

纺织染整助剂

牛血清白蛋白增强光动力纳米纤维膜的 制备及抗菌性能

崔海龙¹, 路子意¹, 李景龙¹, 王 畅¹, 甄美玉¹, 熊小庆^{1,2*}

(1. 大连工业大学 辽宁省清洁化纺织重点实验室, 辽宁 大连 116034; 2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为探索光动力抗菌技术在个人健康防护领域的应用, 以聚己内酯 (PCL) 为基材、4',5'-二(2,6-二甲基-4-吡喃亚基丙二腈)-2',7'-二氯荧光素 (DCF-MPYM) 为光敏剂, 采用静电纺丝技术制备了 DCF-MPYM 负载 PCL 纳米纤维膜 (PCL/D-M 膜), 以牛血清白蛋白 (BSA) 为改性剂, 制备了 DCF-MPYM 负载 BSA 改性 PCL 纳米纤维膜 (PCL/D-M/BSA 膜)。采用 SEM 对其进行了表征, 通过接触角测量仪、电子织物强力仪及大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 抑菌性能测试, 考察了 DCF-MPYM 和 BSA 质量分数对纳米纤维膜的亲水性、力学性能和抗菌性能的影响。将优化后的 PCL/D-M/BSA 膜与活性炭口罩复合, 制备了具有良好透气性和抗菌性能的功能性纺织品。结果表明, 由光敏剂 DCF-MPYM 质量分数为 0.034% 制备的 PCL/15D-M 膜具有理想纤维直径、优异力学性能和良好亲水性, 纤维平均直径 (120±56) nm, 断裂强力最高 (252.35 cN), 断裂伸长率最大 (46.74%), 水接触角为 123.13°。由 BSA 质量分数 0.166% 制备的 PCL/D-M/BSA 膜纤维平均直径 (96±26) nm、断裂强力最大 (382.39 cN)、断裂伸长率最高 (84.18%)、水接触角 62.07°; 其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率分别达到 95.0%±2.0% 和 99.0%±1.0%, 制备的复合功能性纺织品气体渗透率 113.45 mm/s, 抗菌率 95.0%±1.0%。

关键词: 纳米纤维膜; 光动力抗菌性; 光敏剂; 聚己内酯; 牛血清白蛋白; 纺织染整助剂

中图分类号: TB38.3.2; TQ340.64 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-1174-11

Preparation and antimicrobial properties of bovine serum albumin-enhanced photodynamic nanofibrous membranes

CUI Hailong¹, LU Ziyi¹, LI Jinglong¹, WANG Chang¹, ZHEN Meiyu¹, XIONG Xiaoqing^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Textile Cleaning, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: In order to explore the application of photodynamic antimicrobial technology in the field of personal health protection, PCL/D-M/BSA membranes were synthesized from bovine serum albumin (BSA) modification on PCL/D-M membranes, which were prepared via electrospinning technology using polycaprolactone (PCL) as base material and 4',5'-bis(2,6-dimethyl-4-pyranylidene malononitrile)-2',7'-dichlorofluorescein (DCF-MPYM) as photosensitizer, and characterized by SEM. The effects of DCF-MPYM and BSA mass fraction on the hydrophilicity, mechanical properties and antimicrobial properties of nanofiber membranes were investigated by contact angle measurement, electronic fabric strength tester and *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) antimicrobial test. The optimized PCL/D-M/BSA membrane was finally compounded with activated carbon mask to obtain functional textile with good breathability and antibacterial performance. The results indicated that the PCL/15D-M membrane with a mass fraction of 0.034% DCF-MPYM displayed ideal fiber diameter,

收稿日期: 2025-03-22; 定用日期: 2025-04-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250196

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21606032); 大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题基金项目 (KF2305); 辽宁省自然科学基金计划项目 (2022-MS-349)

作者简介: 崔海龙 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 17642181254@163.com。联系人: 熊小庆 (1986—), 女, 副教授, E-mail: xxq890108@163.com。

excellent mechanical properties and good hydrophilicity, showing an average fiber diameter of (120 ± 56) nm, a maximum breaking strength of 252.35 cN, a maximum elongation at break of 46.74%, and a water contact angle of 123.13° . The PCL/D-M/BSA membrane prepared with a mass fraction of 0.166% BSA exhibited an average diameter of (96 ± 26) nm, a maximum breaking strength of 382.39 cN, a maximum elongation at break of 84.18%, and a water contact angle of 62.07° . The bacterial inhibition rates of PCL/D-M/BSA membrane against *E. coli* and *S. aureus* reached $95.0\% \pm 2.0\%$ and $99.0\% \pm 1.0\%$, respectively, while the prepared composite functional textile exhibited a gas permeability of 113.45 mm/s and an antibacterial rate of $95.0\% \pm 1.0\%$.

Key words: nanofiber membranes; photodynamic antimicrobial properties; photosensitizers; polycaprolactone; bovine serum albumin; dyeing and finishing auxiliaries

细菌感染是全球公共卫生领域的重大挑战,每年导致数百万人感染,严重威胁人类健康^[1]。尽管抗生素的应用显著降低了感染性疾病的死亡率^[2],但细菌耐药性问题日益严峻,已被世界卫生组织列为全球十大健康威胁之一^[3]。细菌生物膜可在医疗器械和纺织品表面形成,引发多种疾病^[4-8]。纺织品的多孔结构易成为细菌滋生的温床,因此,开发抗菌纺织材料对公共卫生安全具有重要意义。

光动力抗菌疗法(PDAT)是一种基于光敏剂在光激发下产生活性氧(ROS),以破坏细菌细胞结构的非特异性杀菌策略^[9-10],在对抗耐药细菌方面具有显著优势^[11-12]。随着光敏剂和光学技术的发展,PDAT在医疗、纺织和环境消毒等领域展现出广阔前景^[13-14]。研究表明,纳米银、二氧化钛等无机材料以及曙红Y、酞菁等有机光敏剂均具有优异的光动力活性^[15-18]。近年来,PDAT与纺织材料的结合为新型抗菌纺织品的开发提供了重要的研究基础^[19-22]。聚己内酯(PCL)因其生物降解性、生物相容性和力学性能成为理想的光敏剂载体材料^[23-25]。然而,PCL的疏水性限制了其在抗菌纺织品中的应用。牛血清白蛋白(BSA)是一种天然蛋白质,可用于改善PCL材料的亲水性和生物相容性,为PCL材料的性能优化提供了新思路^[26]。

本文拟以具有热激活延迟荧光特性的染料4',5'-二(2,6-二甲基-4-吡喃亚基丙二腈)-2',7'-二氯荧光素(DCF-MPYM)为光敏剂、PCL为基材,采用静电纺丝技术制备PCL/DCF-MPYM系列纳米纤维膜,并通过引入BSA进一步优化其性能。通过系统表征纳米纤维膜的微观形貌、力学性能及亲水性。将优化后的纳米纤维膜与活性炭口罩复合,制备具有良好透气性和抗菌性能的功能性纺织品。以期开发兼具高效抗菌性能和优异力学性能的亲水性PCL纳米纤维膜材料,为光动力抗菌技术在纺织领域的应用提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-氯间苯二酚、邻苯二甲酸酐、 ZnCl_2 、浓盐酸

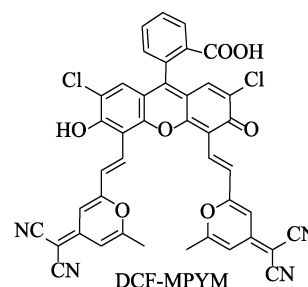
(质量分数为37%)、六次甲基四胺、三氟乙酸、乙酸、2,6-二甲基-4-吡喃亚基丙二腈、无水乙醇、吡啶、甲醇、二氯甲烷、PCL、BSA、KI、NaCl、NaOH、二甲基亚砜(DMSO)、2,2,2-三氟乙醇、磷酸盐缓冲液(PBS)($\text{pH}=7.4$)、上海阿拉丁生化科技股份有限公司;胰蛋白胨、牛肉膏、酵母浸粉、琼脂粉,北京奥博星生物技术有限公司;大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*),北京保藏生物科技有限公司。

