

# 明胶基静电纺丝复合纤维材料的研究进展

吴奇霞<sup>1</sup>, 马建中<sup>1,2,3\*</sup>, 张雷<sup>1,2,3\*</sup>, 张文博<sup>2,3,4</sup>, 范倩倩<sup>1,2,3</sup>

[ 1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021; 4. 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021 ]

**摘要:** 明胶是一种来源广泛且价格低廉的天然高分子物质, 动物皮、骨及筋腱等生物来源和制革过程中产生的废革屑是其重要来源。明胶具有良好的生物相容性和可生物降解性, 已被广泛应用于柔性电子、医药等工业领域。静电纺丝法是制备微纳米级纤维的常用方法, 因其操作简便、成本低廉、条件温和等优势已成为制备微纳米级纤维材料的主要途径之一。静电纺丝法制备的明胶纤维具有大比表面积和长径比, 纤维膜的孔隙率和力学强度可调, 与其他物质复合纺丝后可获得传感、抗菌、自修复、过滤等性能, 极大地拓宽了其应用前景。该文综述了静电纺丝技术的发展现状、以明胶为原料制备复合纤维材料的工艺参数和复合方法及影响因素, 介绍了明胶基静电纺丝材料在众多领域中的应用现状; 最后, 展望了明胶基静电纺丝材料的发展趋势及应用前景。

**关键词:** 明胶; 静电纺丝; 复合纤维膜; 微纳米纤维; 研究进展

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)10-2189-11

## Research progress on gelatin-based electrospinning composite fiber materials

WU Qixia<sup>1</sup>, MA Jianzhong<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Lei<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Wenbo<sup>2,3,4</sup>, FAN Qianqian<sup>1,2,3</sup>

( 1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Provincial Collaborative Innovation Center of Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China )

**Abstract:** Gelatin, derived from biological sources such as animal skin, bone and tendons, as well as waste leather chips produced during the tanning process, is a natural polymer substance of low price and has been widely used in flexible electronics, medicine and other industrial fields because of its outstanding biocompatibility and biodegradability. Electrospinning technology, with the advantages of simple operation, low cost and mild conditions, has become one of the mostly common ways in preparation of micro- and nano-scale fiber materials. The gelatin fiber prepared by electrospinning exhibits large specific surface area, high length-diameter ratio, adjustability in porosity and mechanical strength, as well as properties of sensing, antibacterial, self-healing and after composite spinning with other substances, thus greatly expanding its application prospect. Herein, the development status of electrospinning technology as well as the process parameters and composite methods for preparation of gelatin-based composite fiber materials was summarized. The application status of gelatin-based electrospinning materials in many fields was then introduced. Finally, the development trend and application prospects of gelatin-based electrospinning materials were discussed.

**Key words:** gelatin; electrospinning; composite fiber films; micro- and nano-fibers; research progress

收稿日期: 2023-02-27; 定用日期: 2023-05-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230146

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073164); 中国博士后科学基金第 71 批面上资助(2022MD713772); 陕西省教育厅科研计划项目一般专项项目(22JK0295)

作者简介: 吴奇霞(1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1060745945@qq.com. 联系人: 马建中(1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 张雷(1989—), 男, 博士, E-mail: zhangleisust417@163.com.

明胶是胶原部分水解后得到的一类蛋白质，其氨基酸组成与胶原相似，且与胶原具有同源性，相对分子质量为 50000~100000，大部分来源于动物的皮、骨及筋腱<sup>[1-3]</sup>，还可从废革屑中提取<sup>[4-7]</sup>。相较于合成高分子材料，明胶生物相容性高，还具有来源广泛、价格低廉等优势。

1934 年，美国的 ANTON<sup>[8]</sup>提出了静电纺丝技术这一概念。该技术是指溶液或熔融物在电场力的作用下通过针头挤出，并随着静电斥力而拉伸变形产生“泰勒锥”，再不断延展并固化在接收器上形成纳米纤维并堆叠成纤维膜的工艺，具有反应条件温和、简便高效等特点。将明胶与静电纺丝技术相结合，并辅以其他材料改性，可以获得多种性能良好的纤维材料。明胶具有良好的生物相容性，因此明胶基静电纺丝复合纤维材料常在医疗行业中被用作伤口敷料、组织工程支架，从而避免人体出现免疫反应。食品级的明胶无毒、环保，可用于药物载体和食品包装行业。以明胶为原料制备的纤维膜柔性好，孔隙率可调，且对皮肤无刺激，可满足制作柔性电子器件的性能需求。然而，为改善明胶纤维的机械性能，现阶段研究者多以戊二醛作交联剂，而戊二醛的毒性阻碍着纤维材料的广泛应用；此外，大多静电纺丝纤维的制备仍局限于实验室内，且纤维形貌的稳定性较难控制，导致静电纺丝纤维材料的大规模生产无法实现。因此，通过探索更加多样化的明胶基静电纺丝方法、开发生物质基绿色交联剂，制备微观形貌可控、宏观性能优良的明胶基静电纺丝复合纤维材料，对医用材料、食品包装、柔性传感器等领域进一步发展具有重要现实意义。

本文介绍了静电纺丝技术的发展现状，总结了以明胶为原料制备复合纤维材料的工艺参数和复合方法，并详细介绍了明胶基静电纺丝材料在组织工程支架、柔性传感器、食品包装等领域中的应用。最后展望了明胶基静电纺丝材料的研究方向及发展前景。

## 1 制备明胶基复合纤维材料的静电纺丝技术

静电纺丝法的原理是将溶液通过毛细管挤出，再通过电场力的作用拉伸成一个锥体（即“泰勒锥”），并向收集装置飞去，伴随着喷射拉伸过程，溶剂挥发形成静电纺丝纤维，进而沉积堆叠形成纳米纤维膜。静电纺丝装置由注射泵、针头、高压电源及收集器 4 个部分组成<sup>[9]</sup>，其装置示意图见图 1。收集器又分为平板接收器和旋转接收器，在平板接收器上形成的纳米纤维具有随机取向性，而旋转接收器可以用来制备纤维具有一定取向性的纤维膜，因此用户可根据不同的需求选择相应的收集装置。

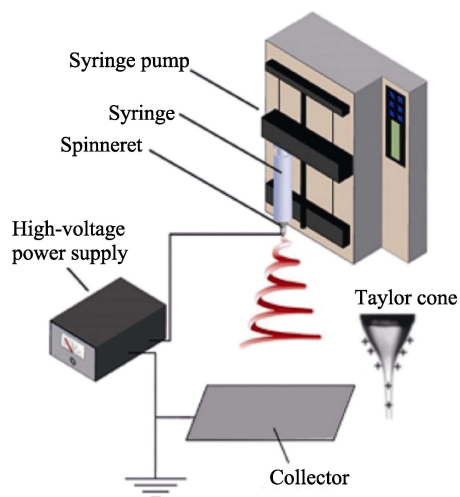


图 1 静电纺丝装置图<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Electrospinning device diagram<sup>[9]</sup>

### 1.1 传统静电纺丝技术

传统的静电纺丝法分为 3 种：共混共纺、单溶混纺和同轴共纺。共混共纺是指将多种高分子物质按一定比例配制纺丝溶液，并注入到一个注射器中，再通过同一个针头制备出组分均匀的纤维。该方法的特点是多种高分子物质可以在配制溶液的过程中相互作用，因此制备出的纤维同时具有多种物质的特性，这也是目前最常用的制备静电纺丝纤维的方法。在此基础上还发展出乳液电纺、多针头电纺、间隙电纺、磁力电纺、图案电纺、三维电纺等多种纺丝形式。第二种方法是单溶混纺，即将不同的高分子物质分别配制成纺丝溶液并注入到不同的注射器中，在纺丝过程中不同组分的溶液喷出并相互堆叠，形成纤维膜。这种方法的特点是各个组分的纳米纤维间不存在化学相互作用，仅仅为物理方面的相互罗列<sup>[10]</sup>。第三种方法是同轴共纺，该方法的关键在于其纺丝针头由同心但内径不同的两根毛细管组成，将两种不同的纺丝溶液分别注入到不同的管道后，可以形成具有芯鞘结构的纤维。同轴纺丝法与其他方法相比，解决了某些不可纺聚合物的纳米纤维制备难题<sup>[11]</sup>；同时，以芯提取和芯分离的方式除去纤维内层物质，可得到具有中空结构的纳米纤维，这使得制备复杂材料的可能性大大提高，现已广泛应用于组织工程<sup>[12]</sup>、环境工程<sup>[13]</sup>、能源<sup>[14]</sup>和生物传感<sup>[15]</sup>等领域。

