文章编号:1674-2869(2025)04-0385-08

基于丝素的抗菌纤维膜的制备及性能研究

喻志豪[1],杨紫月[1],孔凡天[2],陈 礼[1],吴江渝[1],曾小平[1],刘倩倩[1],唐 棣[3],王大威*[1]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;2. 汉江国家实验室,湖北 武汉 430060;
3. 中部战区总医院烧伤整形科,湖北 武汉 430061

摘 要:通过引入甲基丙烯酰化明胶(GelMA)和甲基丙烯酰化聚赖氨酸(PLMA)改善丝素(SF)纤维膜的亲水性和抗菌性。将GelMA引入SF,制备了GelMA/SF(GS)纤维膜,随后将PLMA作为抗菌组分引入GS纤维膜,制备了PLMA/GS(P/GS)纤维膜。核磁共振氢谱表征证实了GelMA和PLMA的成功合成;傅里叶变换红外光谱证实了所有的纤维膜中的SF在交联后发生了构象转变;扫描电子显微镜观察到所有纤维的形态均呈现扁平状;研究了GelMA和PLMA的引入对纤维膜拉伸性能、亲水性能和抗菌性能的影响。结果表明,PLMA质量分数5%的GS(5%P/GS)纤维膜综合性能最佳,其拉伸性能与SF纤维膜和GS纤维膜相差不大;与SF纤维膜相比,GS纤维膜的水接触角由85.5°降低至54.8°;与GS纤维膜相比,5%P/GS纤维膜的水接触角更低,为52.3°;5%P/GS纤维膜具备优异的抗菌性,并且PLMA不会从纤维膜中溶出损失。因此,5%P/GS纤维膜具有潜在的生物医用价值,尤其在伤口敷料方面。

关键词:丝素;甲基丙烯酰化明胶;聚赖氨酸;静电纺丝;抗菌
中图分类号:TQ317.9 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202504006

Preparation and properties of antibacterial fiber membrane based on silk fibroin

YU Zhihao[1], *YANG Ziyue*[1], *KONG Fantian*[2], *CHEN Li*[1], *WU Jiangyu*[1], *ZENG Xiaoping*[1], *LIU Qianqian*[1], *TANG Di*[3], *WANG Dawei*[*1]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Hanjiang National Laboratory, Wuhan 430060, China; 3. Burn and Plastic Surgery Department, Central Theater Command General Hospital, Wuhan 430061, China

Abstract: To enhance the hydrophilicity and antibacterial properties of silk fibroin (SF) fiber membranes, gelatin methacryloyl (GelMA) and polylysine methacryloyl (PLMA) were introduced. GelMA/SF (GS) fiber membranes were prepared by introducing GelMA into SF, and then PLMA was introduced into GS fiber membrane as antibacterial component to prepare PLMA/GS (P/GS) fiber membrane. Successful synthesis of GelMA and PLMA was confirmed by ^{1}H nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) spectroscopy. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy verified conformational transition of SF in all fiber membranes post-crosslinking. Scanning electron microscopy (SEM) revealed flattened fiber morphology across all samples. The effects of GelMA and PLMA incorporation on tensile properties, hydrophilicity and antibacterial properties of the fiber membranes were systematically investigated. Results demonstrated that the GS membrane with a PLMA mass fraction of 5% (5%P/GS) exhibited optimal overall performance. Its tensile properties showed no significant difference from pure SF or GS membranes. Compared with the SF fiber

收稿日期:2025-04-09
基金项目:国家自然科学基金(82302818)
作者简介:喻志豪,硕士研究生。Email:zhihaoyu2000@126.com
***通信作者**:王大威,博士,副教授。Email:wangdawei@wit.edu.cn;
引文格式:喻志豪,杨紫月,孔凡天,等. 基于丝素的抗菌纤维膜的制备及性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(4):385-392.

membrane, the water contact angle of the GS fiber membrane decreases from 85.5° to 54.8°. The 5%P/GS membrane displayed further improved hydrophilicity with a contact angle of 52.3°. Critically, the 5%P/GS membrane demonstrated excellent antibacterial activity without PLMA leaching. These findings indicated that 5%P/GS fiber membranes hold significant potential for biomedical applications, particularly as wound dressings.

Keywords: silk fibroin; gelatin methacryloyl; polylysine methacryloyl; electrospinning; antibacterial

静电纺丝技术因其能够制备具有类似细胞外基质的纳米纤维材料[1],受到广泛关注。静电纺丝制备的纳米纤维材料具有高比表面积与高孔隙率[2],在伤口敷料领域展现出独特优势[3]。其中丝素(silk fibroin,SF)具有良好的机械性能[4]、生物相容性[5]和生物降解性[6],是最具有潜力的静电纺丝原材料之一。然而,SF静电纺丝纤维膜虽然强度较高,但其存在亲水性不足以及功能单一等缺陷,通常需要引入其他材料进行复合来提升其性能。Li等[7]将甲基丙烯酰化明胶(gelatin methacryloyl,GelMA)和羟基磷灰石(nHA)引入SF,制备了纳米纤维膜,纤维膜在引导骨再生方面具有优势。Zhang等[8]将氧化石墨烯-银纳米粒子(graphene oxide-Ag nanoparticles,GO-AgNPs)与静电纺丝SF/明胶纤维膜复合,GO-AgNPs的加入大大增强了膜的抗菌性能。其中,GelMA由Van Den Bulcke等[9]于2000年首次报道。与明胶相比,GelMA具有光交联的特性,保持了优异的亲水性,并且在湿润环境中可以保持形态稳定性;GelMA能够支持细胞行为,生物相容性和降解性也不受影响[10-11]。

