性,用于处理伤口可保持环境湿润。明胶(Gelatin, 缩写 Gel)是胶原蛋白的水解产物,具有细胞粘附、增殖、生物相容性和无毒的特性,广泛用于医学材料中<sup>[13]</sup>。羧甲基壳聚糖(CMCS)是壳聚糖的水溶性衍生物,生物相容性和生物降解性优良,具有可促进创面愈合、止血、抑制瘢痕、镇痛和抑菌效果<sup>[14]</sup>。本研究以 PVA、Gelatin、CMCS 构建粘附性水凝胶并与纳米银协同抗菌,具有一定的理论意义和实际应用前景<sup>[15-16]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

AgNO<sub>3</sub>、单宁酸、柠檬酸钠、PVA、Gelatin、CMCS 均为分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司;新鲜的猪皮购自超市。

DZF-6030A 真空干燥箱(一恒科学仪器有限公司);HJ-4 磁力加热搅拌器(白塔新宝仪器厂);TGL 离心机(大龙兴创实验仪器有限公司);LS909 粒度仪、DHR-1X 型流变仪(欧美克仪器有限公司);UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);Bruker D8 Focus X 射线衍射仪(德国 Bruker);XL-30E 扫描电镜、2XY-2 冷冻干燥机(巩义市予华仪器有限公司);TENSOR II 红外光谱仪(布鲁克香港有限公司)。

### 1.2 纳米银的制备

分别配制浓度为 0.05% (质量分数,后同)的 AgNO<sub>3</sub> 水溶液、1% 的柠檬酸钠水溶液和 0.1% 的单宁酸水溶液置于容量瓶中备用。加入一定量的 AgNO<sub>3</sub> 溶液和单宁酸溶液到三口瓶中,加热,搅拌,

收稿日期:2022-03-17;修回日期:2022-04-27

作者简介:曲景双(1995-),女,硕士生,研究方向为超分子型生物医学材料,1852162669@qq.com;丁伟(1964-),男,硕士,教授,博士生导师,研究方向为油田驱油表面活性剂、超分子型生物医学材料,通讯联系人,dingwei40@126.com。

当温度达到 60℃ 时滴加柠檬酸钠溶液,使  $m(\text{柠檬酸钠}):m(\text{AgNO}_3)=2$ ,在此温度下继续反应 60 min 后,冷却至室温,避光保存,待用。

### 1.3 有机-无机复合水凝胶的制备

取上述制备的纳米银溶液 30 mL,加入一定量的 PVA,90℃ 下溶解,之后降温至 50℃ 再加入一定质量的 Gelatin,溶解后继续加入 CMCS,在一定温度下反应 30 min 后制得 AgNPs- $x$ P- $y$ G- $z$ C 水凝胶( $x$ 、 $y$ 、 $z$  代表 PVA、Gelatin、CMCS 的质量比)。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 纳米银紫外光谱分析

采用紫外-可见吸收光谱仪对纳米银进行紫外吸收光谱测定,以去离子水为参比,扫描范围 200~600 nm。

#### 1.4.2 纳米银粒度分析测试

采用粒度分析仪测定纳米银的尺寸分布,并通过单峰拟合计算纳米银的平均尺寸。

#### 1.4.3 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪测定纳米银微粒的结构。扫描角度为 10°~80°,扫描速率  $2\theta=0.05(^{\circ})/s$ 。Nickel-filter Cu K $_{\alpha}$  靶为入射光源,入射波长为  $\lambda=0.15418$  nm,加速电压为 40 kV,工作电流为 30 mA。对冻干水凝胶及其原料进行测试。扫描角度为 5°~80°,扫描速率  $2\theta=10(^{\circ})/min$ 。

#### 1.4.4 纳米银微观形貌测试

采用扫描电子显微镜观察加入和未加入单宁酸所制备纳米银的微观形貌。

#### 1.4.5 原料和水凝胶的红外光谱表征

分别对 PVA、Gelatin、CMCS 和所制备的在 -70℃ 冷冻干燥后的 AgNPs-水凝胶进行红外光谱分析。

#### 1.4.6 水凝胶的 SEM 测试

将水凝胶切割成薄片,进行冷冻干燥处理,将样品固定在粘有导电胶的铜柱上进行喷金处理,喷金时间为 120 s,然后利用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

