

ZIF-8@CNF 修饰的自凝胶粉末的合成及性能研究

钟昆达, 戚后娟*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:通过引入 ZIF-8@ 纳米纤维素 (ZIF-8@CNF) 纳米杂化材料,以聚丙烯酸 (PAA) 和季铵化壳聚糖 (QCS) 自凝胶粉末体系进行功能化修饰,成功制备了 ZIF-8@CNF/PAA/QCS (MPQ) 复合敷料。结果表明,ZIF-8@CNF 的引入构建了有机-无机杂化三维网络,使孔隙结构致密均匀。MPQ 150 复合材料对磷酸盐缓冲液和血液吸附率分别为 417.3% 和 253.7%,粘附强度为 11.4 kPa,具备快速成胶与自愈合能力,DPPH· 自由基清除率为 31.5%,ABTS⁺ 自由基清除率为 23.4%,且材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌杀菌率分别达 92.1% 和 91.6%,无细胞毒性,说明构建的 MPQ 复合材料在创面治疗中具有巨大应用潜力。

关键词:ZIF-8; 纳米纤维素; 自凝胶粉末; 抗菌; 抗菌敷料

中图分类号:X51

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0142-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.025

Synthesis and performance study of ZIF-8@CNF modified self-gelling powder

ZHONG Kun-da, QI Hou-juan*

(College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150000, China)

Abstract: In this study, by introducing ZIF-8 @ nanocellulose (ZIF-8 @ CNF) nanohybrid materials and functionalizing with a polyacrylic acid (PAA) and quaternized chitosan (QCS) self-gelling powder system, the ZIF-8@CNF/PAA/QCS (MPQ) composite dressing was successfully prepared. The results showed that the introduction of ZIF-8@CNF constructed an organic-inorganic hybrid three-dimensional network, making the pore structure dense and uniform. The MPQ 150 composite material exhibited PBS and blood adsorption rates of 417.3% and 253.7%, respectively, with an adhesion strength of 11.4 kPa, and possessed rapid gelation and self-healing capabilities. The DPPH radical scavenging rate was 31.5%, and the ABTS⁺ radical scavenging rate was 23.4%. Moreover, the material exhibited bactericidal rates of 92.1% and 91.6% against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, respectively, and was non-cytotoxic. The MPQ composite material constructed in this study has great application potential in wound treatment.

Key words: ZIF-8; nanocellulose; self-gelling powder; antibacterial; antibacterial dressing

创伤性感染已成为全球性的重大公共卫生挑战,严重威胁人类生命健康,这促使研究者致力于开发具有多功能特性的新型创面敷料^[1-3]。理想的创面敷料不仅需要提供物理屏障和湿润环境,还应具备抗菌、抗氧化、促进细胞增殖等多重生物学功能,以适应复杂创面的治疗需求^[4-6]。天然高分子基水凝胶因其良好的生物相容性和促进湿性愈合的特性而受到广泛关注,然而,传统水凝胶敷料在力学强度、组织粘附性以及功能持久性等方面仍存在明显不足,难以满足复杂创面的临床治疗需求^[7-10]。

近年来,将功能性纳米材料引入聚合物基质构建有机-无机杂化体系,为提升敷料综合性能提供了新思路。沸石咪唑酯骨架材料如 ZIF-8,凭借其

高比表面积及锌离子的抗菌活性,在生物医学领域展现出巨大潜力;而纳米纤维素 (CNF) 则因其优异的力学增强效应和生物可降解性,成为理想的绿色纳米填料^[11]。尽管二者分别被尝试用于创面敷料的改性,但关于将 ZIF-8 与 CNF 复合后协同修饰天然高分子凝胶体系的研究仍较少,其在构建结构可控、功能协同的三维网络方面的潜力尚待挖掘^[12-14]。值得注意的是,自凝胶粉末作为一种新型敷料形式,因其使用便捷、可原位成胶、能适应不规则创面等优势而备受关注^[11-14]。然而,如何使该体系兼具快速成胶能力、力学适配性及多重生物学功能,仍是当前研究面临的挑战^[15-17]。因此,开发集快速成胶、抗菌、抗氧化及良好生物相容性于一体的

收稿日期:2026-03-09;修回日期:2026-06-22

基金项目:黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2024C045)

作者简介:钟昆达(1998-),男,硕士生,研究方向为生物医用敷料,17687245026@163.com;戚后娟(1991-),女,博士,副教授,研究方向为生物材料功能材料的开发和利用,通讯联系人,15006383472@163.com。

多功能自凝胶粉末体系,对促进创面愈合具有重要的现实意义^[18-20]。

综上所述,本研究拟通过引入 ZIF-8@CNF 纳米杂化材料,以聚丙烯酸(PAA)和季铵化壳聚糖(QCS)为基质,采用原位合成法制备一种新型 ZIF-8@CNF/PAA/QCS(MPQ)自凝胶粉末。通过系统研究复合材料的微观结构、表面电荷、溶胀行为、力学性能、自愈合能力、抗氧化及抗菌活性,并评价其细胞相容性。通过上述系统表征与性能评估,制备一种集快速成胶、抗菌、抗氧化及良好生物相容性于一体的多功能创面敷料,为创面治疗提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

纳米纤维素(CNF,2%)购自浙江金佳浩绿色纳米材料有限公司。2-甲基咪唑(Hmim,>99%)、Zn(NO₃)₂·6H₂O(99%)、PAA、乙醇和 QCS 均购自上海阿拉丁公司。ABTS⁺工作液购自碧云天。2,2-二苯基-1-脲购自上海麦克林生化公司。抗凝小鼠血液购自山源君马生物技术有限公司。营养琼脂培养基与营养肉汤购自北京奥博兴生物技术有限公司。磷酸盐缓冲液(PBS)购自索莱宝公司。CCK-8 检测试剂盒购自东洋公司。