长期以来,创面的感染控制一直是伤口治疗的严峻挑战[12]。尽管静电纺丝制备的纤维材料的高比表面积提供了理想的细胞生长微环境[13],但如何实现持续安全有效的抗菌是一个重大问题。研究具有抗菌性能的静电纺丝纤维材料作为伤口敷料,有助于减少创面发生细菌感染的机会。目前有许多策略来应对伤口感染,但仍然存在诸多问题,无机抗菌剂如银纳米粒子(Ag nanoparticles,Ag NPs)会有不稳定释放和潜在毒性的问题[14-15];抗生素则容易使细菌产生耐药性[16-17]。而聚赖氨酸(polylysine,PL)作为一种天然的阳离子低聚物,在具备良好的杀菌性能的同时,可以在人体内完全分解为赖氨酸,无毒副作用[18-19],展现出其独特优势。然而,由于PL的水溶性极高,直接与纤维膜复合后,在湿润环境中会迅速溶出释放,造成纤维膜材料抗菌性能的下降,不利于持续发挥抗菌性能。因此,需要通过交联将PL固定在纤维中,才可以使纤维材料具备稳定的抗菌性能。与GelMA类似,甲基丙烯酰化聚赖氨酸(polylysine methacryloyl,PLMA)同样具有光交联的特性,并且在湿润环境中能够保持形态稳定。

基于以上背景,本研究构建了一种交联复合体系。首先,通过引入GelMA改善了SF纤维的亲水性,制备了GelMA/SF(GS)纤维膜;其次,通过对抗菌剂PL的甲基丙烯酰化改性,制备了PLMA;将PLMA引入GS纤维膜中,得到PLMA/GS(P/GS)纤维膜,通过光交联实现了PLMA在纤维中的共价固定。本研究制备的P/GS纤维膜表现出良好的力学性能、增强的亲水性,以及优异的抗菌性能,在新型伤口敷料领域具有重要应用价值。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

三乙胺(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、无水乙醇(分析纯)和碳酸钾(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司)。溴化锂(lithium bromide,LiBr)(分析纯)、聚氧乙烯(分子量为1×10^6)和2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。明胶(源于牛皮)、聚赖氨酸(质量分数95%)、甲基丙烯酸酐(methacrylic anhydride,MAAh)(质量分数95%)、六氟异丙醇(质量分数99.5%)和重水(质量分数99.9%)(安徽泽升科技股份有限公司)。营养肉汤、营养琼脂、大肠杆菌(Escherichia coli,EC)(ATCC 25922)和金黄色葡萄球菌(Staphylococcus aureus,SA)(ATCC 6538)(青岛海博生物技术有限公司)。蚕茧壳(湖州双林华杰绢纺开棉厂)。

电热恒温振荡器(ZHWY-100C),电热恒温培养箱(ZXSD-B1160),真空冷冻干燥机(LGJ-10N),静电纺丝机(E02-001),紫外固化箱(INTELLI-RAY 600 W),核磁共振波谱仪(Agilent 400 MR),傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700),扫描电子显微镜(JSM-5510LV),接触角测量仪(DSA100),电子万能试验机(Instron 5966)。

1.2　制备方法

1.2.1　SF的提取　提取SF的步骤如图1所示。取50 g蚕茧壳，于2.5 L的0.5 g/L碳酸钠溶液中煮沸30 min，随后用去离子水洗净蚕丝，此步骤重复3次；随后于65 ℃下烘干，得到脱胶蚕丝；将9 g干燥的脱胶蚕丝加入60 mL 9.3 mol/L LiBr水溶液中，于70 ℃恒温搅拌下溶解5 h；随后将液体移入截留分子量14 000的透析袋中，去离子水透析72 h，每12 h换水1次；透析后，将液体以8 000 r/min离心15 min，过滤，冷冻干燥得到具有水溶性的SF。

1.2.2　GelMA的合成　GelMA的合成如图2所示。2种取代度的GelMA按如下方法合成：50 ℃磁力搅拌下，将10 g明胶溶于40 mL去离子水中，降温至35 ℃；加入1.39 mL 10.0 mmol（或0.70 mL，5.0 mmol）三乙胺，在磁力搅拌下以0.05 mL/min的滴加速率缓慢加入0.74 mL 5.0 mmol（或0.37 mL，2.5 mmol）MAAh；滴加完毕后反应2.5 h，将反应液移入截留分子量14 000的透析袋中，去离子水透析72 h，每12 h换水1次；透析后，将液体以8 000 r/min离心5 min，过滤，冷冻干燥，得到的白色海绵状固体产物即为GelMA。