### 1.5 水凝胶性能测试

#### 1.5.1 水凝胶流变性能测试

试样直径 2 cm、厚度 0.5 cm,使用流变仪在 35~42℃、剪切力为  $2\text{ s}^{-1}$  对 AgNPs-水凝胶进行黏度测试。

#### 1.5.2 水凝胶溶胀性能测定

将 AgNPs-水凝胶切割成 1 cm×1 cm 的尺寸冷冻干燥,得到冻干水凝胶。选择 pH=7.4 的 PBS 缓

冲液、生理盐水及去离子水进行溶胀实验,每组 3 块试样作为平行溶胀测试。溶胀实验测试温度为 37℃。采用式(1)计算溶胀率:

$$\text{溶胀率}(\%) = [(W_s - W_0)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_s$  为溶胀平衡后样品质量,g; $W_0$  为样品初始质量,g。

#### 1.5.3 水凝胶粘附性测定

用拉力试验机分别测试 AgNPs-水凝胶在玻璃与猪皮上的粘附强度。采用 7.5 cm×2.5 cm 的玻璃做基材,将水凝胶均匀涂抹在一个玻璃片上,将一个玻璃与另一个玻璃片粘接,形成粘附面积为 2.5 cm×2.5 cm,固化 2 h,在拉力试验机上以 10 mm/min 的速度进行测试。测 5 次取平均值。

将两块新鲜的猪皮去除脂肪层,裁剪成 4 cm×1 cm 的矩形,用超纯水进行清洗,擦干。将水凝胶均匀涂抹在一片猪皮的外表皮,另一片外皮覆盖在涂抹处,形成粘附面积 1 cm×1 cm,轻轻按压 30 s。固化 2 h 后,在拉力试验机上以 10 mm/min 的速度进行测试。测 5 次取平均值。

#### 1.5.4 水凝胶抗菌性能测试

选取金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)分别代表革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌,悬液浓度约为  $10^8$  个/mL,对水凝胶的抗菌性能进行测试。将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌在 37℃ 培养 12 h,之后分别均匀涂布在固体琼脂培养基上。最后,将直径为 2 cm 的圆形水凝胶灭菌后置于培养基表面,将培养基置于 37℃ 的培养箱,培养 24 h 后测量抑菌圈的大小。

#### 1.5.5 降解性测试

将水凝胶冷冻干燥处理,用 PBS 缓冲液(pH=7.4,0.1 mol/L)和模拟体液来测试样品的体外降解性。每组准备 3 块冻干样作为平行组,称取初始质量为  $W_0$ (g),按照 0.1 g(样品)/mL 加入降解液,然后将其放入恒温恒湿的培养箱中。之后每隔固定的天数将其从降解液中取出烘干后称重  $W_1$ (g),定期更换降解液,通过式(2)计算水凝胶降解率。

$$\text{降解率}(\%) = (1 - W_1/W_0) \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米银的表征

#### 2.1.1 纳米银紫外-可见光谱及粒度分布

以柠檬酸钠为还原剂,保护剂为单宁酸,对所制备的纳米银粒子进行紫外光谱分析,并用粒度分析仪测试粒径分布。如图 1 所示,在 400 nm 左右有强

吸收峰,证明了所合成的是纳米银,根据吸收峰半宽可知纳米银粒子尺寸分布较窄。由图 2 可见纳米银尺寸分布在 5~7 nm,并通过单峰拟合得出纳米银粒子的平均粒径为 6.5 nm。

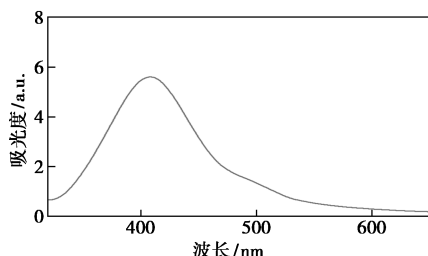


图 1 纳米银紫外-可见光谱图

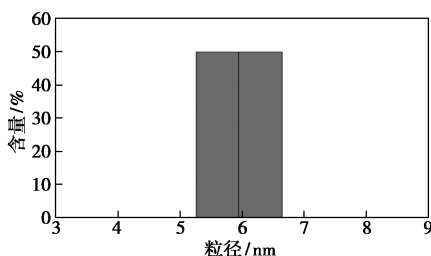


图 2 纳米银粒度分布图

### 2.1.2 纳米银 X 射线衍射分析

如图 3 所示,纳米银在  $2\theta$  为  $38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $64^\circ$ 、 $77^\circ$  和  $81^\circ$  处有 5 个明显的吸收峰。与 X 射线衍射图谱库 JCPDS 卡片进行匹配后发现,这些衍射峰与立方晶系银的衍射峰基本一致,证实了所制备的确为纳米银。5 个吸收峰较为明显且尖锐,说明制备的纳米银具有良好的结晶性。