1.2 ZIF-8@CNF/PAA/QCS 的合成与表征

ZIF-8@CNF 的合成:将 2-甲基咪唑溶于 150 mL 去离子水得溶液 A。将质量分数 2% 的 CNF 悬浮液用去离子水稀释溶解,进行均质化处理得溶液 B。室温下将溶液 B 滴入溶液 A 反应 30 min,离心收集白色沉淀,水洗 3 次后液氮冷冻,冷冻干燥 48 h 得 ZIF-8@CNF 纳米复合材料。

PAA/QCS 及 MPQ 粉末的合成:将 5% PAA 与 5% QCS 按不同体积比(1:9、3:7、5:5、7:3、9:1)滴加混合搅拌 10 min,液氮冷冻 15 min 后冻干 48 h,研磨过 200 目筛,通过 Zeta 电位筛选出电荷接近中性的 5:5 配比(记为 MPQ 0)用于后续实验。同时,将 ZIF-8@CNF 按 50、100、150、200 mg/mL 分散于 5% QCS 中,超声 5 min 后与 5% PAA 与 5% QCS 混合反应 5 min,液氮速冻、冷冻干燥 48 h、研磨过筛,根据 ZIF-8@CNF 含量分别标记为 MPQ 50、MPQ 100、MPQ 150、MPQ 200。

采用扫描电子显微镜(荷兰,QUANTA200 型)观察 PAA/QCS 粉末与 MPQ 的微观形貌;傅里叶变换红外光谱仪(美国,iS 10 型)表征粉末材料的表面官能团种类;X 射线衍射仪(日本,SmartLab SE 型)

表征 ZIF-8@CNF 与 MPQ 的晶体结构;紫外-可见分光光度计(中国,TU-1900 型)表征 MPQ 的凝胶特性;万能试验机(中国,AI-7000S 型)表征 MPQ 的力学性能。

1.3 溶胀性测试

取质量、大小、形状相同的水凝胶,称取初始质量(M_0)后浸入去离子水中,每隔一段时间将样品取出,用滤纸或吸水纸轻轻吸干表面多余水分后,称取其重量(M_t),根据公式(1)计算水凝胶的溶胀率^[21]。

$$\text{溶胀率}(\%) = [(M_t - M_0)/M_0] \times 100\% \quad (1)$$

1.4 液体吸收测试

精确称取 0.1 g 粉末样品(m_0),与 2 mL 各液体介质充分混合后,置于恒温振荡器(37℃,100 r/min)中孵育 10 min。随后用定性滤纸轻柔过滤去除多余液体,立即记录溶胀水凝胶的重量(m_1)。根据公式(2)计算液体吸收率^[21]。

$$\text{液体吸收率}(\%) = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (2)$$

1.5 降解性能测试

首先准备质量、尺寸、形状一致的样品,记录其质量(M_1),而后将样品完全浸入去离子水中,放入恒温水浴振荡器中,保持温度 37℃,振荡速度为 100 r/min。每隔一段时间将样品取出,吸干表面水分后烘干称量样品质量(M_t),根据公式(3)计算样品的降解率^[22]。

$$\text{降解率}(\%) = [(M_1 - M_t)/M_1] \times 100\% \quad (3)$$

1.6 抗氧化性能测试

1.6.1 DPPH·清除率测定

将 DPPH 试剂溶解于无水甲醇配制成 2×10^{-4} mol/L 的溶液。取 2 mL 该溶液与 2 mL 不同的样品混合,室温条件下避光孵育 30 min。采用紫外分光光度计在 517 nm 处测定反应体系吸光度值,自由基清除率计算公式如式(4)所示^[23]。

$$\text{DPPH} \cdot \text{自由基清除率}(\%) = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (4)$$

式中: A_0 为对照组的吸光度, A_t 为不同浓度样品的吸光度。

1.6.2 ABTS⁺清除实验

按照试剂盒说明书检测 ABTS⁺清除活性。将不同的样品加入到 96 孔板中,向每孔加入 200 μ L ABTS⁺溶液,测量样品溶液在 734 nm 波长处的吸光度,自由基清除率计算公式如式(5)所示^[23]。

$$\text{ABTS}^+ \text{自由基清除率}(\%) = [(B_0 - B_t)/B_0] \times 100\% \quad (5)$$

式中: B_0 是对照组的吸光度值,而 B_i 则分别是实验组的吸光度值。

1.7 抗菌性能测试

以金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)和大肠杆菌(*E.coli*)为细菌模型,研究样品的抗菌活性。用生理盐水将细菌稀释 $10^5 \sim 10^6$ 倍。*S.aureus* 和 *E.coli* 分别取 10^6 倍和 10^5 倍,用于后续实验。取上述各粉末混合培养后的菌液 150 μL 均匀涂抹在琼脂培养基上,倒置放入 37℃ 恒温烘箱中培养 24 h 后记录,而后用紫外-可见分光光度计统计混合培养后吸光度,计算抗菌率公式如式(6)所示^[24]。

$$\text{抗菌率}(\%) = [(OD_c - OD_s)/OD_c] \times 100\% \quad (6)$$

式中: OD_c 为空白组吸光度, OD_s 为对照组吸光度。

1.8 细胞毒性测试

将 NIH 3T3 细胞接种于 96 孔板(每孔 6×10^3 细胞),置于含 5% CO_2 的培养基中,37℃ 培养。与样品提取液共培养 24、48、72 h,测定 450 nm 波长处吸光度($n=3$)。活/死细胞染色:将细胞接种于 6 孔板中,用提取物处理 1~3 天后,使用活/死细胞检测试剂盒(30 min,避光)进行染色。经 PBS 洗涤后,通过共聚焦显微镜采集图像。细胞存活率(%)计算公式式(7)所示^[25]。

$$\text{细胞存活率}(\%) =$$

$$[(A_s - A_b)/(A_c - A_b)] \times 100\% \quad (7)$$

式中: A_s 为样品的吸光度值, A_c 为阴性对照的吸光度值, A_b 为空白孔的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 MPQ 自凝胶粉末的微观形貌与结构分析