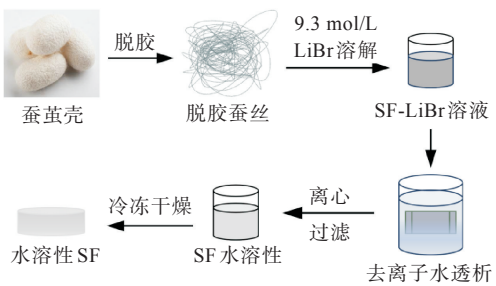

图1　SF提取示意图

Fig. 1　The extraction of SF

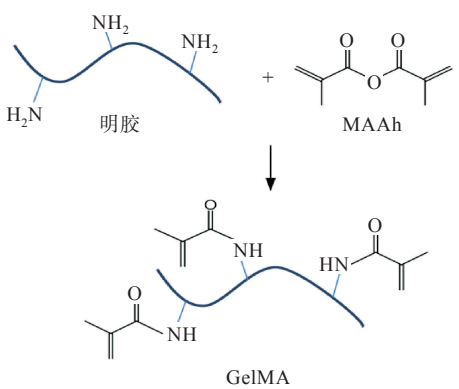

图2　GelMA合成示意图

Fig. 2　Synthesis of GelMA

1.2.3　PLMA的合成　PLMA的合成如图3所示。具体步骤如下：5.0 g PL和1.4 g碳酸钾溶于60 mL去离子水中，将体系冷却至0~5 ℃；在磁力搅拌下以0.05 mL/min的滴加速率向体系中加入0.74 mL MAAh；滴加完毕后，维持温度不变，继续搅拌5 h；随后将反应液移入截留分子量1 000的透析袋中，去离子水透析72 h，每12 h换水1次，透析后，将溶液以8 000 r/min离心5 min，过滤，冷冻干燥得到白色粉末状固体即为PLMA。

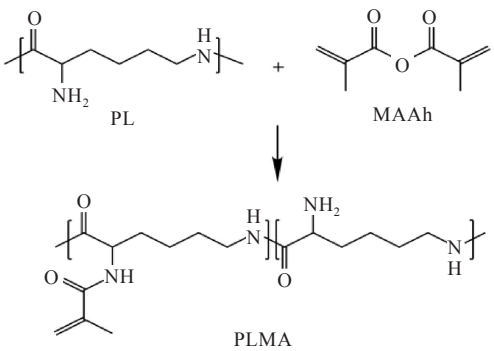

图3　PLMA合成示意图

Fig. 3　Synthesis of PLMA

1.2.4　静电纺丝　将0.75 g SF溶于9 mL六氟异丙醇中，配制SF纤维膜纺丝液。将0.75 g GelMA与SF［*m*(GelMA)∶*m*(SF)为1∶9］共同溶于9 mL六氟异丙醇，配制GS纤维膜纺丝液。将PLMA、SF与GelMA［*m*(GelMA)∶*m*(SF)为1∶9，*m*(PLMA+GelMA+SF)=0.75 g，其中PLMA在溶质中的质量分数分别为5%、10%］共同溶于9 mL六氟异丙醇中，分别配制5%P/GS和10%P/GS纤维膜纺丝液。为了促进纺丝液成丝，所有纺丝液中均加入3 mg聚氧乙烯作为助纺剂。磁力搅拌至纺丝液完全澄清透明后，移入10 mL注射器中，针头型号25 G（内径0.25 mm，外径0.51 mm），纺丝电压13 kV，供液速率2 mL/h，针尖至滚筒接收器距离14 cm，滚筒接收器直径9 cm、转速60 r/min，将硅油纸紧贴滚筒进行接收。纺丝完毕后将纤维膜在室温下真空干燥24 h。静电纺丝装置如图4所示。

1.2.5　纤维膜的交联　2-羟基-4′-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮溶于无水乙醇，配制质量分数0.5%溶液，即光引发溶液。将干燥后的纤维膜浸入光引发溶液中，并置于紫外光固化箱中以210 W功率照射5 min，纤维膜距离紫外灯15 cm。在交联后，用无水乙醇冲洗纤维膜3次，室温条件下自然晾干。

1.3　表征与测试

1.3.1　表　征　在298 K，将明胶、GelMA，以及PL、PLMA分别溶于重水中，通过400 MHz核磁共振波谱仪记录核磁共振氢谱（^{1}H nuclear magnetic resonance spectrum，^{1}H NMR）。

通过傅里叶变换红外光谱仪扫描纤维膜的傅

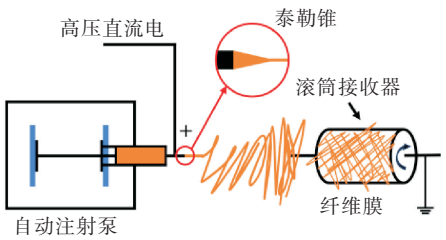

图4 静电纺丝装置示意图

Fig. 4 Electrospinning device

里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrum,FTIR)。采用衰减全反射模式,光谱范围1 400~1 800 cm^{-1},分辨率8 cm^{-1},扫描次数32次。

通过扫描电子显微镜对纤维膜的表面形貌进行观察。样品贴于导电胶上,测试前在20 mA下喷金20 s,加速电压为12 kV。

1.3.2 拉伸力学性能测试 采用电子万能试验机对纤维膜样品进行拉伸力学性能测试,纤维膜裁剪成长40 mm,宽5 mm的矩形条状样品,样品的有效测试面积为5 mm×25 mm,应力加载速率为25 mm/min,绘制应力-应变曲线,记录其拉伸强度(MPa)与断裂伸长率(%)。干态拉伸直接采用干燥后的纤维膜样品,湿态拉伸采用室温下浸入去离子水5 min后的纤维膜样品。