JSM-7800F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;TU-1901型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),北京谱系通用仪器有限责任公司;DSA25型接触角测量仪,德国KRÜSS公司;NS Lab 2G型纳米蜘蛛静电纺丝机,捷克Elmarco公司;WD-25型数显外径千分尺,温州韦度电子有限公司;CEL-HXF300-T3型氙灯光源,北京中教金源科技有限公司;YG065C型电子织物强力仪,莱州市电子仪器有限公司;YG461E-III型全自动透气量仪,宁波纺织仪器厂;LDZX-30L-I型立式高压蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;HZQ-F160型全温双层振荡培养箱,金坛市盛蓝仪器制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 光敏剂的合成

参照文献[27]方法合成光敏剂DCF-MPYM。DCF-MPYM的结构式如下所示。



1.2.2 纳米纤维膜的制备

将2.4 g PCL颗粒溶于30 mL 2,2,2-三氟乙醇中,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌12 h,制得PCL质量分数5.4%的PCL纺丝液;然后,向PCL纺丝液中加入

入 15 mg (0.02 mmol) DCF-MPYM, 在常温下搅拌 12 h, 制得 PCL&DCF-MPYM 纺丝液; 最后, 采用纳米蜘蛛静电纺丝机进行纺丝 [电压 70 kV, 纺丝距离 170 mm, 温度(25±2) °C, 相对湿度 40%±5%, 纺丝时间 1 h], 制得了纳米纤维膜 (PCL/D-M 膜), 记为 PCL/15D-M, 其中, DCF-MPYM 的质量分数为 0.034%。

按照 PCL/15D-M 的制备方法和步骤, 只需调整 DCF-MPYM 的添加量, 分别将 5 mg (0.007 mmol)、10 mg (0.013 mmol)、20 mg (0.026 mmol) 制得的 PCL/D-M 膜记为 PCL/5D-M、PCL/10D-M、PCL/20D-M。

按照 PCL/15D-M 的制备方法和步骤, 过程中不加入 DCF-MPYM, 制得了 PCL 膜。

按照 PCL/15D-M 的制备方法和步骤, 在制备 PCL&DCF-MPYM 纺丝液过程中, 加入 1 mL 质量浓度 75 g/L 的 BSA 溶液, 制得了纳米纤维膜 (PCL/D-M/BSA 膜), 记为 PCL/15D-M/75BSA, 其中, BSA 质量分数为 0.166%。

按照 PCL/15D-M/75BSA 的制备过程和步骤, 只需调整 BSA 溶液的质量浓度, 将加入 1 mL 质量浓度为 12.5、25、50、100 g/L 制得的 PCL/D-M/BSA 膜分别记为 PCL/15D-M/12.5BSA、PCL/15D-M/25BSA、PCL/15D-M/50BSA、PCL/15D-M/100BSA。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。采用 Nano Measurer 软件统计 100 根纤维的直径分布, 并通过 EDS 定量分析样品表面元素及其质量分数。

水接触角测定: 以超纯水为测试液体, 室温下采用接触角测量仪测定样品表面水接触角。

拉伸性能测试: 依据 GB/T 43251—2023《纳米技术 小尺寸纳米结构薄膜拉伸性能测定方法》, 将样品膜裁剪成 70 mm×10 mm 的试样, 再使用电子织物强力仪测试拉伸性能。夹具间距 50 mm, 拉伸速率 20 mm/min, 确保伸长率与时间成正比, 记录断裂强力和断裂伸长率。

1.4 光敏剂光动力抗菌性能测试

1.4.1 光敏剂浓度的影响

取 24 孔板, 每孔加入 100 μL 激活菌液和 900 μL 灭菌 PBS (pH=7.4) 稀释。前 12 孔分别加入不同浓度 DCF-MPYM 光敏剂 (0、5、10 和 15 mmol/L, 30 μL), 每个浓度 3 组平行; 后 12 孔分别加入 BSA (30 μL, 质量浓度 10 g/L) 和不同浓度 DCF-MPYM (0、5、10 和 15 mmol/L, 30 μL), 每个浓度 3 组平行, 混合均匀后静置。采用氙灯光源系统光照 1 h, 参数设置为电流 15 A, 光照距离 60 cm。光照后,

将菌液 (1 mL) 和超纯水按体积比 1:9 进行 4 次连续 10 倍系列稀释, 取 30 μL 稀释液涂于固体培养基培养皿, 在 37 °C 下培养 24 h, 统计 3 组平行样菌落数, 得到活菌浓度平均值。根据式 (1) 计算抑菌率 (%), 分析 DCF-MPYM 浓度对抑菌率的影响。

$$\text{抑菌率}/\% = (W_t - Q_t)/W_t \times 100 \quad (1)$$

式中: W_t 为空白样与细菌振荡接触一定时间后的活菌浓度的平均值, CFU/mL; Q_t 为光敏剂与细菌振荡接触一段时间后的活菌浓度的平均值, CFU/mL。

1.4.2 光照时间的影响

取 12 孔板, 每孔加入 100 μL 激活菌液和 900 μL 灭菌 PBS (pH=7.4) 稀释。6 孔中加入 DCF-MPYM 溶液 (30 μL, 浓度 15 mmol/L), 另 6 孔加入 DCF-MPYM (30 μL, 浓度 15 mmol/L) 和 BSA (30 μL, 质量浓度 10 g/L), 混合均匀后, 采用氙灯光源分别光照 10、20、30、40、50 和 60 min。平行实验组置于暗室。光照或暗室处理后, 将菌液 (1 mL) 和超纯水按体积比 1:9 进行 4 次连续 10 倍系列稀释, 取 30 μL 稀释后的 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液涂于固体培养基培养皿, 在 37 °C 下培养 24 h, 统计菌落数。根据式 (1) 计算抑菌率, 考察光照时间对抑菌率的影响。

1.5 光敏剂的底物氧化测试

将 3.7 mg DCF-MPYM 溶于 DMSO, 配制成浓度 1 mmol/L 的 DCF-MPYM 溶液; 将 166 mg KI 溶于去离子水, 配制成浓度 10 mmol/L 的 KI 溶液; 然后, 将 200 μL DCF-MPYM 溶液加入到 10 mL KI 溶液中, 混合均匀后, 采用 UV-Vis 分别测试光照和暗室条件下的混合溶液吸光度, 每 10 min 记录 1 次。另将 50 mg BSA 溶于去离子水, 配制成质量浓度 10 g/L 的 BSA 溶液。各取 200 μL DCF-MPYM 溶液和 BSA 溶液, 一并加入到 10 mL KI 溶液中, 三者混合均匀后, 采用 UV-Vis 分别测试光照和暗室条件下混合溶液的吸光度, 每 10 min 记录 1 次。

1.6 纳米纤维膜抗菌性能测试

称取牛肉膏 (3 g)、NaCl (5 g)、酵母浸粉 (10 g) 和琼脂粉 (17 g), 加入去离子水 (1 L), 充分搅拌得到固体培养基, 将其与 PBS (500 mL, pH=7.4) 高温 (121 °C) 高压 (0.142 MPa) 灭菌 2 h 后, 紫外灯 (15 W) 辐照 1 h, 倒平板冷却备用。取 12 孔板, 每孔加入 100 μL 激活菌液和 900 μL 灭菌 PBS (pH=7.4) 稀释液。将 PCL/15D-M/75BSA 剪成直径 22.1 mm 的圆膜, 分别加入其中 3 孔, 一组采用氙灯光源光照 1 h, 另一组置于暗室培养 1 h。处理后, 将菌液 (1 mL) 和超纯水按体积比 1:9 进行 4 次连续 10 倍系列稀释, 取 30 μL 稀释后的 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液涂于固体培养基培养皿, 于 37 °C