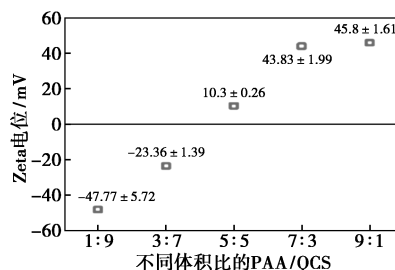
由图 1(a)可以看出随着 PAA/QCS 比例从 1:9 增至 9:1,Zeta 电位由 -47.77 mV 逐渐上升至 +45.8 mV,实现了由负电性向正电性的连续转变。当 PAA:QCS=5:5 时,电位接近中性,该状态有利于减少非特异性蛋白吸附与细胞过度黏附,同时促进液体吸收与扩散,维持适度细胞相互作用。选择该配比进行后续实验。

采用扫描电子显微镜(SEM)观察材料微观形貌。由图 1(b)、(c)可以看出 PAA/QCS 水凝胶断面呈现典型的多孔海绵状结构,孔径分布较广,孔壁相对光滑。引入 ZIF-8@CNF 后,MPQ 复合水凝胶的孔隙结构更为致密均匀,填料均匀分散于基体中,形成有机-无机杂化的三维互连网络,孔壁呈现粗糙表面与多层次拓扑结构,显著优化了微观结构。

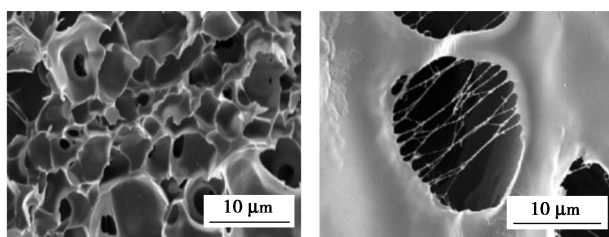
通过红外光谱对组分间相互作用进行了表征,

结果证实了 MPQ 复合材料的成功合成。如图 1(d)、(e)中,在 $3400 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处观察到的宽吸收峰,对应于 O—H 和 N—H 的伸缩振动以及分子间氢键,表明各组分间存在较强的氢键相互作用;与单一组分 PAA、QCS 及 ZIF-8@CNF 相比,该宽峰的强度显著增强且峰形略向低波数方向偏移,这是由于 MPQ 复合材料中 PAA 的羟基、QCS 的氨基与 ZIF-8@CNF 表面基团之间形成了更多分子间氢键,使 O—H、N—H 键的振动受到约束,进一步证明各组分间发生了相互作用。 $1650 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于酰胺 I 带(C=O 伸缩)和酰胺 II 带(N—H 弯曲),该峰为 QCS 的特征峰,与纯 QCS 相比,MPQ 复合材料中该特征峰强度略有减弱且峰位轻微蓝移,这是因为 QCS 的酰胺基团与 PAA 的羧基、ZIF-8@CNF 的活性位点发生相互作用,改变了酰胺键的化学环境。 $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处的强而宽的峰则对应于 C—O—C 和 C—O 的伸缩振动,来自 QCS 的糖环结构和 PAA 的醚键,与单一组分相比,该峰强度明显增强且峰形更宽,归因于 ZIF-8@CNF 的引入的,其表面基团与 PAA、QCS 的 C—O 键形成协同作用,进一步佐证了有机-无机杂化体系的形成。上述特征峰的位置偏移、强度变化,均表明 PAA、QCS 与 ZIF-8@CNF 之间并非简单的物理混合,而是发生了显著的化学相互作用,从而有力地证明了 MPQ 复合材料的成功合成。

XRD 进一步表征了样品的衍射峰,如图 1(f)所示。ZIF-8@CNF 在 2θ 为 8.5° 、 11.5° 、 14.5° 等处呈现系列尖锐衍射峰,与 ZIF-8 标准晶面特征相符,表明其具有良好的结晶性。在 MPQ 复合物中,这些特征衍射峰依然存在,但强度有所降低且部分峰位出现轻微宽化,说明 ZIF-8@CNF 晶体结构基本保持,但结晶度因与聚合物基体的相互作用而受到一定影响。在 $15^\circ \sim 25^\circ$ 范围内出现较宽的非晶弥散峰,主要来源于 PAA 与 QCS 的无定形结构。ZIF-8@CNF 特征峰与弥散峰共存,表明形成了晶态-非晶态共存的杂化体系,其中 ZIF-8@CNF 作为晶相分散于聚合物连续相中,有利于在保持 ZIF-8@CNF