1.3.3 水接触角测试 将样品紧密贴合在洁净的玻璃基片上,在纤维膜上滴加1 μL去离子水,通过接触角分析仪拍摄纤维膜的水滴照片,并测量其接触角。每组样品选取3个不同的位置进行测量,结果取平均值。

1.3.4 抗菌性能测试 采用EC作为革兰氏阴性菌,SA为革兰氏阳性菌,进行纤维膜样品的抗菌性能测试。

(1)平板菌落计数法。参考标准GB/T 20944.3—2008简化后进行。取EC和SA菌种,分别在营养琼脂平板上划线,37 ℃培养24 h。用接种环从营养琼脂平板中挑出菌落,接种于20 mL营养肉汤中,于37 ℃,110 r/min振荡18 h。随后通过紫外-可见光分光光度计测定600 nm处的吸光度达到1.0~1.5后,取1 000 μL细菌悬液,移入3 mL营养肉汤中,混匀;吸取300 μL移入另2.7 mL营养肉汤中,混匀;最后吸取300 μL移入30 mL磷酸盐缓冲液(phosphate buffer solution,PBS)(0.03 mol/L,pH=7.4)中,混匀,得到接种菌液。

取纤维膜样品3 mg,经紫外灭菌灯照射30 min后加入10 mL离心管中,空白对照组不放入样品。在每个离心管中加入2.8 mL PBS,随后向每个离心管中加入200 μL接种菌液,密封,混匀,在恒温振荡器中于24 ℃,110 r/min下振荡18 h。随后,从每个管中吸取300 μL试液,移入2.7 mL PBS中,混匀,吸取100 μL移入琼脂平板,均匀涂布,于37 ℃培养24~48 h,记录每个平板中的菌落数。按式(1)计算抑菌率Y:

$$Y = \frac{W - W_0}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:W为空白对照样的琼脂平板菌落数,W_0为样品的琼脂平板菌落数。

(2)琼脂平板扩散法。将纤维膜裁切成直径为14 mm的圆形样品,紫外灭菌灯下照射30 min。取(1)中制备的接种菌液100 μL移入琼脂平板,均匀涂布;随后将样品置于琼脂平板中,紧贴琼脂;37 ℃培养24 h后观察扩散情况。

2 结果与讨论

2.1 GelMA的^{1}H NMR表征

为证实GelMA的成功合成,通过^{1}H NMR表征了明胶和两种取代度的GelMA。如图5所示,GelMA的谱图中,δ=5.29和δ=5.52处的=CH_2质子峰以及δ=1.13处的—CH_3质子峰的出现证实了甲基丙烯酰基的引入;对于MAAh加入量为5.0 mmol的GelMA,根据δ=2.85处的—NH_2邻位的—CH_2—质子峰积分面积计算,其取代度约为100%,而MAAh加入量2.5 mmol的GelMA的取代度约为50%。本研究证实,对于取代度约为100%的GelMA,在MAAh用量减少约90%的情况下,仍高于文献报道中GelMA的取代度[20]。这是由于MAAh与明胶的甲基丙烯酰化反应及MAAh的水解副反应均为自发的放热反应。MAAh的水解消耗是导致取代度低的重要因素。随着温度的升高,MAAh的水解速率必然增加。因此,严格控制反应体系温度,是保证GelMA达到高取代度的基础。此外,MAAh水解产生甲基丙烯酸使反应体系呈酸性是一个影响反应的重要因素,酸性条件易使体系中的不饱和双键提前发生聚合使反应失败。这可能归因于明胶中已经甲基丙烯酰化后的部分单元在酸性条件下发生质子化,易于形成更活泼的中间体,增加了体系发生提前聚合的可能。为避免此问题,大部分研究采用PBS作溶剂维持体系的pH值。但明胶质量分数较高时,其中的明胶又会因盐析效应析出。为了解决GelMA取代度低,以及体系容易提前聚合的问题,本研究提出了采用较高浓度明胶溶液和较低温下反应、使用三乙胺作为缚酸剂来控制pH值以及控制MAAh滴

加速率的方法，成功以相对较少的MAAh消耗量，制备了达到几乎100%取代度的GelMA。本研究后续实验均采用高取代度GelMA进行实验。

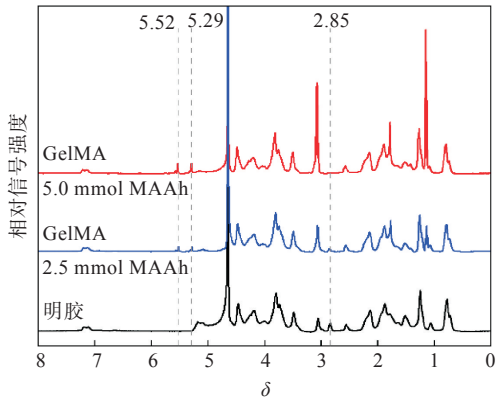

图5　GelMA和明胶的^{1}H NMR谱图

Fig. 5　^{1}H NMR Spectra of GelMA and gelatin

2.2　PLMA的^{1}H NMR表征

为证实PLMA的成功合成，通过^{1}H NMR表征了PL和PLMA。如图6所示，PLMA的—NH_2邻位CH质子峰*a*由反应前的δ=3.79处转移至δ=3.47处，根据该处峰的积分面积计算，—NH_2取代度约为25%；此外，*f*和*g*处的双键质子峰以及*h*处的甲基质子峰的出现也证明了PLMA中甲基丙烯酰基的成功引入。—NH_2是PLMA具有抗菌性能的原因，较低的取代度表明—NH_2残留量较高，从而在确保PLMA具备光交联性能的同时，抗菌性能与PL相比不会发生严重下降。