下培养 24 h, 统计菌落数, 根据式(1)计算抑菌率。

1.7 活性炭口罩气体渗透率测试

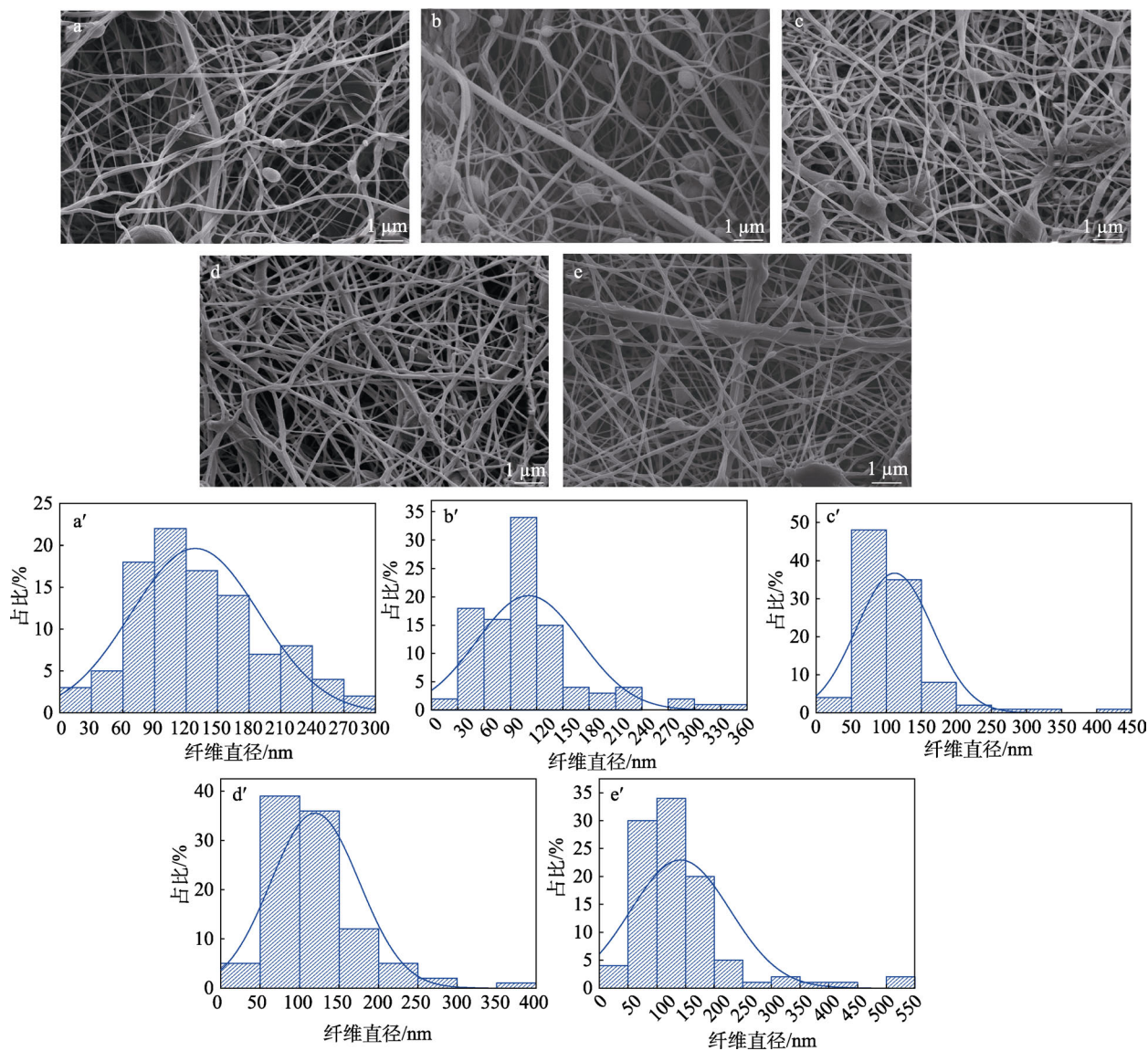
将 PCL/15D-M/75BSA 嵌入活性炭口罩中, 依据 GB/T 32610—2016《日常防护型口罩技术规范》, 使用全自动透气量仪测试气体渗透率, 分析口罩透气性能。活性炭口罩样品大小为 20 cm^2 , 测试压力

100 Pa, 每组样品测试 5 次, 结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 PCL/D-M 膜微观结构和力学性能分析

图 1 为 PCL 膜、PCL/D-M 膜的 SEM 图和纤维直径分布图。



a、a'—PCL 膜; b、b'—PCL/5D-M; c、c'—PCL/10D-M; d、d'—PCL/15D-M; e、e'—PCL/20D-M

图 1 PCL 膜、PCL/D-M 膜的 SEM 图 (a~e) 和纤维直径分布图 (a'~e')

Fig. 1 SEM images (a~e) and fiber diameter distribution diagrams (a'~e') of PCL membrane and PCL/D-M membranes

从图 1 可以看出, PCL 膜、PCL/D-M 膜的纳米纤维均呈现无序排列状态。PCL 膜中存在明显的串珠现象 (图 1a)。随着光敏剂添加量的增加, PCL/5D-M、PCL/10D-M、PCL/15D-M 的串珠现象逐渐减少, 纤维形貌趋于均匀 (图 1b~d)。然而, 当 DCF-MPYM 添加量增至 20 mg 时, PCL/20D-M 表面再次出现串珠结构, 且纤维直径显著增大 (图 1e)。

从图 1 还可以看出, PCL、PCL/5D-M、PCL/

10D-M、PCL/15D-M、PCL/20D-M 纤维的平均直径分别为 (130 ± 60) 、 (111 ± 59) 、 (112 ± 54) 、 (120 ± 56) 和 (141 ± 87) nm。这可能是因为, PCL 纺丝液黏度较低, 分子链缠结较少, 在高压电场下难以形成连续的射流, 导致串珠现象; 而随着 DCF-MPYM 的加入, 纺丝液浓度增加, 分子链缠结程度提高, 溶液黏度显著增大, 从而改善了纺丝液的可纺性^[28-29], 导致纤维直径分布更加均匀。但当光敏剂浓度过高时,

染料分子可能发生局部聚集, 导致溶液浓度分布不均, 进而影响纤维形貌的均匀性^[30]。PCL/15D-M 具有最优的形貌均匀性和纤维直径分布。同时, PCL/D-M 膜厚度均为 (42 ± 5) μm , 各纳米纤维膜的厚度相差较小。

表 1 为 PCL 膜、PCL/D-M 膜、PCL/D-M/BSA 膜的拉伸实验测试结果。

表 1 PCL 膜、PCL/D-M 膜、PCL/D-M/BSA 膜的力学性能
Table 1 Mechanical properties of PCL membrane, PCL/D-M and PCL/D-M/BSA membranes

样品名	断裂强力/cN	断裂伸长率/%
PCL 膜	151.32	21.64
PCL/5D-M	177.64	30.62
PCL/10D-M	199.30	36.66
PCL/15D-M	252.35	46.74
PCL/20D-M	241.33	35.90
PCL/15D-M/12.5BSA	312.46	60.35
PCL/15D-M/25BSA	337.13	63.03
PCL/15D-M/50BSA	359.86	68.47
PCL/15D-M/75BSA	382.39	84.18
PCL/15D-M/100BSA	380.17	76.65

从表 1 可以看出, PCL 膜的断裂强力为 151.32 cN, 断裂伸长率为 21.64%。随着光敏剂 DCF-MPYM 添加量的增加, PCL/D-M 膜的力学性能呈现先增强后减弱的趋势。当 DCF-MPYM 添加量为 15 mg 时, PCL/15D-M 的力学性能达到最优, 其断裂强力显著提升至 252.35 cN, 断裂伸长率增至 46.74%。这是因为, 光敏剂 DCF-MPYM 与 PCL 分子之间形成了氢键和范德华力, 增强了纳米纤维间的相互作用力, 从而提高了纤维膜的整体力学性能^[31]。当 DCF-MPYM 添加量进一步增至 20 mg 时, PCL/20D-M 的断裂强力 (241.33 cN) 和断裂伸长率 (35.90%) 均出现下降。这是因为, 过高的 DCF-MPYM 浓度可能导致染料分子局部聚集, 造成纺丝液浓度分布不均, 进而影响纤维形貌的均匀性, 纳米纤维直径增大, 且表面出现明显的串珠结构, 这些缺陷导致纤维膜力学性能的下降。

综上所述, 在静电纺丝工艺参数恒定的条件下, 制备的纤维膜具有一致的厚度 [(42 ± 5) μm] 特征, 因此, 膜厚参数对材料力学性能的影响较小。

2.2 PCL/D-M 膜的亲疏水性能分析

图 2 为 PCL 膜、PCL/D-M 膜的水接触角测定结果。

从图 2 可以看出, PCL 膜的水接触角为 131.18° , 表现出典型的疏水特性。即使延长液滴与其接触时间, 水接触角仍保持不变, 表明 PCL 膜表面亲水性