### 1.2 新型静电纺丝技术

在传统静电纺丝技术的基础上，近几年又衍生出几种改良的静电纺丝技术，如微流体气喷纺丝法（MBS）、熔融静电纺丝书写法（MEW）和原位静电纺丝技术。

#### 1.2.1 微流体气喷纺丝法

微流体气喷纺丝法由南京工业大学陈苏教授课题组开发。该技术可实现超细纤维的制备（平均直

径为 65 nm), 从而构筑致密的、过滤效果更优的纤维膜<sup>[16]</sup>。该方法的原理是纺丝溶液通过压缩气体的吹喷形成射流, 进而收集到收集装置上形成纤维膜, 并通过调整原料的用量比和纺丝参数(如接收距离、电压等)来调整纤维的直径和形态。该法制备的最细纳米纤维直径远小于传统方法。同时, 与传统静电纺丝法相比, 纤维膜具有较大的比表面积, 可以促进细胞的迁移、附着、增殖和生长, 在组织工程支架等方面大有应用潜力。CUI 等<sup>[17]</sup>制备了纤维蛋白原包覆聚己内酯(PCL)/丝素蛋白(SF)纳米纤维支架, 并在其工作中对比了微流体气喷纺丝法与静电纺丝法、溶液吹丝法(SBS)和微流控纺丝法制备的纳米纤维直径差异, 微流体气喷纺丝法制得的纳米纤维最小直径为 44 nm, 显著低于其他方法所制得的纤维直径。图 2 是用微流体气喷纺丝法制备纤维支架示意图及 4 种纺丝方法制备的纳米纤维直径对比图。

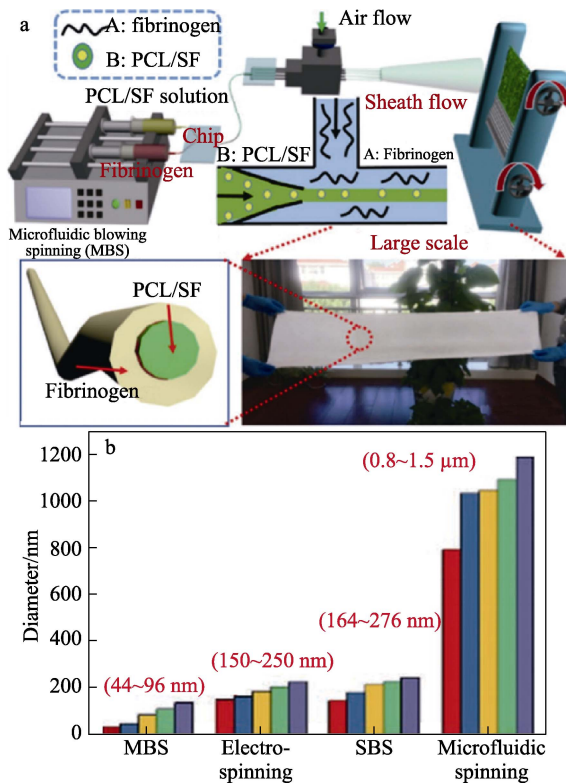


图 2 MBS 法制备生物可降解纤维蛋白原包覆 PCL/SF 纳米纤维支架示意图(a); 静电纺丝、SBS、微流控纺丝、MBS 法制备的纳米纤维的直径(b)<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of biodegradable fibrinogen coated PCL/SF nanofiber scaffolds prepared by MBS (a); Fiber diameter of nanofibers prepared by electrospinning, SBS, microfluidic spinning, MBS (b)<sup>[17]</sup>

### 1.2.2 熔融静电纺丝书写法

熔融静电纺丝书写法的原理是在喷丝头和收集器之间施加高压, 将聚合物熔融体推至喷丝头, 再在电场作用下克服悬垂液滴的表面张力而被引导到收集器上。该方法可用于设计和构建组织工程支架,

与广泛使用的溶液静电纺丝法不同, 熔融过程是无溶剂的, 因此, 可以避免与溶剂相关的挥发性和毒性问题及生产过程中的样品脱气和溶剂积聚问题, 并通过控制流速改变纤维直径, 逐层制造具有特定设计、形状和厚度的不同体积的支架<sup>[18]</sup>。熔融静电纺丝书写法需要设计更精细的机器来确保生产高质量、均匀的纤维, 该方法可通过两种电加热系统来加热聚合物, 一种是将加热器靠近喷丝头, 并将高压应用于收集器以规避加热器与高压电源共同使用的风险; 另一种是将热空气导入喷丝头<sup>[19]</sup>, 该法较前者更为简单, 但不能精确控制温度。图 3 是 3 种静电纺丝射流的对比图。

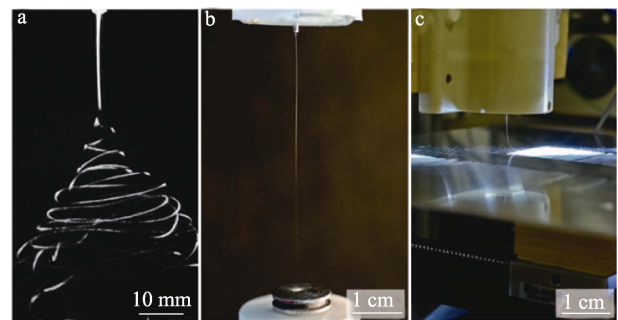


图 3 溶液和熔体静电纺丝射流沉积的照片: 典型溶液静电纺丝射流(a)<sup>[20]</sup>, 带电熔体静电纺丝射流(b)<sup>[21]</sup>, 熔融静电纺丝书写(c)<sup>[18]</sup>

Fig. 3 Photos of solution and melt electrospinning jet deposition: Typical solution electrospinning jet (a)<sup>[20]</sup>, Charged melt electrospinning jet (b)<sup>[21]</sup>, Melt electrospinning writing (c)<sup>[18]</sup>

### 1.2.3 原位静电纺丝技术

随着科技的进步以及对原位静电纺丝技术的探索, 便携式静电纺丝设备被设计并运用到生物医药领域, 如原位制备伤口敷料。YUE 等<sup>[22]</sup>设计和制造了一种新型便携式静电纺丝装置用于原位静电纺丝, 以将纳米纤维膜安全地沉积到伤口表面。该装置由一个高压转换器、一个速度控制模块、一个步进电机注射泵、两个 AAA 电池、两个电压互感器模块和一个枪形外壳组成。其使用两个 AAA 电池代替 220 V 外部电源作为电源, 通过电压互感器模块将电压从 3 V 转换为 5 V, 在高压变频器的作用下, 将 5 V 输出电压放大至 11 kV, 如图 4 所示。

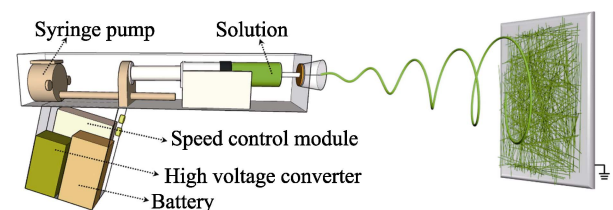


图 4 便携式静电纺丝装置示意图<sup>[22]</sup>  
Fig. 4 Schematic diagram of portable electrospinning device<sup>[22]</sup>

## 2 静电纺丝法制备明胶基纤维材料的影响因素

以明胶为原料进行静电纺丝时,影响因素包括两方面:一方面是明胶溶液本身具有的黏度;另一方面是纺丝过程中的变量(溶液供给速率、纺丝电压、针头与接收器的间距、纺丝温度和湿度等)。因此,需要调控明胶溶液本身的参数及优化纺丝参数,以得到形貌良好且尺寸均匀的纤维。

### 2.1 溶液的黏度

在静电纺丝过程中,明胶溶液的黏度是影响纤维形成和形貌的重要因素。当纺丝溶液中明胶用量增加时,溶液浓度增加,其黏度随之增大。研究发现,当明胶溶液黏度较低时,静电纺丝只能获得珠粒,无法形成连续的纤维,这与静电纺丝过程中分子链纠缠不足和难以形成稳定的射流有关<sup>[23]</sup>;随着溶液黏度的增加,明胶纤维的直径明显增加;当溶液黏度过大时,由于针头堵塞,射流不稳定,因此会对整个纤维膜的形貌造成影响。KADAM 等<sup>[24]</sup>将纯明胶溶液和添加不同用量  $\beta$ -环糊精的明胶溶液的黏度进行对比后发现,纯明胶溶液(质量分数 16%)的黏度为 502.4 mPa·s,而添加 10%(以明胶质量为基准) $\beta$ -环糊精的明胶溶液黏度增大至 518.4 mPa·s, $\beta$ -环糊精用量的增加导致溶液黏度增大,阻碍了分子的自由运动,进而使静电纺丝过程中射流的流速降低。NELSON 等<sup>[25]</sup>在静电纺棉型硅/明胶混合体系的研究中记录了在黏度和电压增加的条件下,静电纺纤维的平均纤维直径和标准偏差,结果如表 1 所示。