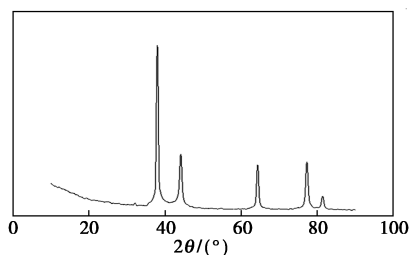
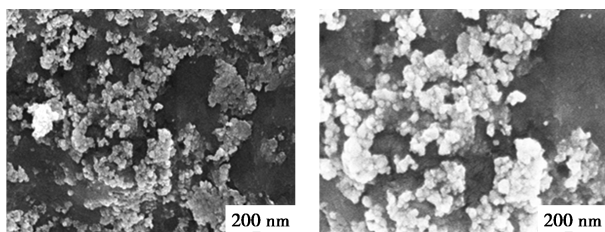


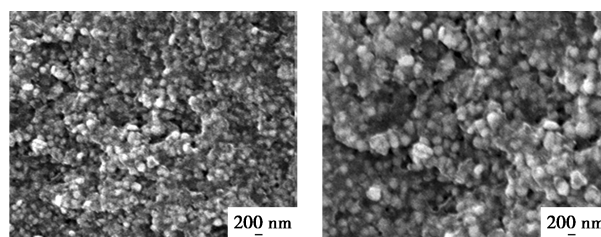
图 3 纳米银 X 射线衍射图

### 2.1.3 纳米银微观形貌

如图 4 所示,由于单宁酸的加入得到了分布均



(a) 未加单宁酸(放大 5 万倍) (b) 未加单宁酸(放大 10 万倍)



(c) 加单宁酸(放大 5 万倍) (d) 加单宁酸(放大 10 万倍)

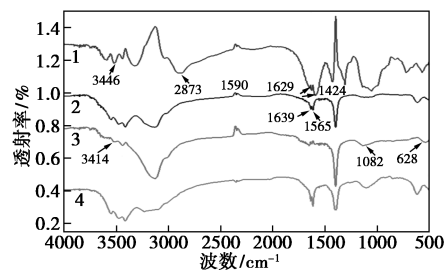
图 4 放大不同倍数的纳米银微观形貌

匀的球形纳米银,并且在同一区域内纳米银的数量越来越密集,说明单宁酸还具有一定的还原能力,使所制备的纳米银分布均匀且产量高。而未加入单宁酸所制备的纳米银分布不均并发生了团聚现象。

## 2.2 水凝胶的表征

### 2.2.1 傅里叶红外光谱

用傅里叶红外光谱对水凝胶、PVA、Gelatin、CMCS 的化学结构进行分析,如图 5 所示。在  $3446\text{ cm}^{-1}$  处为 CMCS 中  $\text{—OH}$  和  $\text{—NH}$  的对称振动峰, $2873\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—CH}$  的伸缩振动峰, $1629\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—CN}$  的伸缩振动峰, $1590$  和  $1424\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—COO}$  的对称与不对称振动吸收峰, $1158\text{ cm}^{-1}$  处为糖环上伯醇和仲醇的吸收峰, $1084\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—C—O}$  的伸缩振动吸收峰, $893\text{ cm}^{-1}$  处为糖环脂肪醛的吸收峰。CMCS 中  $\text{—OH}$  和  $\text{—NH}$  的对称振动峰强度减弱,说明 CMCS 与其他物质发生了缔合作用。 $3414\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{—OH}$ , $628\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—OH}$  的弯曲振动峰, $1082\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C—O}$  的振动峰。而  $628\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{—OH}$  弯曲振动峰的强度明显加强,这表明 PVA 中的  $\text{—OH}$  与其他物质的基团有相互作用。 $1639\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  的伸缩振动)、 $1565\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C—N}$  的伸缩振动)、 $1239\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N—H}$  的变角振动)是 Gelatin 的酰胺特征峰。Gelatin 中  $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_3$  的弯曲振动峰在  $1512\text{ cm}^{-1}$  处,所制备出的水凝胶在此处峰发生了红移。说明 Gelatin 链振动发生了变化,反应了其与其他物质之间有相互作用。而在水凝胶红外谱图中上述特征峰均有检测到,表明上述反应物都被成功地引入形成了水凝胶。