较差。随着光敏剂 DCF-MPYM 添加量的增加, PCL/D-M 膜的水接触角呈现逐渐减小的趋势。PCL/20D-M 的水接触角最小, 为 123.03° 。这是因为, 光敏剂 DCF-MPYM 具有一定的亲水性, 可提高 PCL/D-M 膜的亲水性。

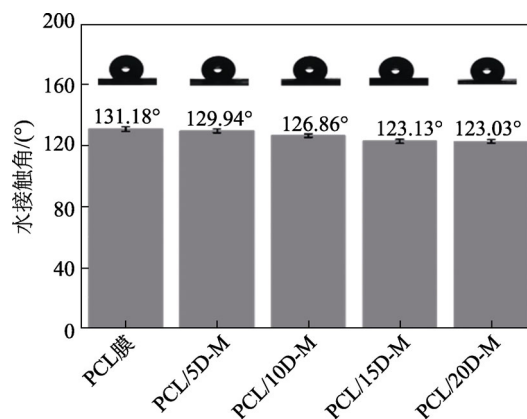


图 2 PCL 膜、PCL/D-M 膜的水接触角

Fig. 2 Water contact angle of PCL membrane and PCL/D-M membranes

2.3 膜中光敏剂分布均匀性分析

表 2 为 PCL 膜、PCL/15D-M 和 PCL/15D-M/75BSA 的表面元素 EDS 测定结果。

表 2 PCL 膜、PCL/15D-M 和 PCL/15D-M/75BSA 的表面元素质量分数

Table 2 Mass fraction of surface element of PCL membrane, PCL/15D-M and PCL/15D-M/75BSA

膜	元素质量分数/%				
	C	O	Cl	N	S
PCL	86.26	13.74	—	—	—
PCL/15D-M	85.04	9.18	0.07	5.72	—
PCL/15D-M/75BSA	89.26	9.55	0.09	0.88	0.23

注: “—”表示无此数据。

从表 2 可以看出, PCL 膜表面仅检测到 C 和 O 两种元素, 质量分数分别为 86.26% 和 13.74%; PCL/15D-M 表面除 C 和 O 元素外, 还检测到 Cl 和 N 元素, C、O、Cl 和 N 元素的质量分数分别为 85.04%、9.18%、0.07% 和 5.72%。Cl 和 N 元素的检测结果证实, 光敏剂 DCF-MPYM 成功负载到 PCL/15D-M 上。

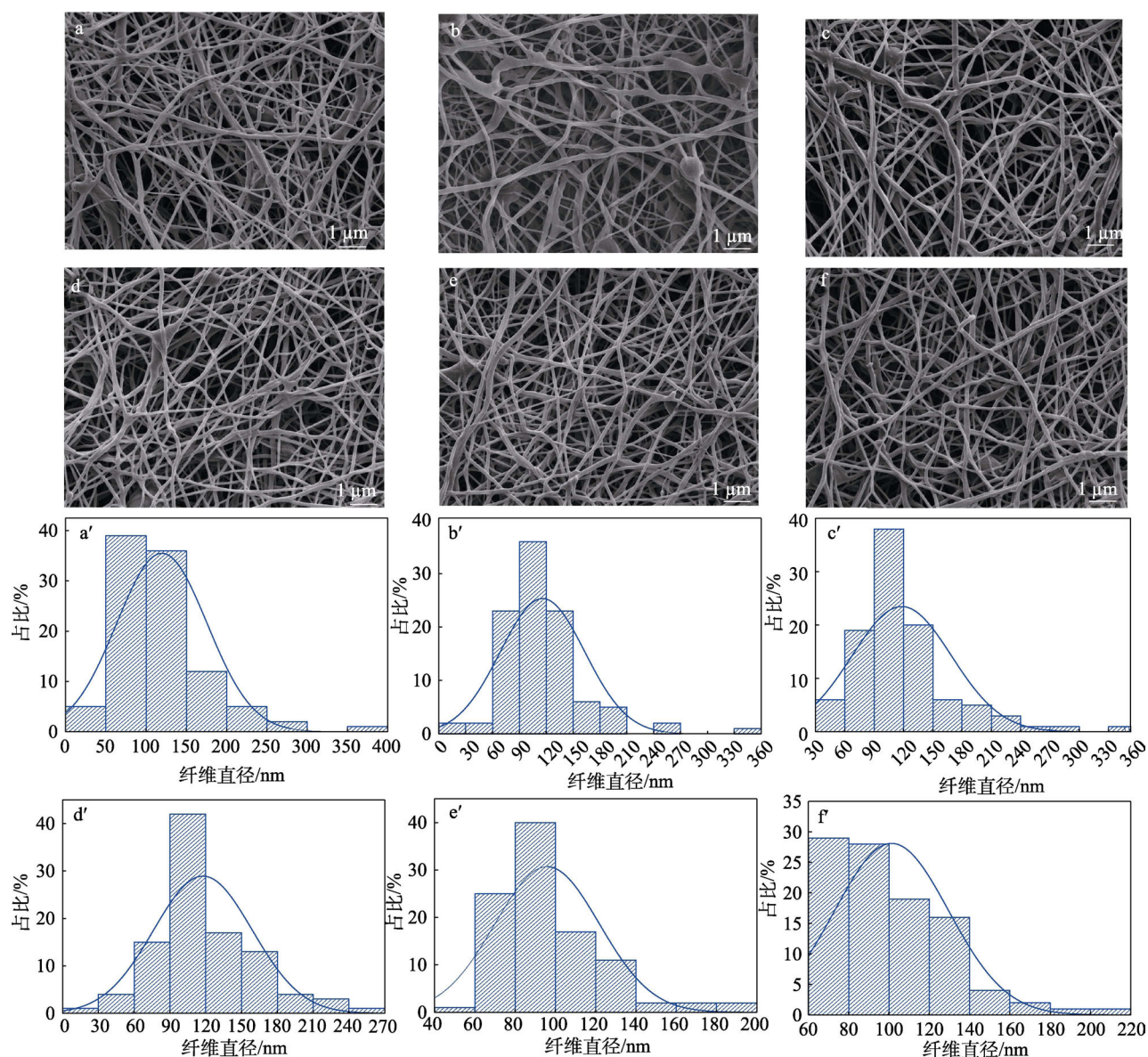
2.4 PCL/D-M/BSA 膜微观结构和力学性能分析

图 3 为 PCL/15D-M 和 PCL/D-M/BSA 膜的 SEM 图和纤维直径分布图。

从图 3 可以看出, BSA 的加入显著影响了纤维形貌及直径分布, PCL/15D-M、PCL/15D-M/12.5BSA、PCL/15D-M/25BSA、PCL/15D-M/50BSA、PCL/15D-M/75BSA 和 PCL/15D-M/100BSA 纳米纤维的平均

直径分别为 (120 ± 56) 、 (116 ± 47) 、 (118 ± 51) 、 (118 ± 41) 、 (96 ± 26) 和 (101 ± 28) nm。随着 BSA 质量浓度的增加, 纤维直径大体逐渐减小且分布更加均匀。这可能是因为, BSA 的加入提高了纺丝液的电导率, 并降低了表面张力, 从而促进了射流的拉伸和细化^[32]。从图 3 还可以看出, 在 BSA 质量浓度范围内 (0~100 g/L), 随着 BSA 质量浓度的增加, PCL/15D-M/BSA

膜的纤维取向度逐渐改善。这一结果可能与 BSA 引起的纺丝液黏度增加有关。较高的黏度有助于射流在电场中保持稳定的拉伸方向, 从而提高了纤维的取向度^[33]。同样, 采用数显外径千分尺测定纳米纤维膜的厚度, 结果显示, 不同 BSA 质量浓度改性的 PCL/D-M/BSA 膜平均厚度为 (42 ± 5) μm , 表明 BSA 质量浓度变化对 PCL/D-M/BSA 膜厚无显著影响。



a、a'—PCL/15D-M; b、b'—PCL/15D-M/12.5BSA; c、c'—PCL/15D-M/25BSA; d、d'—PCL/15D-M/50BSA; e、e'—PCL/15D-M/75BSA; f、f'—PCL/15D-M/100BSA