表 1 在增加黏度和电压条件下静电纺纤维的平均直径和标准偏差<sup>[25]</sup>

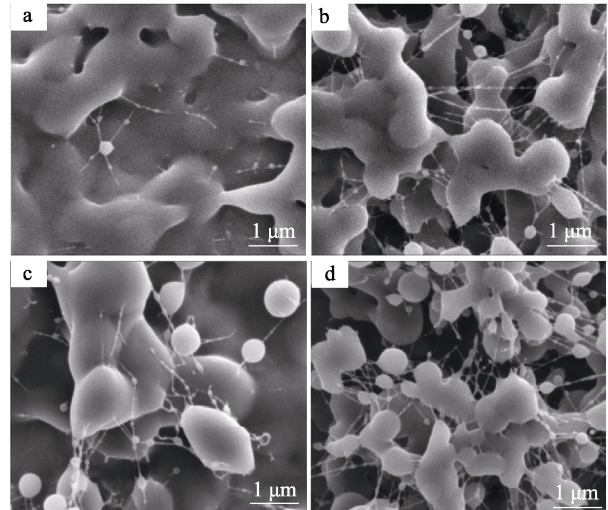
Table 1 Mean fiber diameters and standard deviations in electrospun at increasing viscosities and voltages<sup>[25]</sup>

黏度/(mPa·s)	外加电压/kV	纤维直径/ $\mu\text{m}$
37	9.5	0.75±0.12
46	9.5	0.79±0.10
60	9.5	0.81±0.21
79	9.5	8.50±6.4
40~60	12.0	1.50±0.5

### 2.2 溶液供给速率

在明胶静电纺丝的过程中,溶液的供给速率由注射泵的推进速率来决定,纺丝速率的快慢不仅决定着明胶纳米纤维的形成速率,还会对针头处液滴的稳定性和纤维的平均直径造成影响。随着溶液供给速率的增加,明胶纤维的直径会逐渐增加;当注射溶液量大于可以形成射流的溶液量时,会导致纤

维中出现珠状结构。OKUTAN 等<sup>[26]</sup>发现,在施加相同电压的条件下,当溶液供给速率为 1 mL/h 时,无法形成纤维;当供给速率降至 0.1 mL/h 时,液滴形成了带有珠粒的纤维结构,如图 5 所示。



a—28 kV, 1 mL/h; b—35 kV, 1 mL/h; c—28 kV, 0.1 mL/h; d—35 kV, 0.1 mL/h

图 5 由质量分数为 7% 的明胶溶液获得的电纺样品的 FESEM 图<sup>[26]</sup>

Fig. 5 FESEM images of electrospun samples obtained from gelatin solution with 7% mass fraction<sup>[26]</sup>

### 2.3 纺丝电压

在静电纺丝过程中,溶液需要利用电场作用克服表面张力,从而在针头处形成射流,因此,纺丝电压的选择对明胶纤维的形貌起着至关重要的作用。其他条件固定时,随着电压的升高,射流表面携带的电荷增加,射流变细的速度加快,因此“泰勒锥”的轮廓会变得短而凹<sup>[27]</sup>,如图 6 所示。JAFARI 等<sup>[28]</sup>研究了不同电压下壳聚糖-明胶静电纺丝纤维的平均直径变化,当电压由 10 kV 增加到 20 kV 时,纳米纤维的平均直径从 (210±40) nm 减小到 (130±70) nm。TOPUZ 等<sup>[29]</sup>观察到,当纺丝电压从 10 kV 增加到 20 kV 时,明胶纳米纤维的形貌会从圆形转变为扁平带状。

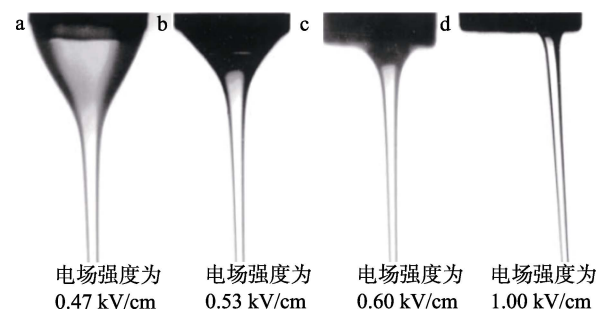


图 6 喷头处泰勒锥的形状与不同电场强度的关系<sup>[27]</sup>  
Fig. 6 Relationship between shape of Taylor cone at the nozzle and the strength of different electric fields<sup>[27]</sup>

## 2.4 针头与接收器的间距

针头与接收器间的距离会对溶剂的挥发与纤维的平均直径造成影响。如果间距过小, 纺丝过程中的溶剂不能完全挥发, 导致单根纤维之间容易黏结; 当间距增大时, 单根纤维到达接收器的时间变长, 在此过程中可以得到更充分的拉伸, 因此平均直径减小; 若间距过大, 则会导致纤维飘散, 无法沉积到接收器上。JAFARI 等<sup>[28]</sup>探索了改变针头与接收器间的距离对壳聚糖-明胶纤维的影响, 研究发现, 不同间距下形成的纳米纤维形态没有显著影响, 但将该间距由 10 cm 增大到 20 cm 时, 纤维的平均直径会从  $(190 \pm 30)$  nm 降至  $(130 \pm 40)$  nm, 纤维的 SEM 图如图 7 所示。

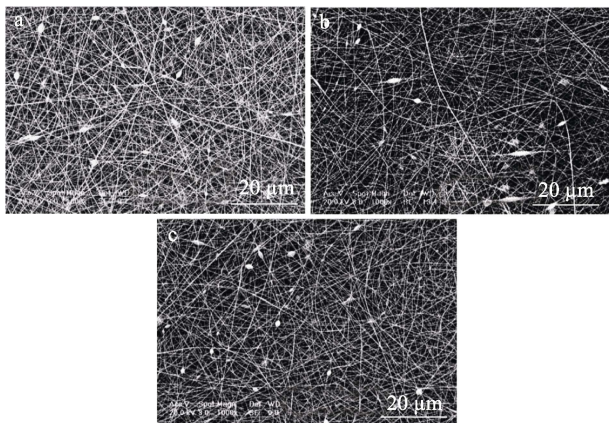


图 7 壳聚糖-明胶在 10(a)、15(b)和 20 cm(c)间距下的电纺丝纤维的 SEM 图<sup>[28]</sup>

Fig. 7 SEM images of electrospun fibers of chitosan-gelatin at 10 (a), 15 (b) and 20 cm (c)<sup>[28]</sup>

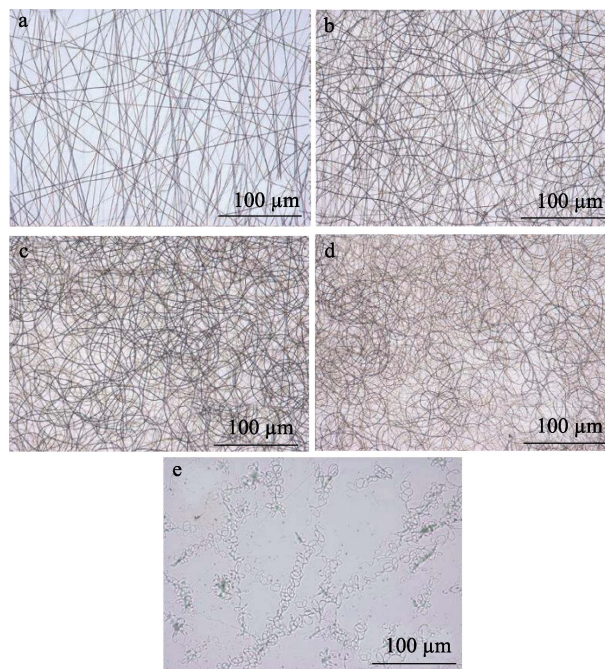
## 2.5 纺丝温度

纺丝温度对明胶纤维中的影响可分为两方面。一方面, 温度会影响纤维的固化速率。大量研究表明, 温度升高导致溶剂的挥发速率加快, 因此射流固化时间加快, 从而获得的纤维直径增大; 另一方面, 温度会影响溶液的导电性、黏度和表面张力。纺丝温度升高时, 溶液的导电率提高, 但其黏度和表面张力有所下降。众所周知, 明胶低温条件下会发生凝胶化, 此时明胶黏度过高, 无法纺丝。ELLIOTT 等<sup>[30]</sup>成功地尝试在高温下制备静电纺明胶纤维, 该实验以水为溶剂, 将纺丝温度从 37 °C 提高到 52 °C 时, 制备出的纤维平均直径从 295 nm 增加到了 376 nm。