1—CMCS;2—Gel;3—PVA;4—水凝胶

图 5 红外光谱图

### 2.2.2 水凝胶微观形貌分析

作为皮肤粘合剂,水凝胶应拥有使水分及营养物质通过的能力。用扫描电镜观察水凝胶的内部结构,如图6所示。可以观察到水凝胶表面平整致密,当放大5 000倍时可见水凝胶呈多孔结构。伴随着纳米银的加入,纳米银均匀分布在水凝胶内部,可以与水凝胶中活泼氢发生非共价键作用,使AgNPs-水凝胶交联点增多且水凝胶内部变得更加致密。通过图6(c)和6(d)可以看出,水凝胶表面的孔越来越多,验证了加入纳米银增加了交联密度,影响了水凝胶内部结构。AgNPs-水凝胶的多孔结构有利于氧气的供应和渗出液的吸收。

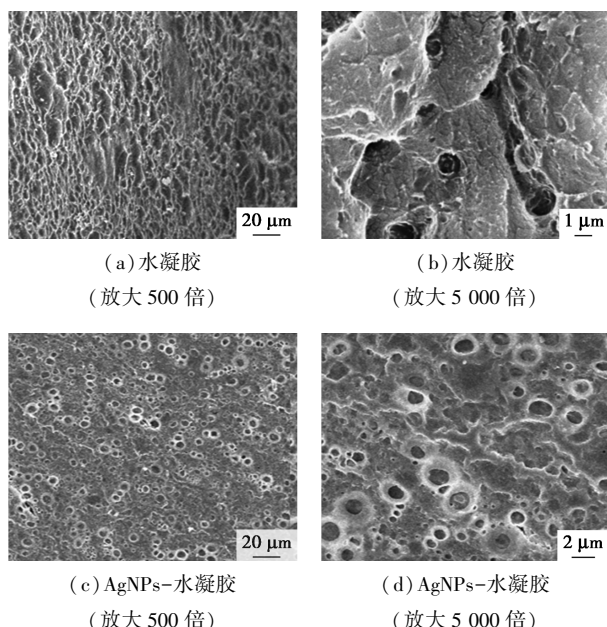
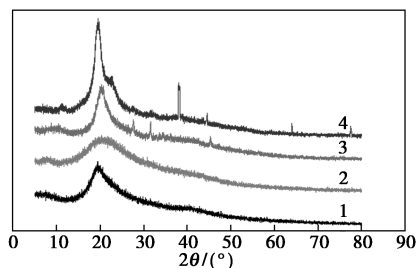


图6 水凝胶 SEM 图

### 2.2.3 X 射线衍射分析

如图7所示,和PVA、Gelatin、CMCS相比,AgNPs-水凝胶出现了4个新衍射峰,分别在 $2\theta$ 为 $38^\circ$ 、 $44^\circ$ 、 $64^\circ$ 、 $77^\circ$ 处,这与纳米银的特征峰重合。说明纳米银均匀分布在水凝胶中。此外,加入纳米银之后,在 $2\theta$ 为 $20^\circ$ 和 $41^\circ$ 附近的特征峰更尖锐明显,



