豆蛋白与丝素复合纳米纤维膜的喷纺制备、结构与性能

杨福田^{1,2}, 蔡博文^{1,2}, 衡航¹, 古寒玲^{1,2}, 王昉^{1*}

1. 南京师范大学分析测试中心, 南京 210023

2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: wangfang@njnu.edu.cn

收稿日期: 2021-11-17; 接受日期: 2021-12-22; 网络版发表日期: 2022-03-21

国家自然科学基金(编号: 21973045)资助项目

摘要 对丰富的绿色天然资源的合理开发并应用于生物医药与组织工程领域的研究是当今的一个科学热点, 具有重要的现实意义. 本文利用喷纺技术成功制备了具有生物相容性与可生物降解的豆蛋白与丝素复合纳米纤维膜. 通过扫描电子显微观察、拉曼光谱和傅里叶变换红外光谱以及X射线衍射分析, 表征了材料的表观形貌和结构变化与相互作用; 利用差示扫描量热分析和热重分析, 结合高分子共混模型, 考察了两相材料的喷纺共混性, 评价了复合膜的保水能力、体外降解与细胞相容性. 结果表明, 丝素和豆蛋白分子链之间主要存在氢键相互作用, 具有热力学相容性, 并呈现纳米纤维形貌、低孔隙率和优良的热性质. 随着豆蛋白含量的增加, 复合纳米纤维膜中的 β 折叠含量逐渐增加, 玻璃化转变温度降低, 比热容增量略有增大, 保水能力增强, 酶降解速度加快. 同时, 与纯丝素纤维膜相比, 豆蛋白/丝素复合纤维膜能更好地为细胞附着和增殖提供有利环境, 可以用作敷料与载药系统, 特别是含60%豆蛋白的复合纤维膜显示出最强的细胞活性. 本研究可以为促进丝素和豆蛋白等天然材料的纳米制备提供新方法, 并为绿色天然资源的广泛应用提供实验和理论参考.

关键词 喷纺, 豆蛋白, 丝素, 纳米纤维, 复合高分子材料, 敷料, 载药系统

1 引言

环境友好、可生物降解的绿色天然资源的合理利用与新材料开发, 是当今化学领域的一个重要命题与热点话题^[1,2]. 例如, 甲壳素与淀粉等多糖、棉花和亚麻等纤维素基材料以及羊毛与蚕丝等动物纤维. 其中, 来源于甲壳素的壳聚糖已广泛应用于食品包装、医药和化妆品^[3]. 来源于玉米和小麦的聚乳酸-乙醇酸可以

制成电子皮肤用于组织工程^[4]. 来源于植物的纤维素则被重新组装制成高机械强度的纳米纤维用于建筑和航空航天领域^[5]. 蚕丝是一种来源广泛的天然纤维聚合物, 具有高拉伸强度性和可生物降解性以及良好的光学透明性, 可以制成薄膜、凝胶、纤维、管状和粒子等不同的形状, 还可以避免自身的缺陷与其他材料复合, 制成过滤膜^[6]、伤口敷料^[7,8]、传感器^[9]和纳米发电机等^[4], 应用于化学工业、电子器件和生物

引用格式: Yang F, Cai B, Hen H, Gu H, Wang F. Preparation, structure and properties of soy protein and silk fibroin composite nanofiber membrane by jet spinning. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 709–720, doi: 10.1360/SSC-2021-0234

医药与组织工程等领域。例如, 聚环氧乙烷(PEO)与丝素复合制成的纳米纤维空气过滤器, 可以高效过滤空气中的PM2.5粒子^[10]。聚乙烯亚胺(PEI)可与丝蛋白复合制成用于药物载体的纳米纤维材料^[11]。但是, 有报道蚕丝中的丝胶蛋白会引起机体炎症等不良反应^[12,13]。

不过, 来源于大豆的分离蛋白具有优异的细胞黏附性、可代谢、抗菌性、无抗原性和易吸收等特点, 有助于促进伤口愈合和组织再生^[14-19]。但纯豆蛋白很难制成纤维, 而且存在耐湿性低、易脆裂和力学性能差等缺点^[14,15]。因此, 为了提高豆蛋白(soy protein isolate, SPI)的可纺性, 有研究者将SPI和PEO复合, 利用1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(HFIP), 通过静电纺丝制备成纤维^[14]。也有将其与壳聚糖、纤维素共混经静电纺丝制成纳米纤维垫^[15]。在豆蛋白与丝素交联制成水凝胶的研究中^[16], 人们发现相比于单一材料, 复合材料的孔隙度、水膨胀、分子链流动性和弹性得到了提高。因此, 利用丝素等材料提高豆蛋白的可纺性、物理和化学性能^[17-19], 以及利用豆蛋白与丝素复合用以提高丝素的细胞黏附性和保水能力、降低炎症反应性等的研究, 可以为豆蛋白与丝素等天然复合材料的广泛开发提供新策略。

起源于静电纺丝技术^[20], 并与传统熔融纺丝^[18]相结合的喷纺技术, 是由Medeiros等^[21]在2009年首次提出的一种新型纳米纤维材料制备技术, 该技术简单、安全、易操作。本文利用喷纺技术, 成功制备了不同混合比例的豆蛋白与丝素复合纳米纤维膜。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X射线衍射(X-ray diffractometry, XRD)和拉曼光谱(Raman spectrometer)以及热重分析(thermal gravimetric analysis, TGA)等技术, 表征了复合纤维膜的表现形貌、结构和热性质。同时, 利用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)和共混模型考察了喷纺所得复合材料的热力学相容性, 探讨了豆蛋白与丝素的相互作用机理。另外, 还评价了该复合膜的稳定性、保水性和体外生物降解性与细胞相容性。这些研究在以往的文献中鲜有报道^[14-16,22-24], 所以本研究可为天然材料的纳米制备提供新方法, 促进丰富的天然资源在生物医药与组织工程领域的实际应用。