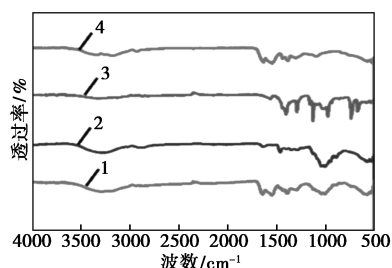


(a) 不同比例的 PAA/QCS 的 Zeta 电位



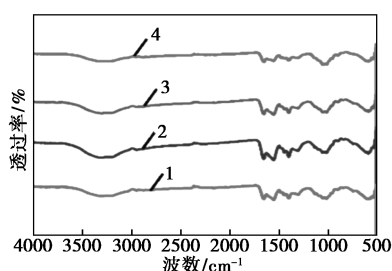
(b) PAA/QCS 水凝胶的 SEM 图

(c) MPQ 水凝胶的 SEM 图



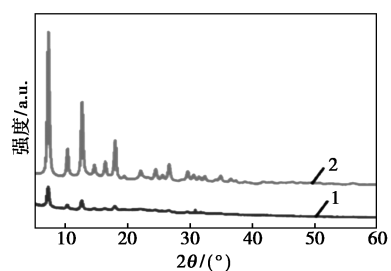
1—MPQ 200;2—QCS;3—ZIF-8@CNF;4—PAA

(d) PAA, ZIF-8@CNF, QCS 和 MPQ 的 FT-IR 图



1—MPQ 200;2—MPQ 150;3—MPQ 100;4—MPQ 50

(e) 不同 ZIF-8@CNF 添加量 MPQ 自凝胶粉末的 FT-IR 图



1—MPQ 200;2—ZIF-8@CNF

(f) ZIF-8@CNF 和 MPQ 的 XRD 图

图 1 材料的微观形貌与结构分析

孔道,进一步验证了 MPQ 复合材料的成功合成。

2.2 MPQ 自凝胶粉末的性能分析

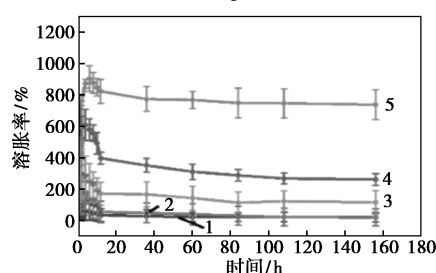
2.2.1 溶胀性能、液体吸液能力、降解性能、力学性能分析

材料的溶胀行为与液体吸收能力共同决定了其作为创面敷料时对渗出液的管理效率。如图 2(a) 中,所有样品在 0~20 h 内均呈现快速溶胀,随着 ZIF-8@CNF 含量增加,平衡溶胀率逐步提升,MPQ 150 达溶胀率达 901.2%,表明适量纳米填料的引入通过增强孔道连通性与亲水性,有效促进了水分渗

入。当含量增至 200 mg/mL 时溶胀率降低,这是由于过量填料限制了聚合物链段运动或导致孔道阻塞。MPQ 150 组在溶胀后期表现出良好的稳定性,说明其网络结构具有适宜的亲疏水平衡与力学回复性。在液体吸收方面[图 2(b)],随着 ZIF-8@CNF 含量从 0 增至 150 mg/mL,材料对 PBS 的吸附率从 299.5% 持续升至 417.3% (MPQ 150),后降低至 329.5%;对血液的吸液率从 211.0% 升至 253.7% (MPQ 150),随后略降至 222.6%。结果表明,适量 ZIF-8@CNF 可显著提升亲水性与孔道结构。MPQ 150 在溶胀与吸附性能间表现出较优平衡,为其在渗出液管理中提供了参数依据。

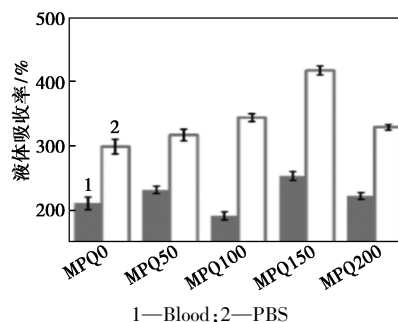
降解性能是评估敷料生物安全性的重要指标[图 2(c)]。样品的降解率均随时间延长而上升。培养 5 天时各组降解率相近(40%~70%);至第 10 天,MPQ 100 组降解率达 93.2%;至第 14 天,MPQ 0、MPQ 50 和 MPQ 100 组基本完全降解(100%),而 MPQ 150 与 MPQ 200 组分别为 85.4% 与 83.1%。结果表明适当提高 ZIF-8@CNF 比例有助于实现更快速的材料降解。

组织粘附强度随 ZIF-8@CNF 含量增加呈现先升后降趋势[图 2(d)~(f)]。当 ZIF-8@CNF 含量从 0 增至 150 mg/mL 时,最大粘附应力逐步提高,MPQ 150 组达到峰值;进一步增加至 200 mg/mL 时,粘附应力下降。图 2(f) 显示,MPQ 0 组粘附强度为 4.4 kPa,MPQ 50 与 MPQ 100 组分别提升至 5.4 kPa 与 7.0 kPa,MPQ 150 组达 11.4 kPa,而



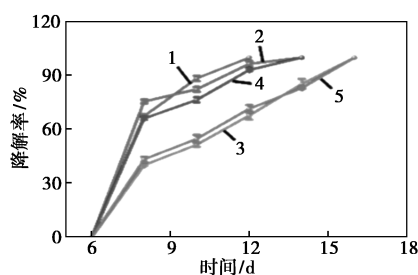
1—MPQ 0;2—MPQ 50;3—MPQ 100;4—MPQ 200;5—MPQ 150

(a) 不同 ZIF-8@CNF 添加量 MPQ 自凝胶粉末的溶胀曲线

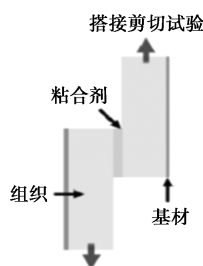


1—Blood;2—PBS

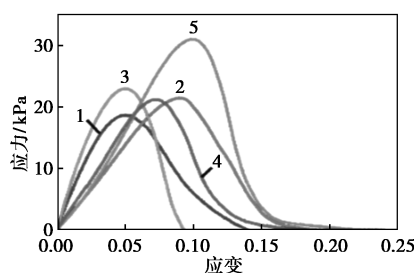
(b) 不同 ZIF-8@CNF 添加量 MPQ 自凝胶粉末的液体吸收率



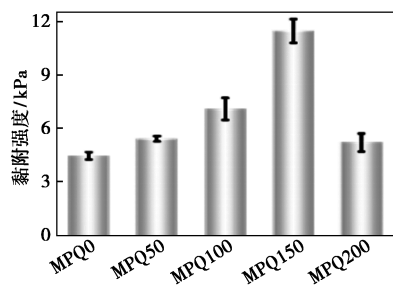
1—MPQ 0; 2—MPQ 50; 3—MPQ 100; 4—MPQ 200; 5—MPQ 150
(c) 不同 ZIF-8@CNF 添加量的 MPQ 自凝胶粉末的降解曲线