图 3 PCL/15D-M 和 PCL/D-M/BSA 膜的 SEM 图 (a~f) 和纤维直径分布图 (a'~f')

Fig. 3 SEM images (a~f) and fiber diameter distribution diagram (a'~f') of PCL/15D-M and PCL/D-M/BSA membranes

从表 1 可以看出, 随着 BSA 质量浓度的增加, PCL/D-M/BSA 膜的断裂强力和断裂伸长率呈现先上升后下降的变化趋势。其中, PCL/15D-M/75BSA 的断裂强力达到最大, 为 382.39 cN, 断裂伸长率 84.18%。这是因为, BSA、PCL 和 DCF-MPYM 分

子之间形成了氢键作用和范德华力, 这些相互作用力提升了纳米纤维间的连接性, 从而提高了纤维膜的整体力学性能^[31]。然而, 当 BSA 质量浓度进一步增加至 100 g/L 时, PCL/15D-M/100BSA 的断裂强力 (380.17 cN) 和断裂伸长率 (76.65%) 均下降。

这一现象可能与高质量浓度 BSA 引起的纤维直径分布不均匀有关。而且 PCL/15D-M/100BSA 纳米纤维直径分布变宽, 部分区域纤维过粗或过细, 导致力学性能的均匀性下降。这种不均匀性削弱了纤维膜的整体力学性能。

2.5 PCL/D-M/BSA 膜的亲疏水性能分析

图 4 为 PCL/15D-M、PCL/D-M/BSA 膜的水接触角测定结果。

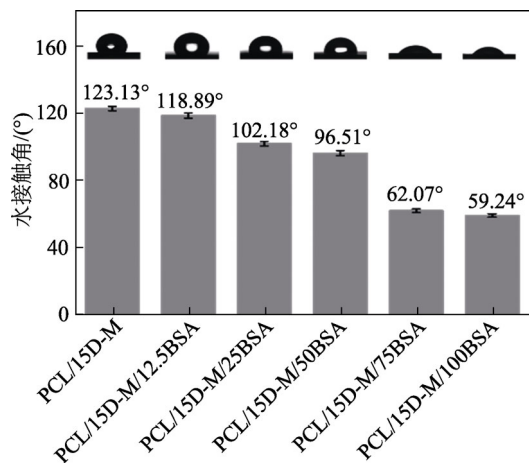


图 4 PCL/D-M/BSA 膜的水接触角

Fig. 4 Water contact angles of PCL/D-M/BSA membranes

从图 4 可以看出, PCL/15D-M 的水接触角为 123.13°, 呈疏水性。随着 BSA 质量浓度的增加, PCL/D-M/BSA 膜的水接触角逐渐降低, 表明其亲水性显著改善。当 BSA 质量分数为 0.166% 时, PCL/15D-M/75BSA 的水接触角降至 62.07°, 表明 BSA 的引入显著改善了 PCL/D-M 膜的亲水性, 使其从疏水性转变为亲水性。这主要归因于 BSA 分子中氨基、羧基和羟基等亲水基团增强了纤维膜表面极性。随着 BSA 质量浓度增加, 亲水基团在纤维中的分布更加均匀, 从而显著提升了纤维膜的表面润湿性^[34]。

2.6 DCF-MPYM 和 BSA 在膜中的分布均匀性分析

从表 2 可以看出, PCL/15D-M/75BSA 表面检测到 S 元素。PCL/15D-M/75BSA 表面 C、O、Cl、N 和 S 质量分数分别为 89.26%、9.55%、0.09%、0.88% 和 0.23%, Cl、S 和 N 3 种元素的存在进一步证明了光敏剂 DCF-MPYM 和 BSA 都已成功负载到 PCL 膜上。

2.7 DCF-MPYM 光动力抗菌性能与机制分析

光敏剂 DCF-MPYM 具有长寿命三重态特性, 在光激发条件下可吸收光能并敏化周围氧气分子, 从而生成 ROS, 破坏细菌的核酸、蛋白质和脂质等关键生物大分子, 最终导致细菌死亡^[35]。图 5、6 为光照时间 60 min 时, DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率。

从图 5、6 可以看出, 随着 DCF-MPYM 浓度的

增加, 其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率显著提高, 当浓度达到 15 mmol/L 时, 抑菌率最高。DCF-MPYM 对 *S. aureus* 的抗菌效果优于对 *E. coli*, 这可能与两类细菌的细胞壁结构差异有关: *S. aureus* 作为革兰氏阳性菌, 其细胞壁主要由肽聚糖层构成, 结构简单^[36], 利于 ROS 穿透; 而 *E. coli* 作为革兰氏阴性菌, 其细胞壁外膜结构复杂^[37], 阻碍了 ROS 的渗透。此外, 当培养基中同时加入 DCF-MPYM 和 BSA 时, DCF-MPYM 对两种细菌的抑菌率显著提升, 这可能归因于 BSA 的“电子库”作用^[38], 在光动力过程中促进电子转移, 增强 ROS 生成^[39], 从而显著提升 DCF-MPYM 的光动力抗菌性能。

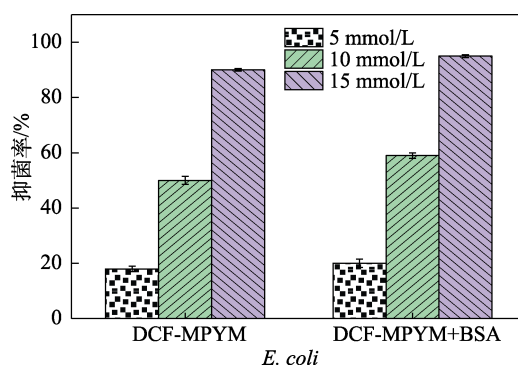


图 5 不同浓度 DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用下对 *E. coli* 的抑菌率

Fig. 5 Inhibition rate of *E. coli* by DCF-MPYM with different concentrations and DCF-MPYM+BSA synergy

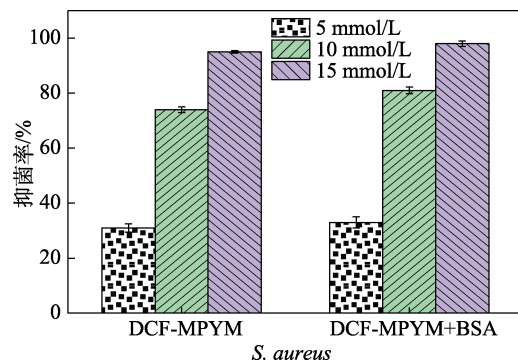


图 6 不同浓度 DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用下对 *S. aureus* 的抑菌率

Fig. 6 Inhibition rate of *S. aureus* by DCF-MPYM with different concentration and DCF-MPYM+BSA synergy

图 7、8 为不同光照时间下, DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率。

从图 7 可以看出, 随着光照时间的增加, DCF-MPYM 对 *E. coli* 的抑菌率呈现显著上升趋势。光照 60 min 后, DCF-MPYM 的抑菌率达到 91.0%±0.5%, 表现出最佳抗菌效果。而含有 BSA 的抗菌体系的抑菌率高于仅含 DCF-MPYM 体系, 表明 BSA

能够增强 DCF-MPYM 的光动力抗菌性能。

从图 8 可以看出, DCF-MPYM 对 *S. aureus* 的抑菌率随着光照时间的延长而增加, 且在光照 60 min 时达到最大。值得注意的是, 在光照 20~60 min 时, 含有 BSA 的抗菌体系的抑菌率始终高于仅含 DCF-MPYM 体系。光照 60 min 后, 含有 BSA 的抗菌体系对 *S. aureus* 的抑菌率达到 $100.0\% \pm 0.1\%$, 表现出优异的抗菌性能。结果表明, DCF-MPYM 对 *S. aureus* 的抑菌效果优于对 *E. coli*, 这一趋势与不同浓度 DCF-MPYM 的抗菌实验结果一致。研究发现, 光照时间是影响光动力抗菌效果的关键因素之一, 而 BSA 的引入进一步提高了 DCF-MPYM 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率。