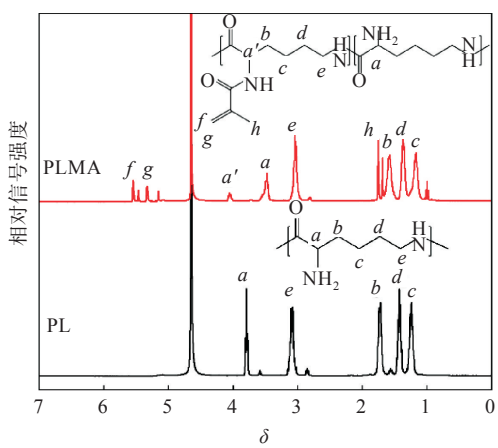

图6　PLMA与PM的^{1}H NMR谱图

Fig. 6　^{1}H NMR spectra of PLMA and PM

2.2　纤维膜的红外光谱分析

为证实纤维膜中的SF在交联后发生的构象转变，采用FTIR对纤维膜进行分析。从图7可以发现，对于交联前的纤维，1 644 cm^{-1}为酰胺I特征峰，1 515~1 537 cm^{-1}的宽峰为酰胺II特征峰；交联后，酰胺I特征峰均集中至1 622 cm^{-1}处，并且其酰胺II特征峰同样发生一定程度的红移，集中至1 515 cm^{-1}处。1 644 cm^{-1}与1 515~1 537 cm^{-1}的2处吸收峰归因于交联前SF中的无规卷曲结构。两处吸收峰的移动表明，在无水乙醇的作用后，SF分子中β-回转结构发生了向β-折叠结构的转变，即由亚稳态的Silk I构象转变为稳态的Silk II构象。SF中β-折叠结构的存在使SF产生物理交联，因此纤维膜可在湿润环境中维持稳定的形态。

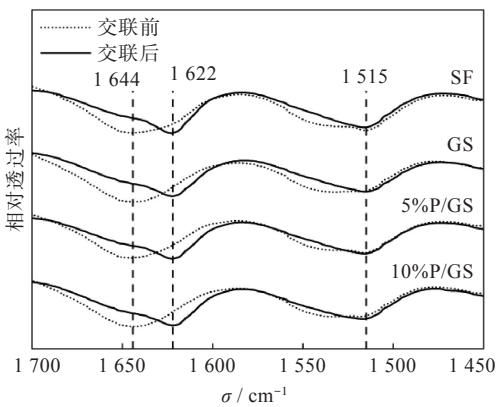

图7 不同纤维膜在交联前后的FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectra of different fiber membranes before and after crosslinking

2.3　纤维膜的SEM形貌分析

通过SEM观察纤维膜的表面形貌。如图8所示，所有的纤维均呈现扁平状，交联前的纤维呈现出交错的纤维结构，交联后纤维出现了一定程度的形变，结构更加紧密。从图8中可以看出，GS纤维与SF纤维相比，纤维的粗细程度相对均匀；而PLMA的引入则导致了纤维的粗细程度再次变得不均，其中10%P/GS纤维与5%P/GS纤维相比显现得更加杂乱。纤维呈现扁平状可能归因于纺丝液的主要聚合物成分SF为蛋白质，使纺丝液具有较高电导率，因此纤维在固化前受到的电场力拉伸作用较强，发生了更强的形变，形成扁平状。在交联过程中，乙醇增强了纤维之间的互相接触，因此在交联后纤维的结构变得更加致密。其中，10%P/GS的纤维相对更加杂乱，这可能归因于PLMA本身作为一种低聚物成分，其质量分数增加导致了纺丝液中的分子链缠结程度降低，不易形成均匀的纤维。