(d) 剪切实验示意图



1—MPQ 0; 2—MPQ 50; 3—MPQ 100; 4—MPQ 200; 5—MPQ 150
(e) 不同 ZIF-8@CNF 添加量的 MPQ 自凝胶粉末的应力-应变曲线



(f) 不同 ZIF-8@CNF 添加量的 MPQ 自凝胶粉末的粘附强度图

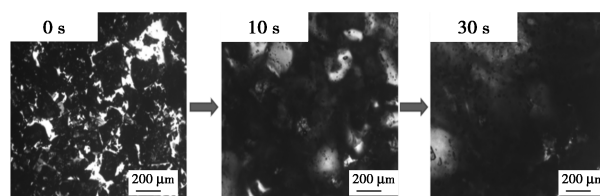
图2 材料的溶胀性能、液体吸液能力、降解性能、力学性能分析

MPQ 200 组回落至 5.2 kPa。该结果表明,适量添加可通过 ZIF-8 表面金属节点与组织蛋白的配位作用及 CNF 纤维网络增强效应,协同提升界面结合;含量过低或过高则会削弱粘附效果。MPQ 150 组在具备高粘附强度的同时,也展现出良好的组织相容性。

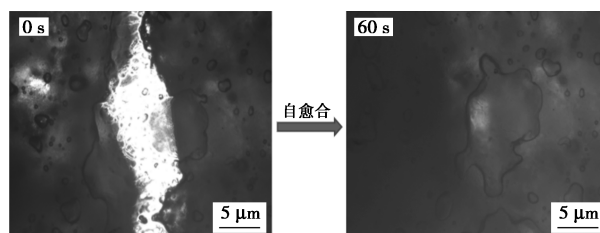
2.2.2 形成过程和自愈合过程分析

通过光学显微镜动态观察了 MPQ 复合材料的

成胶[图 3(a)]与自愈合[图 3(b)]过程。初始材料为离散颗粒,接触液体后 10 s 内迅速吸水溶胀并相互连接,30 s 时融合为连续多孔三维凝胶,形成均匀覆盖层。该快速成胶能力归因于亲水性组分(PAA、QCS)的快速溶胀及分子间氢键、静电作用等非共价键的迅速形成,从而在创面局部构建物理屏障,实现即时止血与保护。此外,自愈合能力通过切断实验评估[图 3(b)]。断面分离后 60 s 内边缘逐渐融合并重新连接为连续结构,愈合区域无明显界面痕迹,这源于材料内部动态可逆的非共价相互作用(如氢键、配位键)在断裂面重组,使结构恢复连续。结果表明,MPQ 复合材料具备快速有效的自修复特性,在创伤敷料领域具有重要应用潜力。



(a) MPQ 自凝胶粉末形成过程

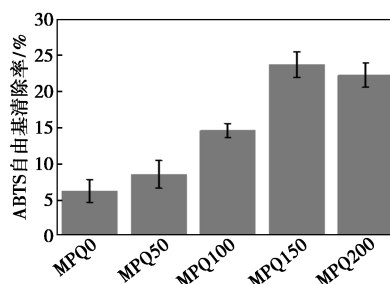


(b) MPQ 自凝胶粉末在 60 s 内自愈合

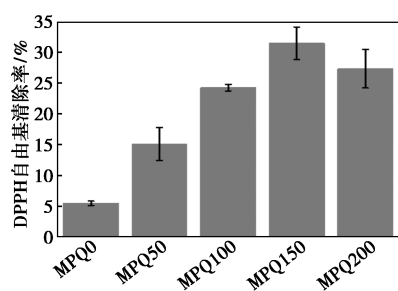
图3 光学显微镜图像

2.2.3 抗氧化能力分析

通过 DPPH·与 ABTS⁺清除率评估了不同 MPQ 复合材料的体外抗氧化活性,结果如图 4(a)、(b)所示。当 ZIF-8@CNF 含量从 0 增至 150 mg/mL 时,DPPH·清除率由 5.5% 提升至 31.5%,ABTS⁺清除率也由 6.0% 提高至 23.4%,表明 ZIF-8@CNF 的引入能有效增强自由基清除能力。然而,当含量进一步增至 200 mg/mL 时,DPPH·清除率下降至 27.3%,ABTS⁺清除率也降低至 22.0%。这可能归