2 实验部分

2.1 复合纤维膜的制备

将脱胶^[25,26]后的蚕丝(*Chinese Bombyx mori*, 中国丹东七月贸易有限公司)首先溶解于摩尔比为1:2:8的CaCl₂/CH₃CH₂OH/H₂O三元溶剂系统中, 通过70℃水浴加热溶解配置成8.00 wt%浓度的丝素溶液。待溶液冷却后, 经过室温下透析(截留分子量, 12 kDa)、制膜、真空干燥, 获得再生丝素(SF)。将此再生丝素和大豆分离蛋白(SPI, 北京瑞达恒辉科技发展有限公司, 主要成分为90%蛋白质、4%脂肪、5%灰分和<1%碳水化合物, 本文简称为豆蛋白)溶于甲酸(HCOOH, FA, 分析纯; 99%, 购自中国西陇科学股份有限公司), 按照SPI:SF (w/w)为0:100、20:80、40:60、50:50、60:40、100:0的比例进行共混, 磁力搅拌后获得总聚合物浓度固定为8.00 wt%的共混液。在室温下进行喷纺制备, 获得豆蛋白/丝素(SPI/SF)复合纳米纤维膜(图1), 图中对应以上SPI:SF不同比例样品分别简称为IS0、IS20、IS40、IS50、IS60和IS100。

2.2 表征

(1) 扫描电子显微观察(日本JEOL公司产JSM-7600F型): 将样品放置在溅射仪内, 设置电流为20 mA, 每个面镀四次, 每次10 s; SEM的工作电压为10 kV, 工作距离为15 mm, 镀好膜的样品放入扫描电子显微镜的样品腔内, 进行形貌观察。

(2) 拉曼光谱分析(法国HORIBA公司产LabRam HR Evolution型): 使用波长为785 nm的氦/氛源的激光作为激发光, 电感耦合器件的曝光时间为30 s, 激发功率为100%, 扫描范围: 400~2000 cm⁻¹下获得的拉曼谱图, 每个样品扫描3次。

(3) 傅里叶变换红外光谱分析(美国Thermo Nicolet公司NEXUS-670型): 将样品直接放在的Ge晶体上, 旋转OMNI采样器进行信号收集, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为64次, 光谱范围4000~500 cm⁻¹进行红外测定; 并对酰胺I区(1590~1720 cm⁻¹)的红外光谱进行高斯拟合, 并归一化, 确定丝膜中二级结构的含量。

(4) X射线衍射分析(日本理学公司生产的D/max2500/pc型): 利用X射线衍射仪对样品进行测定, 使用Cu K α 辐射, 管压为40 kV, 管流为200 mA, 衍射角2 θ 范围为5°~60°, 扫描速率为10°/min;

图 1 豆蛋白/丝素复合纳米纤维膜的溶液喷纺制备过程(网络版彩图)

Figure 1 Preparation process of composite nanofiber films of soy protein/silk fibroin by solution spraying (color online).

(5) 差式扫描量热仪(日本日立公司产DSC700X+RV型): 称量4 mg样品, 密闭在铝盘中, 使用常规DSC模式(升温速率为10 °C/min), 氮气气氛下, 流速为30 mL/min. 标准模式DSC测量是在2 °C/min的升温速率下进行的, 温度调制差式扫描量热法(TMDSC)测量的升温速率为5 °C/min, 0.02 Hz的频率和3 °C的温度振幅, 从−20 °C升温至250 °C. 用铝和蓝宝石标准品对比热容进行标定. 所有的铝制坩埚具有相同的重量(重量差值±0.1 mg);

(6) 热重分析(美国Perkin-Elmer公司生产的Pyris 1 TGA型): 利用热重分析仪进行样品测定, 氮气气氛, 流速为50 mL/min的情况下, 升温速率分别为10 °C/min, 温度范围为室温至550 °C.

2.3 保水性实验

通过室温下将样品浸入在pH 7.4的磷酸盐缓冲盐水(PBS)溶液中48 h测量样品的保水能力. 每隔一段时间, 将样品从溶液中取出并用薄纸吸干多余的水分, 再使用精密电子天平(瑞士Mettler-Toledo产XS105型, 精度为十万分之一)称重. 样品一式三份进行测试. 保水百分比确定为

$$\text{Water retention (\%)} = \left(\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

其中, W_{dry} 和 W_{wet} 分别是浸入PBS溶液之前和之后的样品重量.

2.4 生物降解性实验

将样品分别放入37 °C的pH 7.4 PBS溶液和含溶菌酶的溶液中10天, 检查所制备的纤维膜的稳定性和降解性. 每隔一段时间取出样品用蒸馏水洗涤两次, 然后干燥并用天平称重. 使用以下公式计算降解百分比:

$$\text{Degradation (\%)} = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

其中, W_i 和 W_f 分别是样品的初始重量和最终重量, 即降解前和降解后的重量.

2.5 细胞毒性和生物相容性

用小鼠成纤维细胞(L929)评估豆蛋白/丝素复合纤维膜的生物相容性. 在细胞实验之前, 将所有比例的豆蛋白/丝素膜, 浸入75%的乙醇中, 并在紫外灯下灭菌2 h后, 置于96孔板底部. 取出提前孵育好的L929细胞, 用胰蛋白酶消化, 以 1×10^4 个细胞/ cm^3 悬于新鲜的培养

基中并添加10% (v/v)的胎牛血清, 之后将含细胞的培养基接种在豆蛋白/丝素复合纤维膜上. 在培养箱内 (37℃、5% CO₂浓度)分别孵育6、24和48 h后, 添加200 μL 0.5 mg/mL的MTT溶液, 孵育4 h. 随后用200 μL二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide, DMSO)代替MTT溶液, 室温下振荡10 min, 最后利用免疫分析仪(美国BioTek公司生产EL-x800型)测量490 nm处的吸光度. 每个样品设置三组平行样, 吸光度取其平均值, 设置一组无材料作为对照组, 细胞活力用下式计算:

$$\text{Viability} = \frac{D_s}{D_c} \times 100\% \quad (3)$$

其中, D_s 是支架的吸光度, D_c 是对照的吸光度.

2.6 力学分析

利用动态热机械分析(美国Perkins-Elmer公司产, Diamond DMA型)进行材料的力学测试. 所有试样均在SS拉伸模式下进行3次平行实验. 样品的尺寸为: 长×宽×厚(15 mm×4 mm×2 mm). 在25℃下, 力以500 mN/min速率从50 mN增加到4000 mN.