2.4　纤维膜的拉伸力学性能

由于纤维膜中主要成分SF为蛋白质，其氢键作用很强，在干态和湿态下的拉伸性能差异较大。基于此，测试了PLMA/SF纤维膜在干态和湿态下的拉伸力学性能。

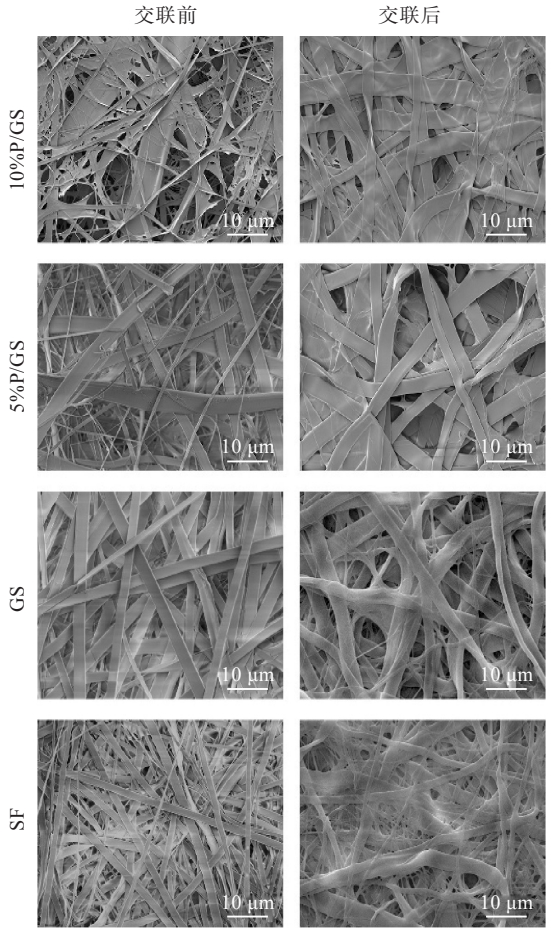

图8 不同纤维膜在交联前后的SEM图

Fig. 8 SEM images of different fiber membranes before and after crosslinking

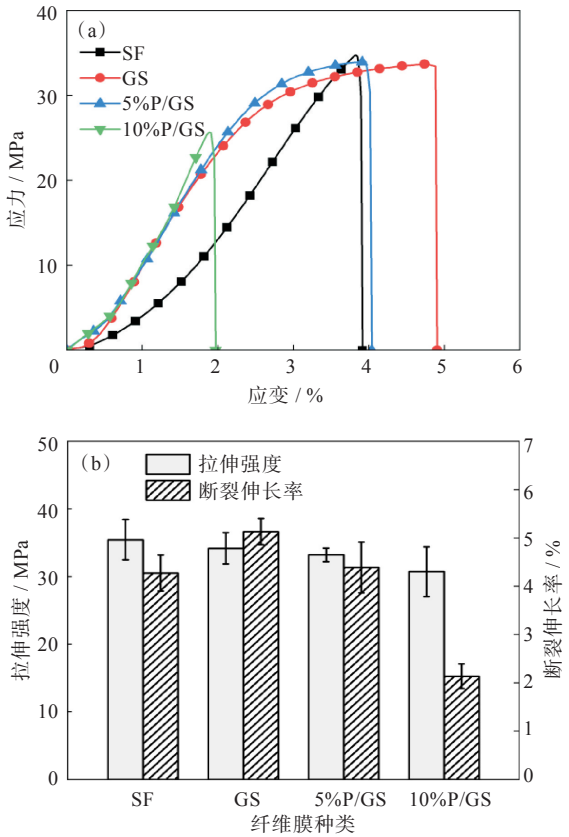

图9 干态下不同纤维膜的应力-应变曲线(a),拉伸强度与断裂伸长率(b)

Fig. 9 Stress-strain curves (a), tensile strength and elongation at break (b) of different fiber membranes at dry state

2.4.1 纤维膜的干态拉伸性能 不同纤维膜的拉伸应力-应变曲线如图9(a)所示,其中,GS纤维膜断裂伸长率最高,而SF、GS和5%P/GS纤维的拉伸强度差别不大。纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率如图9(b)所示,相比SF纤维膜,GS、5%P/GS以及10%P/GS纤维膜的拉伸强度均出现了一定程度的下降;其中10%P/GS纤维膜拉伸强度最低,为30.7 MPa,相比SF纤维膜下降了13%。GelMA的引入提高了纤维膜的断裂伸长率,GS纤维膜的断裂伸长率达到5.1%,较SF纤维膜提升了20%;而PLMA的引入使断裂伸长率再次降低,其中10%P/GS纤维膜的断裂伸长率最低,为2.1%,较SF纤维膜下降50%。由于GelMA引入SF纤维中会使SF分子的构象转变程度降低,使得SF分子间作用力变得相对更小,因此GS纤维膜的断裂伸长率略有提高。而由于低聚物PLMA引入GS纤维,纤维的分子间作用力降低,因此P/GS纤维膜的断裂伸长率降低。

2.4.2 纤维膜的湿态拉伸性能 在伤口敷料的实际应用中,材料需要与创面直接接触,吸收伤口渗出液,从而进入湿润状态,因此纤维膜的湿态拉伸性能更具备参考价值。不同纤维膜的湿态应力-应变曲线如图10(a)所示,其中SF、GS和5%P/GS纤维膜的拉伸强度与断裂伸长率相差不大,而10%P/GS纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率出现了明显的下降。不同纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率如图10(b)所示,其中,SF纤维膜的拉伸强度最高,达到4.7 MPa;5%P/GS纤维膜的断裂伸长率最高,为102.6%。由于纤维膜主要成分为蛋白质,故分子间氢键作用力较强。因此,在干态,纤维膜表现出“硬而脆”的性质。在湿态,由于水分子进入到蛋白质分子链之间,起到了“增塑剂”的作用,分子间作用力迅速减弱,纤维膜表现出“软而韧”的性质。除10% P/GS纤维膜外,其他纤维膜均表现出良好的力学性能,拉伸强度均大于4 MPa,断裂伸长率均大于80%,因此具有在动态力学环境中的应用潜力。