## 2.6 纺丝湿度

湿度条件主要影响纺丝过程中溶剂的挥发速率, 其他纺丝条件不变, 增大湿度, 会降低纺丝液中溶剂的挥发速率, 因而射流固化的速率减慢, 纤维的直径减小。LI 等<sup>[31]</sup>研究了相对湿度对明胶纳米纤维形态的影响, 如图 8 所示。随着静电纺丝过程

中湿度的增加, 卷曲明胶纳米纤维的比例增加。当相对湿度高于 50% 时, 卷曲的明胶纳米纤维转化为螺旋结构。



a—10%; b—20%; c—30%; d—40%; e—50%

图 8 不同相对湿度下静电纺丝明胶纤维的光学显微镜图像<sup>[31]</sup>

Fig. 8 Optical microscope images of gelatin fibers electrospun at different relative humidity<sup>[31]</sup>

## 3 明胶基静电纺丝复合材料的制备

明胶机械性能差, 且受潮后易霉变、吸水后易膨胀, 因此一般不将其单独纺丝并使用, 而是与其他物质共混, 再与静电纺丝技术相结合, 构筑具有独特性能的纤维并加以利用。明胶可与多种有机物和无机物复合进行静电纺丝, 从而制备性能优良的纤维, 再运用到各个领域。

### 3.1 与有机高分子材料复合

明胶可以与多种有机高分子材料(包括天然高分子材料和合成高分子材料)结合制备静电纺纤维膜。许多研究者通过添加天然高分子材料(如壳聚糖<sup>[32]</sup>、玉米醇蛋白<sup>[33]</sup>、丝素蛋白<sup>[34]</sup>、多糖<sup>[35]</sup>等)和合成高分子材料〔聚乳酸(PLA)<sup>[36]</sup>、PCL<sup>[37]</sup>、聚乙烯醇(PVA)<sup>[38]</sup>、羟基磷灰石<sup>[39]</sup>等], 弥补明胶不耐水、力学强度低等缺陷, 从而提高其实用性。

GULZAR 等<sup>[32]</sup>将单宁酸(TA)和低聚糖(COS)加入明胶/壳聚糖溶液(GC-NF)中, 通过静电纺丝法制备纤维并包覆到聚乳酸纤维膜的表面。被 GC-NF 包覆的聚乳酸膜具有较高的抗氧化活性, 并对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌具有抑菌活性。NOSOUDI

等<sup>[35]</sup>将来源于脂肪的干细胞添加到纺丝溶液中，在明胶和普鲁兰多糖的保护下，细胞可以免受高压损伤。研究表明，明胶通过整合素（细胞表面的电场感应蛋白<sup>[40]</sup>）附着在细胞上，通过覆盖细胞功能和存活所需的基本结构来保护细胞，使其保持 90% 的存活率，存活细胞标记图见图 9。DENG 等<sup>[39]</sup>将明胶和纳米羟基磷灰石（n-HAP）共混，通过静电纺丝法制备纳米纤维。由于 n-HAP 和明胶之间存在氢键作用，可促进 n-HAP 在明胶纳米纤维中的分散，形成更加紧密的网状结构；同时加入 n-HAP 后，纤维膜的疏水性能明显提高，并且在一定程度上增强了纤维膜的机械强度。

### 3.2 与有机/无机高分子材料复合

明胶易水解、不耐热、抗氧化能力和抗菌防霉能力较弱，因此研究者将壳聚糖<sup>[41]</sup>、聚己内酯<sup>[42]</sup>、聚氨酯<sup>[43]</sup>、溶菌酶<sup>[44]</sup>、丁香酚<sup>[36]</sup>、薰衣草精油<sup>[45]</sup>等有机材料与明胶混合，改善其亲疏水性、耐水性及机械强度，并在纺丝溶液里添加银<sup>[46]</sup>、金<sup>[47]</sup>、氧化锌<sup>[48]</sup>、氧化铜<sup>[49]</sup>、氧化亚铜<sup>[50]</sup>等无机材料，改善复合材料的抗氧化和抗菌能力。通过有机材料和无机材料的共同作用，明胶基复合材料不仅保持了良好的可生物降解性和亲水性，也获得了优良的抗菌性能和抗氧化性能，扩展了明胶基静电纺丝纤维膜

在柔性传感、伤口敷料等领域的应用潜力。

CARVALHO 等<sup>[44]</sup>选取具有优异机械性能、耐水性和抗氧化活性的溶菌酶（LNFs）用于生产更优性能的电纺明胶静电纺丝纳米复合心脏贴片，与未添加 LNFs 的明胶贴片相比，其在湿态下的杨氏模量从 3 MPa 增加到 6 MPa。此外，添加占明胶质量 5% 的 LNFs，可使纤维膜的抗氧化活性增加至 80%，生物可吸收率缩短至 30~35 d，同时其形态和对心肌细胞和成纤维细胞的生物相容性未受到影响，如图 10 所示。

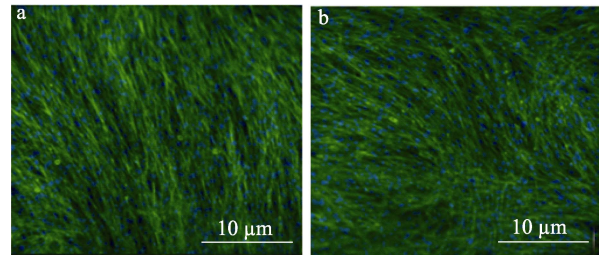


图 9 对照组 (a) 和普鲁兰多糖/明胶/细胞 (b) 中细胞的肌动蛋白染色，鬼笔环肽 488 (Phalloidin 488) (绿色) 标记肌动蛋白，4',6-二脒基-2-苯基吡啶 (DAPI) (蓝色) 标记细胞核<sup>[35]</sup>

Fig. 9 Actin staining of adipose-derived stem cells in control (a) and inpullulan/gelatin/cells (b), phalloidin 488 (green) labels actin, while DAPI (blue) labels the nucleus<sup>[35]</sup>

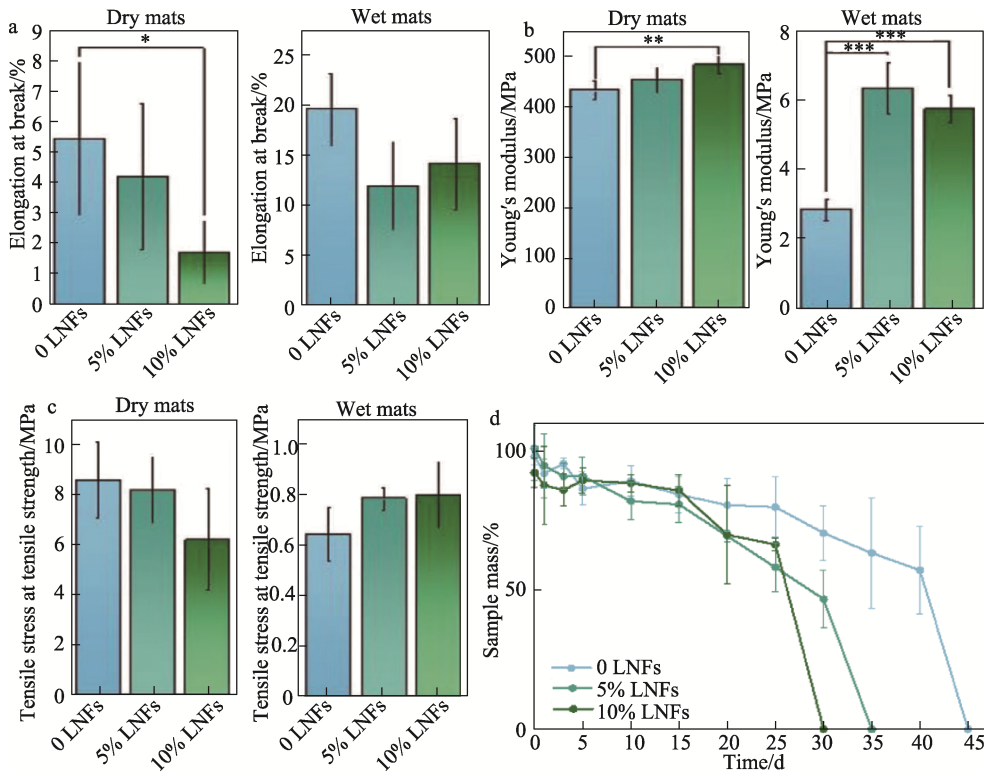


图 10 干和湿静电纺贴片的拉伸实验结果：断裂伸长率(a)，杨氏模量(b)和抗张强度(c)；以静电纺贴片质量损失率计算不同贴片的生物可吸收率(d)<sup>[44]</sup>