3 结果与讨论

3.1 复合纤维膜的形貌与结构

同混合质量比的豆蛋白/丝素(SPI/SF)复合纤维膜的表观形貌如图2a所示. 观察发现, 丝素可以提高豆蛋白的可纺性. 例如, 纯丝素(IS0)喷纺成的纤维之间的交叉处呈现粘黏和膨润状, 而纯豆蛋白(IS100)呈现球状

形貌^[27]. 加入丝素后, 豆蛋白/丝素复合喷纺样品(IS20、IS40、IS50、IS60)呈现相互交错的纤维状, 排列形成三维多孔网络结构, 并且单根纤维较匀称, 这意味着两种材料具有良好的相容性. 随着复合纤维膜中豆蛋白含量从0%逐渐增加到60%, 纤维直径逐渐由IS0试样的660±30 nm减小到IS60试样的351±18 nm, 孔隙率由51.74%减少到19.70% (图2b), 纤维交叉处的黏黏性也有所减少^[28]. 总之, 复合纤维膜中, IS60呈现出最小的纤维直径和孔隙率. 另外, 复合喷纺纤维试样, 特别是IS50和IS60中呈现有少量的类似带状结构, 最大宽度约为650±24 nm. Kolbasov等^[29]在研究豆蛋白/聚环氧乙烷溶液喷纺时, 也观察到这种结构, 他们认为纺丝时射流的延展性和溶剂的挥发性会影响射流表面电荷, 从而影响其表面张力和静电力之间的平衡, 导致射流形状改变. 另外, 射流喷射时气体电荷的斥力也会使纺丝纤维沿纤维轴取向裂开, 形成带状纤维.

对于蛋白结构的研究, 光谱分析无疑是最有力的分析手段之一^[30-32]. 其中, 拉曼光谱中酰胺I带和酰胺III带的特征峰决定了蛋白质的构象, 可用于蛋白质二级结构的定性定量分析^[16]. 图3a中, 酰胺I波段(1630~1700 cm⁻¹)主要涉及C=O和C-N-H面弯曲和C-N伸缩振动的延伸^[33]. 酰胺III波段(1230~1310 cm⁻¹)主要涉及C-N-H的延伸和C-N的伸缩振动^[34]. 在这些区域, 豆蛋白与丝素均显示出各自独特的形状和强度的拉曼特征峰, 同时, SPI/SF复合纤维膜也显现出两者共同的特征峰型. 例如, SPI/SF复合纤维膜在1665 cm⁻¹的强度高于纯豆蛋白与纯丝素, 在1232 cm⁻¹处的信号强度随豆蛋白含量的增加而逐渐降低, 肩峰增多. 同时,

图2 (a) 豆蛋白和丝素不同比例复合纳米纤维膜的SEM图; (b) 纤维膜的平均直径和孔隙率随着豆蛋白含量增加的变化曲线(网络版彩图)

Figure 2 (a) SEM images of composite nanofiber membranes of soy protein and silk fibroin at different mixture ratios; (b) their average diameter and porosity curves of fiber membranes with increase of soy protein content (color online).

760 cm^{-1} 处的色氨酸的信号, 855、833、644 cm^{-1} 处的酪氨酸信号以及 1006、1086 cm^{-1} 处的苯丙氨酸信号均随豆蛋白含量的增加而变弱^[35]. 另外, 在 1300~1400 cm^{-1} 间, SPI/SF 复合纤维膜的峰形与纯豆蛋白和纯丝素相比, 峰值强度有所差异.

另一个常用的分析手段为傅里叶变换红外光谱. 通常, 1700~1500 cm^{-1} 的红外光谱区域归属于酰胺 I 和酰胺 II 基团的吸收区域, 而酰胺 III 区分布在 1350~1200 cm^{-1} ^[21,24,36,37]. 丝素与豆蛋白及其复合纤维膜的 FTIR 吸收光谱如图 3b 所示, 虽然豆蛋白会显示出与丝素相似的特征峰^[21,37], 但两者仍有差异. 纯豆蛋白的主峰分别显示在 3271、1621 和 1530 cm^{-1} 处, 3271 cm^{-1} 处的宽带归属于 N-H 拉伸和 O-H 拉伸振动峰, 1621 cm^{-1} 对应于 C=O 键的伸缩振动峰, 1530 cm^{-1} 则代表酰胺 II N-H 的弯曲振动吸收峰. 纯丝素的主要特征峰分别在 3277、1619 和 1514 cm^{-1} 处. 随着豆蛋白含量的增加, SPI/SF 复合膜的特征峰由 1619 向 1621 cm^{-1} 发生偏移, 1514 偏移至 1530 cm^{-1} . 这些现象在 Kweon 等^[38] 和 Wu 等^[39] 的研究中也有所发现.

另外, 从 SPI/SF 复合纤维膜的 XRD 分析(图 3c)可以看出, 纯豆蛋白在 $2\theta=9.04^\circ$ 和 19.98° 处的特征峰分别对应于其二级结构的 α -螺旋和 β -折叠结构^[16,38,40,41]. 将豆蛋白与丝素喷纺复合后, 丝素的峰强度和位置发生了改变. 例如, 丝素 10.16° 和 20.38° 处的峰随着豆蛋白的加入左移到 9.04° 和 19.98° , 而且, 20° 附近峰的强度随 SPI 含量的增加而降低. 同时, 随豆蛋白含量的增加, 丝素 28.9° 的峰也逐渐左移至 25.54° (图 3c).