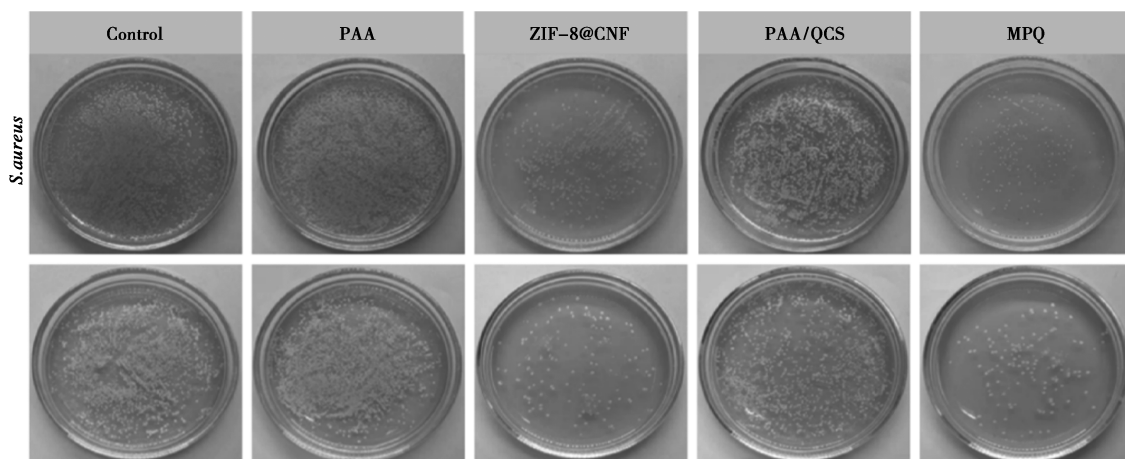
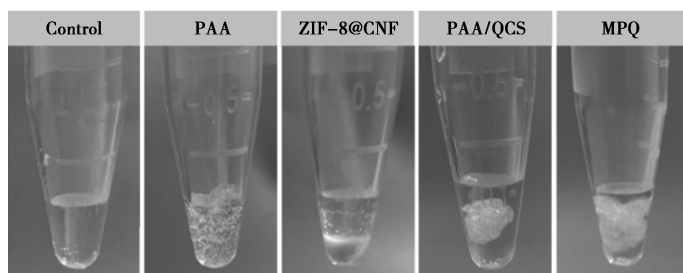
(a) ABTS⁺ 自由基清除率



(b) DPPH·自由基清除率

图4 不同 ZIF-8@CNF 添加量的 MPQ 自凝胶粉末的抗氧化性能

因于过量 ZIF-8@CNF 发生团聚,导致活性位点被包裹,同时材料表面性质改变,影响了与不同自由基的接触效率。结果表明,ZIF-8@CNF 的最佳负载量为 150 mg/mL,此时 MPQ 材料兼具最优的自由基清除能力与结构稳定性,为其在创伤敷料领域的应用提供了优化依据。

(a) 不同凝胶粉末在对 *S.aureus* 和 *E.coli* 中的杀菌情况

(b) 不同凝胶粉末在 PBS 中的共混合图

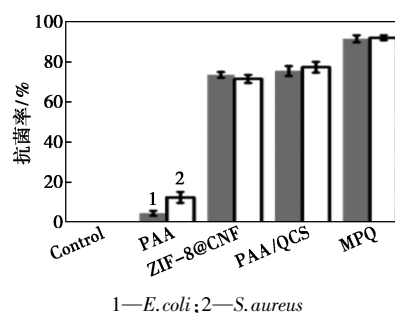
1—*E.coli*; 2—*S.aureus*(c) 不同凝胶粉末作用于 *S.aureus* 和 *E.coli* 的杀菌率柱状图

图5 抗菌能力分析

2.2.5 细胞毒性分析

通过活细胞染色法和 CCK-8 法系统评价了 MPQ 复合材料的生物安全性。如图 6(a) 所示,在 PAA/QCS 与 MPQ 材料浸出液中培养的 NIH-3T3 细胞呈典型纺锤形,绿色荧光强度与细胞密度随培

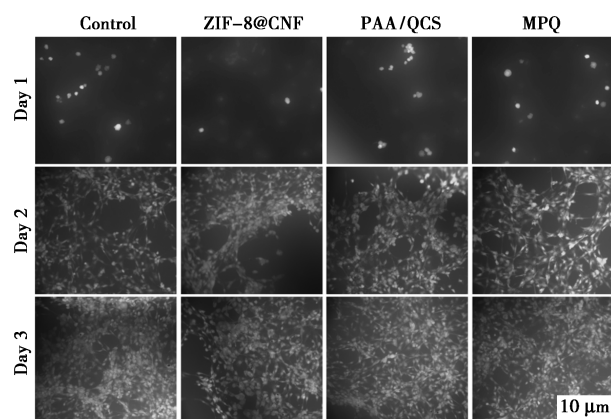
2.2.4 抗菌能力分析

通过共培养-涂布法,系统评价了 MPQ 复合材料对 *S.aureus* 与 *E.coli* 的抑制效果,如图 5(a)、(b) 所示,在对照组中,2 种菌株均呈现密集菌落生长,表明无材料干预时细菌增殖活跃。PAA 与 ZIF-8@CNF 组菌落数量略有减少,但抑制作用有限;PAA/QCS 和 MPQ 组表现出一定的抗菌活性,菌落数明显低于对照组。

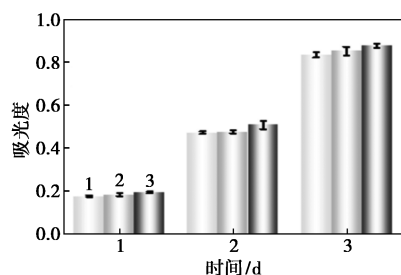
为定量评价 MPQ 复合材料的抗菌效能,通过菌落计数法测定了其对 *S.aureus* 和 *E.coli* 的杀菌率。如图 5(c) 所示,对照组杀菌率为 0, PAA、ZIF-8@CNF 及 PAA/QCS 组对两种菌的杀菌率均低于 80%,表明单一组分抗菌能力有限。相比之下,MPQ 组对 *S.aureus* 和 *E.coli* 的杀菌率分别达到约 92.1% 和 91.6%,显著高于其他各组,显示出高效且广谱的抗菌活性。

养时间延长(第一天→第三天)明显增加,未见细胞形态异常或脱落,与对照组生长行为基本一致。CCK-8 定量检测结果[图 6(b)、图 6(c)]所示,共培养第 1 天各组细胞存活率为 55%,第 2 天 MPQ 组细胞存活率升至 97.9%,第 3 天维持稳定,呈现正常