Fig. 10 Graphical display of the tensile assay results, elongation at break (a), Young's modulus (b), and tensile stress at tensile strength (c) of the dry and wet electrospun patches; Bioresorbability rate of the different electrospun patches calculated by the electrostatic spinning patch mass loss rate (d)<sup>[44]</sup>

AKTURK 等<sup>[51]</sup>研究发现, 明胶/金纳米颗粒复合材料提高了明胶对水解和酶降解的抵抗力, 其抗张强度和弹性模量得以改善, 因此伤口闭合率提高, 炎症反应有所降低, 能够促进再上皮化、新生血管和肉芽组织的形成。KARUPPANNAN 等<sup>[49]</sup>将氧化铜添加到明胶/聚己内酯中, 制备的纳米纤维表现出良好的机械强度和亲水性, 对伤口病原体存在明显的抗菌活性, 能支持纤维细胞的生长。

#### 4 明胶基静电纺丝复合材料的应用

明胶是由 18 种氨基酸与肽交联形成的直链聚合物, 其来源广泛、价格低廉, 具有良好的生物降解性、生物相容性与组织相容性, 降解后可形成无毒产物被排出体外, 因此, 可被广泛应用到工业、食品、药品等领域。本文主要从组织工程支架、柔性传感器等五方面对明胶静电纺丝及其应用进行介绍, 如图 11 所示。

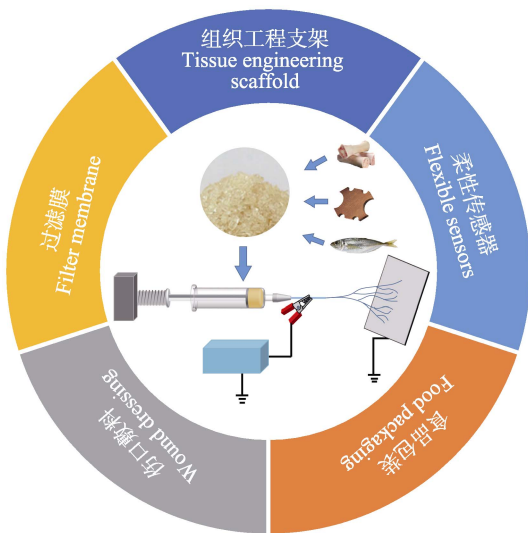


图 11 明胶静电纺丝的应用

Fig. 11 Application of gelatin electrospinning

##### 4.1 组织工程支架

理想的组织工程支架必须具有适当的孔隙率、生物降解性和与组织再生相关的特定功能, 具有可控生物降解速率和适当力学性能的生物活性纤维复合材料已经得到越来越多的关注<sup>[52]</sup>。通过静电纺丝法制得的小尺寸纤维可以在物理上模拟多种天然组织和器官的细胞外基质结构尺寸, 同时, 明胶在生理条件下具有较低的抗原性和免疫原性<sup>[53]</sup>, 十分利于组织生长<sup>[54]</sup>。因此, 明胶基静电纺丝纤维支架常被应用于皮肤组织<sup>[55]</sup>、骨组织<sup>[56-57]</sup>、神经组织<sup>[58]</sup>、牙周组织<sup>[59]</sup>、血管组织<sup>[60]</sup>等生物医药领域。

WANG 等<sup>[61]</sup>将熔融静电纺丝书写法 (MEW) 和溶液静电纺丝法 (SE) 结合, 以明胶和 PCL 为原料制备了用于骨组织工程的微/纳米分级支架 (见图

12)。MEW 制备的支架结构可控, 机械强度良好, MEW/SE 复合支架具有更高的细胞黏附效率、更好的细胞增殖和骨诱导能力。VINEIS 等<sup>[62]</sup>研究了角蛋白和丝胶两种蛋白质对明胶基纳米纤维的相互作用, 研究表明, 单独使用角蛋白不会引起明胶纳米纤维的显著变化, 而角蛋白/丝胶/明胶三组分纤维中存在明显的协同物理相互作用, 这同时增强了纤维膜的体外稳定性和其与细胞间的相互作用。

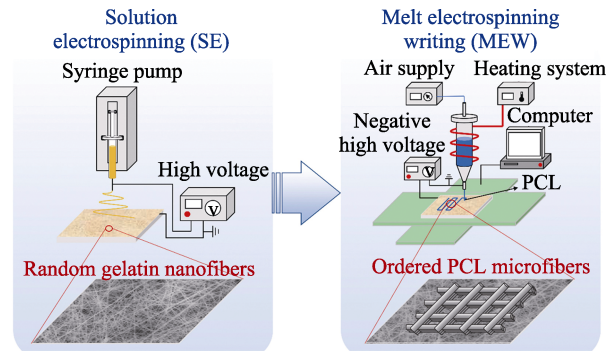


图 12 MEW/SE 结合法制备 PCL/明胶分层支架的示意图<sup>[61]</sup>  
Fig. 12 Schematic diagram of fabrication of PCL/gelatin hierarchical scaffolds by MEW/SE combing method<sup>[61]</sup>

##### 4.2 柔性传感器

近年来, 明胶被广泛应用于开发压力传感器、电化学传感器和摩擦自发电柔性传感器等<sup>[63-65]</sup>。可穿戴电子皮肤 (e-skin) 具有高灵敏度、灵活性、便携性、良好的稳定性和生物相容性, 被用于生物传感<sup>[66]</sup>、诊断疾病<sup>[67]</sup>、监测健康状态<sup>[68]</sup>等领域。

LIU 等<sup>[69]</sup>将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和聚丙烯酰胺 (PAAM) 固化到炭化后的明胶纤维膜上, 并连接导电的铜线, 制备了具有传感性能的可穿戴传感器 (CFG 传感器), 用于进行声音识别、心电图记录和脉冲频谱测量。图 13a 记录了该传感器在不同压力下电阻值变化百分数 ( $\Delta R/R_0$ ) 增加之间的关系, 其中,  $S$  指曲线的斜率, 定义为压力灵敏度。图 13b~f 为该传感器在一段时间内产生的各种电信号。结果表明, 明胶薄膜经过一系列处理后转化为石墨烯薄膜, 具有更高的强度、导电性和灵敏度, 通过软件和微控制器可以实现远程监测和检测结果的无线传输, 在监测心血管健康等领域中有很大的应用潜力。

但上述传感器需要连接单独的电极和电源, 增加了能量消耗和结构的复杂性, 因此摩擦纳米发电机 (TENG) 应运而生。鱼明胶富含具有电子给体基团的氨基酸残基, 可充当电子给体<sup>[70]</sup>。HAN 等<sup>[71]</sup>开发了一种柔性、环保、多工程的鱼明胶基摩擦纳米发电机 (FG-TENG), 该 FG-TENG 的开路电压 ( $V_{oc}$ )、短路电流 ( $I_{sc}$ ) 和输出功率密度显著高于其

他常用正摩擦材料,可用于实时监测人体生理信号,如手指触摸、关节运动和呼吸。NATH 等<sup>[72]</sup>开发了不需要电化学参与的 pH 传感器,该传感器将 pH 响

