http://pmse.scu.edu.cn

丝胶多肽水溶液静电纺纳米纤维的制备及抗氧化性

韩璐[1]，周伟涛[1,2]，谭宇浩[3]，李勇[1,4]，杜姗[3]，曹长青[5]

（1. 中原工学院 纺织服装产业研究院，河南 郑州 451191；2. 中原工学院 纺织行业纳米纤维技术重点实验室，河南 郑州 451191；
3. 中原工学院 纺织学院，河南 郑州451191；4. 中原工学院 郑州市绿色染整技术重点实验，河南 郑州 451191；
5. 河南省科学院化学研究所有限公司，河南 郑州450046）

摘要：为了实现废弃丝胶绿色、高质资源化利用，以水为溶剂，利用回收丝胶蛋白多肽（RSP）配置不同浓度溶液，研究其溶液特性与静电纺丝可纺性，重点考察了RSP水溶液的稳定性、稳态流变行为及表面张力，并借助扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪表征了RSP制品的微观形貌及结构。结果表明，RSP溶液浓度可达70%，远高于普通静电纺丝溶液浓度（10%~20%），溶液稳定性良好，且RSP溶液浓度对其稳态流变行为和表面张力影响显著；通过改变RSP浓度（40%~70%）可以实现产品形貌调控，60% RSP水溶液可纺性最佳，RSP纳米纤维成型良好、表面光滑，纵面呈现明显的扁平带状结构，其纤维分布均匀、平均直径为814.84 nm；结构以无规卷曲和α螺旋为主。此外，探讨了RSP纳米纤维作为固态面膜功能层的可行性，其对1,1-二苯基-2-三硝基苯肼（DPPH）自由基和超氧阴离子自由基的清除能力分别达67.82%和52.68%，具有较强的抗氧化效果，是一种理想的固态面膜材料。

关键词：丝胶蛋白多肽；水性溶液；溶液性质；静电纺丝可纺性；抗氧化性
中图分类号：TQ340.64 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0060-08

蚕丝轻柔爽滑、光泽自然亮丽，且吸湿透气，是高端纺织原料之一。我国是世界上最主要的蚕丝生产国，生丝年均产量约70万吨，占比超世界总产量的75%[1]。蚕丝是由芯部的丝素（SF，65%~85%）和表层的丝胶（SS，15%~35%）组成，但包覆的SS有损于SF光泽、手感，需经精炼去除。长期以来，行业重视SF的品质和产量，但SS作为废弃物未能得到与之同等的关注。且蚕丝精炼过程中，SS废水排放易造成环境污染和资源浪费，因此，废弃SS的绿色资源化应用刻不容缓。

蚕丝脱胶方法主要有碱溶液脱胶、酸溶液脱胶、蛋白酶溶液脱胶及高温高压水脱胶等方法[2]，脱胶后废水经透析-提纯等处理可得到不同相对分子质量的SS。这些再生SS具有高吸湿-保湿性、良好的生物相容性和伤口愈合性[3]，已被报道作为可降解功能材料应用于纤维改性[4]、生物医用及美妆材料[5,6]。例如SS溶液作为功能整理剂可改善聚酯织物的亲水性和导电性，赋予改性聚酯针织物良好的舒适性[4]；具有空间网络结构的SS基凝胶膜展现出良好的载药性、可调节的药物控释速率及促进伤口愈合性[7]。但这些均属于非纤维形态的应用研究，而纯SS纺丝成型相关报道较少。张显华等[8]实现了质量浓度6%~8%SS溶液的静电纺丝，制备了直径为114~430 nm的纳米纤维；Khan等[9]以三氟乙酸（TFA）为溶剂，制备并表征了SS粉基静电纺纳米纤维，其纺丝液浓度在22%左右。以上研究证明了SS

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0142
收稿日期：2023-08-29
基金项目：河南省自然科学基金资助项目（242300421470）；河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目（232102230155）；河南省青年骨干教师计划（2021GGJS108）；河南省研究生优质课程《纺织物理》（YJS2024KC17）；河南省科学院院级项目（220603110，230603003，230503005）。
通讯联系人：周伟涛，主要从事高分子材料再生、功能化改性应用及智能可穿戴纺织品研究，E-mail: weitao.zhou@zut.edu.cn；
杜姗，主要从事蚕丝基功能材料研究，E-mail：dushan@zut.edu.cn

静电纺丝的可行性，但存在溶液浓度稀、纺丝效率低，且高分子量的SS提取及纺丝过程繁琐的问题。而相对分子质量小的SS多肽易提取，通过酸、碱、酶水解均可制得，且相较于SS具有更高的抑菌、抗氧化活性[10]。目前，丝胶蛋白多肽静电纺丝的报道尚少。因此，亟需开发绿色、SS多肽静电纺丝技术，并拓展其产品用途。