为了更深入地了解 SPI/SF 复合纤维膜中的二级结构, 我们对 FTIR 的酰胺 I 区 (1590~1720 cm^{-1}) 和 XRD 谱图进行了曲线拟合. 其中丝素的 FTIR 和 XRD 峰位置及其相关意义参考文献^[21,25,42~45] 进行确定, 结果绘制如图 3d 所示. FTIR 拟合结果显示, 纯丝素 (IS0) 试样中 β -折叠结构的含量为 45.49%, 纯豆蛋白的含量为 43.94%. 其中, 随着豆蛋白含量从 20% 增加到 60%, SPI/SF 复合纤维膜样品中 β -折叠含量从 48.65% 逐渐增加到 51.07%, β -转角从 17.93% 降到 11.69%, α -螺旋和无规卷曲从 31.46% 增加到 34.13%. 同样, 用 XRD 拟合可见, 随着豆蛋白含量从 20% 增加到 60%, 为 β -折叠含量从

图 3 豆蛋白与丝素复合纤维膜的拉曼光谱图(a), FTIR 光谱图(b), XRD 谱图(c); (d) FTIR 和 XRD 方法拟合计算的其二级结构含量图(实线显示 FTIR 分析拟合的结果, 虚线显示 XRD 分析拟合的结果) (网络版彩图)

Figure 3 (a) Raman spectra, (b) FTIR spectra, (c) XRD spectra, and (d) the content of secondary structure calculated by FTIR and XRD fitting methods (solid line shows the results of FTIR analysis fitting, dotted line shows the results of XRD analysis fitting) (color online).

46.16%逐渐增加到49.67%, β -转角从19.69%降到12.81%, α -螺旋与无规卷曲结构从28.15%增加到32.61%。两者的拟合结果较为一致。

总之, 上述的这些峰位、峰强和峰形的变化以及二级构象的含量变化表明, 丝素和豆蛋白分子链之间存在着氢键相互作用: 丝素中的N-H (C=O)基团和豆蛋白中的C=O (N-H)基团发生氢键作用^[36,37,46], 其中, 豆蛋白的-NH-充当质子供体, 而质子受体为丝素的-C=O, 或者豆蛋白的-C=O是质子受体, 丝素上的-NH-是质子供体^[21]。

3.2 复合纤维膜的热力学相容性

豆蛋白和丝素是由胱氨酸、精氨酸、赖氨酸等氨基酸组成的复杂大分子, 具有许多分子间相互作用的活性位点, 这些活性位点可以发生分子间或分子内的相互作用, 如氢键、偶极-偶极、带电和疏水相互作用^[47]。豆蛋白的等电点为pH 4.5, 蛋白质可以在远离其等电点的pH下变性和展开, 从而暴露其官能团, 增加分子间的相互作用^[47]。所以, 本制备体系中的酸性环境会使蛋白的官能团暴露, 增加了丝素与豆蛋白共混体系的混溶性, 两种物质之间更易发生相互作用, 获得均相体系^[25]。验证宏观尺度的体系可混溶性的实验证据是: 共混后, 体系出现单一的玻璃化转变温度(T_g), 且该温度通常位于其两个单独组分的 T_g 之间^[48,49]。

DSC无疑是研究聚合共混物相容性最重要的手段

之一^[25,50]。对于二元组分体系, 豆蛋白与丝素的相互作用可以根据Flory-Huggins's晶格模型^[21,51,52]将其视为“溶剂”与“溶质”之间的相互作用, 共混体系中 T_g 的变化可以用Kwei方程进行预测计算, 具体如下:

$$T_g = \left((W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}) / (W_1 + k W_2) \right) + q W_1 W_2 \quad (4)$$

其中, T_g 是最终共混物的玻璃化转变温度; T_{g1} 和 T_{g2} 是各组分的玻璃化转变温度; W_1 和 W_2 分别是这两种成分的重量百分比; 在Kwei方程中, k 表示混合组分之间分子相互作用强度的参数; q 是混合物中特定分子间相互作用的参数。

豆蛋白与丝素不同比例复合纤维膜的常规DSC曲线结果如图4a所示, 可以发现, 纯丝素(IS0)有两个吸热峰: 100℃左右吸热峰对应加热过程中试样水分的挥发, 260~360℃范围内的吸热峰归因于喷纺过程中形成的丝素链的 β -折叠片层的熔化-分解过程^[33,44], 其峰温 T_{p1} 为292.54℃。纯豆蛋白(IS100)同样也呈现出两个吸热峰, 100℃左右是豆蛋白中的水分在加热过程中的挥发^[33], 分解过程的峰温 T_{p2} 为320.07℃。对于SPI/SF复合纤维膜, 随着豆蛋白含量的逐渐增加, 在260~380℃分解反应范围内出现了明显向下的两个吸热峰, 且两个分解温度介于纯丝素与纯豆蛋白之间。同时, 随着豆蛋白含量的增加, SPI/SF复合纤维膜中丝素链的熔化-分解温度向低温偏移, 从豆蛋白含量20%的286.57℃移动到50%的267.81℃。对应于丝素的峰面积(ΔH_1)也逐渐减小, 从豆蛋白含量20%的31.81 J/g减小

图4 豆蛋白/丝素复合纤维膜的DSC曲线(a)和TMDSC曲线(b); (c) 豆蛋白/丝素不同比例复合纤维膜的玻璃化转变温度 T_g 与SF含量($W_{SF}(\%)$)的拟合曲线(黑色虚线与正方形代表TMDSC实验数据拟合线; 红色虚线与三角形表示用Kwei方程计算后的拟合线, $K=1.00$, $q=5.00$) (网络版彩图)

Figure 4 (a) DSC curves and (b) TMDSC curves of soybean protein/silk fibroin composite fiber membranes, and (c) fitting curves of glass transition temperature T_g of soybean protein/silk fibroin composite fiber membrane with different mix ratio vs. SF content ($W_{SF}(\%)$) (black dotted line and square represent the fitting line of TMDSC experimental data; the red dotted line and triangle represent the fitting line calculated by Kwei equation, $K=1.00$, $q=5.00$) (color online).

到50%的13.42 J/g. 而对应于豆蛋白的峰(ΔH_2)逐渐增大, 从豆蛋白含量20%的13.03 J/g增加到50%的43.58 J/g (表1). 这些结果体现了喷纺所得的该复合纤维膜的相容性与均相性.