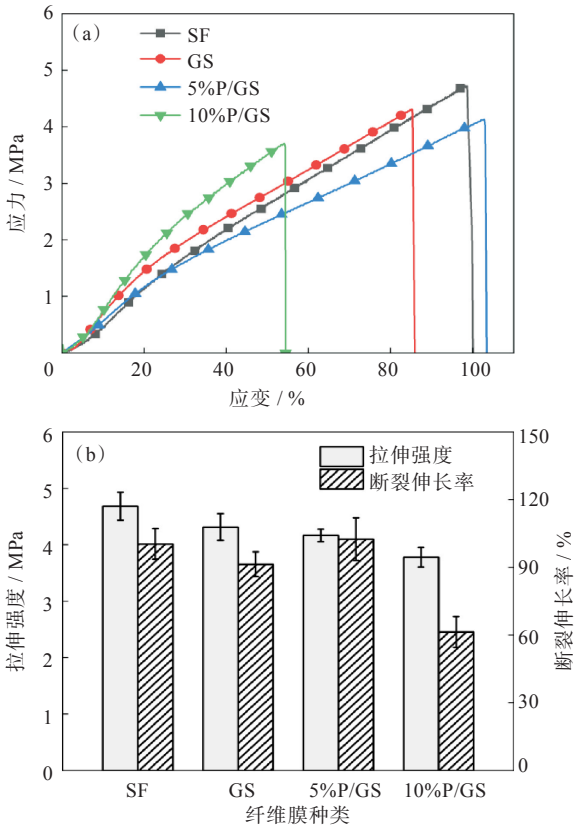

图10　湿态下不同纤维膜的应力-应变曲线(a)，拉伸强度与断裂伸长率(b)

Fig. 10　Stress-strain curves (a), tensile strength and elongation at break (b) of different fiber membranes at wet state

2.5　纤维膜的水接触角

纤维的亲水性对其生物医用性能具有重要意义。通过水接触角分析了不同纤维膜的亲水性，如图11所示，与SF纤维膜相比，GS纤维膜的接触角由85.5°降低至54.8°，亲水性有较大提升；而5%P/GS纤维和10%P/GS纤维膜的接触角更小，分别为52.3°和34.6°。SF纤维膜亲水性较差的原因可能归因于其中的大量β-折叠构象，其中的大量亲水氨基酸相对更难以接触外界的水分子。GelMA有效地提升了SF纤维膜的亲水性。在伤口敷料应用中，良好的亲水性有助于使伤口维持湿润环境，并促进愈合。

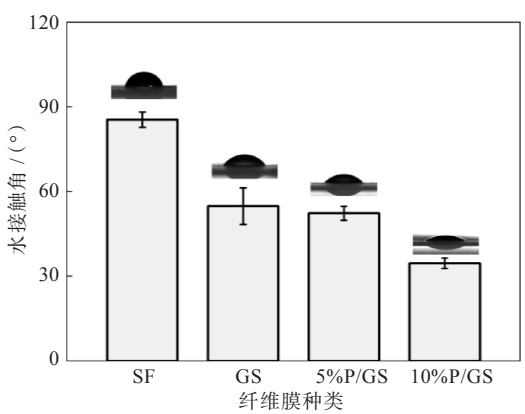

图11　纤维膜的水接触角种类

Fig. 11　Water contact angle of different fiber membranes

2.6　纤维膜的抗菌性能

抗菌性能对于纤维膜的生物医用价值尤为重要。GS和P/GS纤维膜的平板菌落照片如图12(a)所示，GS纤维膜表现出了较低的抑菌率，对EC和SA的抑菌率分别为24.0%和40.4%，而PLMA质量分数为5%和10%的P/GS纤维膜的琼脂平板上未发现菌落的存在，对EC和SA表现出100%的抑菌率。GS纤维膜具备较低的抗菌性能，可能归因于SF本身的某些特定氨基酸序列干扰了细菌细胞的代谢性能。而PLMA的引入使纤维膜的抗菌性能得到极大提升。这主要归因于PLMA分子的大量$-NH_2$的存在，可以与带负电的细菌细胞膜结合，破坏其结构，使内容物流出。

GS和P/GS纤维膜的琼脂平板扩散照片如图12(b)所示，纤维膜样品均未表现出显著的抑菌扩散环。这证实了纤维膜主要通过接触细菌实现抗菌效果，其中的PLMA已经通过光交联共价固定在纤维中，不会从纤维膜中溶出释放，因此保证了纤维膜的持续的抗菌性能，也证实了纤维膜中不含有其他溶出型抗菌成分(如抗生素)的残留。

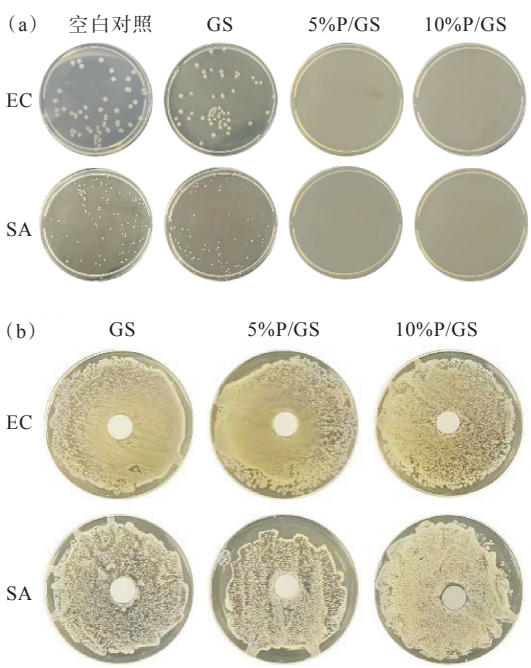

图12　不同纤维膜的平板菌落照片(a)和琼脂平板扩散照片(b)