本文以水为溶剂，配置回收的丝胶蛋白多肽（RSP）溶液，重点研究其溶液存放稳定性、流变性及表面张力等溶液特性，探究其静电纺丝可纺性，分析所纺制品成型规律及结构变化；并测试所制RSP纳米纤维膜的抗氧化性能，探讨所制RSP纳米纤维作为固态面膜的可行性。

1　实验部分

1.1　主要原料

回收丝胶蛋白多肽：实验室自制粉末，M_n=1000~2000；1,1-二苯基-2-三硝基苯肼（DPPH）、95%乙醇、Tris-HCl缓冲液（pH=8.2）和邻苯三酚溶液：上海麦克林生化科技有限公司；稀盐酸（1%）、去离子水：实验室自制。

1.2　RSP溶液配制及稳定性

将一定量RSP溶于30 mL去离子水中，室温400 r/min充分搅拌12 h至完全溶解，经静置消泡得质量分数为40%，50%，60%和70%的RSP水溶液。将上述不同浓度RSP水溶液置于20 mL样品瓶，并存放在4 ℃，观察溶液流动性随时间的变化，作为评价溶液存放稳定性的依据。

1.3　静电纺丝

将8 mL不同浓度的RSP纺丝液置于10 mL注射器中于HD-2335型静电纺丝机（北京永康乐业发展有限公司）进行纺丝实验，所用毛细管内径0.6 mm，接收装置为包裹铝箔纸的滚筒（转速为140 r/min）。纺丝时的电场强度为25 kV，接收距离为18 cm，流量为0.1 mm/min。所有纺丝实验均在室温(24±2) ℃和相对湿度28%±3%下进行。

1.4　测试与表征

1.4.1　RSP水溶液稳态流变行为分析：采用AT ARI500ex型流变仪（美国TA公司），于30 ℃测定RSP水溶液的表观黏度，测试时的溶液为2 mL、间隙为1000 μm、剪切速率范围为0.01~100 s^{-1}。

1.4.2　RSP水溶液表面张力测试：采用TRACKERS全自动界面流变仪（法国泰克利斯仪器公司）测定RSP水溶液在200 s内的表面张力变化，连续测量3次，取平均值。

1.4.3　结构表征：采用Phenom Pure型扫描电子显微镜（SEM，上海飞纳科学仪器有限公司）观察不同浓度RSP静电纺产品的形貌，加速电压为5 kV，拍摄前样品喷金60 s。SEM照片中随机选取100个样本，用Nano Measure粒径分析软件测量统计其尺寸。

采用溴化钾压片法于ALPHA II型红外光谱仪（德国布鲁克公司）测试不同浓度RSP静电纺制品的特征谱带，以表征其构象变化。扫描分辨率为2 cm^{-1}，波数范围为400~4000 cm^{-1}。

1.4.4　抗氧化性测试：抗氧化活性常用方法有DPPH自由基清除法和超氧阴离子自由基清除法。将所制备的RSP纳米纤维膜溶于去离子水中，静置24 h，取其上清液于Lambda 1050+型紫外分光光度计（美国珀金埃尔默股份有限公司）进行抗氧化性能测试。

（1）对DPPH自由基清除能力的测定：配置2×10^{-4} mol/L的DPPH溶液，分别加入不同质量浓度的RSP溶液和DPPH溶液，强烈振荡后放于暗处静置30 min，于517 nm处分别测定各反应液的吸光度值，按式(1)计算样品对DPPH自由基的清除率（SR），

$$SR=1-\frac{A_1-A_2}{A_3} \tag{1}$$

式中：A_1——样液与DPPH试剂混合液的吸光度值；A_2——样液与95%乙醇混合液的吸光度值；A_3——DPPH试剂与去离子水混合液的吸光度值。

（2）对$\cdot O_2^-$自由基抑制率的测定：将5 mL Tris-HCl缓冲溶液加入具塞试管中，先置于25 ℃水浴中预热20 min，然后加入2 mL待测液和0.5 mL浓度为5 mmol/L的邻苯三酚溶液，摇匀后放入25 ℃的水浴中反应4 min，于320 nm处分别测定各反应液的吸光度值，样品对$\cdot O_2^-$的抑制率（R）计算如式(2)

$$R=1-\frac{A_4-A_5}{A_6} \tag{2}$$

式中：A_4——待测液和邻苯三酚溶液混合后的吸光度值；A_5——以HCl替代邻苯三酚的吸光度值；A_6——用去离子水代替待测液的吸光度值。

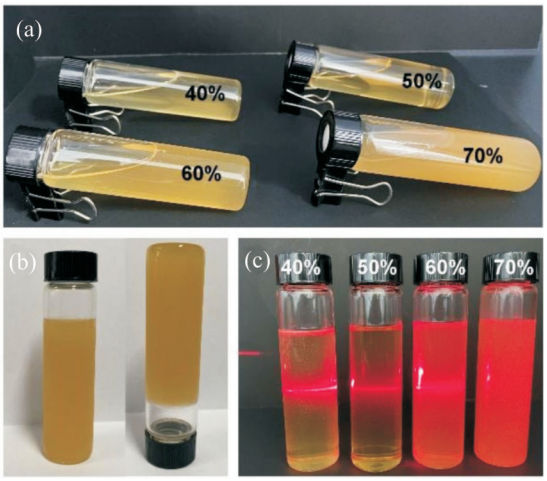


Fig. 1 Stability of RSP aqueous solutions: (a) tilt photos of RSP aqueous solutions with different concentrations; (b) digital photo of RSP gel with a concentration of 70% (4 ℃, 10 d); (c) image showing the laser beam penetrating through RSP aqueous solutions