为了更详细地研究喷纺SPI/SF复合纳米纤维膜的混溶性, 利用TMDSC技术消除SPI/SF样品的不可逆热现象测定SPI/SF样品的玻璃化转变过程^[25]. 图4b为样品在-20~250℃间的可逆热容曲线. 玻璃化转变温度(T_g)由可逆热容台阶的中点确定, 样品在玻璃化转变区域表现出的台阶为热容增量(ΔC_p). TMDSC结果显示, 纯丝素样品的玻璃化转变在178.00℃, 而纯豆蛋白则发生在150.00℃. SPI/SF复合纳米纤维膜试样在TMDSC曲线上只显示唯一的玻璃化转变, 并且随着豆蛋白含量的增加, 此明显的玻璃化转变温度向低温偏移, 从豆蛋白含量20%的173.30℃偏移到60%的162.50℃(表1, $T_{g,DSC}$). 热容增量(ΔC_p)变大, 从豆蛋白含量20%的0.21 J g⁻¹℃⁻¹增加到60%的0.25 J g⁻¹℃⁻¹, 这意味着SPI/SF复合纤维膜中的无规卷曲结构含量有所增加, 与FTIR分析趋势相一致.

我们又利用Kwei方程进行理论预测计算和线性拟合, 并与TMDSC实验拟合的曲线进行比较(图4c), 拟合方程见式(5), (6). 可见, TMDSC实验法与Kwei方程($K=1.00$, $q=5.00$)所得到的拟合曲线均具有较高的线性(R 值接近0.998), 且实验测量值与理论方程计算结果极其一致(图4c). q 值也证明两相材料分子间存在相互作用. 因此, 理论和实验证明了两材料的喷纺复合体系

是一个稳定的均相体系.

TMDSC数据拟合曲线:

$$T_g = 28W + 151.3, R = 0.9976 \quad (5)$$

Kwei法拟合曲线:

$$T_g = 28.5W + 151, R = 0.9981 \quad (6)$$

3.3 热稳定性、保水性、生物降解性与生物相容性能以及力学性能

热重曲线(图5a)显示了不同比例喷纺SPI/SF复合纤维膜样品在30~550℃范围内的热失重变化和热失重速率(图5b). 在初始加热阶段(30~120℃), 试样显示出初始重量损失(ΔY), 这是试样中水份的失去. 由于豆蛋白的分子量低于丝素, 所以, 随着复合样品中豆蛋白含量的增加, 失重量增大, 残余量从39.90%减少为24.70%, 但初始分解温度(T_{onset})从274.16℃提高到281.39℃, 这趋势与常规DSC结果相一致. 同时, 热失重曲线显示在大分子骨架坍塌发生分解时, 豆蛋白分解最大速率所对应的温度(T_p)为314.00℃, 丝素分解最大速率所对应的温度为298.67℃. 随着豆蛋白含量从20%增加到60%, SPI/SF复合纳米纤维膜试样的分解速率从301.35%增加到309.18% (图5b), 这些结果都表明豆蛋白与丝素喷纺复合后, 其热稳定性得到了有效提高, 并且分解时速率加快.

在室温下, 我们将SPI/SF纳米纤维膜浸入到PBS 48 h后, 研究了在一定时间范围内(0~8 h)样品的质量

表1 豆蛋白与丝素不同比例复合纤维膜的热性能^{a)}

Table 1 Thermal properties of composite fiber films with different proportions of soy protein and silk fibroin^{a)}

样品	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	ΔY (%)	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	m (%)	$T_{g,DSC}$ (°C)	$T_{g,Kwei}$ (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ ℃ ⁻¹)
ISO	292.54	105.70	—	—	6.60	274.16	298.67	39.90	178.00	178.00	0.32
IS20	286.57	31.81	333.20	13.03	9.60	277.24	301.35	35.70	173.30	173.21	0.21
IS40	277.28	20.33	326.01	40.60	9.10	279.11	301.86	32.60	168.30	168.03	0.23
IS50	267.81	13.42	300.11	43.58	7.20	280.23	306.62	26.50	165.30	165.25	0.23
IS60	266.43	32.47	317.80	72.53	7.90	280.72	309.18	26.40	162.50	162.44	0.25
IS100	—	—	320.07	127.11	8.30	281.39	314.00	24.70	150.00	150.00	0.25

a) T_{p1} 、 T_{p2} 分别为来自DSC曲线上的丝素和豆蛋白的峰顶温度. ΔH_1 、 ΔH_2 分别对应于 T_{p1} 、 T_{p2} 温度下丝素和豆蛋白的焓变. 起始热分解温度 T_{onset} 、最大失重速率所对应的温度 T_p 、含水率 ΔY 以及550℃下的样品剩余质量 m 均来自TGA曲线. $T_{g,DSC}$ (°C)和 $T_{g,Kwei}$ (°C)分别代表通过TMDSC测试所得和Kwei方程计算所得的玻璃化转变温度值. 以上实验数据为每个样品测试3次的平均值, 表中所列温度值(T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_{onset} 、 T_p 、 $T_{g,DSC}$ 和 $T_{g,Kwei}$)的最大误差 ≤ 0.50 ℃; 热焓值(ΔH_1 和 ΔH_2)的最大误差优于 $\pm 0.2\%$; 比热容(ΔC_p)的最大误差优于 $\pm 0.2\%$; 质量变化(ΔY 和 m)的误差范围为 $\pm 0.10\%$.

图 5 豆蛋白和丝素复合纤维膜的TG曲线(a)和DTG曲线(b); (c) 在25℃、PBS缓冲液溶液处理48 h后在0~8 h的重量变化曲线; 37℃下在溶菌酶(d)以及PBS缓冲液溶液(e)中的降解曲线; (f) 表面小鼠成纤维细胞(L929)在复合纤维膜试样上经历0、6、24和48 h后的活力柱状图, 使用玻璃表面作为对照(** $p<0.01$); (g) 不同比例豆蛋白和丝素复合纤维膜的力学性能实验曲线; (h) 随着豆蛋白含量增加, 它们的弹性模量和伸长率图(三次平行测验 $n=3$) (网络版彩图)

Figure 5 (a) TG curves and (b) DTG curves of soy protein and silk fibroin composite fiber membranes; (c) weight change curves during 0~8 h after treatment at 25 °C in PBS buffer solution for 48 h; degradation curve in (d) lysozyme and (e) PBS buffer solution at 37 °C; (f) the activity histogram of mouse fibroblasts (L929) after 0, 6, 24, and 48 h on the composite fiber membrane samples. Use glass surfaces as controls (** $p<0.01$); (g) the mechanical property curves of soy protein and silk fibroin composite films at different ratios; (h) their elastic modulus and elongation curves with increase of soy protein content (color online).