1—Gel;2—PVA;3—CMCS;4—AgNPs-水凝胶

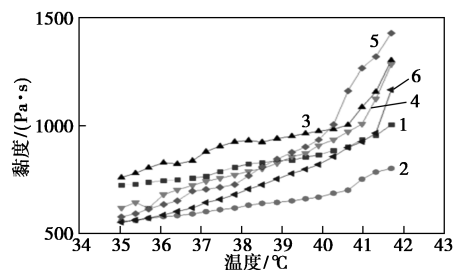
图7 水凝胶及各组分 XRD 图

说明纳米银的加入可以更好地促进PVA的结晶,增大水凝胶交联密度,使AgNPs-水凝胶具有更优异的力学性能。

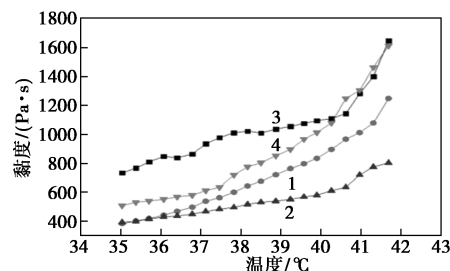
### 2.3 水凝胶的性能

#### 2.3.1 人体体温下水凝胶黏度变化

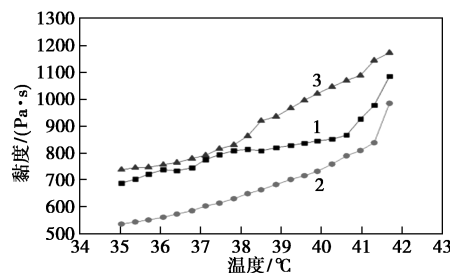
人体内环境的正常温度在 $37^\circ\text{C}$ 左右,由于人体温度会受自然环境影响而改变,其变化的极限范围在 $35\sim 42^\circ\text{C}$ 之间。而适宜的黏度可以使材料有效地与皮肤贴合,为了探究水凝胶在实际应用环境下的性能,对其在 $35\sim 42^\circ\text{C}$ 范围内进行黏度测试,如图8所示。可以看出,在实验温度范围内,无论是不同原料配比、不同反应温度,还是不同原料总浓度下试样黏度都随温度上升而上升,上升速率由慢变快。在不同原料配比下所制备的样品起始黏度值相差不大,当原料配比为 $2:2:1$ 时, $42^\circ\text{C}$ 的黏度达到最高,为 $1\,431\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,但是在 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 之间样品的黏度较低;原料配比为 $1:2:2$ 时黏度变化较为平稳,也在



1— $2:1:2$ ;2— $1:1:2$ ;3— $1:2:2$ ;4— $2:1:1$ ;5— $2:2:1$ ;6— $1:2:1$   
(a) 不同原料配比



1— $50^\circ\text{C}$ ;2— $20^\circ\text{C}$ ;3— $40^\circ\text{C}$ ;4— $30^\circ\text{C}$   
(b) 不同反应温度



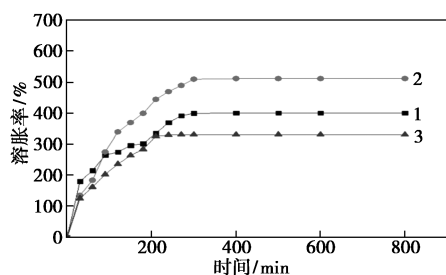
1—30%;2—20%;3—25%  
(c) 不同原料总浓度

图8  $35\sim 42^\circ\text{C}$ 下水凝胶黏度变化曲线

42℃时达到较高的黏度,为 1 204 Pa·s。在人体体温变化极限范围内,反应温度 40℃下所制备的水凝胶具有平稳的黏度,最高达到 1 567 Pa·s。当原料总浓度达到 25%时,在 35~42℃范围之间黏度都保持最大。可能是由于原料的量增大,使溶液中有大量的氨基、羟基,在分子间和分子内形成较强的氢键和范德华力相互作用从而提高了水凝胶的黏度。因此,原料总浓度为 25%时达到最佳。

### 2.3.2 溶胀性能

皮肤粘合剂应具有吸收伤口渗出液的能力。图 9 是 AgNPs-水凝胶在 PBS 缓冲液、生理盐水和去离子水中的溶胀图。可以看出,水凝胶在 PBS 缓冲液中 270 min 时溶胀度达到平衡,溶胀率为 331%;在生理盐水和去离子水的环境下 300 min 时水凝胶达到溶胀平衡,且溶胀率分别为 401%、512%。随着时间继续延长溶胀率不再发生变化,说明 AgNPs-水凝胶在这 3 种液体环境中都具有很好的溶胀性能。



1—生理盐水;2—去离子水;3—PBS 缓冲液

图 9 水凝胶在不同环境下的溶胀曲线

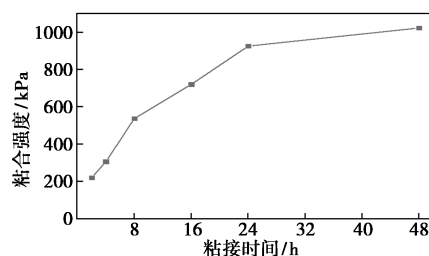
### 2.3.3 粘合强度

粘合剂需具有优异的粘附性能。水凝胶粘合强度与其本身的非共价键相互作用大小以及和不同基材之间形成非共价键相互作用的大小有关。对水凝胶与不同基材的粘合强度进行了测试。如表 1 所示,水凝胶对玻璃基材的粘合强度远大于对猪皮的粘合强度。这可能是由于凝胶粘合剂 PVA、Gelatin 和 CMCS 中含有大量的氨基、羟基,与玻璃表面存在较强的氢键作用、静电作用以及配位作用等,使水凝胶与玻璃基材形成较强的粘合作用。而猪皮表面含有大量的酰胺键、羟基、氨基等极性基团,水凝胶作用于猪皮表面形成以氢键为主的相互作用,对猪皮的粘附性弱于对玻璃基材。加入纳米银的水凝胶的粘合强度变大,说明纳米粒子的加入使水凝胶本身的非共价键作用加强从而提高了水凝胶的粘附性。