2 结果与讨论

2.1 RSP水溶液稳定性

SF水溶液易凝胶丧失流变性，连续静电纺丝困难[11]。RSP水溶液稳定性是其能够静电纺丝的前提，RSP水溶液放置稳定性测试结果如Fig.1所示。可以看出，现配的RSP水溶液分散稳定，呈淡黄色，且随着浓度增加颜色不断加深(Fig.1(a))，最高浓度可达70%。浓度低于60%时，溶液透亮，说明RSP完全溶解，可能是由于RSP相对分子质量较低(≤2000)，且富含亲水性基团，如—NH_2，—COOH，—OH等。但70%溶液略显浑浊(Fig.1(a))，可能是浓度过高，RSP饱和形成较大的胶束所致。放置10 d后，70% RSP溶液完全凝胶，样品倒立不发生流动(Fig.1(b))，这主要是放置中RSP分子链中的极性基团形成稳定的氢键网络结构，致使其变性形成水凝胶[7]。在4 ℃存放28 d后，与凝胶的70% RSP溶液相比(无丁达尔现象)，浓度≤60%的RSP溶液展示较明显的激光通路(丁达尔现象)，表明其具有一定的放置稳定性(Fig.1(c))。可见，浓度≤70%的RSP水溶液具有一定的放置稳定性(高于70%，无法形成溶液)，能够满足连续纺丝的要求。

2.2 RSP水溶液稳态流变行为及表面张力

溶液性质是影响静电纺丝可纺性的关键因素，30 ℃时RSP水溶液的溶液特性如Fig.2所示。RSP浓度与溶液表观黏度之间的双对数关系如Fig.2(a)所示。可以看出，RSP溶液的稳态流变行为受溶液浓度影响较大(Fig.2(a))。随着RSP浓度增加(40%~50%，60%~70%)，溶液表观黏度增大，这是由于单位水溶剂中RSP浓度增加，分子链变得拥挤，相邻各链间作用增加所致，这与胡学超团队报道一致[12]。50%和60% RSP溶液曲线较为相近，原因有待进一步分析。40% RSP水溶液表观黏度起初随剪切速率有所波动，后趋于恒定(Fig.2(a))。这可能是由于起初阶段RSP在水中以单分子、聚集体及胶束等形式存在，且RSP相对分子质量较低且分散性大，受到剪切力作用展现出一定的波动性；后期水溶液中RSP分子链分散均匀，黏度趋于稳定。50%~70% RSP溶液表观黏度随剪切速率增加而减

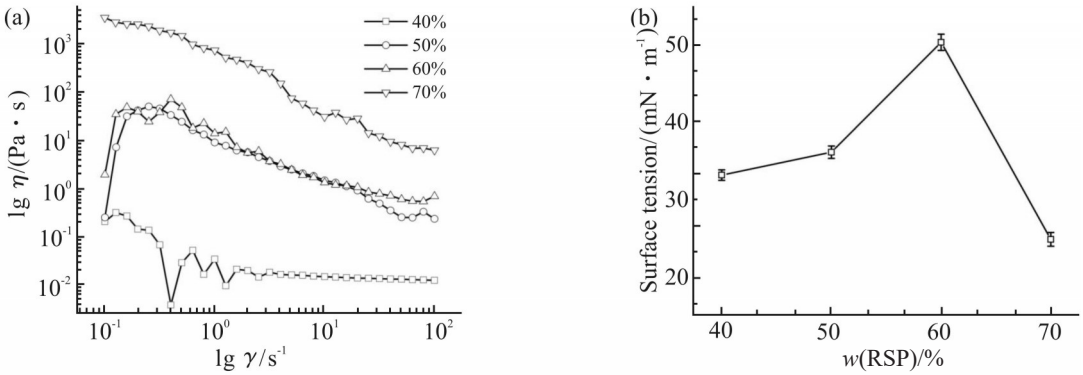


Fig. 2 Characteristics of RSP aqueous solutions
(a): lg-double relationship between RSP concentration and apparent viscosity of RSP aqueous solutions;
(b): surface tension of RSP aqueous solutions with different concentrations