变化, 用以检测复合纳米纤维膜的保水能力. 如图5c所示, 纯丝素在0~8 h重量缓慢增加, 而纯豆蛋白在0~8 h内重量的变化幅度较大. 随着豆蛋白含量的增加, 复合纳米纤维膜的重量的增加幅度较大. 其中, 试样IS50和IS60增重较多, 说明与纯丝素相比, 豆蛋白增加了SPI/SF复合纤维膜的保水能力^[24].

生物材料的稳定性和降解性是决定其适用于组织

工程应用的另一个特性. 我们在室温下对纳米纤维膜的稳定性进行了评估. 如图5e所示, 在PBS中连续浸泡10天, 观察到所有样品在第一天有较多失重(低于5%). 之后, 随着时间的延长表现出非常低的降解性. 利用溶菌酶缓冲溶液作为模型进行体外降解实验发现(图5d), 所有样品在最初24 h内, 随着豆蛋白含量的增加, SPI/SF复合材料的降解迅速, 试样IS60最多, 达14%. 同样,

随着降解天数增加, SPI/SF 复合纳米纤维膜继续降解, 豆蛋白含量越高, 复合膜的降解速度越大. 例如, 第 10 天时, 试样 IS20 降解 19%, 试样 IS60 降解 27%. 第 10 天时, 试样的降解率从小到大排序依次为 IS0<IS20<IS40<IS50<IS60<IS100. 细胞生物相容性和活力测试实验结果显示(图 5f), 与对照组相比, 所有样品的小鼠成纤维细胞(L929)的存活率虽然在最初 6 h 有所降低, 但随着培养时间的增加(24 和 48 h), 细胞存活率均超过 100%. 同时, 随着豆蛋白含量的增加, SPI/SF 复合纳米纤维膜上的细胞存活率增大, 均高于纯丝素纤维膜和纯豆蛋白膜, 特别是复合纤维膜试样 IS60 上的细胞存活率最为显著. 例如, 纯丝素纤维膜试样的细胞存活率在最初 0 h 时为 100%, 孵育 6 h 后为 92.15%, 24 和 48 h 分别为 103.64% 和 118.86%. 复合纤维膜试样 IS20 在 6、24 和 48 h 所对应的细胞存活率分别为 93.38%、105.20% 和 124.47%, 试样 IS60 分别为 99.09%、120.71%、144.50%. 这些结果表明, 复合纤维膜可以为细胞附着和增殖提供有利的环境, 同时, 纳米纤维的小直径也有利于细胞的黏附和生长, 这些均与复合材料中丝素与豆蛋白的不同复合比例有关.

不同比例 SPI/SF 复合纤维膜的机械性能应力-应变曲线如图 5g 所示, 本文对每种类型的样品进行了 3 次测试($n=3$), 计算了它们的弹性模量和伸长率等力学参数以及标准偏差(图 5h). 弹性模量是表征物体抵抗弹性变形能力的重要参数, 伸长率体现了材料的延展性, 同时也反映了共混样品中分子间的结合强度. 如图 5 所示, 纯丝素样品(IS0), 其伸长率为 $80.73\% \pm 1.43\%$, 弹性模量为 3.51 ± 0.39 MPa. 然而, 纯豆蛋白(IS100)比较硬和脆, 其伸长率只有 $20.59\% \pm 0.77\%$, 弹性模量为 18.31 ± 0.40 MPa. 随着复合样品中豆蛋白含量的增加, 样品的弹性模量从 IS20 的 7.45 ± 0.48 MPa 增加到 IS60 的 15.28 ± 0.25 MPa, 伸长率由 IS20 的 $61.85\% \pm 1.12\%$ 降低到 IS60 的 $39.34\% \pm 0.92\%$. 这可能因为, 两相材料以不同比例复合后, 存在有分子间作用的影响^[25], 使得复合样品较纯豆蛋白有较好的弹性, 即伸长率从大到小排列为 IS0>IS20>IS40>IS50>IS60>IS100, 而材料弹性则相反. 因为豆蛋白含量的增加会同时提高复合样品的 β -折叠和无定型含量, 降低了其玻璃化转变温度, 从而使得材料的强度和弹性以及延展性得以提高. 所以, 丝素与豆蛋白复合比例不同, 会获得不同的机械性能, 可以根据实际需要应用于各种场景.

总之, 在豆蛋白与丝素的共混喷纺中, 随着豆蛋白含量从 0% 增加到 60%, SEM 观察显示复合纤维直径和孔隙率逐渐减小; 同时, FTIR、XRD 以及 DSC 分析结果也显示随着豆蛋白含量的增加(从 0% 到 60%), 复合纤维膜中 β -折叠和无规卷曲结构含量增加, 且玻璃化温度降低, 这为复合材料弹性和延展性等力学性能的提高提供了可能. 所以, 复合纤维膜材料(IS60、IS50、IS40、IS20)的延展性优于纯豆蛋白(IS100), 而刚性则优于丝素(IS0)^[53], 其中, 样品 IS60 的刚性大于 IS50、IS40 和 IS20 样品. 同时, IS60 样品显示出最高的细胞存活率和分化, 这与其具有最小的纤维直径和低孔隙率有关, 可以为细胞的附着和增殖提供更有利的生长环境^[28]. 另外, TG 分析和保水能力实验也显示出复合样品 IS60 与其他复合样品相比, 具有最高的分解最大速率温度, 表现出最好的热稳定性和最强的持水能力. 这些均与豆蛋白逐渐增加并与丝素发生相互作用有关. 所以, 当豆蛋白与丝素的复合比例为 60:40 时, 复合纤维膜呈现出最小的纤维形貌和最好的综合性能.