增殖曲线。结果表明,MPQ 材料无细胞毒性,可支持细胞正常黏附与增殖,具有良好的细胞相容性与生物安全性。

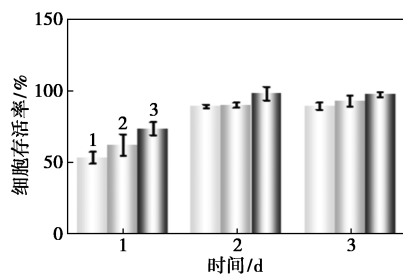


(a) NIH 3T3 细胞的活/死染色实验



1—ZIF-8@CNF; 2—PAA/QCS; 3—MPQ

(b) 吸光度



1—ZIF-8@CNF; 2—PAA/QCS; 3—MPQ

(c) 细胞存活率

图 6 材料的细胞毒性分析

3 结论

本研究以聚丙烯酸和季铵化壳聚糖为原料,采用原位合成法引入 ZIF-8@ 纳米纤维素纳米杂化材料,成功制备了 ZIF-8@CNF/PAA/QCS(MPQ) 多功能自凝胶粉末。在物化结构方面,通过调控 PAA 与 QCS 质量比为 5:5,获得了表面电位接近中性的复合物体系,ZIF-8@CNF 的引入有效构建了有机-无机杂化三维网络结构,使材料孔隙更为致密均匀,同时增强了组分间的氢键与配位相互作用;在理化与功能性质方面,MPQ 150(ZIF-8@CNF 负载量为

150 mg/mL) 展现出最优综合性能,其平衡溶胀率达 901.2%,对 PBS 和血液吸附率分别达 417.3% 和 253.7%,可在 14 天内基本降解,粘附强度达 11.4 kPa,并具备快速成胶(30 s)和高效自愈合(60 s)能力,同时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率分别达 92.1% 和 91.6%,表现出良好的自由基清除能力,且无细胞毒性,可支持 NIH-3T3 细胞正常增殖。本研究所构建的 MPQ 自凝胶粉末集快速成胶、自愈合、抗菌、抗氧化及良好生物相容性于一体,为开发新型多功能创面敷料提供了新的思路与候选材料,在创面治疗领域展现出广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Han G, Ceilley R. Chronic wound healing: A review of current management and treatments [J]. *Advances in Therapy*, 2017, 34(3): 599-610.
- [2] 胡大海, 李梦洋, 王鹏. 复杂创面修复前沿进展: 从微环境调控到精准医疗实践 [J]. *中华烧伤与创面修复杂志*, 2025, 41(5): 417-425.
- [3] Shi Z, Yao C, Shui Y, et al. Research progress on the mechanism of angiogenesis in wound repair and regeneration [J]. *Frontiers in Physiology*, 2023, 14: 1284981.
- [4] Soyulu Z, Oktay B, Erarslan A, et al. Multifunctional polymeric wound dressings [J]. *Polymer Bulletin*, 2025, 82(11): 5325-5383.
- [5] Mirhaj M, Labbaf S, Tavakoli M, et al. An overview on the recent advances in the treatment of infected wounds: Antibacterial wound dressings [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2022, 22(7): 2200014.
- [6] Nur M G, Rahman M, Dip T M, et al. Recent advances in bioactive wound dressings [J]. *Wound Repair and Regeneration*, 2025, 33(1): e13233.
- [7] 李永伟, 周俊鹏, 胡书刚, 等. 提高水凝胶机械性能的方法及其在骨组织工程中的研究进展 [J]. *中国修复重建外科杂志*, 2021, 35(12): 1615.
- [8] Lei K, Fang J, Wang G, et al. Advances in multifunctional diagnostic hydrogels for complex chronic wound healing and monitoring [J]. *Sensors & Diagnostics*, 2025, 4(8): 642-668.
- [9] Sadeghi-avalshahr A, Nazarnezhad S, Hassanzadeh H, et al. Synergistic effects of incorporated additives in multifunctional dressings for chronic wound healing: An updated comprehensive review [J]. *Wound Repair and Regeneration*, 2025, 33(1): e13238.
- [10] Su L, Jia Y, Fu L, et al. The emerging progress on wound dressings and their application in clinic wound management [J]. *Heliyon*, 2023, 9(12): e22520.
- [11] Moraffah F, Samadi N, Abdollahi M, et al. Advancing burn wound healing with an innovative in situ gelling probiotic microparticle formulation employing quality by design (QbD) principles [J]. *Journal of Tissue Viability*, 2025, 34(2): 100860.
- [12] Liu A, Cui S, Song L, et al. Ultrafast self-gelling, superabsorbent, and adhesive chitosan-based hemostatic powders for rapid hemostasis and wound healing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 355: 123362.
- [13] Zheng P, Deng J, Jiang L, et al. Polyacrylic acid-reinforced organic-inorganic composite bone adhesives with enhanced mechanical properties and controlled degradability [J]. *Journal of Materials*

Chemistry B, 2024, 12(34):8321–8334.

- [14] Pathak K, Misra S K, Sehgal A, *et al.* Biomedical applications of quaternized chitosan[J]. Polymers, 2021, 13(15):2514.
- [15] Javed N, Hanif A, Butt M S. From staples to biodegradable solutions; AZ31 magnesium alloy sutures with dual-layer PAA-chitosan coating for intestinal anastomosis[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 315:144162.
- [16] Al-Baadani M A, Cai K, Luo H, *et al.* In situ synthesized Van-ZIF-8 functionalized electrospun PCL membrane with pH-responsive dual functionality for oral guided bone regeneration[J]. Journal of Materials Science; Materials in Medicine, 2026, 37(1):22.
- [17] Liu X, Zhan J, Zhong J, *et al.* Multifunctional nanocomposite hydrogels based on ZIF-8 for healing bacteria-infected wounds[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(14):6907–6919.
- [18] Su Y, Wang J, Wang Y, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-8 as a pH-responsive smart targeted release nanoplatforam for antibacterial therapy and wound regeneration[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2025, 20(19):e00582.
- [19] Liu S, Low Z X, Xie Z, *et al.* TEMPO-oxidized cellulose nanofibers;

A renewable nanomaterial for environmental and energy applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(7):2001180.