小(Fig.2(a)),流体表现出明显的剪切变稀特征,归属于非牛顿流体中的假塑性流体[13],有利于RSP水溶液在静电纺丝过程中从毛细管挤出和静电牵伸成型。

RSP水溶液的表面张力测试结果如Fig.2(b)所示。可以看出,RSP水溶液浓度对其表面张力影响显著,随着RSP浓度增大,溶液表面张力先增加后减小。40% RSP水溶液表面张力约为36.36 mN/m,远低于水的表面张力(72 mN/m),这是由于RSP具有两亲性,极性基团受到水分子作用力,使其在溶液表面做定向排列,而非极性端易与气相作用,表面张力低,故RSP溶液表面张力低于水。浓度增加至50%,RSP水溶液表面张力略有增加,为44.04 mN/m,可能是由于RSP分子链间形成氢键,但氢键数量较少且相对分子质量低,致使溶液表面张力增加不明显。60% RSP水溶液表面张力增加明显,达最大值49.94 mN/m,这是由于RSP分子链足够多,链间形成大量的氢键所致。继续增大RSP浓度至70%,水溶液表面张力反而下降,仅为28.83 mN/m,这可能是由于RSP浓度过高,由于其双亲结构局部形成大量的胶束,弱化水分子和水分子与RSP氢键的作用,导致其表面张力下降[14]。表面张力与浓度的关系将有助于进行RSP水性溶液静电纺丝可纺性研究。

2.3　RSP水溶液静电纺丝可纺性

RSP水溶液静电纺制品的形貌如Fig.3所示。可以看出,RSP水溶液浓度对静电纺丝可纺性影响显著。浓度<40%,接收板形成大量液滴,无法纺丝。40% RSP水溶液纺丝过程顺利,可以看到明显的纺丝射流被电场牵伸,具有较高的接收效率,但SEM照片显示制品形貌为大小不一的球状颗粒物(平均直径1.10 μm),未发现有纤维状产物,不具备可纺性;且微球表面具有明显的不规则凹陷(Fig.3(a)),这是由于纺丝液浓度过低,不能形成连续的丝条,且黏度和表面张力低(Fig.2(a, b)),成型过程中包裹空气形成空心微球,拍SEM抽真空致使微球干瘪,与谭宇浩等报道一致[15]。50% RSP水溶液可纺性明显改善,射流在泰勒锥表面形成后在高压静电场中受到电场力拉伸,可以得到部分成型良好的RSP纳米纤维(平均直径502.16 nm),但同时存在大量的粗节及纺锤体(Fig.3(b)),可能是RSP分子链间结合力不匀,部分区域链段形成稳定的氢键,而其它区域作用力弱(与表面张力分析结果一致,Fig.2(b)),牵伸中存在变速点差异化分布所致[16]。60% RSP水溶液可纺性最佳,Fig.3(c)中可见成型良好、表面光滑的RSP纳米纤维,其平均直径为814.84 nm,分布均匀,纵面呈现明显的扁平带状结构(Fig.3(c)插图)。有研究表明,扁平带状结构纳米纤维透气性更强[17],这也可能利于其在固态面膜领域的应用。继续增大RSP浓度至70%,仍能得到纤维状形貌,但纤维呈断裂状不连续,且分散性差,这可能是由于RSP浓度过高,表观黏度大,氢键结合力弱,与表面张力低原因一致(Fig.2(b)),致使最终成型纤维断裂。这种断裂状RSP纳米纤维由于其均匀分散性差不利于其面膜领域的应用。

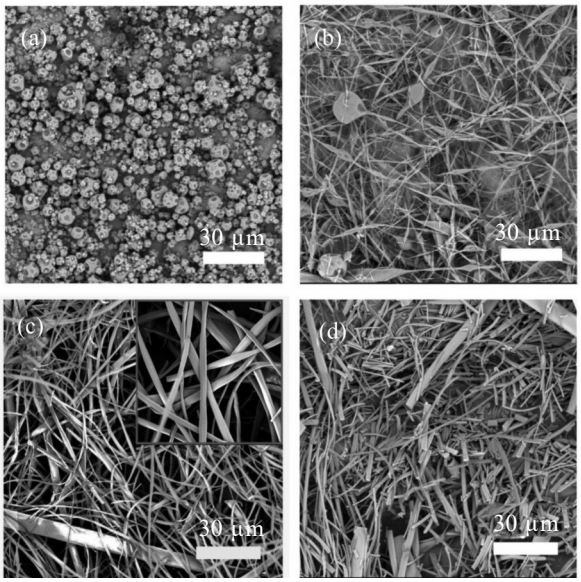


Fig. 3 Morphologies of RSP electrospinning products at aqueous solution of (a) 40%, (b) 50%, (c) 60% and (d) 70%