3.4 作用机理分析

根据经典高分子共混理论的热力学和动力学模型^[25,54], 可以发现, 本研究中的豆蛋白与丝素共混体系具有热力学混溶性和宏观上的均匀可调性(图 6). 溶解过程中, 甲酸破坏了蛋白中分子间 β -折叠晶体内的分子间内聚力^[46], 暴露出功能性肽基团和在天然状态下参与分子内氢键的侧链极性和疏水基团, 从而发生两相分子间相互作用: 丝素中的 N-H(C=O)基团和豆蛋白中的 C=O(N-H)基团, 以及豆蛋白中的 OH 基团和丝素中的 N-H 基团反应发生氢键相互作用, 同时两亲蛋白结构域间也可以发生疏水-疏水相互作用. 这些均由 FTIR、拉曼、XRD、DSC 和 TG 与保水能力等实验结果以及理论计算所证实. 同时, 豆蛋白与丝素复合过程中建立的分子间相互作用, 使得纳米纤维的热稳定性、酶降解速率和保水性均与豆蛋白与丝素的复合比例有关. 随着豆蛋白含量的增加, 复合样品表现出良好的纳米纤维形貌, 纤维直径逐渐减小, 孔隙率降低, 这为细胞附着和增殖提供了有利的生长环境. 因此, 共混基质的含量可以改变共混物的形貌和生物性能, 满足于皮肤组织工程应用的基本要求. 本研究结果支持丝基生物材料在伤口敷料和给药系统方面的应用.

图 6 豆蛋白与丝素的混溶和相互作用机理(网络版彩图)

Figure 6 Miscibility and interaction mechanism of soy protein isolate/silk fibroin (color online).

4 结论

本工作中, 我们探索出了一种制备豆蛋白与丝素纳米纤维的喷纺制备方法, 获得了不同形貌和属性的豆蛋白与丝素复合纳米纤维。扫描电子显微镜的形态学分析显示, 复合纳米材料表现出良好的纳米纤维状。同时, DSC、TGA、拉曼、FTIR和XRD等技术对材料结构和热力学性质的研究发现, 豆蛋白与丝素具有很好的相容性与相互作用。豆蛋白增加了复合材料的热

稳定性, 提高了复合材料的保水率和酶降解性。豆蛋白的加入在赋予复合膜低尺寸纳米纤维直径和低孔隙率的同时, 也有利于提高复合材料的细胞黏附和生长活力, 为细胞对丝基生物材料的黏附和增殖提供了有利的生长空间, 而丝素提高了复合材料的喷纺性。我们认为该种纳米纤维膜是应用于加速伤口愈合的一种潜在的伤口敷料和给药系统。从分子层面对两材料相互作用后的结构和属性的了解, 为促进生物高分子复合纳米材料喷纺制备提供了理论与实验依据。

参考文献

- Boonpavanitchakul K, Pimpha N, Kangwansupamonkon W, Magaraphan R. *Eur Polym J*, 2020, 130: 109649
- Liu Q, Wang F, Li Y, Yu H, Ma Q, Gu Z. *Sci Sin-Chim*, 2019, 49: 1014–1029
- Li J, Tian X, Hua T, Fu J, Koo M, Chan W, Poon T. *ACS Appl Bio Mater*, 2021, 4: 4014–4038
- Peng X, Dong K, Ye C, Jiang Y, Zhai S, Cheng R, Liu D, Gao X, Wang J, Wang ZL. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba9624
- Li T, Song J, Zhao X, Yang Z, Pastel G, Xu S, Jia C, Dai J, Chen C, Gong A, Jiang F, Yao Y, Fan T, Yang B, Wägberg L, Yang R, Hu L. *Sci Adv*, 2018, 4: eaar3724
- Wang L, Gao Y, Xiong J, Shao W, Cui C, Sun N, Zhang Y, Chang S, Han P, Liu F, He J. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 606: 961–970
- Kenawy E, Omer AM, Tamer TM, Elmeligy MA, Eldin MSM. *Int J Biol Macromol*, 2019, 139: 440–448
- Locilento D A, Mercante L A, Andre R S, Mattoso L H C, Luna G L F, Brassolatti P, Anibal F de F, Correa D S. *J Nanomater*, 2019, 2019
- Hauser CAE, Maurer-Stroh S, Martins IC. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5326–5345
- Gao X, Gou J, Zhang L, Duan S, Li C. *RSC Adv*, 2018, 8: 8181–8189
- Calamak S, Erdoğan C, Özalp M, Ulubayram K. *Mater Sci Eng-C*, 2014, 43: 11–20
- Meinel L, Hofmann S, Karageorgiou V, Kirker-Head C, McCool J, Gronowicz G, Zichner L, Langer R, Vunjak-Novakovic G, Kaplan DL. *Biomaterials*, 2005, 26: 147–155
- Wray LS, Hu X, Gallego J, Georgakoudi I, Omenetto FG, Schmidt D, Kaplan DL. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2011, 99B: 89–101
- Xu X, Jiang L, Zhou Z, Wu X, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 4331–4337
- Pan Y, Huang X, Shi X, Zhan Y, Fan G, Pan S, Tian J, Deng H, Du Y. *Carbohydrate Polym*, 2015, 133: 229–235