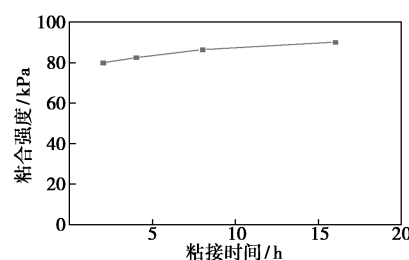
表 1 AgNPs-水凝胶及不同基材的粘合强度 kPa

基材	水凝胶	AgNPs-水凝胶
玻璃	150.0	220
猪皮	70.8	80

如图 10 所示,随着粘接时间的延长,粘合强度增强,并且在玻璃基材上更加明显,其粘合强度从粘接时间为 2 h 的 220 kPa 提高到 48 h 的 1 024 kPa。这说明随着时间的推移,AgNPs-水凝胶与玻璃基材表面的交联程度增加,分子间作用力加强,使 AgNPs-水凝胶的粘合强度增大。而在猪皮表面水凝胶的粘附强度变化相对平稳,从 2 h 的 80 kPa 到 16 h 的 85.9 kPa。



(a) 玻璃



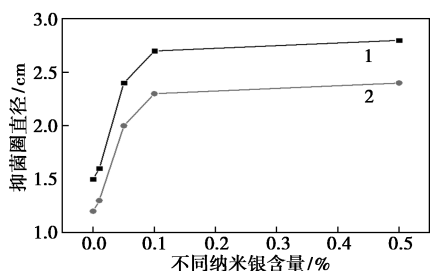
(b) 猪皮

图 10 不同基材 AgNPs-水凝胶粘合强度随时间的变化

### 2.3.4 水凝胶的抗菌性能

受伤的皮肤很容易受到细菌的侵害而造成感染,不利于伤口愈合,使用适宜的抗菌水凝胶可以有效降低伤口的感染,从而全面促进伤口痊愈。对水凝胶进行了抗菌性能测试,由图 11 可知,AgNPs-水凝胶在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌中都有明显的抑菌圈,且随着纳米银浓度的增加抑菌圈不断扩大。纳米银浓度在 0.01%~0.05%时水凝胶抑菌圈变化程度较大,0.05% AgNPs-水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别是 2.4 和 2 cm。而纳米银浓度为 0.1%~0.5%时,水凝胶的抑菌圈直径增大不明显。由图可知,未加入纳米银的水凝胶在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌中也会产生抑菌圈,是由于水凝胶中 CMCS 链上的正电荷质子化后,能够穿过细菌细胞膜进入其内部破坏细菌的生长因

子,起到一定的抑菌作用。通过纳米银与 CMCS 的协同作用,使 AgNPs-水凝胶具有更优异的抗菌性能。

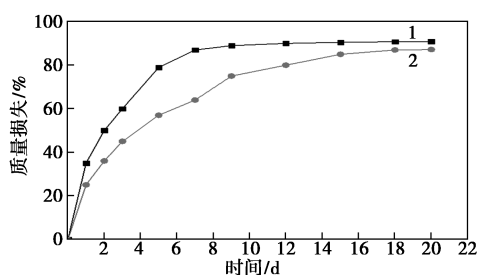


1—大肠杆菌;2—金黄色葡萄球菌

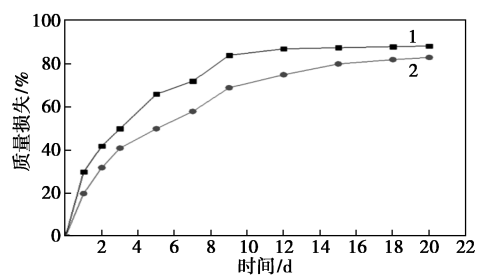
图 11 不同纳米银含量水凝胶的抑菌性能

### 2.3.5 水凝胶的体外生物降解性能

作为人体皮肤粘合材料,水凝胶应具有较适宜的降解速度,降解速度过快会使水凝胶失去粘附效应,过慢可能会抑制新生组织的生成,所以适宜的降解速率对于伤口愈合也是至关重要的。分别在 PBS 缓冲液和模拟体液中,对样品进行降解率测试。从图 12 中可以看出,在 PBS 缓冲液和模拟体液环境下,水凝胶的质量损失都随着降解时间的延长逐渐增大。而未加入纳米银的水凝胶降解速率较快,在 PBS 缓冲液中 1 d 内的质量损失约为总质量的 35%,在模拟体液中为 30%。这是由于 PBS 缓冲液中主要含有钠、钾、磷酸根以及氯离子等,而模拟体液中增加了钙镁离子,给水凝胶提供了更多的交联位点,使水凝胶拥有更致密的三维网络结构,增强了其稳定性,导致水凝胶在模拟体液中的降解速率变