2.4　不同RSP静电纺丝制品的结构

Fig.4为不同浓度RSP静电纺制品的红外光谱。所有样品均在3000~3500 cm^{-1}显示明显的吸收峰,归属于RSP中N—H的伸缩振动。RSP制品特征吸收峰主要出现在1630~1650 cm^{-1}(酰胺I)、1520~1540 cm^{-1}(酰胺II)和1230~1270 cm^{-1}(酰胺III),但不同成型样品酰胺I和酰胺II的特征峰位置略有变化,表明不同成型样品蛋白质构象发生细微改变。RSP静电喷涂微球(40%)酰胺I和酰胺II主峰位置在1646 cm^{-1}和1543 cm^{-1}处(Fig.4(a)),分别归

属于羰基（C=O）的伸缩振动和C—N伸缩振动，表明其构象以无规卷曲和α螺旋结构为主。纺锤体棒状RSP（50%）和扁平带状RSP纳米纤维（60%）的酰胺I和II特征峰均出现在1655 cm^{-1}和1546 cm^{-1}附近(Fig.4(b, c))，表明其主要构象为无规卷曲和α螺旋。但酰胺II特征峰均发生略微偏移（1531~1534 cm^{-1}），表明其有发生β折叠转变的趋势，可能是电场牵伸所致。此外，RSP静电喷涂微球（40%）和碎裂状纤维（70%）在1646 cm^{-1}出现微弱的小肩峰(Fig.4(d))，归属于C—O伸缩振动，表明有少量β折叠构象存在。以无规卷曲和α螺旋为主的结构易于溶胀、溶解及释放，可满足固态面膜的需要。

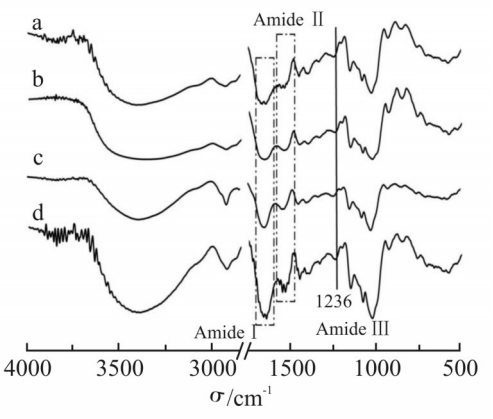


Fig. 4 FT-IR spectra of various RSP electrospinning products with different concentrations(a: 40%; b: 50%; c: 60; d: 70%)