- 16 Dorishetty P, Balu R, Sreekumar A, de Campo L, Mata JP, Choudhury NR, Dutta NK. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 9257–9271
- 17 Narita C, Okahisa Y, Yamada K. *J Cleaner Prod*, 2019, 234: 200–207
- 18 Lai GJ, Shalumon KT, Chen SH, Chen JP. *Carbohydrate Polym*, 2014, 111: 288–297
- 19 Ming J, Zuo B. *Mater Chem Phys*, 2012, 137: 421–427
- 20 Liu H, Gough CR, Deng Q, Gu Z, Wang F, Hu X. *Int J Mol Sci*, 2020, 21: 4019
- 21 Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2322–2330
- 22 Sinha-Ray S, Zhang Y, Yarin AL, Davis SC, Pourdeyhi B. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2357–2363
- 23 Liu F, Liu C, Zheng B, He J, Liu J, Chen C, Lee IS, Wang X, Liu Y. *Polymers*, 2020, 12: 69
- 24 Varshney N, Sahi AK, Poddar S, Mahto SK. *Int J Biol Macromol*, 2020, 160: 112–127
- 25 Wang F, Wu H, Venkataraman V, Hu X. *Mater Sci Eng-C*, 2019, 104: 109890
- 26 Wang F, Jyothirmayee Aravind SS, Wu H, Forys J, Venkataraman V, Ramanujachary K, Hu X. *Mater Sci Eng-C*, 2017, 79: 728–739
- 27 Salas C, Ago M, Lucia LA, Rojas OJ. *Reactive Funct Polym*, 2014, 85: 221–227
- 28 Magaz A, Roberts AD, Faraji S, Nascimento TRL, Medeiros ES, Zhang W, Greenhalgh RD, Mautner A, Li X, Blaker JJ. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 4542–4553
- 29 Kolbasov A, Sinha-Ray S, Joidode A, Hassan M A, Brown D, Maze B, Pourdeyhi B, Yarin A L. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 323–333
- 30 Sadat A, Joye IJ. *Appl Sci*, 2020, 10: 5918
- 31 Ghimire H, Garlapati C, Janssen EAM, Krishnamurti U, Qin G, Aneja R, Perera AGU. *Cancers*, 2020, 12: 1708
- 32 Wang Q, Tang Y, Yang Y, Zhao J, Zhang Y, Li L, Wang Q, Ming J. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2020, 229: 117937
- 33 Herrero AM, Jiménez-Colmenero F, Carmona P. *Int J Food Sci Tech*, 2009, 44: 711–717
- 34 Yao M, Su D, Wang W, Chen X, Shao Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38466–38475
- 35 Nogueira GM, Weska RF, Vieira Jr. WC, Polakiewicz B, Rodas ACD, Higa OZ, Beppu MM. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 617–623
- 36 Souza MA, Oliveira JE, Medeiros ES, Glenn GM, Mattoso LHC. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15: 5628–5636
- 37 Wang HL, Zhang X, Wang N, Li Y, Feng X, Huang Y, Zhao CS, Liu ZL, Fang MH, Ou G, Gao HJ, Li XY, Wu H. *Sci Adv*, 2017, 3: 9
- 38 Kweon HY, Um IC, Park YH. *Polymer*, 2001, 42: 6651–6656
- 39 Wu RL, Wang XL, Wang YZ, Bian XC, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 7132–7136
- 40 Vasconcelos A, Freddi G, Cavaco-Paulo A. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1299–1305
- 41 Gao Y, Zhang J, Su Y, Wang H, Wang XX, Huang LP, Yu M, Ramakrishna S, Long YZ. *Mater Horiz*, 2021, 8: 426–446
- 42 Xue Y, Wang F, Torculas M, Lofland S, Hu X. *ACS Biomater Sci Eng*, 2019, 5: 6361–6373
- 43 Wang F, Li Y, Gough CR, Liu Q, Hu X. *Int J Mol Sci*, 2021, 22: 1871
- 44 Liu Q, Wang F, Gu Z, Ma Q, Hu X. *Int J Mol Sci*, 2018, 19: 3309
- 45 Srinivasan S, Chhatre SS, Mabry JM, Cohen RE, McKinley GH. *Polymer*, 2011, 52: 3209–3218
- 46 Wongkanya R, Chuysinuan P, Pengsuk C, Techasakul S, Lirdprapamongkol K, Svasti J, Nooeaid P. *J Sci-Adv Mater Devices*, 2017, 2: 309–316
- 47 Guerrero P, Kerry JP, de la Caba K. *Carbohydrate Polym*, 2014, 111: 598–605
- 48 Wang F, Zhou L, Zhou J, Gu X, Feng Y. *J Therm Anal Calorim*, 2010, 102: 69–74
- 49 Chen H, Pyda M, Cebe P. *Thermochim Acta*, 2009, 492: 61–66
- 50 Hu X, Cebe P, Weiss AS, Omenetto F, Kaplan DL. *Mater Today*, 2012, 15: 208–215
- 51 Fox Jr. T G, Flory PJ. *J Appl Phys*, 1950, 21: 581–591
- 52 Gordon M, Taylor JS. *J Appl Chem*, 1952, 2: 493–500
- 53 Cai B, Gu H, Wang F, Printon K, Gu Z, Hu X. *Ultrasons Sonochem*, 2021, 79: 105800
- 54 Yu HY, Wang F, Liu QC, Ma QY, Gu ZG. *Acta Physico-Chim Sin*, 2017, 33: 344–355

Preparation, structure and properties of soy protein and silk fibroin composite nanofiber membrane by jet spinning

Futian Yang^{1,2}, Bowen Cai^{1,2}, Hang Heng¹, Hanling Gu^{1,2}, Fang Wang^{1*}

¹ Center of Analysis and Testing, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

² School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: wangfang@njnu.edu.cn)

Abstract: It is a hot topic in science nowadays and of great practical significance for developing abundant green natural resources and their applications in the research of biomedicine and tissue engineering. This article successfully prepared the biocompatible and biodegradable soy protein and silk fibroin composite nanofiber membrane by spinning technique. The apparent morphologies, structural changes and interactions of the two materials were characterized by scanning electron microscopy, Raman and Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis were used to investigate the blending properties of the two phases. The water retention, *in vitro* degradation, and cytocompatibility of the composite films were also evaluated. The results showed mainly hydrogen bond interactions between silk fibroin and soy protein molecular chains, which had thermodynamic compatibility and showed good morphology and thermal properties of nanofibers. With the increase of soybean protein content, the β -sheet content of the composite nanofiber membrane increases gradually. At the same time, the glass transition temperature decreases, the specific heat capacity increases a little more, and the water retention ability increases as well as the enzymatic degradation speed. Simultaneously, compared with pure silk fibroin, soy protein/silk fibroin composite nanofiber membrane can provide a better environment for cell adhesion and proliferation, which can be used as a wound dressing and drug delivery system. Especially, the composite fiber membrane containing 60% soy protein showed the strongest cell activity. This study provides a new view for preparing natural materials such as silk fibroin and soy protein and supplies the experimental and theoretical basis for the wide applications of green natural resources.

Keywords: jet spinning, soy protein isolate, silk fibroin, nanofibers, composite polymer materials, wound dressing, drug delivery system

doi: [10.1360/SSC-2021-0234](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0234)