应染料花青素包封在明胶中,并将颗粒固定在静电纺乙基纤维素(EC)中,以实现花青素的稳定和持续释放,用于检测牛奶是否变质。

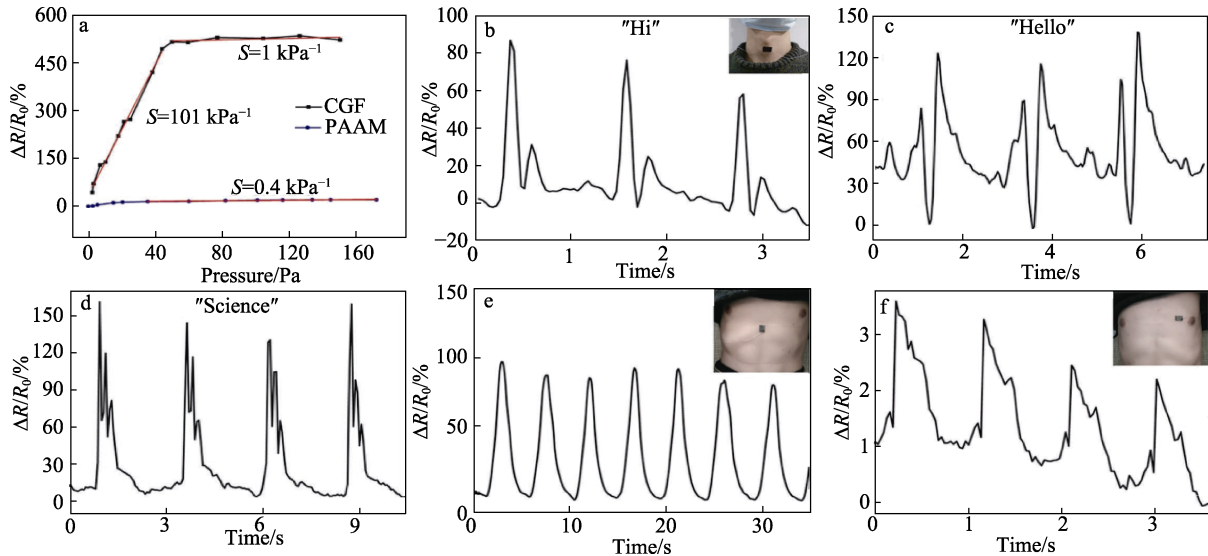


图 13 CFG 传感器的应用及心动周期示意图:电阻随施加压力而变化(a);当佩戴者说“嗨”、“你好”、“科学”和呼吸时,实时阻力信号(b~e);当检测 26 岁志愿者的心跳时,实时电阻发出的信号(f)<sup>[69]</sup>

Fig. 13 Application of CFG sensor and schematic diagram of cardiac cycle: Resistance changes as a function of applied pressure (a); real-time resistance signals when the wearer was speaking “Hi,” “hello,” “science,” and breathing (b~e); real-time resistance signals when detecting the heartbeat of a volunteer at the age of 26 years (f)<sup>[69]</sup>

### 4.3 食品包装

到目前为止,大多数食品包装所用的材料还是塑料制品,其导致的“白色污染”问题日益显著。因此,人们也在不断开发生物质基的可降解包装材料,以代替塑料制品。明胶因具有可生物降解性能,被广泛应用于食品包装行业中。

EBRAHIMI 等<sup>[73]</sup>采用无喷嘴静电纺丝技术制备了食品级的壳聚糖/明胶纳米纤维膜,以提高纳米纤维的产量和机械性能。添加壳聚糖后的纤维膜与纯明胶纤维膜相比,机械性能和热稳定性均明显提高。LIU 等<sup>[48]</sup>对添加了不同用量氧化锌纳米颗粒的乙基纤维素/明胶溶液进行静电纺丝,得到了纤维直径均匀、无机纳米颗粒分散良好的纤维膜,其形貌如图 14 所示。

图 14 的结果表明,作为填料的 ZnO 纳米颗粒与聚合物相互作用,增强了纳米纤维的表面疏水性和耐水性;由图 14b 可以看出,ZnO 纳米颗粒成功包封到聚合物中,通过持续释放增强了纳米颗粒的抗菌活性。

### 4.4 伤口敷料

皮肤组织是人体的第一道天然屏障,在屏障受到严重损伤(如手术、烧伤、皮肤病等)后无法维持其基本的保护作用而形成伤口。伤口敷料可以保护伤口不受微生物的感染、防止脱水、促进上皮修复及尽量减少疤痕<sup>[74]</sup>。明胶的加入不仅提高了敷料的透水性和透气性,还改善了其可降解性和免疫原性。

SHAN 等<sup>[75]</sup>以明胶(GT)和丝素蛋白(SF)为原料,并负载难溶性药物黄芪甲苷 IV(AS),成功制备了一种可用于治疗烧伤伤口的纳米纤维敷料。该研究表明,体外细胞在纳米纤维敷料上生长程度显著高于空白对照样品,且后期生长的细胞与敷料表面的细胞逐渐融合形成典型的角质细胞形态;将敷料敷在烧伤创面,在创伤后 7 和 15d 观察到,负载 AS 的 SF/GT 纳米纤维敷料显著促进了伤口愈合。HE 等<sup>[76]</sup>使用协同抗菌策略代替使用抗生素灭菌,通过静电纺丝技术将阿莫西林(AM)和薄荷油(PO)负载到明胶/聚乙烯醇复合纳米纤维膜中,开发了一种新型的抗菌敷料。由于 PO 和 AM 之间存在协同

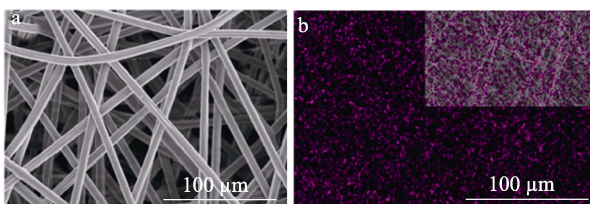


图 14 ZnO 质量分数为 2%的乙基纤维素/明胶纤维的 SEM 图(a)及 Zn 映射图(b)<sup>[48]</sup>

Fig. 14 SEM images (a) and Zn mapping (b) of ethylcellulose/gelatin fibers with 2% (mass fraction) ZnO<sup>[48]</sup>



抗菌活性, 不仅有效提高了抗菌效果, 还使纤维膜保持良好的抗氧化活性和细胞相容性。这种组合策略为高效抗菌材料的设计和开发提供了更广阔的思路。

#### 4.5 过滤膜

世界卫生组织指出, 空气污染是世界上最大的环境健康风险, 严重影响人类的身体健康, 因此制备空气过滤材料有极大的发展前景。由静电纺丝法制备的纤维膜具有高孔隙率和超细纤维直径, 同时还具有渗透性<sup>[77-78]</sup>, 在近几年被发现可用于制备空气过滤材料, 采用该法获得的产品首次成功商用<sup>[79]</sup>。

KADAM 等<sup>[24]</sup>将  $\beta$ -环糊精添加到明胶溶液中进行静电纺丝, 制备出的纤维膜具有良好的过滤效率 (对直径为 0.3  $\mu\text{m}$  以下颗粒的过滤效率为 97%, 对直径为 0.7  $\mu\text{m}$  以下颗粒的过滤效率为 99%)、更低的压降 (常温常压下从 163 Pa 降至 148 Pa), 可以同时过滤固体、液体、气溶胶和气体污染物。SOUZANDEH 等<sup>[80]</sup>以香烟为污染源, 测试了明胶纤维膜的过滤性能。结果表明, 有受控均匀性和小纤维直径的明胶纳米纤维膜对于  $\text{PM}_{0.3}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  具有极高的颗粒去除效率, 分别超过了 99.3% 和 99.6%。且明胶纤维膜具有更低的面密度 (3.43  $\text{g}/\text{m}^2$ ), 还能吸收有毒的化学物质 (例如: 一氧化碳和甲醛), 这意味着明胶作为空气过滤产品的原材料, 具有广泛的应用前景。

## 5 结束语与展望

近年来, 天然高分子明胶已被应用于众多领域。通过静电纺丝技术制备的明胶基静电纺丝复合纤维材料, 因其生物相容性好、柔性高且纤维直径可控, 在食品包装、生物医药、柔性传感、过滤等对工艺和性能有较高要求的领域中应用越来越广泛。本文综述了静电纺丝技术的发展现状及以明胶为原料制备明胶基静电纺丝复合纤维膜的工艺参数、复合方法, 并详细介绍了明胶基静电纺丝材料在多个领域中的应用现状。基于此背景, 对明胶基静电纺丝复合纤维材料的发展方向做如下几点预测:

(1) 引入生物质基绿色交联剂, 提高明胶纤维的机械性能。由于明胶机械性能差, 现阶段的研究者多以戊二醛为交联剂与明胶结合, 以提升其性能, 但由于戊二醛本身具有毒性, 会使明胶纤维膜中有毒性残留, 导致其实际应用受限。因此, 未来需开发更多的生物质基绿色交联剂, 促进明胶基静电纺丝复合纤维材料在制备和应用过程中实现无毒无害化, 这不仅可保证明胶纤维的力学性能, 还能尽可能降低甚至去除毒性, 为明胶基复合纤维材料开拓

更广泛的应用前景;