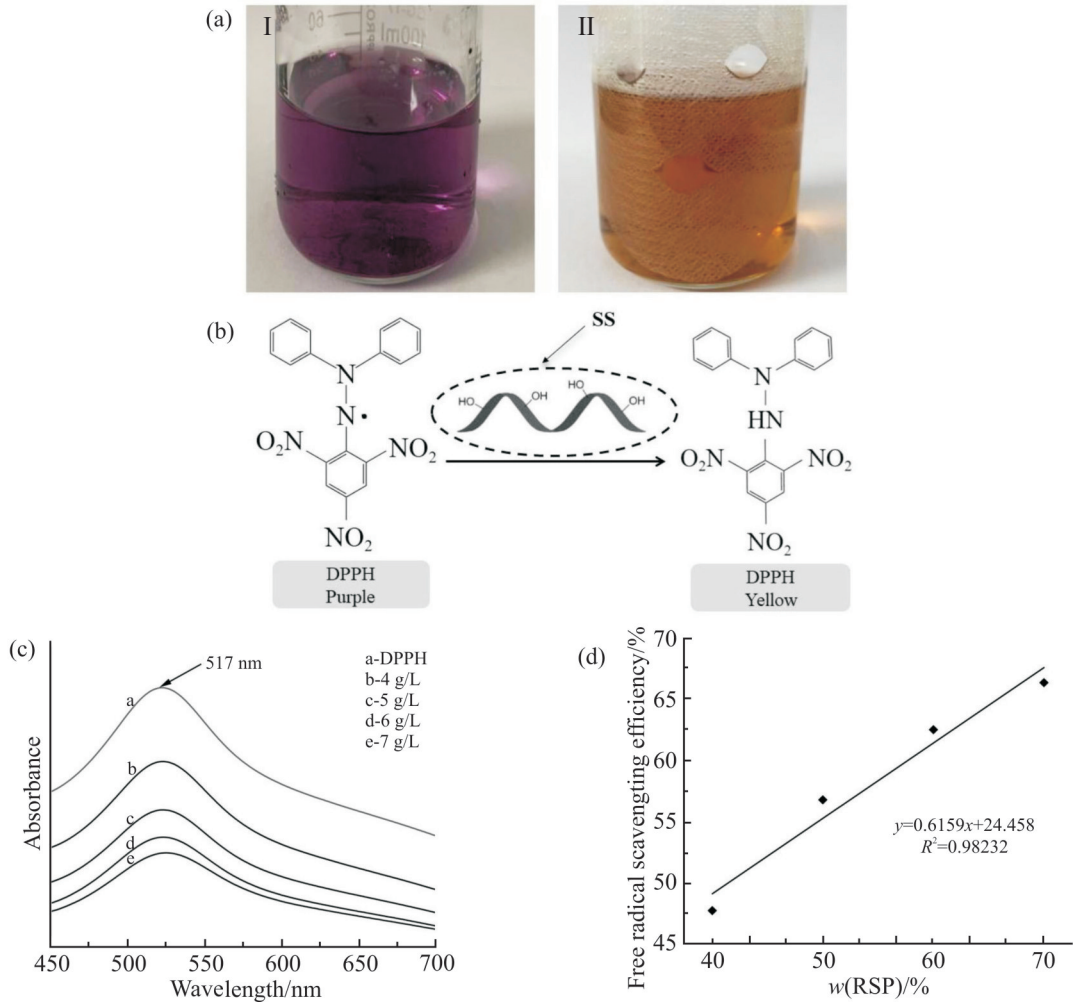


Fig. 5 Effects of RSP dosage on DPPH free radical scavenging properties

(a): digital images showing the color changes of the DPPH solution before and after adding RSP nanofiber membranes (I is DPPH free radical solution, II is the solution after adding RSP membrane for 5 min, the amount of RSP membrane is 6 g/L); (b) schematic illustration of DPPH free radical scavenging of RSP; (c) UV-vis spectra of the DPPH solutions with different RSP contents; (d) relationship between RSP content and DPPH free radical scavenging performance

2.5　RSP纳米纤维膜的抗氧化性能

以DPPH为目标物，利用显色反应来检测RSP纳米纤维膜的抗氧化性，其对DPPH自由基清除效果如Fig.5所示。所配置DPPH原液呈深紫色，加入RSP膜5 min后溶液由深紫色变为淡黄色(Fig.5(a))，表明其具有强的DPPH自由基清除能力。其机理是RSP链间以非晶结构为主（Fig.5(b)），存在大量自由还原基团和次生代谢物，这些物质在溶液中能够提供H原子或电子，DPPH自由基接受电子或者氢离子形成稳定的反磁性分子[18]；不同用量RSP纳米纤维-DPPH溶液的UV-Vis光谱如Fig.5(c)所示，其最大吸收波长位于517 nm处，其强度的变化可以说明DPPH自由基被还原消除的程度，强度越低，自由基消除能力越强。可以看出,随着RSP用量增加，517 nm处吸收峰强度梯次降低(Fig.5(c))，说明其对DPPH自由基的清除效率逐渐增强，这是由于RSP用量增加，自由还原基团和次生代谢物浓度越高，致使更多的DPPH自由基被消除；为了定量说明其对DPPH自由基清除性能，RSP纳米纤维用量与DPPH自由基清除率的关系如Fig.5(d)所示。4 g/L RSP纳米纤维膜对DPPH自由基清除率可达47.86%，随着RSP膜量的增加，DPPH自由基清除率持续提高，且符合线性关系y=0.6159x＋24.458，具有高的可信度（R^2=0.98%）。可见，RSP膜用量与DPPH自由基清除率呈正相关的关系，其清除效率可通过RSP膜用量进行调控。7 g/L RSP纳米纤维膜对DPPH自由基的清除效率高达67.82%(Fig.5(d))。以上结果可见，RSP纳米纤维膜能有效清除DPPH自由基，具有优异的抗氧化性，且DPPH清除率可由RSP膜用量调控，具有作为固态面膜的可行性。

邻苯三酚自氧化反应检测材料抗氧化活性的方法简单、灵敏，其检测原理是利用邻苯三酚在弱碱性条件下能发生自氧化反应，生成超氧阴离子自由基（$\cdot O_2^-$），和中间产物红倍酚(见Fig.6(c))，抗氧化剂可消耗体系中的$\cdot O_2^-$，通过检测中间产物浓度（在320 nm处吸收峰强度）变化，间接检测$\cdot O_2^-$清除能力。所制RSP纳米纤维对超氧阴离子自由基清除性能如Fig.6所示。可以看出，加入RSP纳米纤维后，测试液在320 nm处出现了明显的中间产物红倍酚的吸收峰，表明其对$\cdot O_2^-$有一定的清除能力；且随着RSP用量的增加，320 nm处的吸收峰明显增强(Fig.6(a))，这是由于溶液中RSP主链中含有自由还原基团和次生代谢物，这些物质作为抗氧化剂快速与超氧阴离子自由基反应，致使中间产物红倍酚浓度增加(见Fig.6(c))。RSP用量与超氧阴离子自由基清除率的定量关系见Fig.6(b)。可以看出，RSP用量对$\cdot O_2^-$清除率影响明显，且随着RSP用量增