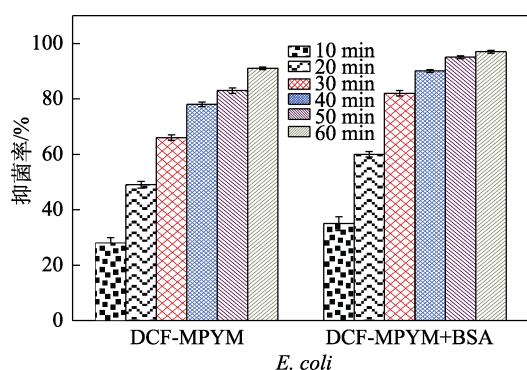


图 7 不同光照时间下, DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用下对 *E. coli* 的抑菌率

Fig. 7 Inhibition of *E. coli* by DCF-MPYM and DCF-MPYM+BSA synergy at different irradiation durations

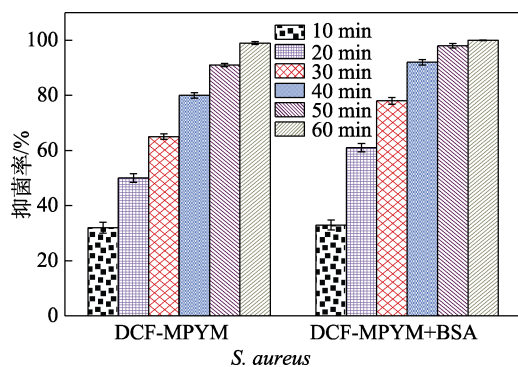


图 8 不同光照时间下, DCF-MPYM 及 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用下对 *S. aureus* 的抑菌率

Fig. 8 Inhibition of *S. aureus* by DCF-MPYM and DCF-MPYM+BSA synergy at different irradiation durations

为探究 BSA 对 ROS 生成的促进作用, 以 KI 为氧化底物, 在含有光敏剂 DCF-MPYM 的 KI 溶液体系中, 通过光照处理并监测其吸收光谱的变化, 结果见图 9、10。

从图 9 可以看出, 在光照条件下, KI 溶液中加入 DCF-MPYM 后, 350 nm 处的吸收峰强度随光照时间的延长而逐渐增强, 该吸收峰对应于 I_3^- 的特征

吸收峰。同时, DCF-MPYM 在 450 和 525 nm 处的吸收峰强度随着光照时间的增加而逐渐减弱。这一现象表明, 在光照条件下, DCF-MPYM 敏化生成的 ROS 能够催化氧化 I^- 为 I_3^- ^[19], 且 ROS 的生成速率与光照时间呈正相关。在无光照条件下, 含有 DCF-MPYM 的 KI 溶液在 60 min 内未观察到 350 nm 处吸收峰的显著变化 (图 10), 表明 DCF-MPYM 在黑暗条件下无法催化 KI 的光氧化反应。

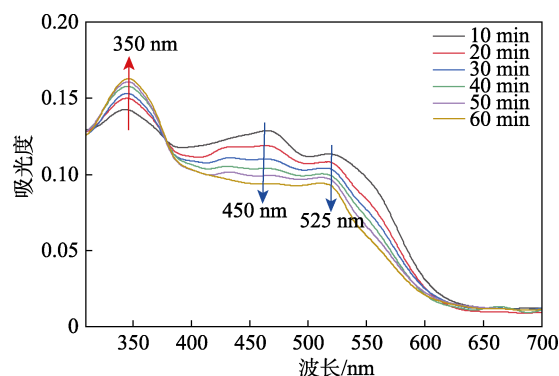


图 9 光照条件下, KI 溶液中 DCF-MPYM 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of DCF-MPYM in KI solution under light irradiation

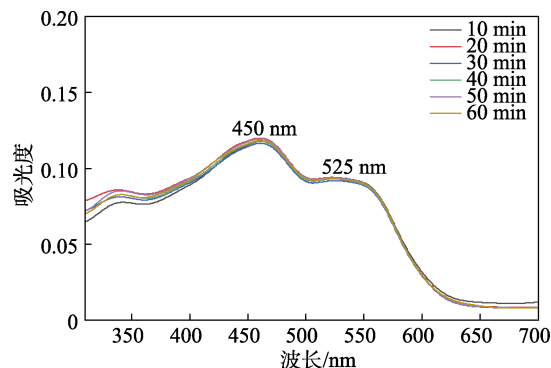


图 10 无光照条件下, KI 溶液中 DCF-MPYM 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 10 UV-Vis absorption spectra of DCF-MPYM in KI solution under dark conditions

为进一步探究 BSA 对 ROS 生成的影响, 在 KI 溶液中同时加入 DCF-MPYM 和 BSA, 并在光照条件下监测吸收光谱的变化, 结果见图 11、12。

光照条件下, DCF-MPYM 在 450 和 525 nm 处的吸收峰强度随光照时间的延长而减弱, 而 350 nm 处 I_3^- 的特征吸收峰强度则显著增强 (图 11)。在无光照条件下, 含有 BSA 的 KI 溶液体系未观察到吸收光谱的显著变化 (图 12)。

图 13、14 为有、无光照条件下, 350 nm 处 I_3^- 吸光度随着时间的变化。

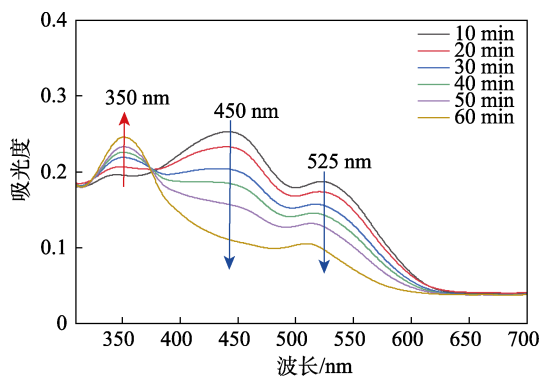


图 11 光照条件下, KI 溶液中 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 11 UV-Vis absorption spectra of DCF-MPYM and BSA synergistic interaction in KI solution under light irradiation

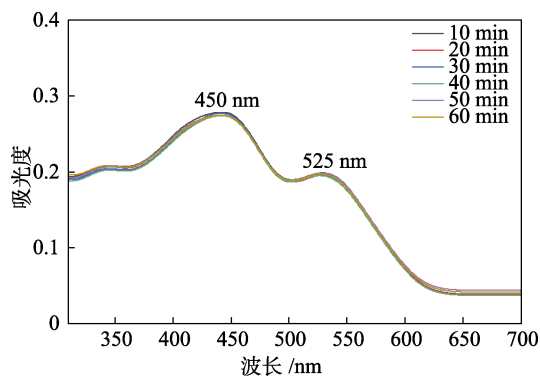


图 12 无光照条件下, KI 溶液中 DCF-MPYM 与 BSA 协同作用的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 12 UV-Vis absorption spectra of DCF-MPYM and BSA synergistic interaction in KI solution under dark conditions

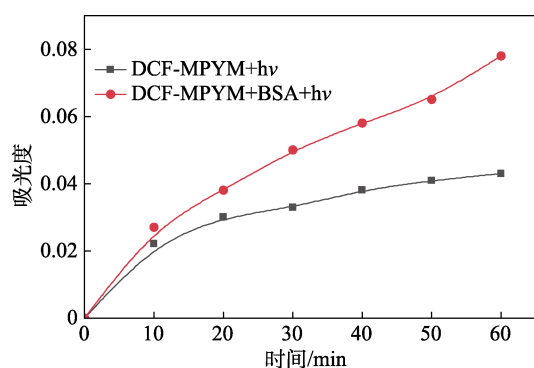


图 13 光照条件下, 350 nm 处 I_3^- 吸光度随时间的变化
Fig. 13 Change of absorbance of I_3^- at 350 nm with time under light conditions

从图 13、14 可以看出, 与未加入 BSA 的体系相比, 加入 BSA 的 KI 溶液体系中 350 nm 处吸光度的增强速率更高, 而黑暗条件下, 并未观察到此现象, 表明在光照条件下, BSA 能够显著促进 ROS 的生成, 从而加速 KI 的氧化反应。