- [20] Zhao Y, Gao Y, Shen Z, *et al.* Enhancing wound recovery: A self-gelling powder for improved hemostasis and healing[J]. Polymers, 2024, 16(13):1795.
- [21] 黄有诚, 史珺, 孔晨光, 等. 基于纤维素膜的聚乙烯醇基抗溶胀水凝胶柔性传感材料的制备及性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2024, 32(3):13–19.
- [22] 赵小亮, 王宝忠, 康兴兴, 等. 羧甲基壳聚糖/黄芪多糖水凝胶的制备及性能表征[J]. 时珍国医国药, 2024, 35(2):344–348.
- [23] Lin Y, Xu J, Gao X. Development of antioxidant sodium alginate gel beads encapsulating curcumin/gum Arabic/gelatin microcapsules[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 152:109901.
- [24] 戴雅婷, 韩泽奎, 汝晓娜, 等. 聚醚酰亚胺为载体的 Ce-Ag-ZnO 复合涂层改性 PEEK 成骨及抗菌性能的研究[J]. 中国口腔种植学杂志, 2025, 30(1):54–61.
- [25] 刘智金, 章健, 甘琳, 等. 多巴胺改性水凝胶荷载顺铂抑制 KRAS 突变肺癌细胞增殖的研究[J]. 现代肿瘤医学, 2024, 32(14):2506–2511. ■

(上接第 135 页)

- [21] Jia W, Yang Y, Yang L, *et al.* High-efficient nitrogen removal and its microbiological mechanism of a novel carbon self-sufficient constructed wetland[J]. Science of the Total Environment, 2021, 775:145901.
- [22] Liu X, Xiao C, Hu J, *et al.* Influence of nitrogen loading on the performance of partial nitrification processes and the evolution of microbial communities[J]. Geomicrobiology Journal, 2024, 41(5):584–593.
- [23] Zhang Z, Xu C, Zhong D, *et al.* Enhanced nitrogen removal of coal pyrolysis wastewater with low COD to nitrogen ratio by partial nitrification-denitrification bioprocess assisted with polycaprolactone[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(21):21655–21667.
- [24] Tian Z, Xiong Y, Li G, *et al.* Food wastewater treatment using a hybrid biofilm reactor: Nutrient removal performance and functional microorganisms on filler biofilm and suspended sludge[J]. RSC Ad-

vances, 2024, 14(31):22470–22479.

- [25] Liu J, Yuan Y, Li B, *et al.* Enhanced nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in an anaerobic-aerobic-anoxic sequencing batch reactor with sludge fermentation products as carbon source[J]. Bioresource Technology, 2017, 244:1158–1165.
- [26] Xin X, Cao X, Wang Z. Integrated effects of operational temperature, HRT, and influent ammonium concentration on a CANON coupling with denitrification process treating for digested piggery wastewater: Performance and microbial community[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2023, 46(1):1–13.
- [27] Lou L, Lou H, Fang J, *et al.* The advance of heterotrophic nitrification aerobic denitrification microorganisms in wastewater treatment[J]. Bioresource Technology Reports, 2023, 22:101495.
- [28] Zhan Y, Jiao X, Hu W, *et al.* Iron-bearing minerals maifanite and limonite enhance sulfur-based autotrophic denitrification via a dual-function strategy: Bioactivity stimulation and in situ electron recycling[J]. Environmental Research, 2025, 244:123381. ■

(上接第 141 页)

- [17] 肖军, 沈来宏, 邓霞, 等. 生物质催化热解气热重分析研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(9):1252–1257.
- [18] 肖军, 沈来宏, 郑敏, 等. 基于 TG-FTIR 的生物质加压热解试验研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(9):972–978.
- [19] 司文飞, 王勤辉, 穆合塔尔·斯依提, 等. 添加 CaO 影响生物质流化床高温热解特性的实验研究[J]. 太阳能学报, 2020, 41(2):33–40.
- [20] 田江, 彭乔, 汪俊时, 等. 原位捕集 CO₂ 条件下的木粉热解气热实验研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2016, 50(6):892–896.
- [21] Zhang S, He S, Gao N, *et al.* Hydrogen production from autothermal CO₂ gasification of cellulose in a fixed-bed reactor: Influence of thermal compensation from CaO carbonation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(98):41480–41487.
- [22] 郑志行, 李谦, 张家元, 等. 基于 Aspen Plus 的工业 Shell 气流床气化炉模拟[J]. 化工进展, 2021, 40(4):2152–2160.
- [23] 刘忠慧, 于旷世, 张海霞, 等. 基于 Aspen Plus 的工业循环流化床气化炉模拟[J]. 化工进展, 2018, 37(5):1709–1717.

- [24] 柏静儒, 李启凡, 吴海涛, 等. 基于 Aspen Plus 的抚顺式油页岩干馏工艺模拟[J]. 化工进展, 2017, 36(1):121–128.
- [25] 李阳. 氧化钙催化生物质热解过程产气的机理研究[D]. 邵阳: 邵阳学院, 2024.
- [26] 吴家桦, 沈来宏, 王雷, 等. 串行流化床生物质气化制氢试验研究[J]. 太阳能学报, 2010, 31(2):242–247.
- [27] 江俊飞, 应浩, 蒋剑春, 等. 生物质催化气化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(4):52–57.
- [28] Xu G, Murakami T, Suda T, *et al.* Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(15):5864–5868.
- [29] Dong J, Nzibou A, Chi Y, *et al.* Hydrogen-rich gas production from steam gasification of bio-char in the presence of CaO[J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 8(8):2735–2746.
- [30] Gao N, Šlíz M, Quan C, *et al.* Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor[J]. Renewable Energy, 2020, 167:1–10. ■