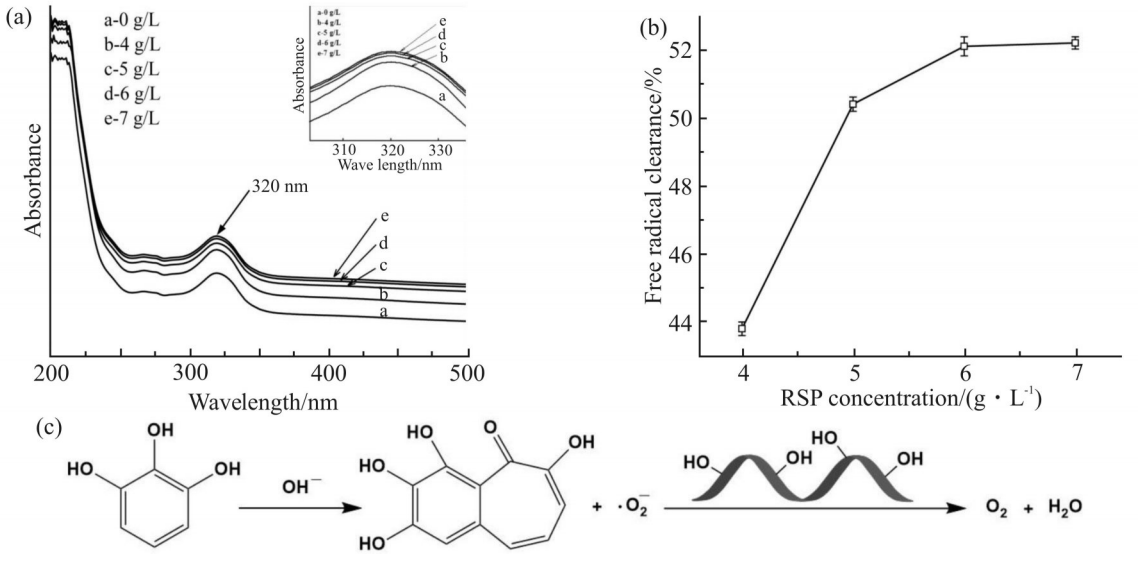


Fig. 6 Superoxide anion free radical scavenging ability of as-fabricated RSP nanofibers

(a): UV-vis spectra of the testing solutions with different RSP nanofiber contents; (b): superoxide anion radical scavenging rate of the as-fabricated RSP nanofibers in the testing solution; (c): schematic illustration of superoxide anion free radical scavenging of RSP

加，$\cdot O_2^-$清除率先增加后趋于稳定。4 g/L RSP纳米纤维对超氧阴离子自由基的清除率为43.81%；RSP纳米纤维用量增至5 g/L，$\cdot O_2^-$清除率提升至50.42%，增幅达6.61%；6 g/L时，$\cdot O_2^-$清除率达最大值52.18%；继续增加RSP用量，对超氧阴离子的清除率趋于平缓，表明其具有一定的饱和性。RSP纳米纤维对超氧阴离子自由基表现出优异清除能力，表明其在固态面膜领域具有广阔的应用前景。

3 结论

通过探究RSP水溶液的放置稳定性、流变和表面张力等特性，结合不同浓度溶液纺丝样品形貌分析了RSP水溶液的静电纺丝可纺性。结果表明，RSP水溶液良好的稳定性（≥7 d），溶液表面张力随着RSP浓度增大先增加后减小，60%的RSP膜呈现光滑均匀的带状结构，所制备的固态面膜具有较强的抗氧化性能，对DPPH自由基和超氧阴离子自由基均具有优异的清除性能，6 g/L纳米纤维膜的清除率分别达到67.82%和52.18%。因此，RSP纳米纤维膜是一种生态友好型面膜新材料，适于开发RSP纳米纤维膜基速溶型固态面膜。

参考文献：

[1] 何樟勇, 李建琴, 顾国达, 等. 中国蚕丝供求测算与预测研究[J]. 蚕业科学, 2020, 46(3): 356-366.
He Z Y, Li J Q, Gu G D, *et al*. Research on estimation and prediction of Chinese silk supply and demand[J]. Sericulture Science, 2020, 46(3): 356-366.

[2] Zhao Z L, Zhang Y Q. Greener degumming production of layered sericin peptides from a silkworm cocoon and their physicochemical characteristics and bioactivities in vitro [J]. Journal of Cleaner Production, 2020，261: 121080.

[3] Zhang Y S, Chen H G, Li Y L, *et al*. A transparent sericin-polyacrylamide interpenetrating network hydrogel as visualized dressing material[J]. Polymer Testing, 2020, 87: 106517.

[4] El N R F, Mowafi S, Haggag K, *et al*. Evaluation of comfort attributes of polyester knitted fabrics treated with sericin [J]. Fibers and Polymers, 2019, 20: 1992-2001.

[5] Liu J, Shi L, Deng Y, *et al*. Silk sericin- based materials for biomedical applications[J]. Biomaterials, 2022, 287:121638.