(a) PBS 缓冲液



(b) 模拟体液

1—水凝胶;2—AgNPs-水凝胶

图 12 水凝胶在不同液体环境下的降解性能

慢。未加入纳米银的水凝胶降解速率比加入纳米银的水凝胶快是一样的原理。降解 20 d 后,水凝胶的质量损失达 85% 左右,而 AgNPs-水凝胶的质量损失为 80% 左右。可见,水凝胶随着皮肤的愈合降解速度较为适宜。

### 3 结论

本文选择 PVA、Gelatin、CMCS 作为构建水凝胶的原料。通过液相还原法制备纳米银,将纳米银复合到 PVA/Gelatin/CMCS 水凝胶中,采用自组装的方式构建多功能有机-无机复合水凝胶。

(1) 制备抗菌水凝胶的最佳条件为:温度 40℃,原料总浓度 25%, $m(\text{PVA}) : m(\text{Gelatin}) : m(\text{CMCS})$  为 1:2:2。

(2) 当纳米银含量为 0.05% 时,水凝胶的抗菌效果最好,在大肠杆菌和金黄色葡萄球菌中形成抑菌圈的直径分别是 2.4 和 2 cm。

(3) 水凝胶具有很好的粘合能力,可紧密粘附于玻璃和猪皮肤基底表面,粘合强度分别达到 150、70.8 kPa;加入纳米银的水凝胶粘合强度有所提高,达到 220、80 kPa。粘接时间越长,水凝胶对不同基底产生的粘合强度也越强。

(4) 抗菌水凝胶的降解周期在 3 周左右。

AgNPs-水凝胶不仅能够很好地粘合伤口,还能为伤口开裂提供保护作用,同时又可以吸收多余的创面渗出液。良好的保湿性可为创面提供湿润的环境促进伤口快速愈合。优异的抗菌性能,可以很好地避免伤口发生感染。此外,随着伤口的愈合,AgNPs-水凝胶也能很快地降解,选择的材料无细胞毒性,对人体无害,因此作为皮肤粘合剂具有可观的医用前景。

### 参考文献

- [1] Hong Y, Zhou F, Hua Y, *et al.* A strongly adhesive hemostatic hydrogel for the repair of arterial and heart bleeds[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-11.
- [2] Cui C, Fan C, Wu Y, *et al.* Water-triggered hyperbranched polymer universal adhesives: From strong underwater adhesion to rapid sealing hemostasis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(49): 1-9.
- [3] Han L, Lu X, Liu K, *et al.* Mussel-inspired adhesive and tough hydrogel based on nanoclay confined dopamine polymerization[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2561-2574.
- [4] Bu Y, Zhang L, Sun G, *et al.* Tetra-PEG based hydrogel sealants for in vivo visceral hemostasis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(28): 1-10.

(下转第 328 页)

不规则、结晶良好的片状颗粒, 粒径范围为 1 ~ 80  $\mu\text{m}$ 。高倍率图像显示大颗粒由多个紧密堆叠的薄片组成, 这与层状氧化物的特性非常吻合。

### 3 结论

以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为原料, 通过固相反应得到  $\text{NaCrO}_2$  粉末。温度对反应过程的物相组成有较大影响。配碱量为理论配碱量的 102%、900 $^\circ\text{C}$  保温 5 h 可得到质量分数为 99.69%、结晶良好的具有层状结构的  $\text{NaCrO}_2$  晶体。