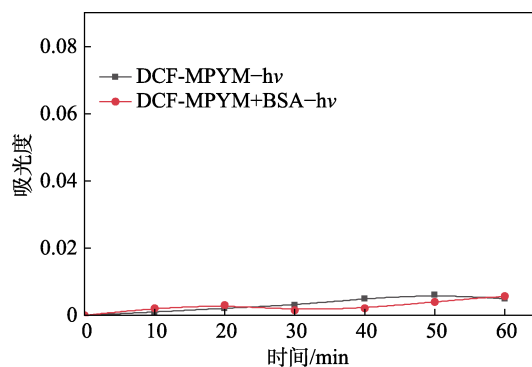


图 14 无光照条件下, 350 nm 处 I_3^- 吸光度随时间的变化
Fig. 14 Change of absorbance of I_3^- at 350 nm with time without light conditions

2.8 纳米纤维膜的光动力抗菌性能分析

图 15 为 PCL/15D-M 和 PCL/15D-M/75BSA 在光照和黑暗条件下分别与 *E. coli* 和 *S. aureus* 接触培养 1 h 后的菌落生长情况。

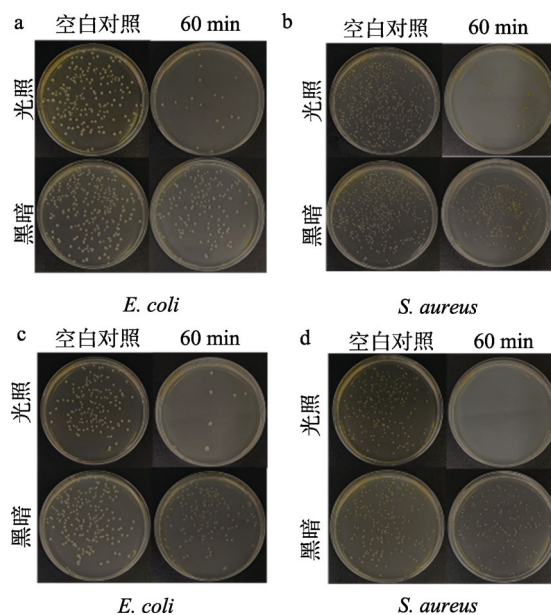


图 15 PCL/15D-M (a, b) 和 PCL/15D-M/75BSA (c, d) 在光照和黑暗条件下分别与 *E. coli* 和 *S. aureus* 接触培养 1 h 后的菌落生长情况

Fig. 15 Colony growth of PCL/15D-M (a, b) and PCL/15D-M/75BSA (c, d) after 1 h of contact incubation with *E. coli* and *S. aureus* under light and dark conditions, respectively

从图 15 可以看出, 在光照条件下, PCL/15D-M 表现出显著的光动力抗菌活性 (图 15a)。其机理在于光敏剂 DCF-MPYM 在光照下生成 ROS, 这些 ROS 能够与细菌细胞内的靶点结合, 抑制蛋白质合成并干扰细菌的正常生理活动, 最终导致细菌溶解和死亡^[40]。结果显示, PCL/15D-M 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率分别达到 $90.0\% \pm 1.0\%$ 和 $93.0\% \pm 1.0\%$, 且

对 *S. aureus* 的抑菌效果优于对 *E. coli*。在黑暗条件下, PCL/15D-M 对两种细菌均未表现出明显的抗菌活性(图 15b), 表明其抗菌作用依赖于光照条件。

从图 15 还可以看出, PCL/15D-M/75BSA 在光照条件下表现出与 PCL/15D-M 相似的抗菌效果(图 15c、d), 但其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率分别提升至 $95.0\% \pm 2.0\%$ 和 $99.0\% \pm 1.0\%$ 。

2.9 PCL/15D-M/75BSA 在口罩中的应用

图 16 为 PCL 膜和 PCL/15D-M/75BSA 的实物图, 以及嵌入 PCL/15D-M/75BSA 的口罩实物图。

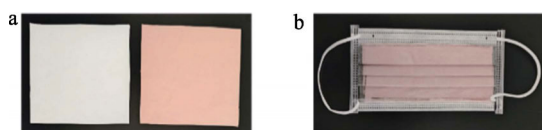


图 16 PCL 膜和 PCL/15D-M/75BSA 的实物图 (a), 以及嵌入 PCL/15D-M/75BSA 的口罩实物图 (b)

Fig. 16 Physical drawings of PCL and physical drawings of membrane and PCL/15D-M/75BSA (a), as well as masks embedded with PCL/15D-M/75BSA (b)

通过对比测试发现, 普通活性炭口罩抗菌率为 $17.0\% \pm 1.0\%$, 而嵌入 PCL/15D-M/75BSA 后, 口罩展现出显著的光动力抗菌性能, 其抗菌率能达到 $95.0\% \pm 1.0\%$ 。由于在口罩的熔喷层外额外添加了一层纳米纤维膜, 可能会影响口罩的气体渗透性能。为此, 采用全自动透气量仪对普通活性炭口罩和嵌入纳米纤维膜的口罩进行了气体渗透率测试。在 100 Pa 的恒定压差下, 普通活性炭口罩的气体渗透率为 628.02 mm/s, 而嵌入 PCL/15D-M/75BSA 纳米纤维膜的口罩气体渗透率降至 113.45 mm/s。由上述测量的纳米纤维膜的厚度可知, 制备的纳米纤维膜的平均厚度均为 $(42 \pm 5) \mu\text{m}$, 制备出的纳米纤维膜的厚度较为均匀, 对其气体渗透率影响较小。尽管纳米纤维膜的引入导致口罩透气性有所降低, 但其气体渗透率与医用 N99 口罩相当, 且与文献[41-42]报道的其他抗菌可穿戴材料的透气性能一致。结果表明, PCL/15D-M/75BSA 不仅具有优异的光动力抗菌性能, 还具备良好的透气性。

3 结论

(1) 通过静电纺丝技术成功制备了光敏剂 DCF-MPYM 负载的系列纳米纤维膜 PCL/D-M 膜。PCL/15D-M 具有均匀的直径分布和较少的表面串珠现象。力学性能和水接触角测试显示, PCL/15D-M 纳米纤维膜的综合性能最优, 断裂强力最高 252.35 cN, 断裂伸长率最大 46.74%, 水接触角为 123.13° 。

(2) 通过引入 BSA 进一步优化 PCL/15D-M 性

能, PCL/15D-M/75BSA 展现出最佳的纤维形貌均匀性[纤维平均直径 $(96 \pm 26) \text{ nm}$]、最高的拉伸强度(断裂强力为 382.39 cN, 断裂伸长率为 84.18%) and 较低的水接触角 (62.07°)。

(3) 光动力抗菌实验表明, PCL/15D-M/75BSA 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 均具有显著的抑菌效果, 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌率分别为 $95.0\% \pm 2.0\%$ 和 $99.0\% \pm 1.0\%$ 。将 PCL/15D-M/75BSA 嵌入活性炭口罩中, 成功制备出兼具良好透气性(气体渗透率 113.45 mm/s)和高效抗菌性能(抗菌率 $95.0\% \pm 1.0\%$)的功能性纺织品。