[6] Jena K, Pandey J P, Kumari R, *et al*. Free radical scavenging potential of sericin obtained from various ecoraces of tasar cocoons and its cosmeceuticals implication[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 255-262.

[7] Chen C S, Zeng F, Xiao X，*et al*. Three-dimensionally printed silk-sericin- based hydrogel scaffold: a promising visualized dressing material for real- time monitoring of wounds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 33879-33890.

[8] Zhang X H, Khan M M R, Yamamoto T. Fabrication of silk sericin nanofibers from a silk sericin- hope cocoon with electrospinning method[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50: 337-347.

[9] Khan M M R, Tsukada M, Zhang X H, *et al*. Preparation and characterization of electrospun nanofibers based on silk sericin powders[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 3731-3736.

[10] 陶刚. 丝胶蛋白创伤修复材料的构建及功能研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
Tao G. Construction and functional study of sericin wound repair materials[D]. Chongqing: Southwest University, 2020.

[11] Eser C O, Yavas A. Effect of silk sericin pre- treatment on dyeability of woollen fabric[J]. Industria Textila, 2021, 72: 203-209.

[12] 杭怡春, 张耀鹏, 胡学超, 等. 再生丝素/丝胶蛋白水溶液的同轴干法纺丝[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2277-2280.
Hang Y C, Zhang Y P, Hu X C, *et al*. Coaxial dry spinning of regenerated fibroin/sericin aqueous solution[J]. Functional Material, 2011, 42(12): 2277-2280.

[13] Jang J M, Um C I. Effect of sericin concentration and ethanol content on gelation behavior, rheological properties, and sponge characteristics of silk sericin[J]. European Polymer Journal, 2017, 93: 14.

[14] 李泽朕, 刘昊, 徐沛瑶, 等. 超临界抗溶剂法制备金属氧化物纳米颗粒的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 125-130.
Li Z Z, Liu H, Xu P Y, *et al*. Research progress in preparation of metal oxide nanoparticles by supercritical solvent resistant method[J]. Material Guide, 2022, 36(3): 125-130.

[15] 谭宇浩, 杜姗, 韩璐, 等. 喷雾干燥结合紫外交联制备甲基丙烯酸缩水甘油酯改性丝胶中空微球及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 30-38.
Tan Y H, Du S, Han L, *et al*. Preparation and properties of GMA-modified sericin hollow particles by spray drying combined with ultraviolet cross- linking[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 30-38.

[16] Haider A, Haider S, Kang I. Comprehensive review summarizing

effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 11: 24.

[17] Si Y F, Guo C X, Xu X Y, *et al*. Bioinspired Janus all-natural electrospinning membranes with directional water transport as ecofriendly dry facial masks[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 7726-7738.

[18] Kumar J P, Mandal B B. Antioxidant potential of mulberry and non-mulberry silk sericin and its implications in biomedicine[J]. Free Radical Biology & Medicine, 2017, 108: 803-818.

Fabrication and Oxidation Resistance of Sericin Polypeptide Nanofibers via Electrospinning from Aqueous Solutions

Lu Han[1], Weitao Zhou[1,2], Yuhao Tan[3], Yong Li[1,4], Shan Du[3], Changqing Cao[5]

(*1.Research Institute of Textile and Clothing Industries, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. Key Laboratory of Nanofiber Yarn in Textile Industry, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 3. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 4. Zhengzhou Key Laboratory of Green Dyeing & Finishing Technology, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 5. Institute of Chemistry Co. Ltd, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China*)

ABSTRACT: With aim to achieve high quality resource utilization of waste sericin, the characteristics and electrospinnability of regenerated silk sericin polypeptides (RSP) aqueous solutions were investigated. The stability, steady rheological behavior and surface tension of RSP aqueous solutions were studied. The morphologies and structures of as-fabricated RSP products were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The concentration of RSP aqueous solution can reach 70%, which is much higher than that of conventional electrospinning (10%~20%). The RSP solutions have a good storing stability, and the concentration of RSP solution has significant effects on the steady-state rheological behavior and surface tension. The morphology of electrospun RSP products could be tuned by adjusting the concentration of RSP aqueous solution (40%~70%). The spinnability of 60% RSP aqueous solution is the best and the RSP nanofibers are well formed and distributed uniformly with smooth surface. Interestingly, the longitudinal surface shows an obvious flat band structure with the average width of 814.8 nm. The conformations of the RSP nanofibers are mainly of random coil and α helix. In addition, the feasibility using the as-fabricated RSP nanofibers as functional layer of solid mask was investigated. The RSP nanofibers have good scavenging abilities towards 1, 1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine (DPPH) and superoxide anion free radicals with a radical scavenging rate of 67.82% and 52.68%, respectively, indicating a strong antioxidant effect. The as-fabricated RSP nanofibers is an excellent candidate of solid mask material.

Keywords: sericin polypeptide; aqueous solution; solution characteristics; electrospinnability; oxidation resistance