Fig. 12　Plate colony images (a) and agar plate diffusion images (b) with different fiber membranes

3 结 论

本研究以蚕茧壳为原料，通过LiBr溶液提取SF；并通过简单的方式合成了一种高取代度的GelMA，以及一种具有光交联性能的抗菌剂PLMA；将GelMA和PLMA引入SF进行共混静电纺丝，制备了P/GS纤维膜。P/GS纤维膜呈扁平的纤维形貌，其中5%P/GS纤维膜综合性能最佳，其具备良好的亲水性（接触角52.3°）、良好的拉伸力学性能（湿态下拉伸强度4.2 MPa，断裂伸长率102.6%），以及优异的抗菌性能，并且其中的有效抗菌成分PLMA不会从纤维中溶出释放。因此，5%P/GS纤维膜具有潜在的生物医用价值，尤其是伤口敷料领域。

参考文献

[1] 解健，苏俭生. 静电纺丝取向纳米纤维作为组织工程生物支架的优势与特征[J]. 中国组织工程研究，2021，25(16)：2575-2581.

[2] 万其进，舒好，尚艳利，等. 静电纺丝法制备聚苯胺/醋酸纤维素膜修饰电极[J]. 武汉工程大学学报，2013，35(4)：21-25.

[3] KOU J X，LI Y D，ZHOU C，et al. Electrospinning in promoting chronic wound healing：materials，process，and applications [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology，2025，13：1550553.

[4] MANDAL B B，KUNDU S C. Non-bioengineered silk fibroin protein 3D scaffolds for potential biotechnological and tissue engineering applications [J]. Macromolecular Bioscience，2008，8(9)：807-818.

[5] VEPARI C，KAPLAN D L. Silk as a biomaterial [J]. Progress in Polymer Science，2007，32(8/9)：991-1007.

[6] WANG Y Z，RUDYM D D，WALSH A，et al. *In vivo* degradation of three-dimensional silk fibroin scaffolds [J]. Biomaterials，2008，29(24/25)：3415-3428.

[7] LI B，CHEN Y，HE J S，et al. Silk fibroin/methacrylated gelatine/hydroxyapatite biomimetic nanofibrous membranes for guided bone regeneration [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2024，263(Part 2)：130380.

[8] ZHANG R，HAN Q，LI Y，et al. High antibacterial performance of electrospinning silk fibroin/gelatin film modified with graphene oxide-sliver nanoparticles [J]. Journal of Applied Polymer Science，2019，136(35)：47904.

[9] Van Den BULCKE A I，BOGDANOV B，De ROOZE N，et al. Structural and rheological properties of methacrylamide modified gelatin hydrogels [J]. Biomacromolecules，2000，1(1)：31-38.

[10] KURIAN A G，SINGH R K，PATEL K D，et al. Multifunctional GelMA platforms with nanomaterials for advanced tissue therapeutics [J]. Bioactive Materials，2022，8：267-295.

[11] SUN M Y，SUN X T，WANG Z Y，et al. Synthesis and properties of gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogels and their recent applications in load-bearing tissue [J]. Polymers，2018，10(11)：1290.

[12] LI X B，PANG L，DUAN J，et al. Eco-friendly antibacterial electrospinning nanofibrous film containing nano-silver green-synthesized by natural glycoprotein for infected wound healing [J]. Journal of Colloid and Interface Science，2025，683(Part 1)：256-268.

[13] DING Y P，LI W，ZHANG F，et al. Electrospun fibrous architectures for drug delivery，tissue engineering and cancer therapy [J]. Advanced Functional Materials，2019，29(2)：1802852.

[14] AKTER M，SIKDER MD T，RAHMAN MD M，et al. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity：physicochemical properties and perspectives [J]. Journal of Advanced Research，2018，9：1-16.

[15] DESHMUKH S P，PATIL S M，MULLANI S B，et al. Silver nanoparticles as an effective disinfectant：a review [J]. Materials Science and Engineering：C，2019，97：954-965.

[16] BASSETTI S，TSCHUDIN-SUTTER S，EGLI A，et al. Optimizing antibiotic therapies to reduce the risk of bacterial resistance [J]. European Journal of Internal Medicine，2022，99：7-12.

[17] NKOH J N，SHANG C J，OKEKE E S，et al. Antibiotics soil-solution chemistry：a review of environmental behavior and uptake and transformation by plants [J]. Journal of Environmental Management，2024，354：120312.

[18] SHIMA S，MATSUOKA H，IWAMOTO T，et al. Antimicrobial action of ε-poly-L-lysine [J]. The Journal of Antibiotics，1984，37(11)：1449-1455.

[19] HIRAKI J，ICHIKAWA T，NINOMIYA S I，et al. Use of ADME studies to confirm the safety of ε-polylysine as a preservative in food [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology，2003，37(2)：328-340.

[20] SHIN H，OLSEN B D，KHADEMHOSSEINI A. The mechanical properties and cytotoxicity of cell-laden double-network hydrogels based on photocrosslinkable gelatin and gellan gum biomacromolecules [J]. Biomaterials，2012，33(11)：3143-3152.

本文编辑：苗 变