本文可以为开发光动力抗菌纺织品提供理论依据和技术支持, 在医用纺织品和防护材料领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KIRTANE A R, VERMA M, KARANDIKAR P, *et al.* Nanotechnology approaches for global infectious diseases[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16: 369-384.
- [2] KLAUSEN M, UCUNCU M, BRADLEY M. Design of photosensitizing agents for targeted antimicrobial photodynamic therapy[J]. *Molecules*, 2020, 25(22): 5239.
- [3] ŞENKARAMAN D, ERCAN U K, BAKAY E, *et al.* Evolving technologies and strategies for combating antibacterial resistance in the advent of the postantibiotic era[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(15): 1908783.
- [4] MAGANA M, SERETI C, IOANNIDIS A, *et al.* Options and limitations in clinical investigation of bacterial biofilms[J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 2018, 31(3): 16.
- [5] ROEHLING S, ASTASOV-FRAUENHOFFER M, HAUSER-GERSPACH I, *et al.* *In vitro* biofilm formation on titanium and zirconia implant surfaces[J]. *Journal of Periodontology*, 2017, 88(3): 298-307.
- [6] KARIM N, AFROJ S, LLOYD K, *et al.* Sustainable personal protective clothing for healthcare applications: A review[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12313-12340.
- [7] WOODS J, BOEGLI L, KIRKER K R, *et al.* Development and application of a polymicrobial, *in vitro*, wound biofilm model[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2012, 112(5): 998-1006.
- [8] LE B, OMRAN N, ELNABAWY E, *et al.* Exploring advances in nanofiber-based face masks: A comprehensive review of mechanical, electrostatic, and antimicrobial functionality filtration for the removal of airborne particulate matter and pathogens[J]. *Emergent Materials*, 2024, 7: 765-800.
- [9] JIA Q Y, SONG Q, LI P, *et al.* Rejuvenated photodynamic therapy for bacterial infections[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(14): 1900608.
- [10] LIU H H, JIANG Y, WANG Z, *et al.* Nanomaterials as carriers to improve the photodynamic antibacterial therapy[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1044627.
- [11] VATANSEVER F, DE-MELO W C, AVCI P, *et al.* Antimicrobial strategies centered around reactive oxygen species-bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond[J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2013, 37(6): 955-989.
- [12] MISBA L, ZAIDI S, KHAN A U. Efficacy of photodynamic therapy against *Streptococcus mutans* biofilm: Role of singlet oxygen[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2018, 183:

- 16-21.
- [13] YUAN Y, LIU Z Q, JIN H, *et al.* Photodynamic antimicrobial chemotherapy with the novel amino acid-porphyrin conjugate 4I: *In vitro* and *in vivo* studies[J]. PLoS One, 2017, 12(5): e0176529.
- [14] HAMBLIN M R. Antimicrobial photodynamic inactivation: A bright new technique to kill resistant microbes[J]. Current Opinion in Microbiology, 2016, 33: 67-73.
- [15] MCNEILLY O, MANN R, HAMIDIAN M, *et al.* Emerging concern for silver nanoparticle resistance in acinetobacter baumannii and other bacteria[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 652863.
- [16] SENARATHNA U L, FERNANDO S S, GUNASEKARA T D, *et al.* Enhanced antibacterial activity of TiO₂ nanoparticle surface modified with Garcinia zeylanica extract[J]. Chemistry Central Journal, 2017, 11: 7.
- [17] INTISAR S, IVAN P P, ELAINE A. Copper as an antimicrobial agent: Recent advances[J]. RSC Advances, 2021, 11: 18179-18186.
- [18] CARON A J, ALI I J, DELGADO M J, *et al.* Zinc oxide nanoparticles mediate bacterial toxicity in Mueller-Hinton Broth *via* Zn²⁺[J]. Frontiers in Microbiology, 2024, 15: 1394078.
- [19] CHEN W B F, CHEN J, LI L, *et al.* Wool/acrylic blended fabrics as next-generation photodynamic antimicrobial materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(33): 29557-29568.
- [20] HU L, SONG X Y, LI M, *et al.* Scalable fabrication of benzophenone/phthalocyanine-decorated photodynamic cotton fabrics for enhanced dye degradation and antibacterial performance [J]. Cellulose, 2023, 30: 4683-4696.
- [21] DONG J C, GHILADI R A, WANG Q Q, *et al.* Protoporphyrin IX conjugated bacterial cellulose *via* diamide spacer arms with specific antibacterial photodynamic inactivation against *Escherichia coli*[J]. Cellulose, 2018, 25: 1673-1686.
- [22] DONG J C, GHILADI R A, WANG Q Q, *et al.* Protoporphyrin-IX conjugated cellulose nanofibers that exhibit high antibacterial photodynamic inactivation efficacy[J]. Cellulose, 2018, 29(26): 265601.
- [23] CHEN Z J, LYU J C, WANG Z G, *et al.* Polycaprolactone electrospun nanofiber membrane with sustained chlorhexidine release capability against oral pathogens[J]. Journal of Functional Biomaterials, 2022, 13(4): 280.
- [24] KORNIENKO V, HUSAK Y, DIEDKOVA K, *et al.* Antibacterial potential and biocompatibility of chitosan/polycaprolactone nanofibrous membranes incorporated with silver nanoparticles[J]. Polymers, 2024, 16(12): 1729.
- [25] UNALAN I, ENDLEIN S J, SLAVIK B, *et al.* Evaluation of electrospun poly(ϵ -caprolactone)/gelatin nanofiber mats containing clove essential oil for antibacterial wound dressing[J]. Pharmaceutics, 2019, 11(11): 570.
- [26] AZIMI B, NOURPANAH P, RABIEE M, *et al.* Application of the dry-spinning method to produce poly(ϵ -caprolactone) fibers containing bovine serum albumin laden gelatin nanoparticles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(48): 44233.
- [27] XIONG X Q, SONG F L, WANG J Y, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence of fluorescein derivative for time-resolved and confocal fluorescence imaging[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(27): 9590-9597.
- [28] ZHU J R (朱俊荣), WANG C X (王潮霞). Preparation and properties of colorimetric humidity sensor based on electrospun NiI₂/TPU nanofibrous membrane[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2471-2477.
- [29] MORTIMER C J, WIDDOWSON J P, WRIGHT C J. Electrospinning of functional nanofibers for regenerative medicine: From bench to commercial scale[J]. InTechopen, 2018, 4: 73677.
- [30] ZHAO K, KANG S X, YANG Y Y, *et al.* Electrospun functional nanofiber membrane for antibiotic removal in water: Review[J]. Polymers, 2021, 13(2): 226.
- [31] OLMO J A D, MIKES P, ASATIANI N, *et al.* Alternating current electrospinning of polycaprolactone/chitosan nanofibers for wound healing applications[J]. Polymers, 2024, 16(10): 1333.
- [32] ZHANG C X, YUAN X Y, WU L L, *et al.* Drug-loaded ultrafine poly(vinyl alcohol) fibre mats prepared by electrospinning[J]. E-Polymers, 2005, 5(1): 072.
- [33] GARCIA J, FELIX M, CORDOBÉS F, *et al.* Effect of solvent and additives on the electrospinnability of BSA solutions[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022, 217: 112683.
- [34] LI S, YAO W Y, XIE L C, *et al.* Functionalized three-dimensional graphene containing chitosan and bovine serum albumin for recognizing chiral drug intermediates[J]. Chemosensors, 2023, 11(4): 243.
- [35] LIMA E, REIS L V. Photodynamic therapy: From the basics to the current progress of *N*-heterocyclic-bearing dyes as effective photosensitizers[J]. Molecules, 2023, 28(13): 5092.
- [36] WANG M, BUIST G, VAN-DIJL J M. Staphylococcus aureus cell wall maintenance-The multifaceted roles of peptidoglycan hydrolases in bacterial growth, fitness, and virulence[J]. Fems Microbiology Reviews, 2022, 46(5): 025.
- [37] BREIJYEH Z, JUBEH B, KARAMAN R. Resistance of Gram-negative bacteria to current antibacterial agents and approaches to resolve it[J]. Molecules, 2020, 25(6): 1340.
- [38] CHENG H B, QIAO B, LI H, *et al.* Protein-activatable diarylethene monomer as a smart trigger of noninvasive control over reversible generation of singlet oxygen: A facile, switchable, theranostic strategy for photodynamic immunotherapy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(5): 2413-2422.
- [39] CHEN W L, WANG Z H, TIAN M Y, *et al.* Integration of TADF photosensitizer as "electron pump" and BSA as "electron reservoir" for boosting type I photodynamic therapy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(14): 8130-8140.
- [40] KHAN M, KHAN T, WAHAB S, *et al.* Solvent based fractional biosynthesis, phytochemical analysis, and biological activity of silver nanoparticles obtained from the extract of *Salvia moorcroftiana*[J]. PLoS One, 2023, 18(10): e0287080.
- [41] LI H X, ZHANG W X, DING Q, *et al.* Facile strategy for fabrication of flexible, breathable, and washable piezoelectric sensors *via* welding of nanofibers with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 38023-38030.
- [42] PENG X, DONG K, YE C Y, *et al.* A breathable, biodegradable, antibacterial, and self-powered electronic skin based on all-nanofiber triboelectric nanogenerators[J]. Science Advances, 2020, 6(26): eaba9624.