#### 参考文献

- [1] Liang J J, Liu L Y, Liu X S, *et al.*  $\text{O}_3$ -type  $\text{NaCrO}_2$  as a superior cathode material for sodium/potassium-ion batteries ensured by high structural reversibility [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22635–22645.
- [2] Gao Y, Wang Z, Lu G, *et al.* Atomistic understanding of structural evolution, ion transport and oxygen stability in layered  $\text{NaFeO}_2$  [J]. *Mater Chem A*, 2019, 7: 2619–2625.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M, *et al.* Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334: 928–935.
- [4] Scrosati B, Garch J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. *Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430.
- [5] Dai Z, Mani U, Hui T T, *et al.* Advanced cathode materials for sodium-ion batteries: What determines our choices? [J]. *Small Methods*, 2017, 1(5): 1–26.
- [6] Wang S, Chen F, Zhu T Y, *et al.* In situ-formed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating on  $\text{NaCrO}_2$  with improved sodium storage performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(40): 44671–44678.
- [7] Wang P F, Yao H R, Liu X Y, *et al.*  $\text{Na}^+$ /vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries [J]. *Sci Adv*, 2018, 4(3): 1–9.
- [8] Wang Q C, Meng J K, Yue X Y, *et al.* Tuning  $\text{P}_2$ -structured cathode material by Na-site Mg substitution for Na-ion batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 840–848.
- [9] Cao M H, Shadik Z, Bak S M, *et al.* Sodium storage property and mechanism of  $\text{NaCr}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Ti}_{1/4}\text{O}_2$  cathode at various cut-off voltages [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 417–425.
- [10] Xia X, Dahn J R.  $\text{NaCrO}_2$  is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2012, 15: 2012–2015.
- [11] Braconnier J J, Delmas C, Hagenmuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes  $\text{Na}_x\text{CrO}_2$  et  $\text{Na}_x\text{NiO}_2$  [J]. *Mater Res Bull*, 1982, 17: 993–1000.
- [12] Komaba S, Takei C, Nakayama T, *et al.* Electrochemical intercalation activity of layered  $\text{NaCrO}_2$  vs.  $\text{LiCrO}_2$  [J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 355–358.
- [13] Yu C Y, Park J S, Jung H G, *et al.*  $\text{NaCrO}_2$  cathode for high-rate sodium-ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2019–2026.
- [14] Bo S H, Li X, Toumar A J, *et al.* Layered-to-rock-salt transformation in desodiated  $\text{Na}_x\text{CrO}_2$  ( $x < 0.4$ ) [J]. *Chem Mater*, 2016, 28: 1419–1429.
- [15] 福永笃史, 酒井将一郎, 新田耕司, 等. 亚铬酸钠的制造方法: CN103370277B [P]. 2015–03–04. ■
- (上接第 325 页)
- [5] Han L, Wang M, Prieto-López L O, *et al.* Self-hydrophobization in a dynamic hydrogel for creating nonspecific repeatable underwater adhesion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(7): 1–9.
- [6] Chen J, Guo D, Liang S, *et al.* A supramolecular copolymer based on small molecules, used for a multifunctional adhesive and rapid hemostasis [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(41): 6670–6680.
- [7] Ji X, Ahmed M, Long L, *et al.* Adhesive supramolecular polymeric materials constructed from macrocycle-based host-guest interactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2682–2697.
- [8] Zhou H, Xue C, Weis P, *et al.* Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 145–151.
- [9] Wu Z, Ji C, Zhao X, *et al.* Green-light-triggered phase transition of azobenzene derivatives toward reversible adhesives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(18): 7385–7390.
- [10] Cheng H N, Ford C, Dowd M K, *et al.* Effects of phosphorus-containing additives on soy and cottonseed protein as wood adhesives [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 77: 51–57.
- [11] Shi H, Ye X, Zhang J, *et al.* Enhanced osteogenesis of injectable calcium phosphate bone cement mediated by loading chondroitin sulfate [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2018, 5(1): 262–271.
- [12] Ahsan A, Farooq M A. Therapeutic potential of green synthesized silver nanoparticles loaded PVA hydrogel patches for wound healing [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 54: 101308.
- [13] Shi G, Chen W, Zhang Y, *et al.* An antifouling hydrogel containing silver nanoparticles for modulating the therapeutic immune response in chronic wound healing [J]. *Langmuir*, 2018, 35(5): 1837–1845.
- [14] Chen H, Cheng R, Zhao X, *et al.* An injectable self-healing coordinative hydrogel with antibacterial and angiogenic properties for diabetic skin wound repair [J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 11(1): 1–12.
- [15] Kim M H, Park H, Nam H C, *et al.* Injectable methylcellulose hydrogel containing silver oxide nanoparticles for burn wound healing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 579–586.
- [16] Wei F, Cui X, Wang Z, *et al.* Recoverable peroxidase-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{MoS}_2$ -Ag nanozyme with enhanced antibacterial ability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 1–11. ■