(2) 将明胶与传统纺织原料相结合, 制备新型纺织鞋服材料。在静电纺丝法制备复合纤维的研究中, 明胶是常用的生物质材料, 但其在现阶段并未实现与传统纺织材料的结合。未来可利用明胶生物相容性好、吸湿性好的特性及传统纺织材料的使用广泛性, 开发用于服饰材料的新型纺织品, 提高人体穿着舒适度, 实现服饰产品的生物可降解, 构建环境友好型和资源循环型生产链条;

(3) 推动静电纺明胶纤维的大规模生产和高质量生产进程。基于大规模生产的需求, 完善静电纺丝纤维在生产过程中的尺寸、形态、结构和性能等方面的加工稳定性, 并在进一步提高微纳米纤维质量的基础上降低生产成本, 开发易于生产的多维、多形态、多性能纤维材料, 是未来发展的必由之路。

#### 参考文献:

- [1] HASDAR M, RAHMAWATI Y D, ERWANTO Y. Quality protein, viscosity, gel strength and structural morphology of sheepskin gelatin catalyzed HCl with different concentrations[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019, 334(1): 012049.
- [2] TSUTAYA T, GAKUHARI T, ASAHARA A, *et al.* Isotopic comparison of gelatin extracted from bone powder with that from bone chunk and development of a framework for comparison of different extraction methods[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2017, 11: 99-105.
- [3] SHAKILA R J, JEEVITHAN E, VARATHARAJAKUMAR A, *et al.* Functional characterization of gelatin extracted from bones of red snapper and grouper in comparison with mammalian gelatin[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 48(1): 30-36.
- [4] MASILAMANI D, MADHAN B, SHANMUGAM G, *et al.* Extraction of collagen from raw trimming wastes of tannery: A waste to wealth approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 113: 338-344.
- [5] LIU M M (刘淼淼). Extraction and characterization of gelatin from leather industrial waste[J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology (皮革制作与环保科技)*, 2020, 1(3): 40-43.
- [6] ZHANG J D (张家栋). Extraction of gelatin from curing waste in tannery[J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology (皮革制作与环保科技)*, 2020, 1(3): 72-74.
- [7] HUO P (霍鹏). Study on the removal of chromium from leather gelatin extracted from leather waste[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2011.
- [8] ANTON F. Process and apparatus for preparing artificial threads: US 1975504[P]. 1934-10-02.
- [9] XUE J J, WU T, DAI Y Q, *et al.* Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [10] LU W P (卢伟鹏), ZHANG B (张兵), GUO Y C (郭燕川). Research progress of gelatine electrospinning[J]. *The Science and Technology of Gelatin (明胶科学与技术)*, 2013, 33(1): 8-14.
- [11] JIN Y (靳钰). Preparation and properties of chitosan nanofibers by electrospinning[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2008.
- [12] HE M, XUE J J, GENG H, *et al.* Fibrous guided tissue regeneration membrane loaded with anti-inflammatory agent prepared by coaxial electrospinning for the purpose of controlled release[J]. *Applied*

- Surface Science, 2015, 335: 121-129.
- [13] ALMASIAN A, GIAHI M, FARD G C, *et al.* Removal of heavy metal ions by modified PAN/PANI-nylon core-shell nanofibers membrane: Filtration performance, antifouling and regeneration behavior[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 1166-1178.
- [14] ZHANG M, HUANG X X, XIN H L, *et al.* Coaxial electrospinning synthesis hollow Mo<sub>2</sub>C@C core-shell nanofibers for high-performance and long-term lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 473: 352-358.
- [15] RAMON-MARQUEZ T, MEDINA-CASTILLO A L, FERNANDEZ-GUTIERREZ A, *et al.* Evaluation of two sterically directed attachments of biomolecules on a coaxial nanofiber membrane to improve the development of optical biosensors[J]. Talanta, 2018, 187: 83-90.
- [16] QIAN B Z (钱伯章). Development of microfluidic gas jet spinning technology in Nanjing University of Technology[J]. Synthetic Fiber in China(合成纤维), 2020, 49(5): 56.
- [17] CUI T T, YU J F, LI Q, *et al.* Large-scale fabrication of robust artificial skins from a biodegradable sealant-loaded nanofiber scaffold to skin tissue *via* microfluidic blow-spinning[J]. Advanced Materials, 2020, 32(32): 2000982.
- [18] MUERZA-CASCANTE M L, HAYLOCK D, HUTMACHER D W, *et al.* Melt electrospinning and its technologization in tissue engineering[J]. Tissue Engineering Part B: Reviews, 2015, 21(2): 187-202.
- [19] DALTON P D, GRAFAHREND D, KLINKHAMMER K, *et al.* Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations [J]. Polymer, 2007, 48(23): 6823-6833.
- [20] HAN T, RENEKER D H, YARIN A L. Buckling of jets in electrospinning[J]. Polymer, 2007, 48(20): 6064-6076.
- [21] LI X Y, LIU H C, WANG J N, *et al.* Preparation and characterization of PLLA/nHA nonwoven mats *via* laser melt electrospinning[J]. Materials Letters, 2012, 73: 103-106.
- [22] YUE Y P, GONG X B, JIAO W L, *et al.* *In-situ* electrospinning of thymol-loaded polyurethane fibrous membranes for waterproof, breathable, and antibacterial wound dressing application[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 592: 310-318.
- [23] GHORANI B, EMADZADEH B, REZAEINIA H, *et al.* Improvements in gelatin cold water solubility after electrospinning and associated physicochemical, functional and rheological properties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 104: 105740.
- [24] KADAM V, TRUONG Y B, SCHUTZ J, *et al.* Gelatin/ $\beta$ -cyclodextrin bio-nanofibers as respiratory filter media for filtration of aerosols and volatile organic compounds at low air resistance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123841.
- [25] NELSON M, TALLIA F, PAGE S J, *et al.* Electrospun cotton-wool-like silica/gelatin hybrids with covalent coupling[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2021, 97: 11-26.
- [26] OKUTAN N, TERZI P, ALTAY F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39: 19-26.
- [27] SHIN Y M, HOHMAN M M, BRENNER M P, *et al.* Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities[J]. Polymer, 2001, 42(25): 09955-09967.
- [28] JAFARI J, EMAMI S H, SAMADIKUCHAKSARAEI A, *et al.* Electrospun chitosan-gelatin nanofiberous scaffold: Fabrication and *in vitro* evaluation[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 2011, 21(2): 99-112.
- [29] TOPUZ F, UYAR T. Electrospinning of gelatin with tunable fiber morphology from round to flat/ribbon[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 80: 371-378.
- [30] ELLIOTT D E, DAVIS F J, MITCHELL G R, *et al.* Structure development in electrospun fibres of gelatin[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2009, 183(1): 012021.
- [31] LI W W, QIN X H. Effect of relative humidity on the morphology of electrospun gelatin aqueous solutions[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd., 2014, 941: 1225-1228.
- [32] GULZAR S, TAGRIDA M, NILSUWAN K, *et al.* Electrospinning of gelatin/chitosan nanofibers incorporated with tannic acid and chitoooligosaccharides on polylactic acid film: Characteristics and bioactivities[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107916.
- [33] DENG L L, ZHANG X, LI Y, *et al.* Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 72-80.
- [34] YOU Y Y (尤亚颖). Preparation and antibacterial application of silk fibroin/gelatin composite fiber materials by electrospinning[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2020.
- [35] NOSOUDI N, OOMMEN A J, STULTZ S, *et al.* Electrospinning live cells using gelatin and pullulan[J]. Bioengineering, 2020, 7(1): 21.
- [36] LI M, YU H, XIE Y F, *et al.* Fabrication of eugenol loaded gelatin nanofibers by electrospinning technique as active packaging material[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 139: 110800.
- [37] AI-BAADANI M A, YIE K H R, AI-BISHARI A M, *et al.* Co-electrospinning polycaprolactone/gelatin membrane as a tunable drug delivery system for bone tissue regeneration[J]. Materials & Design, 2021, 209: 109962.
- [38] PARIN F N, TERZIOĞLU P, SICAK Y, *et al.* Pine honey-loaded electrospun poly (vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties[J]. The Journal of the Textile Institute, 2021, 112(4): 628-635.
- [39] DENG L L, LI Y, ZHANG A P, *et al.* Characterization and physical properties of electrospun gelatin nanofibrous films by incorporation of nano-hydroxyapatite[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105640.
- [40] FIGUEROA-LOPEZ K J, CASTRO-MAYORGA J L, ANDRADE-MAHECHA M M, *et al.* Antibacterial and barrier properties of gelatin coated by electrospun polycaprolactone ultrathin fibers containing black pepper oleoresin of interest in active food biopackaging applications[J]. Nanomaterials, 2018, 8(4): 199.
- [41] LIU Y N (刘旖旎), XU X X (许晓曦), LIU F (刘芳), *et al.* Preparation, characterization and bacteriostatic properties of edible nanofiber membranes by electrospinning gelatin/chitosan[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2020, 41(24): 180-185, 209.
- [42] DARSHAN T G, CHEN C H, KUO C Y, *et al.* Development of high resilience spiral wound suture-embedded gelatin/PCL/heparin nanofiber membrane scaffolds for tendon tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 314-333.
- [43] ABOLHASSANI S, ALIPOUR H, ALIZADEH A, *et al.* Antibacterial effect of electrospun polyurethane-gelatin loaded with honey and ZnO nanoparticles as potential wound dressing[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51(S1): 954S-968S.
- [44] CARVALHO T, EZAZI N Z, CORREIA A, *et al.* Gelatin-lysozyme nanofibrils electrospun patches with improved mechanical, antioxidant, and bioresorbability properties for myocardial regeneration applications [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(21): 2113390.
- [45] ZHANG Q L (张群利), LUO H (罗灏), CUI L L (崔琳琳), *et al.* Preparation and properties of fish scale gelatin/chitosan/lavender essential oil antibacterial composite membrane[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2259-2267.
- [46] ZHU C X, CAO R F, ZHANG Y, *et al.* Metallic ions encapsulated in electrospun nanofiber for antibacterial and angiogenesis function to promote wound repair[J]. Frontiers in Cell and Developmental Biology, 2021, 9: 660571.
- [47] PUHL D L, MOHANRAJ D, NELSON D W, *et al.* Designing electrospun fiber platforms for efficient delivery of genetic material and genome editing tools[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2022: 114161.

- [48] LIU Y Y, LI Y, DENG L L, *et al.* Hydrophobic ethylcellulose/gelatin nanofibers containing zinc oxide nanoparticles for antimicrobial packaging[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(36): 9498-9506.
- [49] KARUPPANNAN S K, RAMALINGAM R, KHALITH S B M, *et al.* Copper oxide nanoparticles infused electrospun polycaprolactone/gelatin scaffold as an antibacterial wound dressing[J]. *Materials Letters*, 2021, 294: 129787.
- [50] ZHENG Z X, ZHANG K H, WU B, *et al.* Green electrospun nanocuprous oxide-poly(ethylene oxide)-silk fibroin composite nanofibrous scaffolds for antibacterial dressings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(28): 47730.
- [51] AKTURK O, KISMET K, YASTI A C, *et al.* Collagen/gold nanoparticle nanocomposites: A potential skin wound healing biomaterial[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2016, 31(2): 283-301.
- [52] DING H X, CHENG Y Z, NIU X L, *et al.* Application of electrospun nanofibers in bone, cartilage and osteochondral tissue engineering[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2020, 32(4): 536-561.
- [53] GORGIEVA S, KOKOL V. Collagen-vs. gelatine-based biomaterials and their biocompatibility: Review and perspectives[J]. *Biomaterials Applications for Nanomedicine*, 2011, 2: 17-52.
- [54] ZHANG Y Z, OUYANG H W, LIM C T, *et al.* Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2005, 72B(1): 156-165.
- [55] MOZAFFARI A, PARVINZADEH G M. Air plasma functionalization of electrospun nanofibers for skin tissue engineering [J]. *Biomedicines*, 2022, 10(3): 617.
- [56] LIAN M F, HAN Y, SUN B B, *et al.* A multifunctional electrowritten bi-layered scaffold for guided bone regeneration[J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 118: 83-99.
- [57] RANGANATHAN S, BALAGANGADHARAN K, SELVAMURUGAN N. Chitosan and gelatin-based electrospun fibers for bone tissue engineering[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 133: 354-364.
- [58] FARZAMFAR S, NASERI-NOSAR M, VAEZ A, *et al.* Neural tissue regeneration by a gabapentin-loaded cellulose acetate/gelatin wet-electrospun scaffold[J]. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1229-1238.
- [59] ZHANG L, DONG Y S, ZHANG N, *et al.* Potentials of sandwich-like chitosan/polycaprolactone/gelatin scaffolds for guided tissue regeneration membrane[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 109: 110618.
- [60] HAYAT U, RAZA A, BILAL M, *et al.* Biodegradable polymeric conduits: Platform materials for guided nerve regeneration and vascular tissue engineering[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2022, 67: 103014.
- [61] WANG Z X, WANG H, XIONG J J, *et al.* Fabrication and *in vitro* evaluation of PCL/gelatin hierarchical scaffolds based on melt electrospinning writing and solution electrospinning for bone regeneration[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 128: 112287.
- [62] VINEIS C, MAYA I C, MOWAFI S, *et al.* Synergistic effect of sericin and keratin in gelatin based nanofibers for *in vitro* applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190: 375-381.
- [63] PAN Z Y (潘朝莹), MA J Z (马建中), ZHANG W B (张文博), *et al.* Application of flexible conductive polymer composites in strain sensors[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2020, 32(10): 1592-1607.
- [64] GAO D G, GUO S H, ZHOU Y Y, *et al.* Absorption-dominant, low-reflection multifunctional electromagnetic shielding material derived from hydrolysate of waste leather scraps[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33): 38077-38089.
- [65] GAO D G, GUO S H, ZHOU Y Y, *et al.* Hydrophobic, flexible electromagnetic interference shielding films derived from hydrolysate of waste leather scraps[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 396-405.
- [66] DENG Z X, TAO J W, ZHANG W, *et al.* Effect of protein adsorption on electrospun hemoglobin/gelatin-MWCNTs microbelts modified electrode: Toward electrochemical measurement of hydrogen peroxide [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 257: 123827.
- [67] ZHANG X D, LI L F, OUYANG J, *et al.* Electroactive electrospun nanofibers for tissue engineering[J]. *Nano Today*, 2021, 39: 101196.
- [68] SENCADAS V. Energy harvesting applications from poly ( $\epsilon$ -caprolactone) electrospun membranes[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(6): 2105-2110.
- [69] LIU Y, MENG F J, ZHOU Y T, *et al.* Graphene oxide films prepared using gelatin nanofibers as wearable sensors for monitoring cardiovascular health[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(11): 1900540.
- [70] KARIM A A, BHAT R. Fish gelatin: Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 563-576.
- [71] HAN Y J, HAN Y F, ZHANG X P, *et al.* Fish gelatin based triboelectric nanogenerator for harvesting biomechanical energy and self-powered sensing of human physiological signals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16442-16450.
- [72] NATH V A, VIJAYAKUMAR R, LEENA M M, *et al.* Co-electrospun-electrosprayed ethyl cellulose-gelatin nanocomposite pH-sensitive membrane for food quality applications[J]. *Food Chemistry*, 2022, 394: 133420.
- [73] EBRAHIMI S, FATHI M, KADIVAR M. Production and characterization of chitosan-gelatin nanofibers by nozzle-less electrospinning and their application to enhance edible film's properties[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100387.
- [74] HAKKARAINEN T, KOIVUNIEMI R, KOSONEN M, *et al.* Nanofibrillar cellulose wound dressing in skin graft donor site treatment[J]. *Journal of Controlled Release*, 2016, 244: 292-301.
- [75] SHAN Y H, PENG L H, LIU X, *et al.* Silk fibroin/gelatin electrospun nanofibrous dressing functionalized with astragaloside IV induces healing and anti-scar effects on burn wound[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2015, 479(2): 291-301.
- [76] HE S R, JIANG L, LIU J, *et al.* Electrospun PVA/gelatin based nanofiber membranes with synergistic antibacterial performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128196.
- [77] XIAO B Q, HUANG Q W, CHEN H X, *et al.* A fractal model for capillary flow through a single tortuous capillary with roughened surfaces in fibrous porous media[J]. *Fractals*, 2021, 29(1): 2150017.
- [78] XIAO B Q, ZHANG Y D, WANG Y, *et al.* A fractal model for Kozeny-Carman constant and dimensionless permeability of fibrous porous media with roughened surfaces[J]. *Fractals*, 2019, 27(7): 1950116.
- [79] KADAM V. Multifunctional air filtration for respiratory protection using electrospun nanofibre membrane[D]. Melbourne Victoria: RMIT University, 2018.
- [80] SOUZANDEH H, WANG Y, ZHONG W H. "Green" nano-filters: Fine nanofibers of natural protein for high efficiency filtration of particulate pollutants and toxic gases[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(107): 105948-105956.